

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 Pfücke

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

121. Jahrgang

1950

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

Inhalt

Geschichte der Chemie..... 485

A. Allgemeine und physikalische Chemie	486	H. Angewandte Chemie	594
A ₁ Atombau, Atome, Moleküle	489	I. Allgemeine chemische Technologie	594
A ₂ Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie	493	II. Feuerschutz, Rettungswesen	—
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	497	III. Elektrotechnik	596
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie	499	IV. Wasser, Abwasser	598
A ₅ Strukturforschung	501	V. Anorganische Industrie	600
B. Anorganische Chemie	504	VI. Siliciumchemie, Baustoffe	602
C. Mineralogische und geologische Chemie	507	VII. Agrarkulturchemie, Schädlings- bekämpfung	604
D. Organische Chemie	508	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall- verarbeitung	606
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	508	IX. Organische Industrie	615
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe	515	X. Färberei, Organische Farbstoffe	620
Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside	—	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur- harze	622
Alkaloide	550	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast. Massen)	625
Terpene	—	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata	628
Natürliche Farbstoffe	—	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	630
Gallensäuren, Sterine	—	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke	—
Hormone, Vitamine	551	XV. Gärungsindustrie	631
Andere Naturstoffe	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	632
D ₃ Makromolekulare Chemie	553	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs- mittel, Wachse, Bohnermassen usw.	635
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin	557	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier, Papierdruck, Celluloid, Linoleum	637
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	557	b) Textilfasern	640
E ₂ Enzymologie, Gärung	559	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle	643
E ₃ Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog.	563	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel	—
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	564	XXI. Leder, Gerbstoffe	649
E ₅ Tierchemie und -physiologie	566	XXII. Leim, Klebstoffe usw.	651
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene	574	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a., Spezialpräparate	—
F. Pharmazie, Desinfektion	578	XXIV. Photographie	652
G. Analyse, Laboratorium	585		
a) Elemente und anorganische Verbindungen	588		
b) Organische Verbindungen	590		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren	592		
d) Medizinische und toxiologische Analyse	593		

Bibliographien: 486, 489, 493, 497, 498, 500, 504, 507, 508, 559, 563, 564, 566, 574, 578, 585, 593, 596, 598, 604, 606, 615, 622, 625, 628, 630, 631, 635, 643, 649, 651, 652, 655.

Buchbesprechungen: 559, 593, 631.

Redaktionsstab des Chemischen Zentralblatts

Redakteure für:

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

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

Patentredaktion:

Dr. Julius Gante, Dr. Fritz Pangritz. Auswär-
tliche redaktionelle wissenschaftliche Mitarbeiter:
Dr. Hanns Donke, Dr. Walter Ganzlin.

Ostsprachen: Dr. habil. Max Ulmann.

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

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

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

Register-Abteilung:

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

Technische Redaktion: Alice Hawleck.

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

Namenregister

- | | | | | |
|--|---|---|---|---|
| <p>Abbott 641.
Abderhalden [574].
Abel 487.
Abler 578.
Abollna 565.
Ackermann 644.
Adams 523, 524, 525
527.
Aktiebolaget Astra,
Apotekarnes Ke-
miska Fabriker
579, 580.
Aktiebolaget Sven-
ska Fläktfabriken
603.
Akulow 557.
Albert 546.
Alexejew 565.
Alloy Research
Corp. 613.
Alpers 596.
Altman 576.
American Cyanamid
Co. 606.
American Viscose
Corp. 642.
Ammon 568.
Ando 611.
Andrade, da C. 499.
Andrews [578].
Anhorn [604].
Anish 654.
Anrep 577.
Anspach 510.
Antonjewa 490.
Archer-Daniels-
Midland Co. 624.
Arend 611.
Arieh 496.
Arinstein 635.
Armistead 602.
Arnold, R. 576.
Arnold, R. T. 533,
534.
Arnow [574].
Arquí 564.
Ashworth 555.
Asperen, van 568.
Atlantic Research
Associates, Inc.
619.
Attal 567.
Aubry 590.
Awad 591.
Axberg 656.
Aziz 486.</p> | <p>Bagley 643.
Bagouri 577.
Balley 639.
Bakelite Corp. 629.
Baker 619.
Baldt 508.
Baldwin 587.
Ballard 540, 618.
Balzer 593.
Banks 645.
Bansl 572, 573.
Baptist 592.
Barbé 630.
Bardenheuer 610.
Barfuss 575.
Barnes 587.
Baron 590.
Barr [604].
Barril 403.
Barsoum 577.
Basilewitsch 558.
Bauer [563].
Bausch 631.
Baxmann 522.
Bayer 662.
Becker 485.
Beel 520.
Beeler [497].
Begemann 570.
Behr Manning
Corp. 604.
Behringer 541.
Beich, P. F., Co.
634.
Belenki [625].
Beljankin 508.
Belkaap [604].
Belmas 628.
Bengough 555.
Benson 523.
Benton 492.
Berblinger 576.
Bergolz 558.
Berkman, B. S.
633.
Berkman, S. S. 633.
Bernhauer 562.
Bienenberg 644.
Bigitsch 505.
Blinder 512.
Bircher 508.
Birger 489.
Birkeland [564].
Blagoweschtschen-
ski 562.
Blanck [606].
Blankenship 486.
Blasius [590].
Blatt 540.
Blaw-Knox-Co. 600.</p> | <p>Blittersdorf 575.
Blome 589.
Blumberg [656].
Blume [493].
Bockwitz 486.
Boehm 490.
Böhme 592, 632.
Bogart 608.
Bokarew 521.
Boofj 558.
Booth 622.
Borelius 498.
Bormann 544.
Born 492.
Borsche 528.
Bourquin 530.
Boury 564.
Boyer-Kawenoki
555.
Brand 561.
Branley [497].
Brannen 520.
Brefort 585.
Brettenbach 556.
Briegleb 495.
Brintzinger 520.
Briscoe [489].
British Industrial
Plastics Ltd.
640, 652.
Brocq-Rousseu [574].
Broh-Kahn 561.
Brookes 640.
Broux 605.
Brown, A. 570.
Brown, H. D. 616.
Brown, W. G. 516.
Brunel 606.
Bruner 616.
Buchhelster [585].
Buchs 574.
Buckley Jr. 533, 534.
Budig 628.
Bullring 575.
Buffalo Electro-
Chemical Co., Inc.
639.
Bull 592.
Bullock 520.
Burk 647.
Burschkies 532.
Burstein 577.
Burton 519.
Buzagb, v. [500].</p> | <p>Calvin [493].
Cameron 646.
Campen Jr., van
537.
Carlson, A. J. 571.
Carlson, E. W. 615.
Carmack 509.
Carr [578].
Carroll 509.
Cechova 542.
Caltham 559.
Celanese Corp. of
America 626.
Centre National de
la Recherche
Scientifique 584.
Chalkin 516.
Chapas 511.
Chaplo 556.
Chase 524.
Chatelus 542.
Chenoch 557.
Chevelly 604.
Chlopil 507.
Chodat 558.
Christensen 541.
Christopher 510.
Chromium Mining &
Smelting Corp.
Ltd. 613.
Chwala 636.
Ciba Akt.-Ges. 615,
617, 637, 642.
Ciba Soc. An. 620,
621, 652.
Clemo 550.
Cleveland 510.
Coffman 516.
Colc 604.
Cole 610.
Colton 601.
Comp. Française
des Procédés
Houdry 647, 648.
Comp. de Produits
Chimiques &
Electrométallur-
giques Alais, Fro-
ges & Camargue
601, 615.
Condit 616.
Copeman Labora-
tories Co. 620.
Coppinet 604.
Corning Glass
Works 596, 602,
619.
Corti 529.
Courtaulds Ltd. 642.
Cramer 516.</p> | <p>Cremer 508.
Crosfield, J., &
Sons, Ltd. 636.
Crowther, A. F. 580.
Crowther, J. R. 645.
Curd 580.
Cummings 486.
Cuthill 629.
Czech 667.
Dack [578].
Dahr 570.
Dalglish 528.
Davidson 552.
Davis 577.
Dearborn Chemical
Co. 599.
Debye 499.
Deckenbrock 578.
Dedlé 564.
Delarouze 585.
Demeter 633.
Denison 647.
Derville 575.
Dérivière 594.
Desclin 567.
Desnuelle 635.
Destunais 577.
Dettner 611.
Dexter 506.
Dickinson 646.
Dichl 586.
Dirr 572.
Distillation Pro-
ducts Inc. 583.
Distillers Co. Ltd.
618.
Dobrotin 489.
Dobry 555.
Dodd 499.
Doerle 537.
Dole 507.
Domenico, G.-B.-L.
de 606.
Domenico, M. de
606.
Donaldson 486.
Donau Chemie Akt.-
Ges. 617.
Dornow 522, 544.
Dow Chemical Co.
623.
Dow Corning Corp.
624.
Downs 644.
Dowson [566].
Drakenberg 651.
Dralle [604].
Dravnieks 506.
Dreisbach 498.</p> |
|--|---|---|---|---|

- Melnikow 521.
 Mendicouague 651.
 Merck & Co., Inc.
 583, 584, 585.
 Metal Hydrides Inc.
 601.
 Meyer, C. F. [493].
 Meyer, W. [598].
 Michaels 551.
 Michallow [651].
 Michel 506.
 Micromatic Hone
 Corp. 604.
 Miller, J. [578].
 Miller, J. A. 558.
 Miller, L. S. 520.
 Miller Jr., P. H. 494.
 Miller, S. A. 594.
 Miller, S. P. 486.
 Millidge 642.
 Mills, G. A. 047.
 Mills, J. A. 586.
 Milton 588.
 Minerals Separation
 North American
 Corp. 600.
 Minkln 587.
 Minnesota Mining &
 Mfg. Co. 602.
 Mirsky 661.
 Monerleff 632. 641.
 Monfillo 510.
 Montgomery, D. J.
 H. [493].
 Montgomery, J. B.
 586.
 Montross 594.
 Moore 586.
 Morivaki 611.
 Morley 513.
 Morrison 513. 514.
 515.
 Müller, A. F. 561.
 Mueller, G. C. 558.
 Münster 553.
 Munch-Petersen
 521.
 Mundkur [506].
 Murphy 613.
 Murray 589.
 Mycalex Co. Ltd.
 597.
 Myers, F. E., & Bro.
 Co. 606.
 N. V. de Bataafsche
 Petroleum Mij.
 605. 619. 620. 637.
 647.
 N. V. Phillips'
 Gloeilampen-
 fabriekcn 597.
 Naldin 604.
 Nametkin 521.
 Neerfeld 609.
 Nell 493.
 Nekrassowa 564.
 Nelson 648.
 Nesswetha 567.
 Neutellings 551.
 Newbury 490.
 Newnan 541.
 Nicolas 606.
 Nielsen 561.
 Nikitin 638.
 Nincnam 532.
 Nöcker 574.
 Nogalski 609.
 Noll, A. 039.
 Noll, H. D. 648.
 Norman 646.
 Norrish 555.
 Desper 485.
 Oglesby 604.
 Ohm 568.
 Oliver 511.
- Olsen [504].
 Oroshnik 532.
 Ortho Pharmaceuti-
 cal Corp. 582.
 Osborn, E. F. 508.
 Osborn, G. H. 589.
 Oser 570.
 Ospenson 521.
 Ottersbach [585].
 Owen 636.
 Packard 646.
 Pallard 485.
 Palmer 607.
 Papeteries Stein-
 bach & Cie. (S.
 A.) 654.
 Parlaud 511.
 Parks 555.
 Parrot 577.
 Patat 488.
 Paterson 645.
 Pattison 611.
 Pawljutschenko 487.
 Pearson 571.
 Payne 613.
 Peck 585.
 Pedley 592.
 Pelzel 503.
 Pennsylvania Indu-
 strial Chemical
 Corp. 634.
 Perelman [507].
 Perisutti 561.
 Perren 500.
 Petrolite Corp., Ltd.
 646.
 Pfefferl 596.
 Pitkethly 645.
 Planiol 612.
 Platt 531.
 Plattner [574].
 Plax Corp. 639.
 Pleeth [649].
 Pileth 501.
 Pluro Inc. 612.
 Podkopajew 480.
 Poirier [574].
 Pojjakowa 548.
 Pollard 622.
 Pollock 549.
 Pomp 609.
 Popoff 496.
 Popp 620.
 Pouillard 506.
 Povelltes 490.
 Pretswler 490.
 Prewssler 556.
 Price 488.
 Prochazka 542.
 Procopiu 495.
 Psyehyrembl [559].
 Pullman, A. 556.
 Pullman, B. 556.
 Purdue Research
 Foundation 619.
 Purvis 604.
 Quehl 640.
 Rachele 573.
 Rächner 629.
 Racine 504.
 Radio Corp. of
 America 598.
 Rallson [489].
 Raman 492.
 Ramberg [497].
 Rang 491.
 Raper 550.
 Raphael 551. 552.
 Raschkowan 492.
 Rasmussen 540.
 Rauch 563.
 Rauseh 573.
 Raynaud 567.
 Reichardt 607.
 Reinelhelmer [559].
- Reinsner 522.
 Remy 572.
 Renard 590.
 Renou 627.
 Rentschler 622.
 Research Corp. 583.
 Reuter 643.
 Reynolds 556.
 Riccoboni 496.
 Richards, R. B. 555.
 Richards, R. E. 510.
 Richter 533.
 Rideal 485.
 Riedl [593].
 Rigby 516.
 Riley 503.
 Risskin [625].
 Robertson 513. 514.
 515.
 Robinson 611.
 Robitschek 026.
 Roche 507.
 Rössler 587.
 Roginskaja 563.
 Rollier 485.
 Rompe [497].
 Rose 580.
 Rosengart 572.
 Rosental 489.
 Rosenthaler 591.
 Rossi 536.
 Roth 640.
 Rothe [649].
 Rothstein 527.
 Roussel [574].
 Royer 546.
 Rubln 565.
 Rühl 578.
 Ruppert 572.
 Russ 636.
 Ruthardt [593].
 Rutle 603.
- Sacharowa 572.
 Säfsten 498.
 Samans [615].
 Sandkühler 593.
 Sandoz Akt.-Ges.
 622.
 Sarett 583.
 Satzzepln 489.
 Sauerwald 503.
 Savell 523.
 Saxon 501.
 Schnal 578.
 Schäfer 567.
 Schäppi 530.
 Schaffernicht 494.
 Schamschikowa 573.
 Schapira 567.
 Schattenstein 586.
 Scheibel 594.
 Schenk 487.
 Scherbaum 586.
 Scherrer 634.
 Schesstopalowa 490.
 Scheurkogel 578.
 Schilkorr 610.
 Schinz 530. 531. 536.
 Schlapintoch 498.
 Schmid, H. 545.
 Schmid, K. 566.
 Schneider 485.
 Schober [559].
 Schönberg 591.
 Schönliger 590.
 Schofield 539.
 Scholl 620.
 Scholl, J. 532.
 Scholl, K. 548.
 Schtalberg 633.
 Schtschukarew 486.
 Schubert 650.
 Schulte 593.
 Schulze 637.
 Schumann [480].
 Schurer 628.
- Schwander 557.
 Schwartz 600.
 Schwarz 494.
 Scott 028.
 Seudi 545.
 Seelmann 632.
 Seer 548.
 Segnit 503.
 Seith [593].
 Seklguchi 611.
 Seldowitsch 498.
 Senfleben 497.
 Shabaker 647.
 Shawinigan Chemi-
 cals Ltd. 600.
 Shdanow 489.
 Shell Development
 Co. 618.
 Shelton 537.
 Sheppard 510.
 Sherwin-Williams
 Co. 636.
 Sherwood jr. 616.
 Shirley 539.
 Short 560.
 Shnkow 557.
 Signer 557. 640.
 Silberstein 631.
 Simon 530. 531.
 Simonds [628].
 Slätis 491.
 Slonimski 554.
 Smith, A. H. 494.
 Smith, C. W. 540.
 Smith, E. J. 624.
 Smith, F. G. 623.
 Smith, G. S. 590.
 Snell, F. D., Inc. 599.
 Soc. Générale Mé-
 tallurgique de
 Hoboken 602.
 Soc. Nouvelle des
 Etablissements
 Silvestre 601.
 Soc. des Usines
 Chimiques Rhône-
 Poulenc 605. 626.
 Society of Public
 Analysts and
 Other Analytical
 Chemists [564].
 Socony Vacuum
 Oil Co., Inc. 601.
 Solvay & Cie. 595.
 Soule [593].
 Southwick Wal-
 bridge Brigs 595.
 Speck 560.
 Spziale 549.
 Spojene Papierne
 Národný Podnik
 640.
 Ssamsonow 562.
 Sogolowa 553. 554.
 Standard Oil Co. 647.
 Standard Oil Deve-
 lopment Co. 595.
 615. 629. 630. 647.
 648.
 Stanford [615].
 Stansfield 645.
 Stark 640.
 Stather 649. 650.
 Steadman 549.
 Steckert 569.
 Stein 541.
 Steinbauer [622].
 Steiner 630.
 Steiniger [606].
 Steinmetz [508].
 Stephens 649.
 Stern 621. 4.
 Stock [625].
 Stockholms Super-
 fosfat Fabriks
 Aktiebolag 618.
- Stockhert 625.
 Stone, J., & Co. Ltd.
 613.
 Stout 634.
 Stranski 601.
 Straumanns [500].
 505. 606.
 Streatfield 636.
 Strecker 487.
 Summerson 562.
 Sun Oil Co. 626.
 Sundholm 523.
 Suoz 485.
 Sutton 518.
 Swanezy 545.
 Sweets Laborato-
 ries, Inc. 634.
 Swift & Co. 606.
 Sworykin [507].
 Tacoma Powdered
 Metals Co., Inc.
 614.
 Täufel 571.
 Tashjian 545.
 Tede [052].
 Tentschert 644.
 Torry 056.
 Thau [649].
 Theobald 539.
 Thilo 504.
 Thoman 029.
 Thompson 510.
 Thompson Mfg. Co.
 634.
 Thorpe [596].
 Thraen 573.
 Thun 640.
 Tietze 573.
 Tilford 537.
 Tjepkema 525.
 Todd 511.
 Tomisek 540.
 Tonnelat 555.
 Trubelised Ltd.
 642.
 Tschikaló 562.
 Turfitt 593.
 Turkevich 499.
 Turpin 590.
 Tyvaert 612.
- U. S. A. Atomic
 Energy Commis-
 sion 600.
 United States of
 America, Secre-
 tary of Agricul-
 ture 585.
 Universal Oil Pro-
 ducts Co. 595.
 623. 647.
 Ushakoff 557.
 Usines de Melle 595.
 617. 619. 630. 639.
 648.
 Vand 513.
 Vath 568.
 Vannerholm 608.
 Vennesland 559. 560.
 Vering [559]*.
 Vernon 612.
 Viallard 512. 588.
 Vigneaud, du 573.
 Vodol Co. 578.
 Volier 593.
 Waals, van der 512.
 Wachs 571.
 Waddell 490.

Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 9/10

1./8. März

Geschichte der Chemie.

Ralph E. Oesper, *Adolf Butenandt*. Die Forschungen von A. BUTENANDT über Sexualhormone, seine wissenschaftliche Entw. u. Laufbahn, seine neueren biochem. Arbeiten u. ihm erwiesene Ehrungen werden kurz behandelt. (J. chem. Educat. 26. 91. Febr. 1949. Cincinnati, O., Univ.) BLUMRICH. 1

H. Paillard und B. Suoz, *Würdigung von Prof. Briner. Die Arbeiten von E. Briner*. Aus Anlaß seines 70. Geburtstages wird ein Überblick über die Arbeiten von E. BRINER über die chem. Kinetik u. Statik, Elektrolyse, chem. Wrkg. verschied. elektr. Entladungen, Photo- u. Spektralchemie, Katalyse, Ozonide u. Oxydationsvorgänge gebracht. (Chimia [Zürich] 3. 29—32. 15/2. 1949.) FREE. 1

Lise Meitner, *Otto Hahn zum 8. März 1949*. Begrüßungsworte zum 70. Geburtstag OTTO HAHNS. (Z. Naturforsch. 4a. 81. Mai 1949.) KIRSCHSTEIN. 1

Mario A. Rollier, *Giuseppe Bruni 1873—1946*. Nachruf auf G. BRUNI (25/8. 1873 bis 3/1. 1946), der über 25 Jahre als Professor für allg. u. anorgan. Chemie am Polytechnikum in Mailand wirkte. Er arbeitete u. a. auf dem Gebiete der Atomphysik. (J. Amer. chem. Soc. 71. 381—83. Febr. 1949. Mailand, Polytechnikum, Inst. für allg. Chemie.) BARZ. 1

Eric K. Rideal, *Prof. L. Farkas*. In den letzten Dezembertagen 1948 verstarb Prof. LADISLAS FARKAS, seit 1936 Professor für physikal. Chemie an der Hebräischen Univ. in Jerusalem, ein früherer Mitarbeiter von FRITZ HABER am KWI in Berlin-Dahlem, im Alter von 44 Jahren. (Nature [London] 163. 313—14. 26/2. 1949.) BARZ. 1

A. Einstein, *Dem Gedächtnis Max Plancks*. Würdigung der Verdienste PLANCKS im Namen der National Academy of Sciences. (Angew. Chem. 61. 113. April 1949.) KIRSCHSTEIN. 1

Max von Laue, *Das wissenschaftliche Lebenswerk Max Plancks*. Das Werk MAX PLANCKS für die Thermodynamik, spezielle Relativitätstheorie sowie für die Begründung der Quantenphysik. (Angew. Chem. 61. 114—15. April 1949. Göttingen.) G. SCHMIDT. 1

Werner Heisenberg, *Die Auswirkungen des Lebenswerkes Max Plancks*. Überblick über die Auswirkungen der Quantentheorie: lichtelektr. Effekt, Anwendung des PLANCKSchen Oscillators auf die Best. der spezif. Wärme, Atommodell u. Gesetz des H-Spektr., Korrespondenzprinzip sowie mathemat.-physikal. Deutung der Quantenhypothese (Quanten- u. Wellenmechanik). (Angew. Chem. 61. 115—17. April 1949. Göttingen.) G. SCHMIDT. 1

Richard Becker, *Die Persönlichkeit Max Plancks*. Würdigung des Werkes PLANCKS bei der Behandlung allg. Fragen über Religion u. Naturwissenschaft sowie über Kausalität u. Willensfreiheit. (Angew. Chem. 61. 117—18. April 1949. Göttingen.) G. SCHMIDT. 1

G. Kortüm, *Von der Thermodynamik zur Quantentheorie*. Die Bedeutung des Entropiebegriffs für das Lebenswerk MAX PLANCKS. Die Vereinheitlichung des physikal. Weltbildes wird angestrebt. (Angew. Chem. 61. 123—29. April 1949. Tübingen, Univ., Physikal.-chem. Inst.) G. SCHMIDT. 1

C. E. K. Mees, *Samuel Edward Sheppard*. Nachruf auf S. E. SHEPPARD (geb. 1882 in Catford, London, gest. am 29/9. 1948 in Rochester, N. Y.), den bekannten Forscher auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie u. langjährigen Mitarbeiter der EASTMAN KODAK CO. in Rochester. (Photographic J., Sect. A 89. 18—19. Jan. 1949.) BARZ. 1

Wolfgang Schneider, *Das chemische Wissen Leonardo da Vincis und seine Bedeutung für die Geschichte der Chemie*. LEONARDO besaß eine umfangreiche Kenntnis von anorgan. u. organ. Stoffen sowie von Drogen. Er war ein typ. Experimentator; Messen u. Wägen gehörte zu seiner Forschungsmethode. Er erkannte die Bedeutung der Luft für die Verbrennung u. Atmung. Als erster maß er die bei der Verdampfung von W. entstehende Dampfmenge. Den Vers., Gold zu machen, lehnte er ab. — 187 Anmerkungen, Literatur- u. Quellenhinweise. (Pharmazie 4. 40—43. Jan. 87—92. Febr. 1949. Braunschweig, TH, Pharm.-chem. Inst.) ZAUNICK. 1

Earle R. Caley, *Klaproth als Pionier der chemischen Untersuchung von Antiquitäten*. Unters. von Antiquitäten durch KLAPROTH werden gewürdigt, die sich auf die Best. von Cu, Pb, Sn, Zn, Ag, Au bzw. SiO_2 u. Metalloxyden in griech., röm. u. chinesis. Münzen, anderen Metallstücken u. farbigen Gläsern mit meist guter Annäherung erstreckten, wobei er neue Verff. entwickelte u. weiter verbesserte. (J. chem. Educat. 26. 242—47. 268. Mai 1949. Columbus, O., Ohio State Univ.) BLUMRICH. 1

H. R. Franzmeyer, *Penicillin und Theodor Billroth. Ein medizinisch-geschichtlicher Beitrag zur Penicillinentdeckung*. Zitat aus dem Vorwort zu BILLROTHs Werk „Die Vegetationsform der *Coccobacteria septica*“, betreffend eine Beobachtung desodorisierender Wrkg. von Feigensaftverbänden bei einem ulcerisierten Brustkrebs, an der die „an den Feigen haftenden Hefe- u. Schimmelsporen“ beteiligt sein könnten. Vgl. mit ALEXANDER FLEMINGS Beobachtung an einer mit Schimmelpilzen verunreinigten Staphylokokkenkultur. (Med. Klin. 44. 744—45. 10/6. 1949. Sparrieshoop über Elmshorn/Holst.) SCHLOTTMANN. 2

Karl Jung, *Das Kupfer in der Heilkunde*. Geschichtliche Betrachtung. (Pharmazie 4. 285—87. Juni 1949. Lamspringe, Klosterapotheke.) HOTZEL. 2

H. H. Bockwitz, *Dokumente zur Papiergeschichte*. Behandelt werden u. a. die Leimung u. das mechan. Schöpfen im 18. Jahrhundert. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 268—69. Aug. 1949.) P. ECKERT. 2

A. D. Cummings, *Einige Entwicklungen der Brennstofftechnologie in der Zeit von 1750 bis 1850*. Geschichtliche Angaben über die Brennstoffverwendung im Haushalt, bei der Erschmelzung des Eisens u. für die Dampferzeugung zu Kraftzwecken. (J. Inst. Fuel 22. 186—91. April 1949. Nottingham.) F. SCHUSTER. 2

Georg Lockemann, Robert Wilhelm Bunsen. Lebensbild eines deutschen Naturforschers. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.-Ges. 1949. (262 S. m. 7 Abb., 1 Faks.-Dr., Stammtaf., Ahnentaf. u. Ahnenliste) 8^o = Große Naturforscher. Bd. 6. DM 9,50.

G. Schumann, Morphium. Lebensroman des Entdeckers des Morphiums Friedrich Wilhelm Sertürner. Berlin: Deutscher Apotheker-Verlag GmbH. 1949. (288 S.) DM 9,—.

N. D. Zelinsky, Der große russische Chemiker A. M. Butjerow (1828—1886). Historische Serie Nr. 36. M.-Verlag der Moskauer Gesellschaft der Naturforscher. 1949. (244 S.) 10,— Rbl. [in russ. Sprache].

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

S. Porter Miller, *Eine Vorführung der Leitfähigkeit von verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure*. An den Helligkeiten von Glühlampen, die mit je einer elektrolyt. Zelle (Cu-Elektroden in 10 cm Abstand) hintereinander geschaltet sind, wird die viel größere Leitfähigkeit der 3 mol. gegenüber konz. H_2SO_4 erkennbar gemacht. (J. chem. Educat. 26. 317. Juni 1949. Monmouth, Ill., Monmouth Coll.) BLUMRICH. 6

Forrest Blankenship und Paul Donaldson, *Ein verbesserter Vorlesungsversuch über die Gasadsorption*. Leuchtgas wird durch ein Gemisch von H_2BO_3 u. Methanol geleitet u. dann direkt bzw. durch einen kleinen Adsorber zwei Brennern zugeführt. Der erste brennt sofort mit grüner Flamme, der zweite aber erst nach Sättigung des Adsorbers. Hierauf wird das Gemisch durch reines Methanol ersetzt oder einfach ausgeschaltet, worauf nur die zweite Flamme grün leuchtet. — Die Bldg. von Borsäureestern ohne wasserbindende Mittel u. andere mit dem Vers. zusammenhängende Bedingungen werden erörtert. (J. chem. Educat. 26. 105—06. Febr. 1949. Norman, Okla., Univ. of Oklahoma.) BLUMRICH. 6

R. R. McLaughlin und D. Aziz, *Ein Vorlesungsversuch zum Demonstrieren der Adsorption von Gasen an festen Stoffen*. Ein aus einem 1 Liter-Rundkolben, einem mit trockenem Silicagel gefüllten, einem gleichen, leeren Rohr, einem Hg-Manometer u. Schliff- u. Hahnverb. hergestellter App. wird evakuiert. Nachdem 1—2,5 ml Ae. eingeschleust sind, wird die Druckerhöhung durch den Ätherdampf, die kleine Druckabnahme beim Verbinden mit dem leeren Rohr u. die große u. schnelle bis auf 30—20 Torr herunter beim Verbinden mit dem Adsorber gezeigt. Der App. ist nach Evakuieren bei erwärmtem Adsorber wieder versuchsbereit. (J. chem. Educat. 26. 325—26. Juni 1949.) BLUMRICH. 6

Ss. A. Schtschukarew, *Element-(Atom)-Gewicht als periodische Funktion und die Lehre über „Zwillings-elemente“*. Infolge der Überschneidung der Hauptkurven der geraden u. ungeraden Elemente bei Ga steht bei den Zwillingspaaren vor Ga das ungerade Element vor dem geraden, nach Ga ist es umgekehrt. Der Begriff Zwillinge wird auch auf Nachbar-elemente mit merklich höherer Gewichts-differenz als 1 angewandt. Danach gibt es 30 Normalpaare, das unpaarige Ga u. 17 komplizierte Paare. Bei 3 Paaren erklärt sich dies aus der Stellung zu Beginn des Syst., bei 14 Paaren durch Erhöhung (6) oder Herabsetzung der Masse. Cm erhält sein Paarelement nach der Entdeckung von Nr. 97. Das Syst. der Hauptisotopen besitzt 2 Isoneutronengebiete: Isoneutron Nr. 82 ^{138}Ba — ^{139}La — ^{140}Cl

¹⁴¹Pr u. Isoneutron Nr. 126 ²⁰⁸Pb-²⁰⁹Bi-²¹⁰Po-²¹¹At. Durch die Isoneutronen Nr. 38, 82 u. 126 wird das Syst. 4mal unterteilt. Die Differenz zwischen ⁶⁰Ga³¹ auf dem Isoneutron Nr. 38 u. ¹³⁹La auf Nr. 82 entspricht 26 Protonen u. 44 Neutronen. Die Differenz ²⁰³Bi u. ¹³⁹La beträgt ebenfalls 70 Nucleonen bei 26 Protonen u. 44 Neutronen. Die Kernperiodizität ist komplizierter als die der Elektronenhüllen u. äußert sich in der Abwechslung von geraden u. ungeraden Elementen, in der an die klass. Perioden der Elektronenschalen erinnernden Periodizität u. in der 4-Teilung durch die Isoneutronen. Bei den Überschußneutronen der im Gebiet von Ar, Kr, X u. Ru gelegenen Atome werden an die MENDELEJEWSche Periodizität erinnernde Anomalien beobachtet. Das MENDELEJEWSche period. Gesetz wird dahin formuliert, daß die von den Elektronenschalen abhängigen physikal. u. chem. Eig. u. die Element-(Atom-)Gewichte period. Funktionen der Zahl der Teilchen darstellen, die die Schalen oder den Kern bilden, d. h. der Elektronenzahl (1. Fall) oder der Nucleonenzahl (Neutronen u. Protonen) im 2. Fall. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (89.) 3—16. Jan. 1949. Leningrad, Univ., Lehrstuhl für allg. u. anorgan. Chem.)

LEBTAG. 12

M. M. Pawljutschenko, *Reaktionen unter Beteiligung fester Stoffe, bei denen die Reaktionsprodukte keine katalytische Wirkung haben*. Vf. betrachtet mathemat. bei Kristallen die Kinetik chem. Prozesse, die an der Spitze bzw. längs der Kanten beginnen. Unabhängig vom Aggregatzustand der Reaktionsprodd. u. ihrer katalyt. Wrkg. gehen die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Zeit durch ein Maximum. — 21 Literaturangaben. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 800—08. Juli 1949. Minsk, Univ., Lehrst. für physikal. Chem.)

AMBERGER. 28

M. M. Pawljutschenko, *Die Grundgleichung für topochemische, nicht durch ein festes Produkt katalysierte Reaktionen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. betrachtet weiterhin den Fall, daß der Prozeß längs der ganzen Kristallfläche einsetzt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 809—12. Juli 1949. Minsk, Univ., Lehrst. für physikal. Chem.)

AMBERGER. 28

C. K. McLane, *Wasserstoffperoxyd bei der thermischen Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion*. 1. Mitt. *Thermischer Zerfall von Wasserstoffperoxyd*. Der H₂O₂-Zerfall wird bei Partialdrucken von 1—2 mm Hg in Ggw. von 1 at O₂ oder N₂ im strömenden Syst. photometr. untersucht. In der Nähe von 520° verläuft die Rk. nach der 1. Ordnung mit einer Aktivierungsenergie von 40 kcal/Mol. Die geringe Abhängigkeit der Geschwindigkeit u. Aktivierungsenergie von der Oberflächengröße zeigt, daß die Rk. im Temperaturbereich von 470—520° in Gefäßen, die mit Borsäure ausgekleidet sind, wenigstens teilweise homogen verläuft. Die Bedingungen zur Erzeugung der wirksamsten Überzüge werden angegeben. In solchen Gefäßen ist die Rk. langsamer u. besser reproduzierbar als in Pyrexglasgefäßen, die nicht ausgekleidet sind. Die Verss. zeigen, daß die Rk. in Gefäßen mit geringer Oberflächaktivität bei höheren Temp. nicht an der Oberfläche verläuft, sondern daß ein Übergang zur Vol.-Rk. erfolgt. (J. chem. Physics 17. 379—85. April 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lyman Labor. of Phys.)

REITZ. 28

E. Abel, *Über die Reaktionslinien im System Wasserstoffsperoxyd-Jodsäure-Jod*. (Vgl. C. 1949. II. 169.) Die bisherigen Bemühungen zur Darlegung der Reaktionslinien für die beiden H₂O₂-Rkk. $2 \text{HJO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{J}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$ (1) u. $\text{J}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{HJO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ (2) hatten nur teilweise Erfolg (vgl. LIEBHAFSKY, C. 1931. I. 3320; II. 672). — Ausgehend von der Deutung der Wirkungsweise des H₂O₂ durch HABER u. WILLSTÄTTER (C. 1932. I. 778) als Elektronenübergangs-Rk., bei der der oxydative u. der reduktive Elektronenübergang nur schrittweise erfolgen, schließt Vf., daß offenbar auch der Partner des H₂O₂ fähig sein muß, Elektronen schrittweise aufzunehmen oder abzugeben. Im Sinne seiner Hypothese, daß Jodsäure als Jodoxyhydroxyd zu reagieren vermag, entwickelt Vf. den Mechanismus, der zu den Rkk. 1 u. 2 u. $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ führt. (Mh. Chem. 80. 122—34. Febr. 1949. London.)

L. LORENZ. 28

P. W. Schenk und Sabine Strecker, *Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chlor und Schwefelwasserstoff*. Cl₂ u. H₂S reagieren bei n. Temp. in rascher Rk. nach $\text{H}_2\text{S} + 2 \text{Cl}_2 = \text{SCl}_2 + 2 \text{HCl}$. Auch bei Überschuß an H₂S bildet sich zunächst SCl₂, das dann mit dem überschüssigen H₂S schwefelreichere Schwefelchloride gibt. — Die Rk. kann in einem Vorlesungsvers. gezeigt werden: beim Einleiten von Cl₂ u. H₂S in einen größeren Rundkolben bedecken sich dessen Wände alsbald mit öligen Tröpfchen. (Mh. Chem. 80. 117—21. Febr. 1949. Innsbruck, Univ., Pharmazent.-Chem. Inst.)

L. LORENZ. 28

Harold S. Johnston und Don M. Yost, *Die Kinetik der schnellen Gasreaktion zwischen Ozon und Stickstoffdioxid*. Die schnelle Gas-Rk. $2 \text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$ wird bei Zimmertemp. in einem weiten Konzentrationsbereich der Reaktionspartner mit Hilfe einer photoelektr. Registriermeth. untersucht; für die Aktivierungsenergie E beträgt der

Wert $7,0 \pm 0,6$ kcal/Mol. Die Ergebnisse können durch folgende Annahmen über den Mechanismus erklärt werden: 1. $\text{NO}_2 + \text{O}_3 = \text{NO}_3 + \text{O}_2$ (geschwindigkeitsbestimmend); 2. $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$ (schnell), wobei M irgendein Moll. einschließlich der Gefäßwand bedeutet. Die Beziehungen der Rk. zu anderen Rkk. der höheren Stickstoffoxyde (N_2O_5 -katalysierter O_3 -Zerfall; Rk. zwischen NO u. N_2O_5 ; N_2O_5 -Zerfall) werden kurz erörtert. 3 Ströme von O_2 werden benutzt, um 1. NO_2 aus einem Sättiger mit kaltem fl. N_2O_4 aufzunehmen, 2. den NO_2 -Strom auf die gewünschte Endkonz. zu verdünnen u. 3. O_3 mit Hilfe einer stillen elektr. Entladung herzustellen. Die beiden erhaltenen Gasströme werden in einer Mischkammer gemischt u. in eine Reaktionskammer von 2 mm Durchmesser geleitet. Nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes wird der Kammereingang plötzlich geschlossen u. der Reaktionsablauf, der ca. $1/10$ Sek. dauert, photograph. registriert. (J. chem. Physics 17. 386—92. April 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates u. Crellin Labor. of Chem.)

REITZ. 28

F. Patat, *Zur Frage des Kompensationseffektes bei katalytischen Reaktionen*. CONSTABLE u. bes. CREMER fanden für die Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung die Beziehung $\log A = q/a + C$, wobei a u. C Konstanten u. A u. q die Reaktionsentropie u. Reaktionsenergie bedeuten. Die weitgehend als von der Aktivierungsenergie unabhängig gefundene Reaktionsgeschwindigkeit hängt außer Zweifel mit der experimentell feststellbaren Ab- bzw. Zunahme der akt. Zentren mit kleiner bzw. größer werdender Aktivierungsenergie zusammen, doch kann damit nicht der ganze Bereich der experimentell gefundenen Kompensations- u. zum Teil Überkompensationseffekte erklärt werden. CREMER (Experientia [Schweiz] 4. [1948.] 349) hat daher als zusätzlich neue Voraussetzung den Austausch von Elektronen durch quantenmechan. Tunnelung als einen die Geschwindigkeit mitbestimmenden Schritt angenommen. Zur Deutung wird nun angenommen, daß der aktivierte Reaktionskomplex je nach dem Grad seiner Fixierung verschied. Übergangswahrscheinlichkeiten besitzt u. es nur zum Abtausch bzw. der Verschiebung der Schwerpunktslage von Elektronen zu kommen braucht. Ist die Adsorption sehr fest, die Fixierung damit bes. extrem u. die Aktivierungsenergie niedrig, so sind die geometr. Möglichkeiten an einen außerordentlich spezif. u. damit beschränkten Reaktionsweg gebunden. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei mäßiger Adsorption. Hier eröffnen sich mehrere Fixierungsmöglichkeiten u. damit Reaktionswege, der höheren Aktivierungsenergie stehen erhöhte geometr. Chancen gegenüber. Verschied. Aktivitäten des Katalysators entsprechen verschied. Fixierungen u. damit Reaktionsmöglichkeiten, die Kompensationseffekte in der Bruttogeschwindigkeit ergeben können. Diese können nicht nur über die Abnahme der akt. Zentren mit steigender Aktivierungsenergie hinausgehen, sondern auch Überkompensationen beträchtlichen Ausmaßes ergeben. Die Reaktionsordnung darf auch bei mehreren Reaktionspartnern nicht über Eins hinausgehen, wenn der monomol. Zerfall des aktivierten Reaktionskomplexes tatsächlich geschwindigkeitsbestimmend ist. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 216—19. Aug. 1949. Basel, Hoffmann-La Roche u. Co.)

SCHÜTZA. 31

W. J. Price, *Ultraschallmessungen in Kristallen von Rochellesalz*. Mit Ultraschall (10 MHz) wurden die anomalen elast. Eigg. von Einkristallen von Rochellesalz bei Temp. in der Nähe des CURIE-Punktes untersucht. Bestimmt wurde zunächst die Temperaturabhängigkeit der Konstanten S_{44}^F u. die Dämpfung der Wellen, die eine Komponente der Scherspannung in der kristallograph. x-Richtung enthalten. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von in 45° zu x geschnittenen Kristallen des Rochellesalzes von dem Gleichstrombiasfeld in der kristallograph. x-Richtung zeigt eine ausgesprochene Einpolarität. Diese Änderung, die durch das Biasfeld verursacht wird, ist durch zwei Quellen bedingt: die eine ist die gewöhnliche Sättigung, welche eine Änderung in der Geschwindigkeit bewirkt, die unabhängig von der Polarität ist; die andere ist ein morpholog. Effekt, der von den induzierten monoklinen Konstanten herrührt u. eine Geschwindigkeitsänderung hervorruft, deren Vorzeichen von der Polarität abhängig ist. (Physic. Rev. [2] 75. 946—52. 15/3. 1949. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechnic Inst., Phys. Dep.)

GOTTFRIED. 60

W. Zwetkow und W. Marinin, *Über eine optische Methode zur Messung der Geschwindigkeit des Ultraschalls*. Die von Vff. prakt. durchgeführte Meth. zur schnellen u. quantitativen Best. der Ultraschallgeschwindigkeit in Fl. beruht auf der unmittelbaren Beobachtung eines Ultraschallgitters, das bei Stroboskop. Beleuchtung des Bandes der Ultraschallwellen zu sehen ist. Man erhält Gitter in Form eines Syst. scharfer Linien. Tabellar. werden die mol. Geschwindigkeitswerte des Ultraschalls in 7 verschied. gesätt. Fettsäuren u. 9 n. Fettalkoholen bei 20° , in einigen Fällen bei Temp. bis ca. 60° gebracht. Berechnung der mol. Geschwindigkeit auf die Gruppe CH_2 in den homologen Reihen führte zu ~ 190 , einem Wert, der in guter Übereinstimmung mit nach anderen Methoden durch-

geführten Bestimmungen steht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 49—52. 1/3. 1949. Leningrad, Shdanow-Univ., Physikal. Inst.)

ULMANN. 60

Herman Thompson Briseoe, General chemistry for colleges. 4th ed. Boston: Houghton. 1949. (782 S.) \$ 5,—.

Harry Nicholls Holmes, General chemistry. 5th ed. New York: Macmillan. 1949. (716 S.) \$ 4,50.

Edward Mack Jr. and others, Textbook of chemistry. Boston: Ginn. 1949. (884 S.) \$ 5,—.

R. Rallison, Definitions and formulae for students: Chemistry. London: Pitman. 1949. (IV + 36 S.) 10 d.

—, ABC der Naturwissenschaften und der Technk. Wiesbaden: E. Brockhaus. 1949. (640 S. m. rd. 2000 Abb. i. Text u. auf 42 einfarb. u. bunten Tafelseiten sowie 31 Übersichten.) 8° DM 18,—.

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

S. Flüge, *Die Entwicklung der Quantentheorie seit der Begründung der Quantenmechanik*. Beschreibung der Weiterentw. der Quantentheorie nach Aufstellung der Grundgesetze der neuen Quantenmechanik durch HEISENBERG u. SCHRÖDINGER. Bedeutung der relativist. Erweiterung u. der Quantenstatistik. Auf das Versagen der Quantentheorie bei Teilchenabständen von 10^{-13} cm u. kleiner wird hingewiesen. (Angew. Chem. 61. 133—40. April 1949. Marburg, Inst. für Struktur der Materie.) G. SCHMIDT. 80

K. Wirtz, *Quantentheorie und physikalische Chemie*. Übersicht über die Beziehungen physikal.-chem. Erscheinungen zur älteren Quantentheorie. Einw. der Quantenmechanik bei der Behandlung des Resonanz- u. Austauschbegriffes. (Angew. Chem. 61. 141—43. April 1949. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.) G. SCHMIDT. 80

W. Groth, *Quantentheorie und Photochemie*. Beitrag der Quantentheorie zur Lsg. photochem. Prozesse reaktionskinet. Methoden. Bei den gewöhnlichen therm. Rkk. sind Ketten-Rkk. sehr verbreitet u. können zu hohen Umsätzen führen. (Angew. Chem. 61. 149—50. April 1949. Hamburg, Inst. für physikal. Chem.) G. SCHMIDT. 80

Daniel B. Feer, *Die Emission von Strahlung beim Zerfall von Mesonen*. Bekanntlich ist die Natur der Zerfallsprodd. von gewöhnlichen Mesonen der kosm. Strahlung (μ -Mesonen) noch ungewiß. Vf. berechnete die Wahrscheinlichkeit, daß ein Meson mit ganzzahligem Spin in ein Elektron, ein Neutrino u. ein Photon zerfällt. Dies ist im wesentlichen ein klass. Prozeß, wobei die Strahlung durch die Beschleunigung der Ladung beim Zerfall verursacht wird. Wegen der klass. Natur des Problems ist das Ergebnis unabhängig von den quantenmechan. Eigg. (Spin, Kupplung) des Mesonenfeldes. Der nichtstrahlende Zerfall wurde als ein Zweikörperprozeß angenommen in Übereinstimmung mit der Theorie von YUKOWA, jedoch wurden mehrere verschied. Kupplungstypen benutzt. Die quantenmechan. Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Photons divergiert am niedrigen Frequenzende des Spektr.; diese Schwierigkeit wird vermieden, indem man als ein Maß dieses Prozesses das Verhältnis der mittleren emittierten Energie zu der für den Prozeß in der Zeiteinheit verfügbaren Energie benutzt. Dies ist von der Größenordnung e^2/hc ; das Energiespektr. ist auch in Übereinstimmung mit dem klass. Ergebnis. (Physic. Rev. [2] 75. 731—34. 1/3. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Jefferson Phys. Labor.)

GOTTFRIED. 85

N. G. Birger, W. I. Weksler, N. A. Dobrotin, G. T. Satzepin, L. W. Kurnossowa, A. L. Ljubimow, I. L. Rosental und L. Ch. Eiduss, *Elektronenkerenschauer kosmischer Strahlen und der Kernkaskadenprozeß*. Vf. beobachteten bei Höhenstrahlenmessungen Elektronenkerenschauer, die bei Kernwechselwrkg. sehr hoher Energie (von 10^9 eV u. mehr) entstehen, sowie Kernkaskadenprozesse. Zur Erklärung der in den kosm. Strahlen auftretenden Prozesse werden aus den Beobachtungen folgende Schlüsse abgeleitet: Die beobachteten Elektronenkerenschauer unterscheiden sich von früher beobachteten Schauern, die von durchdringender kosm. Strahlung gebildet werden. Zu den Elektronenkerenschauern gehören a) Photonen u. Elektronen; b) kernakt. Teilchen hoher Energie; c) kernakt. Teilchen, die gewöhnliche Aufspaltungen hervorrufen; d) stark ionisierende Teilchen von Kernaufspaltungen u. Neutronen; e) μ -Mesonen. Die Bldg. eines Elektronenkerenschauers ist ein Kernprozeß, bei dem auf Kosten der großen kinet. Energie des Teilchens, das in Wechselwrkg. mit dem Kern steht, neue Teilchen entstehen. Die Elektronen u. Photonen vermehren sich auf Kosten des gewöhnlichen elektromagnet. Kaskadenprozesses. Die durchdringenden Teilchen der Elektronenkerenschauer werden demnach von intensiven Elektronen-Photonenemissionen begleitet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 826—50. Sept. 1949. Lebedew-Inst. für Physik. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

A. P. Shdanow und Ju. N. Podkopajew, *Versuche zur Untersuchung kosmischer Strahlen durch die Methode der photographischen Platte in verschiedenen Höhen*. Vf. bestimmen die Abhängigkeit der Zahl der schweren Teilchen u. der Kernspaltungen auf der photograph.

Platte von der Höhe (970—6000 m), von der Tauchtiefe der photograph. Platten im W., sowie von der Dicke einer absorbierenden Pb-Schicht (bis 9 cm). Nach dieser Meth. werden Angaben über die Eigg. der verschied. Komponenten der kosm. Strahlen erwartet, die auf den Photoplaten schwere Teilchen u. Kernspaltungen erzeugen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 64. I [N. S.] 313—16. 21/1. 1949. Radium Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

L. W. Groschew, *Einige Besonderheiten in der Verteilung der Atomkernniveaus*. Vf. sieht die Ursache für den in der Regel niederen Wert (~ 150 keV) des ersten angeregten Niveaus bei ungeraden Kernen u. den hohen (~ 900 keV) bei geraden in dem Impulsmoment $h/4\pi$ des Grundzustandes der ungeraden Kerne, während die geraden das Impulsmoment 0 haben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 65. 823—26. 21/4. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 90

Werner Maurer, *Umwandlung von Chlor 35 mit thermischen Neutronen unter Ausendung von Protonen*. Es wurde experimentell bewiesen, daß das langlebige S-Isotop (88 d), das bei der Bestrahlung von Cl mit schnellen Neutronen entsteht, die M. 35 hat. Durch einen Vers. wurde gezeigt, daß die Umwandlung $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ (88 d) auch mit therm. Neutronen möglich ist. Die aus Aktivitätsmessungen ermittelten Wirkungsquerschnitte dieses Prozesses u. eines andern, $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$ (12,8 h), der energet. auch mit therm. Neutronen verlaufen müßte, sind angegeben u. stehen in Einklang mit den theoret. Überlegungen. Angaben über die Ausbeute an ^{35}S -Präpp. werden gemacht. (Z. Naturforsch. 4a. 150—52. Mai 1949. Köln-Lindenthal, Lindenburg-Haus 3b.) E. REUBER. 103.

S. Katcoff, J. A. Leary, K. A. Walsh, R. A. Elmer, S. S. Goldsmith, L. D. Hall, E. G. Newbury, J. J. Povelites und J. S. Waddell, *Der Neutronenabsorptionsquerschnitt von radioaktivem ^{140}La und 2 stabilen Cerisotopen*. 2 Proben des ^{140}La (40 Stdn.) wurden in dem homogenen LOS ALAMOS-Pile 24 Stdn. lang mit langsamen Neutronen bestrahlt. Der gebildete Teil des 3,7-Stdn.- ^{141}La zerfiel zum 28-Tage- ^{141}Ce , u. letzteres wurde radiochem. extrahiert u. gezählt. Aus der gemessenen Aktivität der Neutronenstrahlung u. den bekannten Halbwertszeiten wurde für den Wirkungsquerschnitt des 40-Stdn.- ^{140}La $3,1 \pm 1$ barns berechnet. Die therm. Neutronen-Absorptionsquerschnitte des stabilen ^{140}Ce u. ^{142}Ce wurden zu $0,27 \pm 0,06$ bzw. zu $0,105$ barns bestimmt. (J. chem. Physics 17. 421—24. April 1949. Los Alamos, N. Mex., Univ. of California, Scient. Labor.) STEIL. 103

Arnold Flammersfeld, *Zur Frage der 3,3-h-Aktivität beim Terbium*. Die Vermutung, daß die nach Bestrahlung von Tb mit langsamen Neutronen beobachtete Aktivität von 3,3 bis 3,9 h durch Dy-Verunreinigungen hervorgerufen wird, wird dadurch bestätigt, daß gleichzeitig die 1,25 m-Aktivität des Dy bei dem Tb-Präp. nachgewiesen wurde. Aus Intensitätsvergl. mit reinen Dy-Präpp. wird eine Verunreinigung von ca. 1,4% Dy berechnet. Die 3,3—3,9-h-Aktivität entsteht durch Überlagerung der 2,42-h-Aktivität des Dy u. der 73,5-d-Aktivität des Tb. (Z. Naturforsch. 4a. 75—76. April 1949. Tailfingen, KWI für Chemie.) E. REUBER. 103

F. Boehm und P. Preiswerk, *Dualer Zerfall von ^{114}In* . Es wird festgestellt, daß der Zerfall des 72 sec- ^{114}In in komplexer Natur ist. Neben dem bekannten Übergang in ^{114}Sn unter β^- -Emission, dessen Spektr. mit einer oberen Grenze von 1,98 MeV verschiedentlich als Eichspektr. benutzt wird, führen $3 \pm 1\%$ der Umwandlungen durch K-Einfang auf ein angeregtes Niveau von ^{114}Cd . Auf den K-Einfang folgt die Emission zweier γ -Linien in Kaskade mit 715 ± 10 u. 548 ± 10 keV Energie. Die Reihenfolge der beiden γ -Strahlen kann nicht entschieden werden, ebensowenig, ob jeder Zerfall über das Niveau von 1263 keV Anregungsenergie führt. Es wurden ferner Anzeichen für einen Positronenübergang mit einer Häufigkeit von 10^{-4} pro Elektron u. einer Frequenzenergie von 650 ± 100 keV gefunden. Bei dem zum β^- -Zerfall dualen Übergang handelt es sich also um einen erlaubten Übergang mit einer Zerfallsenergie von 2,9 MeV. (Helv. physica Acta 22. 331—38. 30/6. 1949.) REITZ. 103

B. Ss. Dshelepov, N. M. Antonjewa und Ss. A. Schesstopalowa, *$\beta^+ - \beta^-$ -Zerfall von ^{80}Br* . Gleichzeitige Registrierung von Positronen u. Elektronen bewies den Zerfall von ^{80}Br . Die Elektronen haben Energien von 400—2200 keV (Maximum bei 1000 keV), die Positronen von 200—1050 keV (Maximum bei 500 keV); 97,8% von ^{80}Br zerfallen in ^{80}Kr , 2,2% (1,2% durch K-Einfang) in ^{80}Se . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 309—12. 21/1. 1949. Leningrad, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.) KIRSCHSTEIN. 103

B. Ss. Dshelepov und A. W. Kudrjawzewa, *Tabellen des β^- -Zerfalls*. 1. Mitt. *Das Produkt $\tau \cdot f$* . Die Frage nach der Zugehörigkeit irgendeiner β^- -Umwandlung zum Typ der erlaubten oder einer der Kategorien der verbotenen Übergänge wird gewöhnlich auf Grund

einer Gegenüberstellung der Werte für die Halbwertszeit τ u. für die obere Grenze des β -Spektr. gelöst. Diese Gegenüberstellung führt zur Berechnung des Produktes $\tau \cdot f$. Davon ausgehend werden Zerfallsschemen für mehr als 300 β -akt. Stoffe aufgestellt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 761—83. Sept. 1949. Leningrad, Univ.) G. SCHMIDT. 103

B. Ss. Dshelepow, *Über die Produkte $\tau \cdot f$ in der Theorie des β -Zerfalls*. Ausgehend von der vorst. referierten Arbeit über die Verteilung der Prodd. $\tau \cdot f$ als Funktion der Kernladung werden Auswahlregeln, die FERMI- β -Spektren, das ^3H -Problem, verbotene Übergänge 1. Ordnung sowie die Gründe für die Verschiedenartigkeit der $\tau \cdot f$ -Werte behandelt, die im K-Einfang, im doppelten (oder mehrfachen) Zerfall u. in der Kernisomerie liegen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 784—95. Sept. 1949. Leningrad, Univ.) KIRSCHSTEIN. 103

—, *Die Verwendungsgebiete des Elektronenmikroskops, gegenwärtiger Stand und zukünftige Möglichkeiten*. Kurzer zusammenfassender Bericht. (J. Franklin Inst. 247. 409. April 1949.) REUSSE. 112

F. Heise und O. Rang, *Experimentelle Untersuchungen an elektrostat. Elektronenlinsen*. Vff. entwickeln ein Verf., das ermöglicht, die Lage der Hauptebenen u. Brennpunkte für achsennahe Strahlen in symm. gebauten Elektronenlinsen zu bestimmen. An einer elektrost. Dreielektronenlinse wird dieses Verf. angewandt. Die Lage der Brennp. Hauptpunkte wird durch den ganzen Bereich negativer Linsenpotentiale von Null bis zum Sperrpunkt verfolgt. Man beobachtet dabei Arbeitsbereiche der Linse, die zeigen, daß die Elektronen die opt. Achse einmal, zweimal usw. schneiden, so daß die Potentialskala sich in Bereiche erster, zweiter usw. Stufe unterteilt. — Aus den Ergebnissen werden Näherungsformeln u. ein vereinfachtes Verf. zur Best. der Brechkraft hergeleitet. Auf diese Weise wird die Abhängigkeit der Brechkraft von den geomet. Abmessungen der Linse — Bohrungsdurchmesser u. Dicke der Mittelelektrode sowie Elektrodenabstand — durch den ganzen Bereich negativer Potentiale verfolgt. (Optik [Stuttgart] 5. 201—16. Juli 1949. Mosbach, Süddeutsche Laborr.) V. BORRIES. 112

Hilding Slätis, *Versuche über die Möglichkeit einer Erhöhung der Leistungsfähigkeit von γ -Strahlzählern*. Die Leistungsfähigkeit von GEIGER-MÜLLER-Zählrohren zur Registrierung von γ -Quanten kann gesteigert werden durch Einbau von konzentr., metall. Ringsystemen zwischen den Draht u. den Zylinder. Mit Hilfe eines Potentiometers erhalten die Ringsysteme Spannungen, die gleich jenen sind, die zu ihrer Lage in dem ungestörten elektr. Feld zwischen dem Draht u. dem Zylinder gehören. Auf diese Art wurden drei GEIGER-MÜLLER-Zählrohre konstruiert, von denen eins 3 Ringsysteme mit 24 Ringen in jedem Syst. besaß. Die Leistungsfähigkeit dieses Zählrohres war 2—5 mal so hoch wie die eines gewöhnlichen Zählrohres derselben Größe. Die Auflösungszeit der neuen Zählrohre war kleiner als die der gewöhnlichen Zählrohre. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 36. Nr. 17. 1—12. 9/5. 1949. Stockholm, Nobelinst. för Fysik.) GOTTFRIED. 112

K. Zuber, *Die Empfindlichkeit bei der quantitativen Autoradiographie*. Es wird gezeigt, daß die quantitative Autoradiographie in gewissen Fällen empfindlicher ist u. weniger Zeit erfordert als das Zählrohrverfahren. Der Film ist der Zählrohranordnung immer dann vorzuziehen, wenn es sich um den Vgl. vieler Aktivitäten kleiner Ausdehnung, die je Min. wenige Elektronen aussenden, handelt. Die Lebensdauer muß so groß sein, daß mindestens 500 β -Strahlen auf 1 mm² Film fallen. Für weichere β -Strahlen (unter 1 MeV), wie sie z. B. von ^{14}C ausgesandt werden, ist die Zahl rund 5 mal so groß. (Helv. physica Acta 22. 112—18. 20/4. 1949. Istanbul, Inst. für Experimentalphysik.) WESLY. 112

Louis Groven, *Untersuchung der von Gasen ausgesandten Röntgenstrahlung*. Es handelt sich um die schon länger bekannte Röntgenstrahlenemission eines verd. Gases, das durch eine elektr. Entladung angeregt wird. Die Entw. der fokussierenden Spektrographen mit gebogenen Kristallen erlaubt die spektroskop. Unters. dieser Strahlung. Vf. verwendet zur Anregung hochfrequente, gedämpfte Schwingungen (TESLA-Schwingungen). Das Gas oder der Dampf befindet sich in einem Pyrexglasrohr unter einem Druck von ca. 0,01 mm. Meist werden ringförmige Außenelektroden verwandt; ein Unterschied beim Betrieb mit Außen- oder Innenelektroden wird nicht festgestellt. — Der Spektrograph enthält einen Glimmerkristall von 20 cm Krümmungsradius, die Dispersion ist im untersuchten Wellenlängenbereich 25 X/mm. Die Ergebnisse der Unters. der K-Spektren von Zn- u. As-Dampf werden in Tabellen wiedergegeben. Gegenüber den n. Anregungsbedingungen mit fester Antikathode erhält man hier viele schwache Linien, bes. Satelliten; auch sind die Linien symmetrischer u. wahrscheinlich breiter. Die Intensitätsverhältnisse der Linien untereinander sind dieselben wie bei n. Erregung. (Ann. Physique [12] 4. 62—104. Jan./Febr. 1949.) FAESSLER. 116

Charles Weniger und Louis Herman, *Emissionsspektrum von hochkomprimiertem Wasserstoff*. Vff. haben das Emissionsspektr. des H₂ bei Drucken bis zu 160 kg/cm² beobachtet, wobei die Erzeugung in einer Hochspannungsentladung erfolgte. Bei dem Höchstdruck wird ein reines Kontinuum ohne diskrete Linien gefunden, dessen Grenze bei 2100 Å liegt. Diese Grenze ist durch die Durchlässigkeit der Quarzoptik gesetzt (von FINKELNBURG gefundene Grenze: 3300—3500 Å). Die Ultrarotphotographie zeigt Emission bis zu 9000 Å, wo die Empfindlichkeitsgrenze der Photoplatte erreicht wird. Die Entstehung des Spektr. im Zusammenhang mit dem inneren STARK-Effekt infolge der starken Ionisierung wird diskutiert. Mit hochkomprimiertem H₂ lassen sich also die gleichen spektroskop. Erscheinungen wie mit Edelgasen hohen Atomgewichtes erzeugen, wenn man nur den Druck hinreichend hoch wählt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 185—87. 18/7. 1949.) REUSSE. 118

G. Herzberg, *Quadrupol-Rotationsschwingungsspektrum des Wasserstoffmoleküls*. Vf. beobachtet eine Quadrupolstrahlung im Molekülspektr. von H₂. Wegen der geringen Intensität arbeitet er mit einem 22 m langen Rohr, das vom Lichtstrahl 250 mal durchsetzt wird u. mit H₂ von 10 at Druck gefüllt ist. Es werden einige Linien der 20- u. 30-Banden beobachtet. Die Banden haben S-, Q- u. O-Zweige, doch wurden Linien der O-Zweige nicht gefunden. In einer Tabelle werden die beobachteten 8 Frequenzen mit den vorausgerechneten verglichen. (Nature [London] 163. 170. 29/1. 1949. Williams Bay, Wis., Yerkes Observatory.) A. REUTER. 118

Wilhelm Elfers, *Messung der Absorptionskonstante von Gold im Ultraviolett und Sichtbaren*. Vf. bestimmte die opt. Absorptionskonstante für Au aus dem Intensitätsabfall im Innern des Metalls. Bekanntlich wird die Best. der opt. Konstanten in Metallen unsicher, sobald die Oberflächenbeschaffenheit bei dem betreffenden Meßverf. eine Rolle spielt, wie z. B. bei Polarisationsmessungen. Die Dickendifferenzen der kathodenerstäubten u. aufgedampften Au-Schichten wurden durch Wägung bis auf 0,1 µ genau bestimmt. Zur Messung des Intensitätsverhältnisses an der jeweiligen Dickendifferenz erwies sich das PULFRICH-Photometer als das geeignetste Gerät. Mittels Monochromatfilter wurden schmale Spektralbereiche als Meßlicht ausgesondert. Im UV wurde ein Zählrohr mit Eisenkathode bei einer maximalen Ausbeute von 1 Stoß auf 10⁴ Quanten benutzt. Hierbei ergab sich ausreichende Empfindlichkeit bei Wellenlängen von 254—313 µ. Die so gemessenen Absorptionskonstanten liegen durchweg erheblich höher als die bisher aus Polarisationsmessungen bekannten. (Z. Physik 125. 276—77. 1949. Hamburg, Univ.) SPEER. 118

A. Benton und E. L. Kinsey, *Das Absorptionsspektrum von Neodymbromatkrystallen*. (Vgl. C. 1949. I. 763.) Es wurden die UV-Absorptionsspektren von 0,32 mm dicken Kristallblättchen von Nd(BrO₃)₂·9H₂O (I) u. Nd(BrO₃)₃·9D₂O (II) aufgenommen. Die beiden Spektren waren bis auf eine Ausnahme vollkommen identisch. Die starke Linie, die in I bei 3469 Å (28826 cm⁻¹) erscheint, ist in II um 17 cm⁻¹ nach höheren Frequenzen verschoben. Diese Verschiebung scheint von einer Wechselwrkg. zwischen den Elektronenenergieniveaus des Nd⁺⁺⁺-Ions u. denen der herabgesetzten Rotationen der Wassermoll. herzuführen. Das UV-Spektr. der Bromate enthält nur eine Gruppe von fünf sehr starken u. ziemlich scharfen Linien bei 3562, 3552, 3538, 3509 u. 3469 Å. Eine Analyse des Spektr. führte zu dem Schluß, daß die Linien von Elektronenübergängen von dem ⁴J_{3/2}-Grundzustand des Nd⁺⁺⁺ zu jedem der fünf Komponentenniveaus herrühren, in welche der obere ²G_{7/2}-Zustand durch das Kristallfeld aufgespalten ist. Außerdem lieferte die Analyse die mit jedem Niveau verknüpften M-Quantenzahlen. (Physic. Rev. [2] 75. 888. 1/3. 1949. Los Angeles, Calif., Univ.) GOTTFRIED. 118

Max Born, *Der Ramaneffekt 2. Ordnung in Kristallen, insbesondere in Diamant*. Skizzierung der Berechnung des RAMAN-Effektes 2. Ordnung aus der Gittertheorie, die eine scharfe Prüfung der Annahmen über den Mechanismus des schwingenden Syst. darstellt. In diesem Sinne zeigen die Ergebnisse an Diamant u. NaCl, daß man mit der Gittertheorie auch die verfeinerten opt. Probleme vollständig behandeln kann. (J. chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 6—8. Jan.-Febr. 1949.) REITZ. 120

C. V. Raman, *Die Streuung von Licht in Kristallen*. Anschauliche Darst. der theoret. Grundlagen der BRILLOUIN- u. RAMAN-Streuung in Kristallen. An Stelle der von BRILLOUIN angenommenen fortschreitenden Wellen sind wegen der endlichen Begrenzung der Kristalle stehende Wellen einzuführen. Dies führt zu abweichenden Ergebnissen bei der Berechnung der Intensitätsverhältnisse der von Transversal- u. Longitudinalwellen herrührenden Streulinien, wie an extremen Beispielen (zylindr. Stab, dünne Platte) auseinandergesetzt u. durch experimentelle Daten an Diamant belegt wird. Obertöne u. Kombinationsschwingungen können bei der BRILLOUIN-Streuung nicht auftreten, da die Amplituden der elast. Schwingungen infinitesimal sind. — Bei der RAMAN-Streuung

ist umgekehrt das Auftreten von Ober- u. Kombinationsschwingungen ein Beweis für ihre atomist. Struktur. Die Anzahl der Normalschwingungen erhöht sich bei Gruppen von p-Atomen in der Elementarzelle des Kristalls infolge der symm. u. antisymm. Kopplung mit den Nachbargruppen in jeder Achsenrichtung auf 24 p-3 gegenüber 3 p-3 im Gasraum; formal können diese Schwingungen als die von 8 p-Atomen angesehen werden, die in einer Überzelle mit je der doppelten Kantenlänge enthalten sind. Diese Überzelle ist die dynam. Einheit, die das einfallende Licht absorbiert u. mit geänderter Frequenz wieder emittiert. Infolge der Koppelung mit den Nachbarzellen verschwindet die resultierende Änderung der opt. Polarisierbarkeit in 21 p-Fällen, so daß nur 3 p-3-Schwingungen (bei höheren Symmetrieklassen entsprechend weniger) als Grundschwingungen akt. sind. Das Spektr. 1. Ordnung ist daher sehr einfach, während die Spektren höherer Ordnung sehr kompliziert werden, entsprechend aber nur geringe Intensität aufweisen. Temperaturerhöhung kann wegen der Anharmonizität der Schwingungen zur Aufspaltung u. Verschiebung der Linien durch therm. Anregung der Grundniveaus führen. Bei Diamant u. MgO konnte die Gesamtheit der Schwingungen u. ihre Aktivität im Spektr. 1. u. 2. Ordnung in recht befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen abgeleitet werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 1—5. Jan./Febr. 1949. Bangalore, Indien.) REITZ. 120

J. Barriol, *Die Rayleighstreuung in einem Natriumchloridkristall.* (Vgl. J. Physique Radium [8] 8. [1947.] 327.) Ausgehend von einer ähnlichen Unters. LAVALs im Röntgenstrahlenbereich (C. 1944. II. 3) wird die Intensität des von einem NaCl-Kristall gestreuten Lichtes in Abhängigkeit vom Streuwinkel berechnet. Im sichtbaren Gebiet kommen die Gitterfehlstellen als zusätzliche Streuersache hinzu. Es ergeben sich daraus merkliche Abweichungen von dem klass. Gesetz der Streuung in trüben Medien. u. Besonderheiten bei der Polarisation des Streulichtes, für das kein Tensor mit konstanten Koeffizienten mehr existiert. Es müßte danach möglich sein, den Grad der opt. Vollkommenheit eines Kristalles durch einfache Messung des Depolarisationskoeff. des Streulichtes zu bestimmen. — Die Temperaturabhängigkeit der Streuung wird diskutiert. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 26—29. Jan./Febr. 1949. Nancy, Fac. des Sci.) REITZ. 122

Robert Lennuier, *Untersuchung der Rayleighstreuung in Nachbarschaft der optischen Resonanz.* Inhaltlich ident. mit der C. 1948. I. 527 referierten Arbeit. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 74—79. März/April 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Rech. phys.) REITZ. 122

Johannes Blume, *Aus der Welt des Atoms.* Stuttgart: Mundus-Verlag. 1949. (74 S.) DM 4,80.

Meivin Calvin and others, *Isotopic Carbon.* New York: John Wiley & Sons; London: Chapman & Hall. 1949. (376 S. m. Abb.) \$ 5,50.

Institut Internationale de Chimie, Solvay, *Rapports et Discussions sur les Isotopes.* Brüssel: R. Stoops. 1948. (411 S.) Frs. belges 450,—.

Charles F. Meyer, *The diffraction of light, x-rays, and material particles (rev.).* Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (487 S.) \$ 5,—.

Donald Joseph X. Montgomery, *Cosmic ray physics.* Princeton, N. J.: Princeton. 1949. (378 S.) \$ 5,—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

T. R. Neill, *Plasmalektronenoszillationen.* ARMSTRONG (Nature [London] 160. [1947.] 713) hatte bei Verss. über die Oscillationen mit Frequenzen der Größenordnung von 1000 MHz u. mehr, die im Innern einer Niederdruck-Heißkathodenentladungsröhre erzeugt werden, festgestellt, daß wenigstens zwei Prozesse auftreten, u. zwar eine Schwingung der Plasmalektronen in einem kleinen Raum nahe der Kathode u. Geschwindigkeitsmodulation der prim. Elektronenstrahlen, die durch diesen Raum gehen. Bei Unterss. mit einer speziell angefertigten Röhre mit geradem Heizdraht u. beweglichen Sonden, welche Hg-Dampf bei Zimmertemp. enthielten, bestätigte Vf. das Auftreten der Prozesse. Bei der Unters. des Plasmas mit einer Sonde, die an einen äußeren koaxialen Resonator gekuppelt war, wurden gebündelte (bunching) Punkte entlang der prim. Elektronenstrahlen festgelegt. Wenn man annimmt, daß die Plasmalektronen nahe am Heizdraht in Schwingung gehalten werden u. daß das Amplitude-Frequenzansprechen des Kristallgleichrichterkreises konstant ist, dann sollte eine lineare Beziehung bestehen zwischen dem Abstand von dem Draht zu dem gebündelten Punkt u. dem Bündelungsparameter $V^{2/3} \lambda^{-1}$, wenn die Röhrensorgung als Maß der Energie der Primärelektronen u. die Amplitude des Ansprechens J des Resonators mit der Sonde am gebündelten Punkt proportional der integralen Amplitude des modulierenden Feldes angenommen wird; λ ist die Wellenlänge der Oscillationen im Vakuum. Die Verss. ergaben eine Bestätigung der Annahmen von ARMSTRONG. (Nature [London] 163. 59—60. 8/1. 1949. Belfast, Queens Univ.) GOTTFRIED. 133

G. Medicus, *Zur Elektronen- und Photonenlawine, besonders im Zylinderfeld in H₂*. Die Elektronenlawine, d. h. die Gesamtzahl von Elektronen, die ein von der Kathode ausgehendes Primärelektron auf seinem Weg zur Anode durch Stoßionisierung allein der Elektronen (α -Prozesse) erzeugt, bei der TOWNSEND-Entladung im Feld koaxialer Zylinder (mit dem homogenen Feld als Grenzfall) wird aus Stoßbetrachtungen abgeleitet, wobei die gleichen Idealisierungen verwendet werden, die TOWNSEND für die Ableitung des Stoßionisierungskoeff. gebraucht. Die zahlenmäßige Auswertung für prakt. interessierende Fälle zeigt, daß die meist verwendete einfache Darst. mittels des Stoßionisierungskoeff., die ja bei inhomogenen Feldern fehlerhaft ist, für qualitative Betrachtungen ausreicht. Handelt es sich um die Elektronennachlieferung durch den Photoeffekt des in der Lawine erzeugten Lichtes, so zeigt sich, daß voraussichtlich für Wasserstoff für hinreichend große Elektronenradienverhältnisse — mit ähnlichen Idealisierungen wie im Falle der Elektronenlawine — die „Lawine der angeregten Zustände“ der Elektronenlawine prakt. proportional gesetzt werden kann. (Z. angew. Physik 1. 316—23. März 1949. München.) SCHOENECK. 133

W. Elenbaas, *Hochdruckentladungen in Edelgasen*. Messungen an wandstabilisierten Hochdruckentladungen, welche in dünnen Quarzröhren bei Drucken bis zu 20 atü (gemessen bei Zimmertemp.) brennen, ergeben für Ar, Kr und X eine lineare Abhängigkeit der Lichtausbeute u. der insgesamt abgestrahlten Energie von der Leistungsaufnahme. Hieraus schließt Vf., daß bei Hochdruckentladungen ein therm. Gleichgewicht besteht u. daß die Bogentemp. für Ar, Kr u. X ungefähr gleich sein müssen. Bei der theoret. Kontrolle der Gesamtstrahlung u. des elektr. Gradienten wird die Größe des experimentell trennbaren Einfl. der Atome u. der positiven Ionen bestätigt. (Philips Res. Rep. 4. 221—31. Juni 1949.) PIEPLOW. 133

A. H. Smith, *Temperaturabhängigkeit der Arbeitsfunktion von Halbleitern*. (Kurze Mitt. hierzu vgl. C. 1949. I. 1084.) Die Arbeit eines Halbleiters wird definiert als die Energie, welche notwendig ist, um ein Elektron, das das elektrochem. Potential des Inneren enthält, in das feldfreie Gebiet außerhalb des Halbleiters zu bewegen. Untersucht wurde an Si-Halbleitern vom P-Typ u. N-Typ sowie an Ge-Halbleitern vom N-Typ die Temperaturabhängigkeit der Arbeitsfunktion beim Erhitzen auf höhere Temperaturen. Die höheren Temp. wurden beim Durchschicken eines Stromes durch die betreffenden Proben erhalten; die Beobachtungen wurden beim Abkühlen der Probe gemacht. Die Best. der Änderung der Arbeitsfunktion geschah durch Beobachtung der Stromspannungskurven von Photoelektronen, die von einer Tantaloberfläche emittiert wurden u. die Oberfläche des Halbleiters erreichten. Aus den Vers. ergab sich, daß die Änderung in der Arbeitsfunktion von Halbleitern bei hohen Temp. von 200° an zu vernachlässigen ist. (Physic. Rev. [2] 75. 953—58. 15/3. 1949. Philadelphia, Pa., Univ., Randal Morgan Labor. of Phys.) GOTTFRIED. 135

Jordan J. Markham und **P. H. Miller Jr.**, *Der Einfluß der Oberflächenzustände auf die Temperaturveränderung der Arbeitsfunktion von Halbleitern*. Vf. besprechen zunächst die Änderung des elektrochem. Potentials an Hand einer von FOWLER (Statistical Mechanics, Oxford Univ. Press., New York, 1940, Kap. V) gegebenen Gleichung für das elektrochem. Potential eines Halbleiters vom N-Typ. Hierauf wird die Temperaturänderung der Arbeitsfunktion für verschied. Dichten der Oberflächenzustände u. Anzahl der Donator- u. Acceptor-niveaus behandelt. Zur Ausführung dieser Berechnungen wird ein neuer — temperaturabhängiger — Ausdruck für die Anzahl der Elektronen in den Oberflächenzuständen vorgeschlagen. Bei Benutzung geeigneter, aus den Vers. erhaltener Werte lassen sich die Ergebnisse von SMITH (vgl. vorst. Ref.) erklären. (Physic. Rev. [2] 75. 959—67. 15/3. 1949. Philadelphia, Pa., Univ., Randal Morgan Labor. of Phys.) GOTTFRIED. 135

E. Schwarz, *Theorie der Photoleitfähigkeit von Halbleiterschichten*. Die Photoleitfähigkeit von Halbleiterschichten wird mit der Adsorption von O-Ionen u. deren Wanderung innerhalb der Oberflächenschicht gemäß der Löchertheorie zu erklären versucht. Eine Bestätigung der Adsorption kann in der katalyt. Wirksamkeit solcher Schichten gesehen werden. (Proc. physic. Soc., Sect. A 62. 530—32. 1/8. 1949. London.) HENTSCHEL. 135

W. Schaffernicht und **H. Helbig**, *Optische und elektrische Eigenschaften des Indiumsulfids*. Ähnlich den CdS-Kristallen von FERICHS zeigen auch InS-Kristalle photoelektr. Eigenschaften. Aus der Schmelze erhaltene Kristalle absorbieren unterhalb 0,62 μ metall. unter starker Reflexion. Oberhalb der Absorptionskante sind sie dagegen bis weit ins ultrarote Gebiet vollkommen durchlässig. Kristalle mit koll. Kohlenstoffelektroden in 1 mm Abstand zeigen 10^7 — $10^9 \Omega$ Dunkelwiderstand. Der Widerstand nimmt proportional der Belichtung bis auf 10^3 — $10^5 \Omega$ bei 10000 Lux ab. Das Maximum der spektralen Empfindlichkeit liegt bei 0,62 μ , der langwellige Ausläufer bei ca. 1 μ . Im kurzwelligeren

Gebiet erstreckt sich die photoelektr. Empfindlichkeit bis in das Gebiet der γ -Strahlen. (Physikal. Bl. 5. 63—64. 1949.)

B. REUTER, 135

Heinz Koppe, *Nichtlineare Erweiterung der Londonschen Theorie*. VI. diskutiert eine nichtlineare Erweiterung der phänomenolog. Theorie der Supraleitung von LONDON. Die sich daraus ergebende Abhängigkeit der effektiven Leitfähigkeit dicker Supraleiter von der Temp. u. der magnet. Feldstärke H ist graph. dargestellt. Für verschwindendes H ergibt sich bei tiefen Temp. wieder die LONDONSche Leitfähigkeitskurve, für endliches H folgt ein U-förmiger Verlauf. (Z. Naturforsch. 4a. 74—75. April 1949. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.)

O. FUCHS, 136

Max Kohler, *Magnetische Widerstandsänderung und Leitfähigkeitstypen*. 1. Mitt. VI. gibt im Anschluß an eine frühere Arbeit (Physik. Z. 39. [1938.] 9) eine quantentheoret. begründete Erklärung dafür, daß im Magnetfeld die elektr. Leitfähigkeit zweiwertiger Metalle (z. B. von Zn, Cd, Be, Ba) proportional $1/H^2$ abfällt, ohne irgendwelche spezielle Annahmen zu machen. Die Zusammenhänge mit dem anomalen HALL-Effekt werden aufgezeigt. (Ann. Physik [6] 5. 89—98. 1949. Horb/Neckar.)

KIRSCHSTEIN, 136

Max Kohler, *Magnetische Widerstandsänderung und Leitfähigkeitstypen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) In dieser 2. Mitt. behandelt VI. die Erscheinungen, die an einwertigen Metallen in starken Magnetfeldern auftreten. (Ann. Physik [6] 5. 99—107. 1949.)

KIRSCHSTEIN, 136

Stefan Procopiu, *Eine neue Elementartheorie der Magnetisierungskurven*. Eine Berechnung der Magnetisierungskurven ferromagnet. Stoffe wird auf Grund folgender Annahmen vorgenommen: 1. Der Stoff besteht aus WEISSschen Elementarbereichen. 2. Die Elementarbereiche besitzen Koerzitivkraftwerte, die zwischen Null u. sehr großen Werten von Bereich zu Bereich streuen u. sich nach einer MAXWELLSchen Verteilungskurve um einen mittleren Wert H_c verteilen. 3. Die Magnetisierung mit einem Feld H kommt durch eine Orientierung von solchen Elementarbereichen zum Feld H zustande, die Koerzitivkräfte kleiner als H besitzen. 4. Die reversiblen Magnetisierungsprozesse werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt. Das Ergebnis gibt die experimentell beobachtete Form der Magnetisierungskurven mit den drei Gebieten: flach ansteigender Anfangsteil, steiler Teil in der Umgebung von H_c u. Einmündung in die Sättigung, qualitativ richtig wieder u. führt in Übereinstimmung mit neueren Ergebnissen zu einer Abweichung vom RAYLEIGHschen Gesetz. Zu einem vollständigen Ergebnis fehlt noch die Berücksichtigung des Punktes 4. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 475—76. 7/2. 1949.)

FAHLENBRACH, 136

L. Mackinnon, *Magnetisches Verhalten von Zink und Cadmium bei tiefen Temperaturen*. Im Anschluß an Unterss. von MARCUS (Physic. Rev. [2] 71. [1947.] 559; vgl. auch C. 1948. I. 1176) wird die Feldabhängigkeit der magnet. Suszeptibilität (DE HAAS-VAN ALPHEN-Effekt) in der hexagonalen Achse von Zn bis zu 4° K untersucht. Die gefundenen Ergebnisse stimmen nur qualitativ mit der LANDAUSchen Theorie überein. Es scheint jedoch, daß ähnlich wie bei Bi nur in der Größenordnung 10^{-6} Elektronen pro Atom für die Erscheinung verantwortlich sind. Trotz ähnlicher Kristallstruktur zeigt Cd die Erscheinung nicht. Cd besitzt jedoch bei den tiefen Temp. eine sehr große magnet. Anisotropie, die sechsmal größer als bei Raumtemp. ist. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 170—80. 1/3. 1949. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.)

FAHLENBRACH, 137

Günther Briegleb, *Resonanzenergie und Protonenaffinität von Säureanionen*. 3. Mitt. über Säure- und Basenstärke und chemische Konstitution. (2. vgl. C. 1948. II. 804.) Der Unterschied der Säurestärken verschied. einfacher unsubstituierter Säuren (W., Phenol, Essigsäure, HCl usw.) beruht hauptsächlich auf Unterschieden der Dissoziationswärmen (ΔH), während der Entropie-Einfl. ($T\Delta S$) von untergeordneter Bedeutung ist. Für die Zus. von H aus Einzelbeträgen gilt die Beziehung $\Delta H = P_X^- + S_{HX} - S_X^- - S_{H^+}$, wobei P_X^- die Protonenaffinität des Säureanions u. die S-Größen Solvationswärmen der durch den Index angegebenen Teilchen bedeuten. Die Zahlenwerte dieser 4 Größen werden für eine Reihe Säuren in W. (außer den genannten noch Benzoesäure, Ameisensäure u. Monochloressigsäure) tabellar. wiedergegeben u. mit $T\Delta S$ u. der Säurestärke in der Verb. gebracht. S_{H^+} hat, unabhängig von der Natur der Säure, den Wert 277 kcal. Die Unterschiede der individuellen P_X^- -Werte sind stärker als die der S_{HX} - bzw. S_X^- -Werte. P_X^- kann (zunächst unter Beschränkung auf die Säuregruppe OH) noch in verschied. Energieanteile zerlegt werden: 1. Abdissoziation des H unter Zufuhr der Bindungsenergie (in W. 110 kcal); 2. Ionisierung des H unter Zufuhr der Ionisierungsenergie (312 kcal); 3. Zuführung des Elektrons zum O unter Wiedergewinnung der Elektronenaffinitätsenergie (EA = 30 kcal). Bei resonanzfähigen Systemen (Phenol u. Carbonsäuren) enthält EA noch 2 zusätzliche Energieanteile, nämlich 4. die Energie der Resonanzverbesserung beim Übergang von PhO zu PhO⁻ bzw. -COO zu -COO⁻; 5. einen Energieanteil, der

der Änderung der klass. elektrost. u. induktiven Wechselwrg. von Dipolen u. Ladungen entspricht. 4 u. 5. geben zusammen eine Verbesserung des inneren Bindungsenergiezustandes bei der Säuredissoziation, wovon sich eine Erhöhung der Acidität im Vgl. etwa zu W. oder A. ergibt (bei Phenol ca. 6 kcal, bei Carbonsäure ca. 10 kcal). Die Säurestärken bzw. Dissoziationswärmen lassen sich damit in alle molekulartheoret., thermochem. Teilbeträge zerlegen. Für die Aciditätserhöhung von Carbonsäuren u. Phenol im Vgl. zu W. liefert die Verbesserung des inneren Bindungsenergiezustandes den Hauptbeitrag, während der Aciditätsunterschied verschied. Carbonsäuren unter sich in erster Linie auf Unterschieden des Entropiegliedes beruht u. derjenige leichter u. schwerer Säuren hauptsächlich durch die Unterschiede der Nullpunktsenergie der Säuregruppen —XH u. —XD (ca. 1,7 kcal) sowie die Unterschiede der Hydratationswärmen des Protons in H₂O u. des Deuterons in D₂O (ca. + 1 kcal) bedingt ist. (Z. Naturforsch. 4a. 171—78. Juni 1949. Würzburg, Univ., Chem. Inst., Physikal.-chem. Abt.) REITZ. 139

H. G. Heal, *Einige Beobachtungen über die Elektrochemie des Urans*. VI. teilt polarograph. Daten für Uransalzlgg. der Wertigkeiten 3, 4 u. 6 mit u. vergleicht sie mit früher veröffentlichten Zahlen für die Redoxpotentiale von Uran-Ionen. Das Uranylpolargramm weist auf der H₂-positiven Seite eine einfache u. eine zusammengesetzte Welle auf (eine auf der H₂-negativen Seite liegende scheint durch die Red. U^{III} → Metall hervorgerufen zu sein), denen folgende Rkk. zugeordnet werden: 1. Welle: $UO_2^{++} + e \rightleftharpoons UO_2^+$; 2. Welle: a) $UO_2^+ + e \rightarrow UO_2$ (nicht reversibel), b) $UOH^{+++} + e \rightleftharpoons UOH^{++}$; oder $UO^{++} + e \rightleftharpoons UO^+$. Die Rk. b findet nur statt bei genügender Acidität der Lsg., sonst legt sich das UO₂ vorübergehend auf die Hg-Oberfläche. Das Vorhandensein von U⁺ Ionen in Lsg. wird als unwahrscheinlich angesehen. Durch die Annahme des instabilen Ions UO₂⁺ mit 5-wertigem Uran wird auch die Verschiebung des Potentials einer U^{VI}-U^{IV}-Elektrode bei Belichtung (der sogenannte BECQUEREL-Effekt) erklärt. In der Lsg. besteht ein Gleichgewicht $U^{VI} + U^{IV} \rightleftharpoons 2U^V$, das durch Belichtung nach rechts verschoben wird, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen U^{VI} u. U^{IV} vergrößert wird. Bei konstanter Belichtung erreicht die U^V-Konz. einen konstanten Wert, der höher als der im Dunkeln liegt. Die Existenz einer rein chem. Stufe bei der Red. der U^{VI}-Ionen zu U^{IV}-Ionen ist auch der Grund, weshalb die entsprechende Oxydation elektrolyt. bei demselben Potential nicht möglich ist. Das Abspalten des Elektrons von UOH⁺⁺⁺ oder vom UO⁺⁺ führt nicht zu der bekannten Form des U^V, deren Bldg. zuziel Energie beansprucht. Zum Schluß werden noch einige Redoxpotentiale angegeben: U^{III} → U-Metall —1,6 V; U^{III} → U^{IV} —0,69 V in 1 mol. HCl bzw. —0,85 V in 0,5 mol. H₂SO₄. (Trans. Faraday Soc. 45. 1—11. Jan. 1949. Chalk River, Ontario, Canada, Nat. Res. Council.) NIEMITZ. 140

Luigi Riccoboni, Paolo Popoff und Guido Arich, *Das polarographische Verhalten von Zinn(II)-lösungen*. Das polarograph. Verh. von Zn(II)-Lsgg. in Ggw. von deformierbaren (Cl⁻) u. nichtdeformierbaren Ionen (ClO₄⁻) wird geprüft. Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Cl⁻-Ionenkonz. wird in Beziehung gebracht mit der Konz. an KCl u. damit der Bldg. komplexer Ionen: SnCl⁺, SnCl₂, SnCl₃⁻ u. SnCl₄⁻. Die Unterss. der polarograph. Stufen zeigen, daß bei Ggw. von nur KClO₄ der Reduktionsprozeß nicht mehr unter der Voraussetzung der vollen Umkehrbarkeit abläuft, so daß der Wert des Halbstufenpotentials in Lsgg., die n/10 an KClO₄ sind, nicht mehr als Grenzwert angesehen werden kann. Diese Irreversibilität ist die Folge der Hydratation des Sn⁺⁺-Ions in ClO₄⁻-haltigen Lsgg., wie dies auch durch Verss. mit LiClO₄-Lsgg. gezeigt wird. Unter Benutzung der Gleichung von STACKELBERG-LINGANE wird das Halbstufenpotential u. das Standardreduktionspotential für Sn⁺⁺ ohne Rücksicht auf die Bldg. von Komplexen u. die Reversibilität des Reduktionsprozesses errechnet: $c_{E1/2}^0 = -0,433$; $c_{ER}^0 = -0,278$. (Gazz. chim. ital. 79. 547—73. Aug. 1949. Padova, Univ., Istituto di Chimica fisica.) ENDRASS. 140

Luigi Riccoboni und Paolo Popoff, *Polarographische Untersuchungen in nichtwässrigem Medium*. Nach allg. Ausführungen über elektrochem. Probleme in wss. u. nichtwss. Lsgg., speziell über das theoret. Interesse für Polarographie in nichtwss. Medien werden Einzelheiten über die Reinigung von CH₂OH u. die Darst. von wasserfreiem LiCl gebracht. Die verwendete Kalomelektrode, sowie eine App. zur Herst. der Ag/AgCl-Elektrode wird eingehend beschrieben. Schließlich werden Einzelheiten für die Messungen in alkoh. Lösungsmitteln angegeben. (Gazz. chim. ital. 79. 573—87. Aug. 1949. Padova, Univ., Istituto di Chimica fisica.) ENDRASS. 140

Hans Martin, *Ionenwanderung im Gegenstrom als Grundlage für ein elektrochemisches Austauschverfahren (Isotopentrennung durch Gegenstromelektrolyse)*. Theoret. Behandlung des Problems der Isotopenanreicherung auf Grund einer elektrolyt. Gegenstrommethode. Die Meth. ist anwendbar bei Austauschgleichgewichten, an denen Ionen

beteiligt sind. Die Fortbewegung der einzelnen Teilchen erfolgt durch das elektr. Feld. Beispiele: ${}^m\text{Cd}^{++} + [{}^n\text{CdJ}_3]^- \rightleftharpoons {}^n\text{Cd}^{++} + [{}^m\text{CdJ}_3]^-$ (${}^m\text{Cd}$ u. ${}^n\text{Cd}$ bedeuten 2 verschied. Isotope) oder ${}^{14}\text{NH}_4^+(\text{aq}) + {}^{16}\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons {}^{16}\text{NH}_4^+(\text{aq}) + {}^{14}\text{NH}_3(\text{aq})$; im 1. Beispiel, in dem 2 Ionen beteiligt sind, wandern die Ionen mit verschied. Isotopen in verschied. Richtung, im 2. Beispiel (1 Ion) wandert nur 1 Ion, während der Gegenstrom durch einen dem Ionenstrom entgegengesetzt gerichteten Flüssigkeitsstrom mit den elektr. neutralen NH_3 -Teilchen erzwungen wird. Das Prinzip der Meth. u. die theoret. Grundlagen werden speziell an Hand des Austauschgleichgewichts ${}^m\text{Mg}^{++} \cdot \text{aq} + {}^n\text{MgSO}_4 \cdot \text{aq} \rightleftharpoons {}^n\text{Mg}^{++} \cdot \text{aq} + {}^m\text{MgSO}_4 \cdot \text{aq}$ erläutert. Die erzielbare Vervielfachung f u. der Trennfaktor $Q = qf$, worin q = Einzeltrennfaktor, werden ohne u. mit Berücksichtigung der Relaxationszeit der Austausch-Rk. berechnet. Q geht mit wachsender Elektrolysenfeldstärke durch ein Maximum; die Lage dieses Optimums erlaubt Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit der zugrundeliegenden Ionenaustauschreaktion. Die Ergebnisse sind auch zur Erforschung der Natur von Ionengleichgewichten von Interesse. Schließlich wird noch die Beweglichkeit der isotonen Ionen diskutiert. Experimentelle Ergebnisse folgen später. (Vgl. auch MARTIN u. KUHN, C. 1942. I. 1231.) (Z. Naturforsch. 4a. 28—37. April 1949. Kiel, Univ., Inst. für Physikal. Chem.) O. FUCHS. 141

Nelson Frederick Beeler und Franklyn M. Branley, Experiments with electricity. New York: Crowell. 1949. (153 S.) \$ 2,50.

Walter Welzel und Robert Rompe, Theorie elektrischer Lichtbögen und Funken. Leipzig: J. A. Barth. 1949. (IV, 132 S.) DM 13,50.

Vladimir Kosma Zworykin und E. G. Ramberg, Photoelectricity and its application. New York: John Wiley and Sons. 1949. (506 S.) \$ 7,50.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Hermann Senftleben und Heinz Gladisch, *Wärmeübergang in Gasen zwischen koaxialen Zylindern*. In Fortführung der Verss. über die Einw. elektr. Felder auf den Wärmeübergang in Gasen (vgl. C. 1949. I. 763) wurden die Wärmetransportverhältnisse zwischen 2 koaxialen Zylindern mit den Radien R u. r theoret. näher untersucht. Vff. erhalten so für $R \gg r$ u. kleine Werte der GRASHOF'schen Kennzahl (Gr) eine Beziehung, welche die pro Zeiteinheit vom inneren Zylinder abgegebene Wärmemenge in Abhängigkeit vom Druck, der spezif. Wärme, dem Wärmeleitvermögen u. der inneren Reibung angibt. Durch graph. Darst. unter Verwendung von Gr als Abszisse u. der NUSSELT'schen Kennzahl als Ordinate lassen sich die Ergebnisse durch eine einzige, für alle Gase, unabhängig von deren Eiggg., geltende Kurve darstellen. Diese u. weitere theoret. Ergebnisse werden durch Messungen an verschied. Gasen für $r = 0,0025$ mm (elektr. geheizter Pt-Draht, Temp. meist 100°) u. $R = 6-50$ mm (Glasrohre, deren Außentemp. auf 20° gehalten wurde) experimentell bestätigt (Messungen zwischen 100 u. 700 mm Hg; gemessen wurde die Stromstärke, die zur Aufrechterhaltung der Temp. des Pt-Drahtes notwendig war). Die vom Pt-Draht abgegebene Leistung u. die Verschiebung der Lage s des Strömungsschwerpunktes der im Gase aufsteigenden freien Strömung relativ zum Pt-Draht in Abhängigkeit von Gr werden für mehrere Gase graph. mitgeteilt. Für die Maximalwerte von s/r im ($s/r, Gr$)-Diagramm wurden gefunden: Luft (wasserfrei) 26,8; CO_2 24,8; C_2H_2 24,5; C_2H_4 24,8; C_2H_6 25,8; C_3H_4 25,5; C_3H_8 26,0; C_3H_6 26,1; C_4H_4 25,8; $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ 26,5; $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ 27,0; $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$ 25,0; C_4H_{10} 24,5; CH_3Cl 25,5; CH_2Cl_2 26,2; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 25,4; CH_3Br 27,7 u. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 25,9 (für CH_4 wird nur das Leistungs-Druck-Diagramm angegeben). Das Auftreten dieser Maxima von s/r ist ein Zeichen behinderter Strömung; erst bei Gr -Werten oberhalb des Maximums ist die Strömung als unbehindert anzusehen. Bei mittleren Gr -Werten ist $T_s - T_0$ (T_s = die für die Strömung maßgebende Temp.) gleich $(T_1 - T_0)/4$ (T_1 = Temp. des Drahtes, T_0 = Außentemp.); bei wachsendem Gr nimmt $T_s - T_0$ ab. Der stärkste Temperaturabfall (ca. 75% von $T_1 - T_0$) liegt zwischen dem Pt-Draht u. dem Schwerpunkt der Strömung. Bei relativ vielen Gefäßen (R/r ca. gleich 500) beeinflußt die in den äußeren Teilen des Gefäßes absteigende Strömung die aufsteigende, wodurch eine ungestörte Ausblgd. der Zirkulation verhindert wird. (Z. Physik 125. 629—52. 1/3. 1949. Marl, Kr. Recklingshausen.) O. FUCHS. 147

Hermann Senftleben und Heinz Gladisch, *Eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärme, der inneren Reibung und des Wärmeleitvermögens von Gasen*. Auf Grund der im vorst. Ref. beschriebenen Verss. wird eine Meth. beschrieben, die auf einfachem Wege gleichzeitig die Messung der spezif. Wärme C_p , der inneren Reibung η u. der Wärmeleitfähigkeit λ von Gasen mit großer Genauigkeit ermöglicht. Für C_p (40°) bzw. $\eta \cdot 10^4$ (40°) bzw. $\lambda \cdot 10^4$ (70°) wurden so gefunden: C_2H_2 13,6 bzw. 0,98 bzw. 0,655; C_2H_4 10,95 bzw. 1,075 bzw. 0,633; C_2H_6 10,45 bzw. 1,065 bzw. 0,647; C_3H_8 18,8 bzw. 0,885 bzw. 0,55; bzw. 1,695 bzw. 0,90 bzw. 0,525; C_4H_{10} 24,2 bzw. 0,80 bzw. 0,51; $\alpha\text{-C}_4\text{H}_8$ 23,4 bzw. 0,78 bzw. 0,484; $\beta\text{-C}_4\text{H}_8$ 21,2 bzw. 0,825 bzw. 0,473; C_4H_6 22,8 bzw. 0,805 bzw. 0,485; C_4H_4

17,9 bzw. 0,865 bzw. 0,437; CH_3Br 10,5 bzw. 1,44 bzw. 0,221; CH_3Cl 9,5 bzw. 1,115 bzw. 0,313; CH_2Cl_2 13,15 bzw. 1,04 bzw. 0,233; C_2H_5Cl 14,85 bzw. 1,005 bzw. 0,342; $(C_2H_5)_2O$ 30,9 bzw. 0,73 bzw. 0,443. (Z. Physik 125. 653—56. 1/3. 1949.) O. FUCHS. 162

Emil Kirschbaum, *Flüssigkeits- und Dampfungszusammensetzung in Rektifiziersäulen bei verschiedener molarer Verdampfungswärme der Einzelstoffe*. Für ein Zweistoffgemisch, dessen Einzelstoffe gleich große Verdampfungswärmen haben, ist der Zusammenhang zwischen den Mengen der Komponenten im Dampf einerseits u. in der Fl. andererseits, bei Vernachlässigung von Lösungswärmen, durch die Austausch- oder Verstärkungsgerade wiederzugeben. Auf der Abszisse ist der Geh. an Leichtersiedendem in der Fl., auf der Ordinate der Geh. im Dampf aufgetragen. Weichen die mol. Verdampfungswärmen stark voneinander ab, so müssen diese Geraden durch gekrümmte Linien ersetzt werden. Es wird untersucht, wie der Kurvenverlauf genau rechner. ermittelt werden kann. Die Erkenntnisse lassen sich auf Vielstoffgemische übertragen. (Chemie-Ing. Techn. 21. 293—95. Aug. 1949. Karlsruhe, TH, Inst. für Apparatebau.) LINDBERG. 155

R. R. Dreisbach, *Korrekturfaktor für die latente Verdampfungswärme*. Nach HAGENMACHER (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1123. 1633; Physic. Rev. [2] 69. [1946.] 242; C. 1948. II. 290) enthalten die Gleichungen für die latente Verdampfungswärme Δh bzw. die äußere Arbeit den Korrekturfaktor $\Delta Z = \sqrt{1 - T_c^3 \cdot P/P_0 \cdot T^3}$, dessen Wert nicht nur von den genauen krit. Daten T_c u. P_c abhängig, sondern zudem auch ziemlich lästig zu berechnen ist. DREISBACH u. SPENCER (Ind. Engng. Chem. 41. [1949.] 176. 1363) haben zur Vereinfachung der Rechnung Formeln angegeben, aus denen die Voll. von Fl. u. Dampf als reziproke Werte der DD. ohne krit. Daten berechnet werden können. In einer Tabelle werden für Pentan (I), Hexan (II), Heptan (III), Bzl. (IV) u. Chlorbenzol (V) die berechneten Werte für P , V_g , V_l , d/dp , ΔZ u. ΔH für verschied. Temp. zusammengestellt, wobei V_g u. V_l die spez. Voll. des gesätt. Dampfes, bzw. der Fl. sind. ΔH wird mit experimentellen Daten verglichen u. den nach HAGENMACHER berechneten Werten gegenübergestellt. Die mittels ΔZ berechneten ΔH -Werte sind nach einer von DREISBACH u. SPENCER angegebenen modifizierten Gleichung berechnet. Es ergibt sich eine hinreichende Übereinstimmung. ΔH wird für I, II, III, IV, V beim Kp_{-760} berechnet zu 84,93; 79,43; 75,12; 94,03; 75,99 cal/g gegenüber den experimentell gefundenen Werten von 85,38; 81,25; 74,0; 94,16; 75,9. (Ind. Engng. Chem. 41. 1749—50. Aug. 1949. Midland, Mich.) EDLER. 155

G. Borelius und K. M. Säfsten, *Wärmeentwicklung während des Abscheidungs Vorganges in einer Blei-Zinn-Legierung*. Pb-Sn-Legierungen mit 10,03 Atom-% Sn wurden bei 200° 12 Stdn. getempert, schnell auf die zwischen 0 u. 90° liegende Versuchstemp. abgekühlt u. in eine calorimetr. App. gebracht. Nach Eichung der App. konnte so die in der Legierungsprobe sich entwickelnde Wärmemenge in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt werden. Die Geschwindigkeit der Wärmeentw. nimmt von 0° mit steigender Temp. zunächst zu u. erreicht bei ca. 30° ein Maximum. Die calorimetr. gemessenen Wärmetönungen waren größer als die thermodynam. berechneten, wahrscheinlich wegen der beim Ausscheidungs Vorgang auftretenden Spannungszustände. Die vorliegenden Beobachtungen stimmen mit früher gemachten Widerstandsmessungen des gleichen Vorgangs überein. (Ark. Mat.-Astronom. Fysik, Ser. B 36. Nr. 5. 1—5. 24/1. 1949. Stockholm. Kungliga Tekniska Högskolan.) SCHÜTZA. 156

Ja. B. Seldowitsch und I. Ja. Schljapintoch, *Die Entzündung explosiver Gasgemische in Stoßwellen*. Die Entzündung erfolgt mit einer Verzögerung von ca. 10^{-5} sec (vgl. auch SELDOWITSCH u. LEIPUNSKI, Acta physicochim. URSS 18. [1943.] 167). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 65. 871—74. 21/4. 1949.) AMBERGER. 157

H. Guénoche, *Untersuchungen über Detonation und Verbrennung in Gasgemischen*. Berechnung u. Experimente über den Ablauf von Verbrennungs- u. Detonationsvorgängen unter besonderer Berücksichtigung des mechan. Einfl. von Wandung u. Hindernissen im Reaktionsraum auf Geschwindigkeit u. Art des Vorgangs. Berechnung von Schallgeschwindigkeit u. D. von gasförmigen Verbrennungsprodukten. Als Hindernis dienen Metallschrauben, deren Windungszahl, Durchmesser u. Stärke verschied. Geschwindigkeit bewirkt. Es werden Gemische von Acetylen, Stadtgas u. Propan mit Sauerstoff verwendet. — 51 Literaturangaben. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides IV. 48—69. Febr. 1949. Paris, Inst. Français du Pétrole.) MAUS. 157

Friedrich Welbke und Oswald Kubaschewski, *Thermochemie der Legierungen*. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (366 S.) § 10,—.

Philipp H. Zelse, *Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie*. Vol. 1. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (234 S.) § 6,25.

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Bruno Waeser, *Kolloidchemisch interessante Metalloide und anorganische Metallverbindungen*. 1. Mitt. Zusammenfassender Bericht über S, Se, Te, P, As, Sb, C, Si, Ge, Ti, B, Cl, Br, J u. F. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 59—65. April 1949. Kollmar.) HENTSCHEL 160

John Turkevich und James Hillier, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen an kolloidalen Systemen*. Vff. beschreiben zusammenfassend elektronenmkr. Unters. über die Morphologie koll. Systeme. Die Verschiedenheiten in der Morphologie betreffs der Größe, der Form, der Größenverteilung, der Struktur u. genet. Beziehungen der verschied. Objekte werden an Hand sehr guter Aufnahmen beschrieben. Die Ergebnisse sind typ. für die Substanzen, die zur Unters. kamen. — 173 Literaturangaben. (Analytic. Chem. 21. 475—84. April 1949. Princeton, N. J., Princeton Univ. u. RCA Laborr.) V. BORRIES 160

H. C. van de Hulst, *Lichtstreuung in kolloidalen Lösungen. Interpolation der oscillatorischen Funktionen*. Zur Theorie der Lichtstreuung an koll. Teilchen wird eine mathemat. Meth. angegeben, die auf der Verwendung komplexer Amplituden beruht u. die sich zur Vereinfachung der komplizierten Berechnungen u. Erklärung der physikal. Bedeutung eignet. Die Anwendung erstreckt sich auf Intensität u. Polarisation als Funktion des Streuwinkels, Streuung polarisierten Lichtes, Streuung an großen Teilchen u. Lichtschwächung der leitenden u. nichtleitenden Teilchen. (J. Colloid Sci. 4. 79—87. Febr. 1949. Leiden, Holland.) HENTSCHEL 162

P. Debye, *Lichtstreuung in Seifenlösungen*. Aus Trübungsmessungen sowie einer Verfolgung des Brechungsindex mit der Konz. c läßt sich das mittlere Mol.-Gew. M von Makromoll. nach der Formel $H \cdot c / \tau = 1/M + 2 B c$ ermitteln, wobei τ die Trübung, H u. B Konstanten bedeuten. Dieses bereits in früheren Mitteilungen des Vf. (C. 1948. I. 658; J. appl. Physics 15. [1944.] 338) genauer beschriebene Verf. wird auf die Best. der Micellgröße von kation. Seifen (die üblichen anion. Seifen erwiesen sich für die Messungen weniger geeignet) in reinem W. u. bei Zusatz von Neutralsalzen angewandt. Für *Dodecylaminhydrochlorid* erhält man in wss. Lsg. ein Teilchengewicht von 12300, das in Ggw. von 0,04598 Mol. NaCl bis auf 31400 ansteigt. Trägt man den Wert für $H (c - c_0) / \tau$ gegen die Konz. an Seife graph. auf, so erhält man für die Lsg. der *n-Alkyltrimethylammoniumbromide* in 0,013 mol. KBr-Lsg. Geraden. Es wird die freie Energie für die Micellbildg. unter Annahme des Doppelschichtmodells nach HARKINS abzuschätzen versucht. (J. physic. Colloid Chem. 53. 1—8. Jan. 1949. Ithaca, N. Y., Cornell-Univ.) HENTSCHEL 162

B. A. Raschkowan und Ss. A. Fitingof (Vietinghof), *Galvanometrische Untersuchung der Phasen von konzentrierten Emulsionen*. Die Phasenänderung bei der Baumwollölverseifung mit KOH mit der charakterist. starken Konzentrationsänderung der stabilisierenden Seife wird nach der als galvanometr. bezeichneten Meth. untersucht. Sie ist eine Abänderung der Bestimmungsmeth. der kleinen Elektrolytkonz. nach der Stromstärke im geschlossenen Kreis nach RASCHKOWAN u. beruht darauf, daß beim Eintauchen der Elektroden in das Syst. Öl-W. auf ihnen eine Potentialdifferenz u. im äußeren Kreis Strom auftritt. Die erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den konduktometrischen. Die Meth. ist sehr empfindlich gegen die Seifenanreicherung. Natur u. Stabilität der gebildeten Emulsion richten sich nach der Konz. der Lauge oder eines anderen Elektrolyten, der Temp. u. der Stabilisatormenge. Bei 40° entspricht der KOH-Konz. (Mol/Liter) <1 ein Gebiet der stabilen Emulsion Öl-W., 1—9 der unstabilen Emulsion u. >9 der außerordentlich stabilen Emulsion W.-Öl. Ähnliches gilt für die Verseifung mit Mischungen von KOH u. anderen Elektrolyten. Die Bldg. der stabilen W.-Öl-Emulsion in Ggw. des hydrophilen Emulgators (K-Seife) wird theoret. gedeutet. Bei der Stabilisatorkonz. von ca. 30% entsteht in sehr konz. Emulsionen das Syst. Öl-W. in Seife. Temperaturanstieg bewirkt ungleiche Stabilitätsverringerung beider Emulsionen. Bei derselben Elektrolytkonz., gleichem Verhältnis der Phasenvoll. u. demselben Stabilisator können durch Temperaturänderung beide Emulsionstypen erhalten werden. Bei der KOH-Konz. 9 Mol/Liter entsteht bei 40° Emulsion W.-Öl, bei 80° Öl-Wasser. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 105—08. März/April 1949. Chem. Inst. der Kirgis. Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG 166

E. N. da C. Andrade und C. Dodd, *Viscosität-Volumen-Beziehung für Flüssigkeiten*. Die Vermutung von JOBLING (Nature [London] 162. [1948.] 620.) auf Grund des Verh. von λ_e oberhalb 0°, daß für Ae. u. wahrscheinlich viele Fl. die Temperaturabhängigkeit der Viscosität vollständig durch die Volumenänderung bedingt ist, wird zurückgewiesen. So wird selbst bei Hg als cinatomarer Fl. die Temperaturabhängigkeit der Viscosität zwischen 30 u. 75° beim Arbeiten unter konstantem Vol. nur um ca. 30% red. gegenüber dem Ver-

lauf bei konstantem Druck. Bei *Isoamylalkohol* beträgt die entsprechende Verminderung nur ca. 20%. Nur beim CO₂ ergab sich in der gesamten Versuchsreihe die Viscosität als eine alleinige Funktion des spezif. Volumens. Für Ae. dagegen ist dies schon nicht mehr streng zutreffend, denn das Verhältnis der Temperaturänderung der Viscosität η bei konstantem Vol. zu der bei konstantem Druck vermindert sich von 0,56 bei 2000 at auf ca. 0,1 bei 1 at, während es nach JOBLING Null sein müßte. (Nature [London] 163. 101—02. 15/1. 1949. London WC 1, Univ. Coll., Dep. of Phys.) WALTER SCHULZE. 172

K. Goldsmith und J. Iball, *Die Messung der rheologischen Eigenschaften viscoplastischer Substanzen*. Beschreibung einer einfachen App., in der mittels einer an einem Torsionsdraht aus W oder Be-Cu aufgehängten Platte ein kleiner, zeitlich abnehmender Druck auf plast. fließende Substanzen bei niedriger Elastizitätsgrenze ausgeübt werden kann. Die App. wird mit Hilfe einer Fl. bekannter Viscosität geeicht. Die SCOTT BLAIR-NUTTINGsche Gleichung für die Scherspannung wird abgeändert, um der zeitlichen Änderung von Druck u. Spannung Rechnung zu tragen. Die „Festigkeit-Intensitäts“-Faktoren der Substanzen werden danach aus der beobachteten zeitlichen Plattenverschiebung berechnet. Der App. wird zur Unters. der Eigg. von *Quark* angewandt, der aus verschied. Milchsorten mit Pepsin hergestellt wurde. Die Torsionsplatte muß zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse bereits vor der Gerinnung in die Milch eingetaucht werden. (Proc. physie. Soc. Sect. B 62. 251—56. 1/4. 1949. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers & Unilever Ltd., Res. Dep.) REITZ. 173

Jean Perreu, *Über die Messung der Adsorptionswärmen der Gase und Dämpfe mit aktiver Kohle*. Mit dem BUNSEN-Calorimeter kann man die Adsorptionswärmen von N₂, O₂, SO₂ u. CO₂ mit akt. Kohle bis auf 1% bestimmen. Dagegen ergeben entsprechende Messungen an H₂, der sehr wenig adsorbiert wird, nur mittelmäßige Werte. Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß die Integraladsorptionswärme Q_c mit der Endkonz. ansteigt u. daß die Differentialadsorptionswärme q_c entsprechend abnimmt. In dem besonderen Fall des O₂, wo die Adsorption von einer chem. Wrkg. des Gases auf die Kohle begleitet ist, sind die beobachteten therm. Veränderungen beträchtlich u. verlaufen sehr rasch bei schwachen Konzentrationen. Die durch Verss. ermittelten Regeln über die Veränderungen von q_c im Verhältnis zu den Veränderungen des Kp. des adsorbierten Stoffes werden bestätigt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 43—49. Jan./Febr. 1949. Paris, Sorbonne, Labor. de Chimie générale.) WESLY. 176

R. Juza, H. Lübke und L. Heinlein, *Die Sorption von Sauerstoff und Brom durch Kohle, beurteilt nach magnetischen Messungen*. 5. Mitt. über magnetochemische Untersuchung von Sorptionsvorgängen. (4. vgl. C. 1940. I. 2919.) Vff. untersuchen die Sorption von O₂ an aktivierter Zuckerkohle durch Messung der magnet. Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Entgasungstemp. vor der Belegung mit O₂. Das Verf. beruht darauf, daß physikal. sorbierter Sauerstoff in Form von paramagnet. O₂-Moll. vorliegt, während als Oberflächenoxyd gebundener Sauerstoff diamagnet. ist. Die Verss. zeigen, daß nach dem Entgasen der Kohle bei Zimmertemp. O₂ (2,9 mg/1 g Kohle) nur physikal. gebunden wird. Mit steigender Entgasungstemp. bleibt der Anteil des physikal. sorbierten O₂ gleich, dagegen steigt der Anteil des als Oberflächenoxyd gebundenen Sauerstoffs von 0 auf 3,8 mg an. Vff. führen dieses Verh. darauf zurück, daß das auf der Kohle vorliegende Oberflächenoxyd bei niedriger Entgasungstemp. nicht abgepumpt wird; erst bei hohen Entgasungstemp. werden die akt. Stellen der Kohleoberfläche freigelegt. Eine Unters. der O₂-Sorption in Abhängigkeit von der Belegungsdichte zeigt, daß O₂ zunächst bis 1,1 mg, entsprechend einem Gleichgewichtsdruck von 15 mm, nur chem. gebunden wird. Bei weiterer Belegung mit O₂ nimmt die als Oxyd gebundene Menge nur schwach, die als O₂-Moll. gebundene Menge dagegen stark zu. Ferner steigt bei längerer Einw. des O₂ der Betrag des chem. gebundenen O₂ an. — Weiter untersuchen Vff. die Sorption von Brom durch aktivierte Zuckerkohle, rekrüst. Zuckerkohle u. Graphit. Die Messungen der Gleichgewichtsdrucke zeigen, daß die drei Präpp. etwa gleiche Brommengen aufnehmen, doch nehmen die Gleichgewichtsdrucke zum feinteiligen Präp. stark ab. Die Suszeptibilitäten von Kohle + Brom ergeben sich nicht additiv aus den Komponenten. Bei Graphit spielt offensichtlich die Einlagerung von Brom zwischen die C-Ebenen unter Erniedrigung des anomalen Diamagnetismus des Graphits die entscheidende Rolle. Bei der getemperten Zuckerkohle u. noch stärker bei der aktivierten Zuckerkohle tritt dieser Effekt zugunsten der Sorption an der Oberfläche zurück. (Z. anorg. Chem. 258. 105—20. Febr. 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst., Abt. für anorg. Chem.) B. REUTER. 176

A. von Buzagh, *Colloid systems; a survey of the phenomena of modern colloid physics and chemistry*. Translated (from the German) by Otto B. Darbyshire. Edit. by William Clayton. Foreword to the translation by Wolfgang Ostwald. New York: Anglobks. 1949. (330 S.) \$ 8,75.

B. Jürgensons und M. Straumanis, *Kurzes Lehrbuch der Kolloidchemie*. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer; München: G. F. Bergmann. 1949. (VIII, 282 S.) DM 18,60.

A₅. Strukturforschung.

Iwan N. Stranski und Günther Wolff, *Zur erzwungenen Kondensation beim Arsenik*. (Vgl. auch C. 1950. I. 20.) Die Zusammenhänge bei der erzwungenen Kondensation wurden näher untersucht, wobei die Temp. von Pt-Glühdraht, Kondensat u. Bodenkörper einzeln variiert werden konnten. Die Versuchsanordnung wird beschrieben u. die Ergebnisse werden im Kondensationstemp.-Bodenkörpertemp.-Diagramm mit der Drahttemp. als Parameter dargestellt. Denselben Effekt erhielt man bei therm. Anregung durch eine glühende Quarzwand oder bei elektr. Anregung im Entladungsgefäß. Röntgenograph. Unterss. zeigten eine unter dem katalyt. Einfl. feuchter Luft stattfindende Strukturumwandlung von glasig über Claudetit-ähnlich zum Arsenolith. Die aus den Versuchsergebnissen berechneten Anregungsenergien liegen zwischen 56 u. 94 kcal; sie nehmen mit steigender Temp. zu, was auf eine verschied. starke Aktivierung hindeutet. Voraussetzung für die erzwungene Kondensation ist die erhöhte Konz. an angerissenen bzw. dissoziierten Moll. u. die geringe Verdampfungsgeschwindigkeit des Kondensates. Die erzwungene Kondensation wurde ferner bei P_2O_5 , As_2S_2 , P , As u. Sb_2O_3 gefunden. (Z. Naturforsch. 4a. 21—27. April 1949. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.)

E. REUBER. 190

E. Kürbs, K. Plieth und I. N. Stranski, *Beitrag zur erzwungenen Kondensation. Röntgenographische Untersuchung des erzwungenen Arsenikkondensates*. Die Umwandlung des erzwungenen Arsenikkondensates (vgl. vorst. Ref. u. STRANSKI u. KORB, Naturwiss. 33. [1946.] 220; STRANSKI, KORB u. BECKER, C. 1947. 1262) konnte röntgenograph. u. mkr. verfolgt werden. Die Verss., die noch nicht abgeschlossen sind, ergaben verschied., von den äußeren Bedingungen (Temp., Feuchtigkeit, mechan. Bearbeitung) abhängige Umwandlungsreihen. Der Anfangszustand schien glasig oder subkristallin zu sein. Die Diagramme der Übergangszustände, die sich gut reproduzieren ließen, konnten noch nicht restlos gedeutet werden. Durch die infolge der Versuchsbedingungen gegebene Anwesenheit von Arsenolithkeimen war das Endprod. im allg. Arsenolith. Wurden die Arsenolithkeime jedoch zerstört oder behindert, so konnte man künstlichen Claudetit erhalten, der sich Temp.- u. Luftfeuchtigkeitsänderungen gegenüber als beständig erwies. Das natürliche Claudetit wurde innerhalb der Umwandlungsreihen bisher nicht gefunden. In 10 Abbildungen sind die verschied. Diagramme u. die App. gezeigt. (Z. anorg. Chem. 258. 238—46. Mai 1949. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.; Berlin-Charlottenburg, TU, Physikal.-chem. Inst.)

E. REUBER. 190

David S. Saxon und R. A. Hutner, *Das Verhalten von Elektronen in einem eindimensionalen Kristallmodell*. Die bisherigen Berechnungen des Verh. von Elektronen in dem Modell eines eindimensionalen Kristalls, deren Potential durch eine Folge von DIRACschen δ -Funktionen angenähert wird, werden nach einheitlichen Gesichtspunkten dargestellt u. in Einzelheiten vervollständigt. Die Rechnung wird zuerst durch Transformation der SCHRÖDINGERSchen Differentialgleichung in eine Integralgleichung mit Hilfe einer geeigneten GREENschen Funktion durchgeführt, dann durch Summation der an den einzelnen Atomen entstehenden Streuwellen. Die Lsgg. werden für ein einatomares u. für ein zweiatomares Gitter vom Typ AB in geschlossener Form angegeben, u. die Lage der erlaubten Energiebänder in Abhängigkeit von dem Elektronenimpuls u. der Potentialstärke sowie der Verlauf der Wellenfunktionen werden graph. dargestellt. Es ergibt sich, daß durch die B-Atome die Energiebänder des reinen A-Gitters aufgespalten u. red. werden. Mit Hilfe der Streumatrizen wird der Einfl. von einzelnen Gitterstörungen, u. zwar die Substitution u. Einlagerung eines Fremdatoms u. eine Leerstelle untersucht. Es ergeben sich dabei zusätzliche diskrete Energieniveaus in den verbotenen Zonen des ungestörten Kristalls, deren Lage in Abhängigkeit von der Potentialstärke der Störung näher diskutiert wird. Es wird dann die Wechselwrg. zweier Gitterstörungen in verschied. Abstand untersucht u. gezeigt, daß die Energieniveaus einer einzelnen Störung durch die zweite in je zwei Niveaus aufgespalten werden. Abschließend werden einige allg. Gesichtspunkte bzgl. der festen Lsg. von B-Atomen in einem A-Gitter angeführt u. als mutmaßliches Theorem wird aufgestellt, daß verbotene Energiewerte, die dem reinen A- u. B-Kristall gemeinsam sind, auch für jeden beliebigen Substitutionsmischkristall aus A- u. B-Atomen verboten sind. (Philips Res. Rep. 4. 81—122. April 1949. Irvington on Hudson, Philips Laborr., Inc.)

KOCHENDORFER. 195

W. H. Zachariasen, *Kristallchemische Untersuchungen an Elementen der 5f-Reihe*. 9. Mitt. Die Kristallstruktur von Th_7S_{12} . (8. vgl. C. 1949. II. 955.) Röntgenograph. Unterss. des Syst. Th-S ergaben für den Bereich S:Th = 1,50—2,00 das Vorliegen von drei Phasen mit den Zuss. Th_2S_3 , $ThS_{1,7}$ u. ThS_2 . Th_2S_3 krist. im Sb_2S_3 -Typ, ThS_2 ist isostrukturell mit $PbCl_2$. Im Gegensatz zu Th_2S_3 u. ThS_2 entspricht der intermediären Phase $ThS_{1,7}$ keine scharf definierte chem. Zusammensetzung. Das Homogenitätsgebiet der

Phase erstreckt sich von S : Th = 1,71 bis S : Th = 1,76. Die idealen Formeln der Phase können daher Th₃S₅, Th₄S₇ oder Th₇S₁₂ sein. Mit nadelförmigen Einkristallen dieser Phase wurden LAUE-Aufnahmen, sowie Schwenk- u. WEISSENBERG-Aufnahmen hergestellt. Als LAUE-Symmetrie ergab sich 6/m. Folgende Elementarkörperdimensionen wurden bestimmt: S : Th = 1,76 : a₁ = 11,064 ± 0,002 kX, a₃ = 4,002 ± 0,002 kX; S : Th = 1,71 : a₁ = 11,041 ± 0,001 kX, a₃ = 3,983 ± 0,001 kX. Aus der D. des ThS_{1,76} kann geschlossen werden, daß die Elementarzelle 6,9 Th- u. 12,1 S-Atome enthält; die ideale Formel der Phase wäre demnach Th₇S₁₂. Als Raumgruppe ergab sich P 6₃/m. In der Zelle liegen 1 Th_I in ± (0 0 1/4), 6 Th_{II}, 6 S_I u. 6 S_{II} in ± (x, y, 1/4); (y, x - y, 1/4); (y - x, x̄, 1/4) mit den Parametern Th_{II} : x = 0,153 ± 0,002, y = -0,283 ± 0,002; S_I : x = 0,514 ± 0,010, y = 0,375 ± 0,010; S_{II} : x = 0,235 ± 0,010, y = 0 ± 0,010. Um die beobachteten Intensitäten erklären zu können, mußte angenommen werden, daß 1 Th_I auf den beiden Punktlagen 0 0 1/4 u. 0 0 3/4 angeordnet ist. Jedes Th_I-Atom ist an 9 S_{II}-Atome, jedes Th_{II}-Atom an 5 S_I- u. 3 S_{II}-Atome gebunden. Da ein Th-Atom entweder auf 0 0 1/4 oder 0 0 3/4 liegt, ist es notwendig, die Parameter der SII-Atome als variabel anzusehen. Ist 0 0 1/4 von Th_I besetzt, dann hat S_{II} die Parameter x = 0,255, y = 0, ist dagegen 0 0 3/4 besetzt, dann muß x = 0,215, y = 0 sein. Im Gitter bestehen die folgenden Abstände: Th_I-3 S_{II} = 2,82 Å, Th_I-6 S_{II} = 3,09 Å, Th_{II}-2 S_I = 2,95 Å, Th_{II}-3 S_I = 2,98 Å, Th_{II}-2 S_{II} = 2,85 Å, Th_{II}-1 S_{II} = 3,00, Th_{II}-8 S = 2,94 Å. (Acta crystallogr. [London] 2. 288-91. Okt. 1949. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 195

W. H. Zachariasen, *Kristallchemische Untersuchungen an Elementen der 5f-Reihe*. 10. Mitt. *Sulfide und Oxydsulfide*. (9. vgl. vorst. Ref.) Zuerst untersucht wurden die Strukturen von CeS, ThS, US u. PuS; alle vier Sulfide kristallisieren im NaCl-Typ. Folgende Elementarkörperdimensionen wurden bestimmt: CeS : a = 5,766 ± 0,002 kX, ThS : a = 5,671 ± 0,002 kX, US : a = 5,473 ± 0,002 kX, PuS : a = 5,525 ± 0,001 kX. CeS, ThS u. US bilden feste Lsgg.; es wurden die folgenden Zellkonstanten gefunden: 67% CeS, 33% ThS : a = 5,725 ± 0,003 kX; 50% CeS, 50% ThS : a = 5,709 ± 0,003 kX; 33% CeS, 67% ThS : a = 5,701 ± 0,003 kX; 50% ThS, 50% US : a = 5,587 ± 0,003 kX. - Hierauf wird über die Kristallstrukturen von Th₂S₃, U₂S₃ u. Np₂S₃ berichtet, die im Sb₂S₃-Typ kristallisieren mit der Raumgruppe D_{2h}⁶ - Pbnm u. 4 Moll. in der Elementarzelle. Es wurden die folgenden Elementarkörperdimensionen bestimmt (in kX): Th₂S₃ : a = 10,91 ± 0,05, b = 10,83 ± 0,05, c = 3,95 ± 0,03, U₂S₃ : a = 10,39 ± 0,02, b = 10,63 ± 0,02, c = 3,88 ± 0,01; Np₂S₃ : a = 10,3 ± 0,1, b = 10,6 ± 0,1, c = 3,85 ± 0,05. Sämtliche Atome liegen in den Spiegelebenen mit den Punktlagen ± (x, y, 1/4); (1/2 x, 1/2 + y, 1/4) u. den Parametern: U_I : x = 0,311 ± 0,003, y = -0,014 ± 0,003; Th_I : x = 0,314 ± 0,003, y = -0,022 ± 0,003; U_{II} : x = 0,508 ± 0,003, y = 0,305 ± 0,003; Th_{II} : x = 0,519 ± 0,003, y = 0,300 ± 0,003; S_I : x = 0,878, y = 0,053; S_{II} : x = 0,561, y = 0,871; S_{III} : x = 0,206, y = 0,203. Für U₂S₃ ergeben sich die folgenden Entfernungen: U_I-2 S_I = 2,79 Å, U_I-2 S_{II} = 2,80 Å, U_I-1 S_{II} = 2,88 Å, U_I-1 S_{III} = 2,73 Å, U_I-1 S_{III} = 2,82 Å, U_{II}-2 S_I = 2,81 Å, U_{II}-1 S_I = 2,90 Å, U_{II}-2 S_{II} = 2,79 Å, U_{II}-2 S_{III} = 2,86 Å, U_{II}-1 S_{III} = 3,24 Å u. für Th₂S₃: Th_I-2 S_I = 2,91 Å, Th_I-2 S_{II} = 2,91 Å, Th_I-1 S_{II} = 2,94 Å, Th_I-1 S_{III} = 2,83 Å, Th_I-1 S_{III} = 2,86 Å, Th_{II}-1 S_I = 2,96 Å, Th_{II}-2 S_I = 2,97 Å, Th_{II}-2 S_{II} = 2,84 Å, Th_{II}-2 S_{III} = 2,86 Å, Th_{II}-1 S_{III} = 3,56 Å. Die kürzesten S-S-Abstände in U₂S₃ sind S_{II}-S_{III} = 3,16 u. 3,28 Å, S_{II}-S_{II} = 3,59 Å, S_I-S_{III} = 3,51 Å u. S_I-S_{II} = 3,44 Å. - ThS₂ krist. im PbCl₂-Typ; Raumgruppe ist daher D_{2h}⁶ - P mnb. Die Elementarkörperdimensionen ergeben sich zu a = 4,259 ± 0,002 kX, b = 7,249 ± 0,003 kX u. c = 8,600 ± 0,003 kX. 4 Th- u. zweimal je 4 S-Atome liegen auf den Spiegelebenen mit den Punktlagen ± (1/4, y, z); (1/4, 1/2 + y, 1/2 - z). Die folgenden Parameter wurden bestimmt: Th : y = 0,250 ± 0,010; z = -0,125 ± 0,010; S_I : y = -0,150 ± 0,010, z = -0,068 ± 0,010; S_{II} : y = -0,035 ± 0,010, z = 0,320 ± 0,010. Jedes Th-Atom ist an 9 S-Atome gebunden mit einem mittleren Abstand von Th-S = 2,95 Å. Die kürzesten S-S-Abstände sind S_I-S_I = 3,26 Å, S_I-S_{II} = 3,27 u. 3,32 Å. - Endlich wurden noch die Strukturen von ThOS, UOS u. NpOS bestimmt. Der Strukturtyp ist der des PbFCl mit der Raumgruppe D_{4h} - P 4/mmm. Aus Rückstrahlungen ergaben sich die folgenden Elementarkörperdimensionen ThOS : a₁ = 3,955 ± 0,002 kX, a₃ = 6,733 ± 0,004 kX; UOS : a₁ = 3,835 ± 0,001 kX, a₃ = 6,681 ± 0,001 kX; NpOS : a₁ = 3,817 ± 0,002 kX, a₃ = 6,641 ± 0,010 kX. Es liegen 2 Th, 2 U oder 2 Np in 1/2 0 u₁; 0 1/2 u₁, 2 0 in 0 0; 1/2 1/2 0 u. 2 S in 1/2 0 u₂; 0 1/2 u₂ u. für alle drei Verbb. ergab sich zu 0,200 ± 0,006 u₂ = 0,641 für ThOS u. 0,638 für UOS u. NpOS. Mit diesen Werten ist jedes Metallatom in gleicher Entfernung von 5 nächsten S-Atomen umgeben. Interatomare Abstände sind: Th-4 O = 2,40 Å, Th-5 S = 3,00 Å, U-4 O = 2,34 Å, U-5 S = 2,93 Å, Np-4 O = 2,32 Å, Np-5 S = 2,91 Å. (Acta crystallogr. [London] 2. 291-96. Okt. 1949. Chicago, Ill., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.)

GOTTFRIED. 195

W. H. Zachariasen, *Kristallchemische Untersuchungen an Elementen der 5f-Reihe*. 11. Mitt. Die Kristallstruktur von α -UF₅ und β -UF₅. (10. vgl. vorst. Ref.) Pulveraufnahmen an α -UF₅ ergaben eine raumzentriert-tetragonale Zelle mit den Dimensionen $a_1 = 6,512 \pm 0,001$ kX, $a_2 = 4,463 \pm 0,001$ kX. In der Zelle sind 2 Moll. UF₅ enthalten; Raumgruppe ist $C_{4h}^2 - I 4/m$. In dem Gitter liegen 2 U in 0 0 0; $1/2$ $1/2$ $1/2$; 2 F_I in 0 0 $1/2$; $1/2$ $1/2$ 0 u. 8 F_{II} in $\pm (u \ v \ 0)$; $(1/2 + u, 1/2 + v, 1/2)$; $(1/2 + v, 1/2 - u, 1/2)$ mit $u = 0,315$, $v = 0,113$. Jedes U-Atom ist an 6 F-Atome gebunden, die ein leicht nach der a_3 -Achse verlängertes Oktaeder bilden. Die Entfernungen sind $U-2 F_I = 2,23$ Å u. $U-4 F_{II} = 2,18$ Å. Die Oktaeder bilden Schnüre entlang der a_3 -Achse, wobei jedes F_I-Atom zwei sich folgenden Oktaedern angehört. Die Schnüre werden durch VAN DER WAALSsche Kräfte zwischen den F-Atomen zusammengehalten. Die kürzesten F-F-Abstände sind $F_I-F_{II} = 2,78$ Å u. $F_{II}-F_{II} = 2,82$ Å. Die chem. Formel des UF₅ wird häufig als UF₄·UF₅ angegeben. Dieser Standpunkt ist nicht berechtigt, da die U-Atome in der Struktur alle äquivalent sind. — β -UF₅ hat ebenfalls eine raumzentriert-tetragonale Zelle mit $a_1 = 11,450 \pm 0,002$ kX, $a_2 = 5,198 \pm 0,001$ kX. In der Zelle sind 8 Moll. UF₅ enthalten; Raumgruppe ist $D_{2d}^4 - J 4 2 d$. Im Gitter liegen 8 U in (0 0 0); $(1/2$ $1/2$ $1/2) + (x$ $1/4$ $1/8)$; $(\bar{x}$ $3/4$ $1/8)$; $(3/4$ x $7/8)$; $(1/4$ \bar{x} $7/8)$ mit $x = 0,083$, 8 F_I in der gleichen Punktlage mit $x = 0,275$ u. 16 F_{II} u. 16 F_{III} in (0 0 0); $(1/2$ $1/2$ $1/2) + (x$ y $z)$; $(\bar{x}$ \bar{y} $z)$; $(\bar{x}, 1/2 + y, 1/4 - z)$ $(x, 1/2 - y, 1/4 - z)$; $(\bar{y}$ x $z)$; $(y$ \bar{x} $z)$; $(\bar{y}, 1/2 - x, 1/4 + z)$; $(y, 1/2 + x, 1/4 + z)$ mit F_{II} : $x = 0,15$, $y = 0,07$, $z = 0,05$; F_{III} : $x = 0,05$, $y = 0,14$, $z = 0,46$. In dem Gitter ist jedes U-Atom von 7 F-Atomen umgeben mit den Abständen $U-1 F_I = 2,18$ Å, $U-2 F_{II} = 2,23$ Å, $U-2 F_{III} = 2,29$ Å, $U-2 F_{II} = 2,18$ Å. Die kürzesten F-F-Abstände sind $F_I-F_I = 2,66$ Å, $F_{II}-F_{II} = 2,92$ Å, $F_{III}-F_{III} = 2,44$ Å, $F_I-F_{II} = 2,52$ Å, $F_I-F_{III} = 2,54$ Å u. $F_{II}-F_{III} = 2,55$ Å. Auch in diesem Fall ist eine Formel UF₄·UF₅ nicht berechtigt. (Acta crystallogr. [London] 2. 296–98. Okt. 1949. Chicago, Ill., Univ., Argonne National Labor. and Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 195

D. P. Riley and E. R. Segnit, *Optische und röntgenographische Untersuchung des in basischen Schlacken auftretenden Minerals Silicocarnotit*. Vff. untersuchten sechs verschied. Proben aus bas. phosphorreichen Schlacken u. ein synthet. Produkt. Aus einer grobkörnigen Schlacke wurden die blauen Silicocarnotitkörner mit den üblichen Methoden abgetrennt. Chem. Analyse (theoret. Werte der Formel $5 CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ in Klammern): SiO₂ 13,64 (12,46); P₂O₅ 27,96 (29,44); CaO 56,78 (58,10); MgO Spur; FeO —; MnO 0,03; Al₂O₃ 0,41; Fe₂O₃ 1,66 (hauptsächlich Verunreinigungen), Summe 100,48. D. 3,06 (Schwebemeth. mit Methylenjodid). LAUE- u. Drehkristallaufnahmen von Einzelkristallen aus 5 verschied. Proben waren ident. u. hatten rhomb. Symmetrie mmm (D_{2h}). Pulverphotogramme von 5 verschied. Proben mit Cu-K_α-Strahlung mit Ni-Filter, in Kameras mit 9 bzw. 19 cm Durchmesser aufgenommen, waren, abgesehen von kleineren nicht strukturbedingten Differenzen, identisch. Die d-Werte des sehr linienreichen (165 Linien) in Abb. wiedergegebenen Photogramms (19 cm-Kamera) werden tabellar. aufgeführt. Zellen-dimensionen: $a = 10,1$ Å, $b = 6,7$ Å, $c = 15,4$ Å; $a : b : c = 1,51 : 1 : 2,30$. Raumgruppe wahrscheinlich Pnnn (D_{2h}²). Vier Moll. der Formel $5 CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ in der Einheitszelle. Morpholog. treten prismat. Kristalle mit (1 1 0), (0 0 1), (1 0 1), (1 0 0) auf, ferner Plättchen nach (0 0 1) mit vollkommener Spaltbarkeit nach (0 1 0), schlechter nach (1 0 0). Opt. Eig.: $x = b$; $\beta = a$; $\gamma = c$ $2 V_p = 94,5^\circ$ (Gelb), 94° (Grün), $92,5^\circ$ (Blau); opt. negativ. $\alpha = 1,641$; $\beta = 1,653$; $\gamma = 1,663 \pm 0,002$ (Na-Licht). Auffallender Pleochroismus: $\alpha =$ tiefblau; $\beta =$ blaßgraublau oder farblos; $\gamma =$ lichtblau oder farblos; Absorption: $\alpha > \beta > \gamma$. Brechungsindices in verschied. Proben stark schwankende Werte: α von 1,639 bis 1,660; γ von 1,657–1,677. Erhitzungsvers. hatten folgendes Ergebnis: Bei 1330° verschwindet die blaue Farbe, Pulverphotogramm bleibt ident. mit dem von unerhitztem Material. Bei 1450° ist eine Phasenänderung opt. (Zwillingslamellierung) u. röntgenograph. zu erkennen, die bei 1400° wahrscheinlich noch nicht eintritt. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 28. 496–504. März 1949. Cambridge, Univ., Dep. of Mineral. and Petrology.) SPANGENBERG. 195

Erich Pelzel, *Der Verlauf der Liquidus- und Soliduskurve im System Zink-Aluminium zwischen 30 und 70% Al*. Durch therm. Analyse wurde die Liquiduslinie u. durch Feststellung von Schmelztropfen im abgeschreckten Schlißbild die Soliduslinie von 0 bis 70% Al in Zn ermittelt, die mit den Ergebnissen von HANSON u. GAYLER gut übereinstimmen, während alle anderen Forscher zu tiefe Liquidustemp. feststellten. (Z. Metallkunde 40. 134–36. April 1949.) PETERSEN. 197

F. Sauerwald, *Zur Systematik der Verwandtschaft der hochschmelzenden und hexagonalen Metalle mit Magnesium und über hochwarmfeste Legierungen auf Mg-Th-Zr-Basis*. (Vgl. C. 1948. II. 936.) Y, Zr, Th, Os besitzen erhebliche Legierbarkeit mit Mg. Mit Cr, Mo, Hf, W, U läßt sich Mg nicht legieren. Bei Be liegt minimale Legierbarkeit, eventuell nur

Adsorption vor. Mg-Th-Legierungen zeigen hohe Warmhärten. Zr-Zusatz bewirkt auch in Mg-Th-Legierungen einen starken Kornfeinungseffekt. Es sind hochwarmfeste Legierungen auf Mg-Th-Zr-Basis u. auf Mg-Th-Zr-Ce-Basis entwickelt worden. Letztere besitzen die höchste an Mg-Legierungen beobachtete Dauerstandfestigkeit mit 20 kg/mm² bei 150° u. 14 kg/mm² bei 200°. (Z. anorg. Chem. 258, 296—306, Mai 1949. Halle/Saale, Univ., Inst. für physikal. Chem.) SARRY. 197

Gerner A. Olsen, Strength of materials. New York: Prentice-Hall. 1949. (448 S. m. Diag.) \$ 5,70.

B. Anorganische Chemie.

Jean Racine, Die Einwirkung des Methans auf die Metallchloride. 2. Mitt. Einwirkung auf die Chloride einiger Metalle der 2. Gruppe des periodischen Systems. $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ werden selbst bei Temp. um 1075° prakt. nicht durch CH_4 reduziert. Dagegen zeis. sich das CH_4 oberhalb von 900° unter Bldg. von C u. Teer. In Ggw. von SiO_2 u. Fe_2O_3 als Katalysatoren werden $CaCl_2$, $SrCl_2$ u. $BaCl_2$ bei 700—1000° unter Bldg. von HCl reduziert. $ZnCl_2$ wird bei 800° nur in sehr geringem Maße reduziert. $CdCl_2$ wird oberhalb von 700° unter Bldg. von HCl zu 25% in metall. Cd verwandelt; 75% des $CdCl_2$ entziehen sich der Einw. des CH_4 , weil es flüchtig ist u. an den kälteren Stellen des Reaktionsrohres kristallisiert. $HgCl$ u. $HgCl_2$ werden prakt. nicht durch CH_4 red.; wegen der Flüchtigkeit dieser Salze kann jedoch die Temp. nicht über 630° im 1. u. 390° im 2. Fall gesteigert werden. Höhere Temp. können angewandt werden, wenn man die vorher verflüchtigten Chloride mit CH_4 mischt u. in den Reduktionsöfen einführt. $ZnCl_2$ wird bei 955—975° nicht merklich red.; bei 1025—1035° wird lediglich eine beträchtliche Teerbldg. beobachtet. $CdCl_2$ wird bei 875—885° viel rascher als bei 720—755° red.; die entstehende Menge HCl entspricht 30% des Gesamtchlors. Bei 965—985° ist die Ausbeute an HCl geringer, weil das CH_4 sich bei höheren Temp. unter Bldg. von Verbh., die HCl binden können, zersetzt. $HgCl_2$ wird oberhalb von 585° zu 8%, bei 690° zu 44—48%, bei 850—865° zu 90%, bezogen auf das entstandene HCl, reduziert. Anfangs entsteht nur $HgCl$; je höher die Temp. steigt, desto mehr metall. Hg entsteht. $HgCl$ wird bei 575° in geringem Maße reduziert. Bei 665—680° bildet sich metall. Hg; die Ausbeute an HCl beträgt 32%. Mit steigender Temp. erhöht sich die Bldg. von Hg u. HCl, aber auch von Teer. Bei 855—875° beträgt die Ausbeute an Hg u. HCl 95%. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16, 50—53, Jan./Febr. 1949. Bordeaux, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie Minérale et de Chimie Physique. Clermont-Ferrand, Fac. des Sciences.) WESLEY. 249

Erich Thilo und Hans-Albert Lehmann, Chemische Untersuchungen von Silicaten. 12. Mitt. Über das System $LiF-BeF_2$ und seine Beziehungen zum System $MgO-SiO_2$. (11. vgl. C. 1941. I. 1797.) Im Schmelzdiagramm $LiF-BeF_2$ bis zu einem Geh. von 50 Mol-% BeF_2 wurden als kongruent schm. Verbh. LiF (845°) u. Li_2BeF_4 (475°) beobachtet, zwischen denen sich bei 31 Mol-% BeF_2 ein Eutektikum (462°) befindet. Die Verbh. $Li_2Be_2F_7$ (445°) u. $LiBeF_3$ (365°) schm. inkongruent. Über einen Geh. von 50 Mol-% BeF_2 hinaus wurden Andeutungen für eine Verb. $LiBe_2F_6$ gefunden. Vff. geben eine Ableitung der gegenseitigen Beziehungen zwischen diesen Verbh. aus dem Radikalcharakter u. Polymerisationsbestreben des BeF_2 . Das Syst. $LiF-BeF_2$ ist im Sinne V. M. GOLDSCHMIDTS ein „Modell“ für das Syst. $MgO-SiO_2$. Es lassen sich die absol. Temperaturwerte des Syst. $LiF-BeF_2$ durch Multiplikation mit dem Faktor 2,98 in die von ANDERSEN u. BOWEN (Z. anorg. allg. Chem. 87, [1914.] 283) angegebenen Werte (absol.) für das Syst. $MgO-SiO_2$ umrechnen. Mit Hilfe von Drehkristallaufnahmen wurden die Gitterkonstanten von Li_2BeF_4 neu bestimmt (hexagonal: $a = 13,23$; $c = 8,87$; rhomboedr.: $a = 8,19$; $\alpha = 106^\circ 16'$). Die bisher bekannten kristallograph. Daten der in beiden Systemen vorkommenden Verbh. sind zusammengestellt u. diskutiert. — Es wird eine einfache Meth. zur Best. des Be in Salzen von mit H_2SO_4 flüchtigen Säuren über das Sulfat als Oxyd angegeben. (Z. anorg. Chem. 258, 332—55, Mai 1949. Berlin, Univ., Chem. Inst.) LEHMANN. 295

S. Lacroix, Untersuchung einiger wenig löslicher Komplexe und Verbindungen der Al^{+++} , Ga^{+++} und In^{+++} -Ionen. Die Fällung der Hydroxyde des Al, Ga u. In aus komplexen Oxalat- u. Fluoridlsgg. mit NaOH wird untersucht. Die Neutralisationskurven, die Löslichkeitsprodd. der ausfallenden Ndd., der Einfl. der Temp. werden dabei angegeben. Die Kurve, die die Abhängigkeit des pH -Wertes vom Zusatz von Lauge zu den Komplexlsgg. wiedergibt, läßt mehrere Knicke erkennen. Der erste, durch die Neutralisation entstehende, beständige Komplex entspricht der Formel $[Al(C_2O_4)_2]^-$; die Dissoziationskonstante beträgt $K_2 = \frac{[Al^{+++}] \cdot [C_2O_4^{2-}]^2}{[Al(C_2O_4)_2]^-} = 10^{-13}$. Der Komplex ist beständig, wenn der Wert des Bruches Ges. $\frac{[C_2O_4^{2-}]/Ges.}{[Al(C_2O_4)_2]^-} \leq$ als 2 ist. In oxalatreicheren Lsgg. entsteht der Komplex $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$ unter Zerstörung des vorher genannten Komplexes.

Wenn der Wert des genannten Bruches gleich 4 ist, liegt der Komplex als einziger vor. Die Dissoziationskonstante ist $K_3 = [\text{Al}^{+++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{''}]^3 / [\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{''}] = 10^{-16.3}$. Wenn der Bruchwert 4 übersteigt, können sich noch oxalatreichere, aber sehr unbeständige Komplexe bilden. — Mit steigendem NaOH-Zusatz werden die Oxalatkomplexe von GaCl_3 zerstört, indem sich zunächst ein Nd. von $\text{Ga}(\text{OH})_3$ bildet, der sich im Überschuß von NaOH zu Gallat, GaO_2' , löst. Mit Hilfe des Löslichkeitsprod. $[\text{Ga}^{+++}] \cdot [\text{OH}']^3 = 10^{-36.5}$ läßt sich die in Ggw. von $\text{Ga}(\text{OH})_3$ in Lsg. verbleibende Menge Ga^{+++} berechnen. Wenn in einer Lsg. je 1 Ga^{+++} 1 $\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ vorhanden sind, sind $7/8$ des Ga komplex gebunden. Da andererseits das Oxalat fast vollständig in komplexer Form vorliegt, muß in der Lsg. $[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)]'$ anwesend sein. Es ist im Gegensatz zu $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)]'$ ziemlich beständig. — Zur Unters. der komplexen In-Oxalate muß man stark verd., auf In bezogen ca. 10^{-3} mol. Lsgg. anwenden, weil die Komplexe wenig beständig sind. Die den Werten 2 u. 4 des Bruches Ges.- $[\text{C}_2\text{O}_4^{''}]$ /Ges.- $[\text{In}^{+++}]$ entsprechenden Ndd. weisen die Formel $K[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ auf. Das Löslichkeitsprod. dieses komplexen Salzes beträgt $10^{-4.4}$. Mit steigendem NaOH-Zusatz fällt in jedem Fall $\text{In}(\text{OH})_3$ aus, dieses ist nicht amphoter. In der dem Bruchwert 1 entsprechenden Lsg. sind $5/6$ der In-Ionen komplex gebunden; der Komplex $[\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)]'$ ist vorhanden, aber wenig beständig. — Durch Zusatz von Alkalifluoridlsgg. zu Lsgg. neutraler Al-Salze bilden sich beständig Komplexe. Auf Zusatz von NaOH zu den Lsgg. der Komplexsalze entstehen zunächst wenig F. enthaltende Komplexe, wie $[\text{AlF}]''$ u. vielleicht $[\text{AlF}_2]'$. Durch stärkeren NaOH-Zusatz bildet sich ein Nd. von $[\text{Al}(\text{F}_6)]'$. Sein Löslichkeitsprod. beträgt $[\text{AlF}_6^{''}] \cdot [\text{Al}^{+++}] = 10^{-9.4}$. Der Nd. geht schließlich in $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ über, dessen Löslichkeitsprod. $10^{-8.5}$ beträgt. Der Komplex $[\text{AlF}_6]''$ weist eine Dissoziationskonstante von ca. $K_6 = 10^{-27}$ auf. Wenn der Wert 6 für den Bruch Ges.- $[\text{F}']$ /Ges.- $[\text{Al}^{+++}]$ erreicht ist, ist der Nd. von $[\text{Al}(\text{F}_6)]'$ vollständig gelöst. Aus den Verss. ergeben sich Möglichkeiten, Kryolith, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer lösl. ist, in Lsg. zu bringen, Für gelösten Kryolith gilt die Beziehung Ges. $[\text{F}']$ /Ges. $[\text{Al}^{+++}] = 6$. Diese Beziehung wird erfüllt, wenn soviel NaOH zugesetzt wird, daß der p_{H} -Wert über 11 liegt. Unter Zerstörung des $[\text{AlF}_6]''$ bildet sich F' u. $\text{Al}(\text{OH})_3$, das sich im Überschuß von NaOH löst. Das $[\text{AlF}_6]''$ läßt sich auch durch Überführung des F in andere Komplexe zerstören dazu eignen sich In^{+++} , Zr^{+++} u. B^{+++} . Daher löst sich Kryolith auch in einer warmen H_3BO_3 -Lösung. Zur acidimetr. Best. des Al wird die saure Lsg. eines Al-Salzes mit NaOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein titriert. Man gibt einen starken Überschuß an KF hinzu u. titriert das entstandene Aluminate mit Säure bis zum wenig scharfen Umschlag des Phenolphthaleins. — Die Titration von Ga^{+++} -F'-Mischungen mit NaOH zeigt, daß die Komplexe wenig beständig sind. Für den Wert Ges. $[\text{F}']$ /Ges. $[\text{Ga}^{+++}] = 1$ sind $5/6$ des Ga^{+++} komplex gebunden. Das zunächst ausfallende $\text{Ga}(\text{OH})_3$ löst sich im Überschuß der Lauge zu Gallat. Die Ggw. von F' ändert den Kurvenverlauf nicht. — In^{+++} bildet mit Fluoriden wenig beständige Komplexe, die in Lsg. zerstört werden, weil sehr wenig lösl. bas. Salze ausfallen. (Ann. Chimie [12] 4. 5—83. Jan./Febr. 1949.)

WESLEY. 302

I. Ss. Bigitsch, *Physikalisch-chemische Untersuchung des Systems $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ - Nitrobenzol. Elektrische Leitfähigkeit, Viscosität und spezifisches Gewicht.* Bei den Konz. 5,01—60,25% werden Elektroleitfähigkeit, Viscosität u. D. von $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ bei 20, 30, 40 u. 50° untersucht. Die spezif. Leitfähigkeit geht mit steigender Konz. der Komplexe bei 25—30% durch ein Maximum u. fällt dann ab. Mit der Temp. steigt sie linear bei hohen Konz. an, u. das Maximum wird zu höheren Konz. verschoben. Bei Anbringung der Viscositätskorrektur verschwindet das Maximum. Temperaturerhöhung ist von geringem Einfl. auf den kor. Wert. Die n. mol. Leitfähigkeit steigt mit der Verdünnung u. wächst linear mit der Temperatur. Bei Berücksichtigung der Viscosität wird sie anomal. Mit steigender Elektrolytkonz. steigen die Kurven nach einem Minimum langsam an. Der ähnliche Verlauf der Kurven für Leitfähigkeit, Viscosität u. D. bei $\text{NaCl} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$, $\text{KBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$, $\text{NaBr} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ u. $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{Al}_2\text{Br}_6$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ zeigt den gleichen Molekularzustand der gelösten Stoffe u. die Bldg. ähnlicher Strukturgruppen an. Auf den anomalen Verlauf der mol. Leitfähigkeit sind die Viscosität der Lsg., die Zahl der Strukturgruppen, die hemmende Wrkg. der Ionenwolke u. a. Faktoren von großem Einfluß. Mit steigender Temp. fällt die D. linear, mit steigender Konz. wird die D. größer u. die Kurven sind komplex zur Abszisse. Die Viscosität fällt mit steigender Temp. u. steigt bei geringer Konz. zunächst langsam, dann rasch mit der Komplexkonz. an. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 169—76. Jan. 1949. Shitomir, Landw.-Inst.)

LEBTAG. 314

M. E. Straumanis, *Die Natrium-Wolfram-Bronzen.* 1. Mitt. *Chemische Eigenschaften und Struktur.* NaWO_3 (gelb) (vom Vf. „Na-Metawolframat“ genannt) reagiert beim Erhitzen nach: $\text{NaWO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^0 + \text{WO}_3$; im Vakuum bilden sich bei 700—800° W, Na_2WO_4 u.

andere, noch nicht untersuchte Produkte. WO_3 gibt mit NaWO_3 feste Lösungen. Mit wachsendem WO_3 -Geh. entstehen tiefer gefärbte Bronzen. Gleichzeitig erfolgt lineare Abnahme der Gitterkonstanten. Bis zu 80% WO_3 kub. Gitter, wenn nach $2\text{Na} + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{NaJ}$ das Na aus den Kristallen entfernt wird, bei 80–90% WO_3 tetragonale Kristalle. Bei noch höherem WO_3 -Geh. treten Linien von WO_3 auf. Die Bronzen sind nur in Ggw. von Oxydationsmitteln löslich. Die Lösungsgeschwindigkeit wächst dabei mit steigendem WO_3 -Gehalt. Darstellungsmethoden u. Eig. werden beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 679–83. Febr. 1949. Rolla, Miss., Univ., School of Mines, Dep. of Metallurgy.)

SARRY. 338

M. E. Straumanis und A. Dravnieks, Die Natrium-Wolfram-Bronzen. 2. Mitt. Die elektrische Leitfähigkeit der Bronzen. (1. vgl. vorst. Ref.) Reines NaWO_3 hat eine spezif. Leitfähigkeit von $\sim 400 \Omega^{-1}$ mit negativem Temperaturkoeffizienten. Die höchste spezif. Leitfähigkeit zeigt die Bronze mit 38,8% WO_3 ($600 \Omega^{-1}$), bei weiterem WO_3 -Zusatz sinkt die Leitfähigkeit. Der Widerstand gesinterter Bronzen steigt bei Anwesenheit von O_2 und Feuchtigkeit stark an, kann aber durch Erwärmen im Vakuum teilweise, durch erneutes Sintern vollständig auf den Anfangswert zurückgeführt werden. Vff. führen dies Verh. auf den Zerfall von NaWO_3 beim Erhitzen im Vakuum in W u. Na_2WO_4 zurück. Fein verteiltes W bildet leitende Brücken zwischen den NaWO_3 -Kristallen, die durch feuchte O_2 teilweise oder ganz zerstört, beim Sintern neu gebildet werden. Bronzen mit mehr als 35% WO_3 enthalten kein W . Ihre Leitfähigkeit wird daher durch feuchte Luft nicht verändert. Die Versuchsapp. wird beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 683–87. Febr. 1949. Rolla, Miss., Univ., School of Mines, Dep. of Metallurgy, u. Illinois Inst. of Technol., Chem. Dep., Corrosion Res. Labor.)

SARRY. 338

A. Michel und E. Pouillard, Über eine neue Gruppe von kubischen, stabilisierten Eisen-sesquioxiden. Im Fe_2O_3 läßt sich das Fe^{2+} -Ion teilweise durch andere zwei- oder einwertige Ionen ersetzen, so daß man gemischte Ferrite, z. B. $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MO}(1-x)\text{FeO}$, oder $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{M}_2\text{O}(1-x)\text{FeO}$, erhält. Ersetzt man auch das Fe^{3+} -Ion durch andere dreiwertige Ionen, so ergeben sich neue Verbindungen. Die Red. gemischter, rhomboedr. Sesquioxide Fe_2O_3 , Al_2O_3 u. Fe_2O_3 , Cr_2O_3 führt zu den ferromagnet. Verb. $x\text{Al}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, FeO u. $x\text{Cr}_2\text{O}_3$, $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, FeO . Durch Ersatz des FeO im Fe_3O_4 durch ein- oder zweiwertige Ionen u. Oxydation entstehen kub. substituierte Sesquioxide, die sich vom reinen kub. Sesquioxid ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) durch ein in höheren Temp. zunehmendes Gebiet der Metastabilität unterscheiden. Wenn das Sesquioxid rein ist, verwandelt es sich zwischen 250 u. 400° in die rhomboedr. Form; es behält die kub. Form u. seinen starken Magnetismus bis 600° u. selbst darüber, wenn in den Ausgangsmagnetit zwei- oder einwertige Metalle eingeführt worden sind: es ist „stabilisiert“. Ist in den kub. Sesquioxiden $x < 0,07$, so steigt die Umwandlungstemp. in die rhomboedr. Form; die thermomagnet. Analysen zeigen irreversible Kurven; der Ausgangsstoff $\gamma\text{-(Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ ist stark magnet.; der Endstoff $\alpha\text{-(Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)$ schwach ferromagnetisch. Ist $x > 0,07$, so bewirkt eine Erhitzung auf 600° keine Umwandlung der kub. Form mehr. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 152. Jan./Febr. 1949.)

WESLY. 346

Hans B. Jonassen und T. H. Dexter, Anorganische Komplexverbindungen mit mehrwertigen Gruppen. 1. Mitt. Die Komplexionen aus Kupfer(II)-Ionen und Äthylendiamin. Die strittige Existenz von Monoäthylendiamin- Cu^{2+} (I) (blau) neben dem Bisäthylendiamin- Cu^{2+} (II) (violett) (vgl. JONASSEN, CRUMPLER u. O'BRIEN, C. 1947. 175) wird durch spektrophotometr. Messungen im sichtbaren Bereich u. konduktometr. Titrations mit NaOH (Knick beim Äquivalenzpunkt 1:1) gesichert. Für Lsgg. mit $\text{Cu}:\text{en} = 1:1$ bzw. 1:2 wurden bei 660 bzw. 550 μ Lichtwellenlänge sowohl direkt als auch nach der Meth. der kontinuierlichen Variation Extinktionsmaxima beobachtet, die mit denen für Lsgg. der krist. Chloride von I u. II übereinstimmen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1553–56. Mai 1949. New Orleans, La., Tulane Univ., Richardson Chem. Labor.)

BLUMRICH. 358

W. Feitknecht und K. Maget, Über Doppelhydroxyde und basische Salze. 6. Mitt. Über Mischfällungen von Kupfer-Nickelhydroxyd. (5. vgl. C. 1945. II. 1304.) Vff. untersuchen röntgenograph. u. elektronenmkr. Mischfällungen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ u. $\text{Ni}(\text{OH})_2$, die durch gemeinsame Fällung von CuCl_2 - u. NiCl_2 -Lsgg. mit NaOH erhalten werden. Dabei zeigt sich, daß bei geeigneter Darst. bei Zimmertemp. bis zu ca. 70% der Ni-Ionen durch Cu-Ionen ersetzt werden können, wobei ein allerdings stark fehlgeordnetes u. äußerst laminardisperses Prod. entsteht. Beim Altern werden die Cu-reichsten Präpp. in zwei an Fremdhydroxyd ärmere Mischhydroxyde gespalten. Bei Zimmertemp. scheinen im $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ca. 30%, bei 100° nur noch ca. 10% Ni- durch Cu-Ionen ersetzbar zu sein. Umgekehrt sind im $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bis ca. 20% Cu- durch Ni-Ionen ersetzbar, doch entmischt sich ein solches Ni-reiches $\text{Cu}(\text{OH})_2$ beim Altern, u. es scheint, daß im Gitter nur ca. 5% $\text{Ni}(\text{OH})_2$ stabil sind. Durch den Einbau von Fremdionen wird das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Gitter stabil-

siert, d. h. die Dehydratation verhindert. Im Syst. $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-Ni}(\text{OH})_2$ existiert eine Doppelverb. der Zus. $\text{CuNi}(\text{OH})_2$. Ihre Phasenbreite ist noch nicht geklärt. Das Doppelhydroxyd hat ein ähnliches Röntgendiagramm wie $\text{Cu}(\text{OH})_2$, aber eine andere Ausbildung. Im CuO sind bis zu ca. 50% Cu-Ionen durch Ni-Ionen ersetzbar, doch ist ein solches Mischoxyd bei 100° in wss. Milieu nur bis zu einem Geh. von 30% NiO beständig. (Z. anorg. Chem. 258. 150—56. Mai 1949. Bern, Univ., Inst. für anorgan., analyt. u. physikal. Chem.)

B. REUTER. 361

P. Gllard, Les Etudes des Composés Siliceux. Brüssel: Edition-Publicité-Impression, 1948.

F. M. Perelman, A. Ja. Sworykin und N. W. Gudima, Kobalt. Moskau-Leningrad: Verlag der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (175 S.) 8 Rbl. 50 Kop. [In russ. Sprache].

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. G. Chlopin, Zur Frage des Gehaltes an Helium in Beryllium-, Bor- und Lithium-mineralien. Aus der Isotopenzus. ($^3\text{He}/^4\text{He}$) des aus Be-Mineralien gewonnenen He schließt Vf., daß He nicht durch radioakt. Zerfall oder andere Kern-Rkk. gebildet ist. Es handelt sich vielmehr bei den He-Vorkommen um eine selektive Okklusion in bestimmten Mineralien u. um He, das bei deren Kristallisation im Magma gelöst ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 893—94. 11/6. 1949. Radiuminst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

ULMANN. 378

Malcolm Dole, Die Geschichte des Sauerstoffs. Nach einer Einleitung über die Bldg. der Isotopen von O nach der Neutronen-Einfangtheorie gibt Vf. eine ausführliche Darst. der Geschichte von O auf der Erde, die sich von der Gasnebel-Kondensationstheorie bis zum Photosyntheseprozess in den Pflanzen erstreckt. Von dem in der Stratosphäre vorkommenden O wird eine andere Isotop. Zus. als von dem durch Photosynth. gebildeten O erwartet. Falls dem Austausch von O in der Stratosphäre eine Bedeutung zukommt, darf auch der Aufbau von O in der Stratosphäre nicht vernachlässigt werden. Die Gesamthäufigkeit von freiem O in der Atmosphäre nimmt wahrscheinlich langsam zu. (Science [New York] 109. 77—81. 28/1. 1949. Northwestern Univ., Dep. of Chem.)

G. SCHMIDT. 378

E. I. W. Whittaker, Die Struktur von bolivianischem Krokydololith. Bolivian. Krokydololith ist ein faseriger Amphibol, in dem ein Teil der Fasern als Einkristalle ausgebildet sind. Die chem. Analyse führte zu der folgenden Formel: $(\text{Na}_{1,35}\text{K}_{0,12}\text{Ca}_{0,07}\text{Mg}_{0,25})(\text{Mg}_{2,31}\text{Fe}^{3+}_{1,04}\text{Fe}^{2+}_{0,42}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{7,94}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Schwenkaufnahmen führten zu der folgenden Elementarzelle; $a = 9,89 \text{ \AA}$, $b = 17,95 \text{ \AA}$, $c = 5,31 \text{ \AA}$, $\beta = 72\frac{1}{2}^\circ$. Die Wahl der Achsen ist die gleiche, die WARREN (Z. Kristallogr. 72. [1930.] 42) bei seinen Strukturunters. des Tremolits benutzt hatte u. dessen Struktur sehr ähnlich der des Crocidolits ist. Die Struktur wurde durch eine FOURIER-Analyse mit Projektion auf (001) durchgeführt. Es ergaben sich die folgenden Parameter in Å (in der Aufstellung sind die Metallagen M_1, M_2 u. M_3 im Tremolit mit Mg-Atomen, M_4 mit Ca-Atomen besetzt); M_1 ; ($x = 0$, ($y = 1,62$, ($z = 2,66$; M_2 ; $0, 3,25, 0$; M_3 ; $0, 0, 0$; M_4 $0, 4,97, 2,66$; O_1 $1,16, 1,60, 0,50$; O_2 $1,09, 0, 3,16$; O_3 ; $1,19, 3,10, 3,31$; O_4 ; $3,50, 4,42, 2,37$; O_5 ; $3,49, 2,51, 4,35$; O_6 ; $3,33, 1,98, 1,78$; O_7 ; $3,23, 0, 0,13$; Si_1 ; $2,77, 1,58, 0,43$; Si_2 ; $2,84, 3,05, 3,11$. Aus den Elektronendichtemaxima bei $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3$ u. M_4 ergibt sich, daß M_1 u. M_3 von $0,72 \text{ Mg} + 0,28 \text{ Fe}$, M_2 von $0,33 \text{ Mg} + 0,02 \text{ Al} + 0,65 \text{ Fe}$ u. M_4 von $0,69 \text{ Na} + 0,065 \text{ K} + 0,085 \text{ Ca} + 0,125 \text{ Mg}$ besetzt sind. In dem Gitter sind die Metallatome M_1, M_2 u. M_3 angenähert oktaedr. von 6 O-Atomen umgeben mit den Abständen $\text{M}_1\text{-O}_1 = 2,12 \text{ \AA}$, $\text{M}_1\text{-O}_2 = 2,10 \text{ \AA}$, $\text{M}_1\text{-O}_3 = 2,12 \text{ \AA}$, $\text{M}_2\text{-O}_1 = 2,16 \text{ \AA}$, $\text{M}_2\text{-O}_3 = 2,00 \text{ \AA}$, $\text{M}_3\text{-O}_4 = 2,04 \text{ \AA}$, $\text{M}_3\text{-O}_1 = 2,12 \text{ \AA}$ u. $\text{M}_3\text{-O}_2 = 2,10 \text{ \AA}$. Das Metallatom M_4 hat achtfache Koordination, doch sind zwei der acht O-Atome in größeren Abständen als die sechs anderen O-Atome. Die Struktur des Krokydololiths ist aus doppelten Silicatketten aufgebaut, wie sie WARREN (vgl. l. c.) bei Tremolit gefunden hatte, doch sind einige Unterschiede in der Kettenstruktur gegenüber dem Tremolit festgestellt worden. Aus der FOURIER-Projektion ergibt sich, daß die O-Atome $\text{O}_4, \text{O}_5, \text{O}_6$ u. O_7 nicht koplanar sind wie in der Struktur von WARREN. Die doppelte Silicatkette ist leicht nach auswärts gebogen, weg von den Metallionen. Die Metallatome selbst sind in der Struktur koplanar. (Acta crystallogr. [London] 2. 312—17. Okt. 1949. Chapel-en-le-Frith, Stockport, England, Ferodo Ltd., Res. Dep.)

GOTTFRIED. 380

Jean Jaffray und Jean Roche, Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des Cerussits bei verschiedenen Temperaturen. Der Cerussit zeichnet sich gegenüber anderen Kristallen durch bes. hohen Brechungsindex aus, durch das Phänomen der Einachsigkeit, indem bei langwelligem Licht die opt. Achse in der Ebene g_1 , bei kurzwelligem Licht in h_1 liegt u. der Kristall bei $\lambda = 415 \text{ m}\mu$ einachsig ist. Die spitze Bisektrix bleibt stets in der Ebene p. Die Doppelbrechung $b = n_g - n_m$ (das ist $n_\gamma - n_\beta$) ändert sich sehr schnell mit λ u. ist

bei $\lambda = 415 \mu$ gleich Null. An einer $2285 \pm 10 \mu$ dicken, parallel p geschnittenen Platte wurde der Dilatationskoeff. k zwischen 20 u. 135° bestimmt: $k \perp p = (50 \pm 1) \cdot 10^{-6}$. Es wurden ferner Interferenzmessungen u. eine Best. des äußeren Winkels der opt. Achsen zwischen der Temp. der fl. Luft u. 260° durchgeführt u. λ für Einachsigkeit als Funktion der Temp. bestimmt. (Ann. Physique[12] 4, 105—21. Jan./Febr. 1949. Clermond-Ferrand, Labor. de Physique.)
ROEDER. 380

D. Ss. Beljankin und W. I. Wlodawetz, *Narsarsukit auf Kap Tura*. Aus dem Vgl. der physikal. Eig. folgern Vf. die Identität des 1932 von ihnen beschriebenen u. damals unbenannten Minerals vom Kap Tura mit dem Narsarsukit (I) von Montana. Für Montana-I u. Grönland-I ergeben sich die chem. Formeln: $4\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot 3,5\text{TiO}_2 \cdot 16,5\text{SiO}_2$ u. $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot \text{F}$. Der erhöhte TiO_2 -Geh. u. das Fehlen von F im Montana-I scheinen die Hauptursache der gegenüber dem Grönland-I erhöhten Lichtbrechung zu sein. Das Auftreten der drei I ist an die Exokontaktaureolen der bas. Intrusivmassive gebunden, bes. ausgeprägt beim Tura-I. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67, 133—34. 1/7. 1949.)
LEBTAG. 380

Friedrich Hegemann, *Die Herkunft des Mo, V, As und Cr im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten*. Vf. hat in einigen alpinen Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes 59 Proben außer auf Mo, V, As u. Cr auch bes. auf Cu u. Ni spektrograph. untersucht. Das Vork. dieser Elemente im Wulfenit, Vanadinit u. Descloizit, deren Bldg. nicht hydrotherm, sondern als ein Prod. der Oxydationszone angenommen wird, wurde hauptsächlich in der Schwefelkies führenden bituminösen Oolithbank der Carditashichten festgestellt. Der Geh. an V schwankte in 6 verschied. alpinen Wulfeniten zwischen 0,02 u. 0,8%, an As zwischen 0,1 u. 0,7%, an Cu zwischen 0,0005 u. 0,01%. Cr wurde nur in einer Probe mit 0,003% festgestellt. Vanadinit ergab 0,01% Ni u. 0,03% Cr. Descloizit wies 0,03% Ni, 0,05% Cu u. 0,1% Cr auf. Das Mo, V, As, Cr u. Cu im Wulfenit stammt aus den hangenden Schichten infolge deszendenter Verwitterungslsgg., während der Ursprung des Pb vorwiegend in den älteren Blei-Zinklagerstätten zu suchen ist. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 1, 690—715. 1949. München, TH, Mineralog.-Geolog. Inst.)
RABIUS. 384

R. C. Heim, *Gesteinskundliche Untersuchungen im Mt.-Aigoual-Gebiet der südöstlichen Cevennen, Frankreich*. Unterss. des Vf. ergaben, daß das Pluton eine ca. 2 km südlicher gelegene Ausdehnung aufwies, als auf dem Blatt Alais angegeben war. Dieser nördliche Streifen setzt sich vielmehr aus Schiefen mit einer großen Zahl von Gesteinsadern zusammen. Nachdem DE WARD bereits eine tekton. Beschreibung gegeben hatte, läßt nun Vf. eine kurze petrograph. Beschreibung der verschied. Gesteinsarten folgen. (Proc. Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52, 676—84. Juni 1949.)
RABIUS. 385

E. F. Osborn, *Verwandtschaft zelliger Strukturen in Glas mit Strukturen in Lava*. Vf. beschreibt Zellstrukturen, die sich beim Abkühlen eines ungewöhnlichen opt. Glases bilden. Sie ähneln in einigen Merkmalen ellipsoid. Strukturen in der Lava. Die ersteren werden durch Konvektionsströmungen gebildet, die in der abkühlenden Fl. vorhanden sind u. bleiben in dem abgekühlten Material aus Gründen chem. u. physikal. Differentiation sichtbar. Es wird angedeutet, daß einige Lavastrukturen, die ellipsoid., kissenförmig oder rund sind, durch Konvektionsströmung bei waagerechter Bewegung des Lavastromes u. nachfolgender starker Pressung entstanden sind. (J. Geology 57, 73—78. Jan. 1949. Pennsylvania State Coll.)
RÖSING. 398

Hermann Steinmetz, Mineralogie. 1.—2. Tsd. Wiesbaden: Dieterich. 1948. (304 S.) 8° = Naturforschung u. Medizin in Deutschland 1939—1946. Bd. 49. DM 10,—.

—, Mitteleuropas Kohlen-, Salz-, Erz- und Erdöllagerstätten. Bearb. von Paul Kukuk. 8., erw. u. verb. Aufl. Braunschweig, Berlin u. Hamburg: G. Westermann. 1949. (Maßstab 1:1 000 000.) DM 48,—.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

Albert T. Watson und Louis J. Bircher, *Azeotropie im System Cyclohexan-1,4-Dioxan*. Unters. des bin. azeotropen Syst. Cyclohexan-1,4-Dioxan, wobei zur Analyse der Destillate der Brechungsindex verwendet wurde. Das azeotrope Gemisch enthält 84,3 Mol-% Cyclohexan u. siedet bei $83,9^\circ$. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1387—88. Mai 1949. Nashville, Tenn., Vanderbilt Univ., Dep. of Chem.)
WALTER SCHULZE. 400

R. Baldt und E. Cremer, *Der thermische Zerfall des Äthylenchlorids*. Der therm. Zerfall des $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ wird zwischen 650 u. 715°K u. bei Drucken von 40 — 400 mm Hg untersucht. Die Druckzunahme wird nach dem stat. Verf. gemessen. Für den Zerfall gilt die

Brutto-Rk. $C_2H_4Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$. Die Zerfalls-Rk. ist monomol., bis 680° K heterogen, darüber hinaus homogen. Die Aktivierungsenergie für die Wand-Rk. beträgt 28, für die homogene Rk. 64 kcal/Mol. Die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Rk. bei hohen Drucken (über 80 mm) ergibt sich zu $k = 4,97 \cdot 10^{16} \cdot e^{-64500/RT}$ (sec⁻¹); sie sinkt bei Drucken unter 80 mm Hg ab; zu ihrer Berechnung sind in diesem Gebiet 26 Quadratglieder, d. h. 13 „wirksame Freiheitsgrade“, zu berücksichtigen. Durch Einsetzen aller möglichen 19 Freiheitsgrade ergibt sich für die Desaktivierungsausbeute der Wert $\alpha = 10^{-1,45}$. Ein Zusatz von NO ändert die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Man kann aus dieser Tatsache auf die Abwesenheit von Reaktionsketten schließen. (Mh. Chem. 80. 153—59. April 1949. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.) WESLY. 400

M. F. Carroll, *Durch Säure katalysierte Alkoholyse*. 1. Mitt. In nichtpolaren Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Ester u. der Katalysatorkonz. u. im wesentlichen unabhängig von der Alkoholkonzentration. Wie bei der durch Säuren katalysierten Veresterung reagieren auch hier sek. Alkohole schwerer als primäre. Der Unterschied im Reaktionsvermögen ist viel größer als bei der Alkoholyse der Ester der Acetessigsäure. Fügt man einem Syst. Ester—prim. Alkohol—Katalysator sek. Alkohole hinzu, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend herabgesetzt. Eine Deutung dieses Ergebnisses wird versucht. (J. chem. Soc. [London] 1949. 557—61. März. Stratford, Res. Labor., A. Boake, Roberts and Co. Ltd.) W. ALBRECHT. 400

Edward A. Fehnel und Marvin Carmack, *Ultravioletabsorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen*. 1. Mitt. Verbindungen mit Sulfidgruppen. Vff. haben von den nachst. angeführten aliph. u. arom. Sulfiden u. deren Derivv., die Äther-, Keto- oder Estergruppen enthalten, die UV-Absorptionsspektren untersucht u. die Beziehungen, die zwischen den einzelnen funktionellen Gruppen bestehen, erörtert. Die Ergebnisse sind graph. dargestellt. Die Herst. der Verb. erfolgte, wenn nicht anders angegeben, nach den üblichen Methoden. — *Methylsulfid*, *Äthylsulfid*, *n-Butylsulfid*, *Isopropylsulfid*, *tert-Butylsulfid* (aus tert.-Butylalkohol u. tert.-Butylmercaptan, Kp. 148—149°; Ausbeute 87%). *Allylsulfid*, *Pentamethylensulfid*, *Tetramethylensulfid*. — *Bis-(methylmercapto)-methan*, *Bis-(n-butylmercapto)-methan* (C₉H₂₀S₂), *2,2-Bis-(n-butylmercapto)-propan* (C₁₁H₂₄S₂), *Bis-(phenylmercapto)-methan* (C₁₃H₁₂S₂), *2,2-Bis-(phenylmercapto)-propan* (C₁₅H₁₆S₂), α,α -*Bis-(methylmercapto)-toluol* (C₉H₁₂S₂), *symm.-Trithian*. — *1,2-Bis-(n-butylmercapto)-äthan* (C₁₀H₂₂S₂), *1,4-Dithian*. — *Phenylmethylsulfid*, *Phenyläthylsulfid*, *Phenylisopropylsulfid* (aus Na-Thiophenolat u. Isopropylbromid, Kp.₂₀ 97°), *Phenyl-tert.-butylsulfid*, *Benzylphenylsulfid*, *Phenylsulfid*, *Benzylsulfid*, *Phenäthylsulfid* (C₁₆H₁₈S, Kp.₈ 190—192°), *Benzyläthylsulfid*, *Phenäthyläthylsulfid* (C₁₀H₁₄S, aus Phenäthylchlorid u. Äthylmercaptan, Kp.₄ 96°; Ausbeute 81%). — *n-Butylmercaptomethyläthyläther* (C₇H₁₆OS), β -*n-Butylmercaptoäthyläthyläther* (C₈H₁₈OS, aus n-Butylmercaptan u. 2-Bromäthyläthyläther, Kp.₃₀ 105—106°; Ausbeute 71%), *Bis-(melhozymethyl)-sulfid*, *1,4-Thiozan*, *Phenylmercaptomethylmethyläther* (aus Na-Thiophenolat u. Chlormethylmethyläther, Kp.₁₈ 113—114°), *Benzylmercaptomethylmethyläther* (C₉H₁₂OS, aus Benzylmercaptan u. Chlormethylmethyläther, Kp.₁₈ 128°; Ausbeute 17%). — *Äthylmercaptoacetone*. α -*Äthylmercaptoisopropylmethylketon* (C₇H₁₄OS, aus α -Bromisopropylmethylketon, Kp.₁₆ 65—66°; Ausbeute 73%), β -*Äthylmercaptoäthylmethylketon* (C₈H₁₆OS, aus Äthylmercaptan u. Methylvinylketon, Kp.₁₀ 78—79°; Ausbeute 61%), *Tetrahydro-1,4-thiapyron*, ω -*Äthylmercaptoacetophenon*, β -*Äthylmercaptopropiophenon* (C₁₁H₁₄OS, aus Äthylmercaptan u. Phenylvinylketon, mikrokristallines Pulver, F. 46—47°; Ausbeute 53%), *Phenylmercaptoacetone*, α -*Phenylmercaptoisopropylmethylketon* (C₁₁H₁₄OS, aus α -Bromisopropylmethylketon, Kp.₃ 102°; Ausbeute 65%). — *Äthyl-n-butylmercaptoacetat* (aus Na-Butylmercaptid u. Äthylbromacetat, Kp.₁₈ 110—111°), *Methyl- β -n-butylmercaptopropionat* (C₈H₁₆O₂S, aus n-Butylmercaptan u. Methylacrylat, Kp.₁₉ 118°; Ausbeute 81%), *Methyl- β -thiodipropionat*. (J. Amer. chem. Soc. 71. 84—93. Jan. 1949. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) NOUVEL. 400

Edward A. Fehnel und Marvin Carmack, *Ultravioletabsorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen*. 2. Mitt. Verbindungen mit Sulfogruppen. (1. vgl. vorst. Ref.) In der im vorst. Ref. geschilderten Weise wurden die nachst. angeführten Mono- u. Polysulfone sowie deren Derivv., die Keto- oder Estergruppen enthalten, hergestellt u. ihre UV-Absorptionsspektren untersucht: *Äthylsulfon*, *Vinyläthylsulfon* (C₄H₈O₂S, aus Äthyl- β -bromäthylsulfon mittels Triäthylamin, Kp.₈ 105—106°; Ausbeute 79%), *Bis-(methylsulfonyl)-methan*, *2,2-Bis-(methylsulfonyl)-propan*, *Trimethylentrisulfon*, *Phenylmethylsulfon*, *Phenyl-tert.-butylsulfon*, *Benzyläthylsulfon*, *Benzylphenylsulfon*, *Benzylsulfon*, *Phenyläthylsulfon*, *Phenylsulfon*, *Bis-(phenylsulfonyl)-methan*, *2,2-Bis-(phenylsulfonyl)-propan*, *n-Butylsulfonylacetone* (C₇H₁₄O₃S, aus Chloracetone u. Na-Butansulfinat, Kp.₄ 136 bis 137°; Ausbeute 62%), *Phenylsulfonylacetone*, α -*Phenylsulfonylisopropylmethylketon*

(C₁₁H₁₄O₃S, aus α -Bromisopropylmethylketon u. Na-Benzolsulfinat, Blättchen aus verd. A., F. 47–48° korr.; Ausbeute 48%), *Tetrahydro-1.4-thiapyron-1-dioxyd*, *Äthylphenylsulfonylacetat*. (J. Amer. chem. Soc. 71. 231–37. Jan. 1949.) NOUVEL. 400

N. Sheppard, *Die Zuordnung der Schwingungsspektren der C₄-Kohlenwasserstoffe Butin-1, Buten-1 und Vinylacetylen zu den Normalschwingungen dieser Moleküle*. Nach einer Zusammenstellung aller in der Literatur angegebenen Ultrarot- u. RAMAN-Spektren dieser Verb. wird eine Zuordnung aller beobachteten Frequenzen zu den Normalschwingungen vorgenommen u. diskutiert. Damit liegen jetzt Frequenzzuordnungen für sämtliche C₂-, C₃- u. C₄-KW-stoffe vor. Es werden deshalb auch die verschied. charakterist. Frequenzbereiche für die CH-Deformationschwingungen in Äthyl-, Vinyl- u. C≡CH-Gruppen zusammenfassend diskutiert. (J. chem. Physics 17. 74–78. Jan. 1949. Pennsylvania State Coll., Dep. of Phys.) A. REUTER. 400

Forrest F. Cleveland und Arnold G. Meister, *Schwingungsspektrum von Dijodacetylen*. Das RAMAN-Spektr. (Frequenzen u. halbquantitative relative Intensitäten) von C₂J₂ wird in A.- u. Acetonlsg. gemessen u. mit früheren RAMAN-Daten von GLOCKLER u. MORRELL (C. 1938. I. 3187) u. Ultrarotdaten von EMSCHWILLER u. LECOMTE (C. 1938. I. 1330) verglichen. Bei den Frequenzen ergibt sich gute Übereinstimmung, dagegen zeigen die Intensitäten gewisse Abweichungen. Die Schwingungsfrequenzen werden zunächst unter Annahme einer linearen Struktur u. unter Verwendung der früher für CH₃C₂J erhaltenen Kraftkonstanten berechnet, anschließend werden die Kraftkonstanten zur Verbesserung der Übereinstimmung zwischen berechneten u. Meßwerten etwas modifiziert. Die niedrigste der 5 berechneten Frequenzen (115 cm⁻¹), die nur im Ultrarot-spektr. erlaubt ist, tritt dort zwar nicht direkt auf, kann aber in 2 der Kombinationsfrequenzen nachgewiesen werden. Die abgeleiteten Kraftkonstanten werden mit denjenigen für C₂H₂, CH₃C₂J u. C₂D₂ verglichen. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 108–14. März/April 1949. Chicago, Ill., Illinois Inst. of Technol., Dep. of Phys.)

REITZ. 400

Jules Duchesne, A. Monfio und Claude Anspach, *Berichtigung: „Raman-Spektrum von Tetraäthylorthosilicat“ und „Ramanspektrum von Trimethylsiliconchlorid“*. Richtig ist, daß die erstgenannte Arbeit (vgl. C. 1949. I. 671) von JULES DUCHESNE u. A. MONFIO, die zweite Arbeit (C. 1949. II. 280) von CLAUDE ANSPACH u. JULES DUCHESNE stammt. (J. chem. Physics 17. 110. Jan. 1949. Brüssel, Univ., Fac. of Sci.) A. REUTER. 400

R. E. Richards und H. W. Thompson, *Infrarotspektren von Verbindungen mit hohem Molekulargewicht*. 4. Mitt. *Silicone und verwandte Verbindungen*. (3. vgl. THOMPSON u. TORKINGTON, Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 246). Von einer Reihe von Siliconen u. verwandten Substanzen wurden die Schwingungsspektren zwischen 2 u. 20 μ gemessen. Die verschied. Absorptionsspektren sind graph. wiedergegeben, u. in Tabellenform sind die gefundenen Absorptionsbanden zusammengestellt. Bei der Analyse der Spektren konnten mehrere Schwingungszuordnungen gemacht werden. Die Natur u. die Stärke der Si—O- u. Si—C-Banden wurde diskutiert. Untersucht wurden die folgenden Substanzen: die *Methylpolysiloxane* Si(CH₃)₃·O·Si(CH₃)₃, Si(CH₃)₅·O·[Si(CH₃)₂·O]_n, Si(CH₃)₃ mit n = 1, 2, 3 u. 4, die *cycl. Methylpolysiloxane* [Si(CH₃)₂·O]_n mit n = 3, 4, 5, 6 u. 7, die folgenden *Alkoxysilane* Si(CH₃)₂(O·C₂H₅)₂, SiCH₃(O·C₂H₅)₃, Si(C₂H₅)₂(O·CH₃)₂, SiC₂H₅(O·CH₃)₃, SiC₂H₅(O·C₂H₅)₂, CH₂:CH·CH₂·Si(O·C₂H₅)₃, Si(CH₃)₂(O·C₃H₇)₂, Si·CH₃(O·C₃H₇)₃, Si(CH₃)₂(O·iso-C₃H₇)₂, SiCH₃(O·iso-C₃H₇)₃, Si(CH₃)₂(O·n-C₄H₉)₂, SiCH₃(O·n-C₄H₉)₃, Si(CH₃)₂(O·iso-C₄H₉)₂, SiCH₃(O·iso-C₄H₉)₃ sowie die folgenden *phenylsubstituierten Silanole* u. *cycl. Phenylpolysiloxane* Si(C₆H₅)₃·OH, Si(C₆H₅)₂(OH)₂, (HO·Si(C₆H₅)₂)₂O, Si(C₆H₅)₂(O·Si[C₆H₅]₂·OH)₂, [Si(C₆H₅)₂·O]₃ u. [Si(C₆H₅)₂·O]_n. Es wurden außerdem noch vorläufige Messungen durchgeführt an einigen chlorierten Silanen wie Trichlorsilan, Äthylchlorosilan u. Diäthylchlorosilan im Dampfzustand. (J. chem. Soc. [London] 1949. 124–32. Jan. Oxford, Univ. Phys.-Chem. Labor.) GOTTFRIED. 400

A. Frühling, *Raman-Spektrum des Diphenyläthers im flüssigen Zustand und im Einkristall*. Anwendung auf die Untersuchung inner- und zwischenmolekularer Schwingungen. Das RAMAN-Spektr. von Diphenyläther wird in fl. Zustand u. am Einkristall untersucht. Einerseits werden Linien des Bzl. wiedergefunden, deren Polarisation den Schluß erlaubt, daß das Äthermol. eben ist. Andererseits können aus Linien, die der Gruppe YXY zuzuordnen sind, deren Valenzwinkel u. Bindungskräfte bestimmt werden. Der Winkel ergibt sich zu 116°, in befriedigender Übereinstimmung mit der Best. aus dem Dipolmoment (125 ± 5°) u. aus der Elektronenbeugung (118 ± 3°). Für XY ergibt sich eine Bindungskraft von 6,64 · 10⁵ dyn/cm, für YY eine solche von 2,7 · 10⁵. Im Kristall zeigen alle inneren Linien Polarisationsanomalien u. können daher nicht zur Identifizierung noch zweifelhafter Linien herangezogen werden. Die Schwierigkeiten, denen man bei der Unters. des Polarisationsgrades von RAMAN-Linien in Kristallen begegnet, werden damit erneut

unterstrichen. Die durch niedrige Frequenzen gekennzeichneten äußeren Linien (3 Paare, die den Hauptträgheitsmomenten zugeordnet werden können), deuten darauf hin, daß sich in der Elementarzelle mindestens 2 Moll. befinden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 35—38. 1 Tafel. Jan./Febr. 1949. Ecole Norm. Sup., Labor. de Phys.)

REITZ. 400

Jean-Charles Pariaud und Georges Chapas, *Optische Aktivität von Campher in wasserfreien und wasserhaltigen Lösungsmitteln*. Vff. bestimmen D. u. Drehvermögen der Lsgg. von Campher in Methanol, A., Butanol, Allylkohol, Benzylalkohol, Phenol, Aceton u. Ae. sowie den Einfl. von Wasscr. Die Ergebnisse werden unter der Annahme diskutiert, daß die OH-Gruppen der Lösungsmittel mit der Ketogruppe des Camphers labile Bindungen eingehen (im Fall des Acetons wird eine partielle Enolisation angenommen). Dies erklärt, warum Ae. (u. Hexan) das Drehvermögen des Camphers nicht beeinflussen. Der Zusatz von W. zu den Lsgg. setzt in allen Fällen das Drehvermögen herab (ausgenommen bei Phenol; Lsgg. von Campher in Phenol besitzen ein kleines Drehvermögen, Zusatz von W. erhöht es). Die Wrkg. des W. wäre durch eine Bindung an die Keto-Gruppe zu erklären. Der Einfl. des W. ist um so größer, je schwerer die C-Kette des Alkohols ist. So ist die Wrkg. von W. bei Methanol klein, bei Butanol groß. Sie ist auch klein bei Benzylalkohol u. Phenol, bei denen die Doppelbindung bzw. das Phenyl die Reaktionsfähigkeit vermehrt. — Die Unters. der Absorptionsspektren (C. 1949. I. 482) hat zu ähnlichen Ergebnissen geführt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 403—08. Mai/Juni 1949. Lyon, Fac. Catholique des Sci., Labor. de Chimie physique.) L. LORENZ. 400

Jean-Charles Pariaud und Georges Chapas, *Optische Aktivität von Campherderivaten*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Drehvermögen von Campheroxim u. von Campherdiäthylacetal in A.-Lsg. ist in weiten Konzentrationsbereichen konstant. Zusatz von W. zu den Lsgg. setzt das Drehvermögen herab. Vff. nehmen an, daß A. mit der Oxim- oder der Acetalgruppe keine Bindung eingehen kann, während W. dies beim Oxim tun kann; beim Acetal könnte W. verseifend wirken. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 408—10. Mai/Juni 1949.) L. LORENZ. 400

J. Pearson, *Reduktion von Nitroverbindungen an der Quecksilbertropfkathode*. 3. Mitt. *Nitroresorcine*. (1. u. 2. vgl. C. 1949. II. 853.) *2-Nitroresorcine* zeigt bei allen p_H -Werten eine einzige polarograph. Reduktionswelle. — Bei *2,4-Dinitroresorcine* erhält man 2 solche Wellen von gleicher Höhe, die bei niederen p_H -Werten (< 4) zu einer einzigen Welle doppelter Höhe verschmelzen, wie es sich ähnlich bei *m-Dinitrobenzol* gezeigt hat. — *4,6-Dinitroresorcine* verhält sich ähnlich, nur wird auch bei p_H 2 noch keine Verschmelzung beider Wellen erreicht. — *Styphninsäure (2,4,6-Trinitroresorcine)* zeigt ein ähnliches Verh. wie Pikrinsäure: Mit steigendem p_H zeichnen sich auf der Reduktionswelle schließlich 3 Einzelsprünge ab, von denen der 3. nur undeutlich erhalten wird. Den ersten beiden Wellen wird Red. zu Aminogruppen, der letzten die Bldg. von Bis-(dioxidiaminophenyl)-hydrazin zugeordnet. — Die Halbwellenpotentiale u. Diffusionsströme in Abhängigkeit vom p_H werden für die 4 untersuchten Resorcine tabellar. zusammengestellt. Im Vgl. mit den früheren Unterss. zeigt sich, daß Einführung von 2 OH-Gruppen die Red. der NO_2 -Gruppen erleichtert: Sie werden hier ausnahmslos u. bei jedem p_H stufenweise umgesetzt. Hinsichtlich weiterer Wechselwirkungen zwischen OH- u. Nitrogruppen werden die in 2. Mitt. gezogenen Schlüsse bestätigt. Die intramolekulare H-Bindung hebt jeden stabilisierenden Einfl. einer benachbarten OH-Gruppe auf. Ggw. von 2 OH-Gruppen im Nitrokörper scheint die Bldg. von Phenylammoniumionen zu verhindern. (Trans. Faraday Soc. 45. 199—203. Febr. 1949. Sketty Hall, Swansea, Brit. Iron and Steel Res. Ass.)

SEIDEL. 400

Hugh M. Huffman, Samuel S. Todd und George D. Oliver, *Thermische Daten von acht C₈H₁₆-Alkylcyclohexanen bei tiefer Temperatur*. Die therm. Eigg. von acht Alkylcyclohexanen wurden im Temperaturbereich von 12—300° K calorimetr. untersucht. Es wurden folgende FF. gefunden: *Äthylcyclohexan* (I) 161,8406° K; *1,1-Dimethylcyclohexan* (II) 239,811; *cis-1,2-Dimethylcyclohexan* (III) 223,278; *trans-1,2-Dimethylcyclohexan* 184,994 (zweite Probe 184,988); *trans-1,3-Dimethylcyclohexan* 183,063; *cis-1,3-Dimethylcyclohexan* 197,593; *cis-1,4-Dimethylcyclohexan* 185,733; *trans-1,4-Dimethylcyclohexan* 236,217. Die Substanzen standen bei der Best. unter ihrem eigenen Dampfdruck, es handelt sich also um die Tripelpunkttemperaturen. Für die Molwärmen bei 298,16° K werden in gleicher Reihenfolge angegeben: 50,62; 50,01; 50,24; 50,05; 50,87; 50,04; 50,69 u. 50,25 cal/grad/Mol; die Schmelzwärmen betragen 1991,7±0,3; 483,4±0,8; 393,2±0,3; 2507,6±0,3; 2358; 2586,1±1,1; 2224,4±1,7 u. 2947,2 cal/Mol. Bei II erfolgt bei 153,15±0,05° K eine Umwandlung mit einer Wärmetönung von 1430±0,4 cal/Mol, desgleichen bei III bei 172,5±0,1° K mit 1973,4±2,3 cal/Mol. Für die Entropien bei 298,16° K im fl. u. hypothet. gasförmigen Standardzustand bei 1 at wurden gefunden:

67,14 u. 91,46; 63,87 u. 87,22; 65,52 u. 89,47; 65,30 u. 88,75; 66,03 u. 89,96; 65,16 u. 88,72; 64,80 u. 88,64; 64,06 u. 87,45. Das Verh. von II u. III in der Nähe der Umwandlungspunkte wird näher erörtert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 584—92. Febr. 1949. Bartlesville, Okla., Bureau of Mines.)

SCHÜTZA. 400

H. J. van der Waals und J. J. Hermans, *Die Mischungswärme im System n-Heptan-n-Hexadecan*. (Vorläufige Mitt.) Die Mischungswärmen im Syst. n-Heptan-n-Hexadecan werden gemessen. Wenn diese Mischungswärme von der nach BRONSTED u. KOEFOED bestimmten überschüssigen freien Energie abgezogen wird, wird eine Überschüßentropie erhalten, die in guter Übereinstimmung mit der nach der Ableitung von GUGGENHEIM berechneten steht. Die Mischungswärmen sind sehr klein u. erforderten eine bes. empfindliche Meth. zu ihrer Bestimmung. Das vorliegende Syst. stellt eine der besten Annäherungen an ein in der statist. Mechanik benutztes vereinfachtes Modell dar. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 181—84. März 1949. Groningen, Univ.)

SCHÜTZA. 400

John L. Binder, *Thermodynamische Funktionen von CH₃SH und (CH₃)₂S*. Berechnet wurden die Entropien, freien Energien, Wärmekapazitäten u. Wärmeinhalte von Methylmercaptan u. Dimethylsulfid für Temp. von 298,16—1500° K nach den gewöhnlichen statist. Methoden. Die erhaltenen Werte sind tabellar. zusammengestellt. (J. chem. Physics 17. 499—500. Mai 1949. Akron, O.)

GOTTFRIED. 400

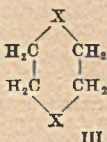
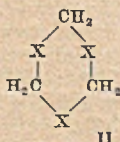
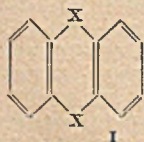
D. L. Levi, W. S. McEwan und J. H. Wolfenden, *Die Thermochemie von Lösungen*. 7. Mitt. *Die Ionisationswärmen einiger substituierter Ammoniumionen*. (6. vgl. COTTRELL, C. 1949. I. 675.) Die Ionisationswärmen verschied. Amine werden calorimetr. bei 10, 20 u. 30° gemessen. Aus den Enthalpieänderungen u. den bekannten Ionisationskonstanten werden die Entropieänderungen des Ionisationsvorganges berechnet. Es ist für Aniliniumion $\Delta H_{\frac{1}{2}}^{\circ} = +7276$, $\Delta S_{298} = +3.4$; Benzylammoniumion $+13087$ u. $+1.0$; 2-Oxyäthylammoniumion $+12070$ u. -2.7 ; α -Picoliniumion $+6095$ u. -7.0 ; Pyridiniumion $+4721$ u. -8.4 . Bei Benzylammonium-, α -Picolinium- u. Pyridiniumion ist ΔH eindeutig temperaturabhängig. (J. chem. Soc. [London] 1949. 760—61. März. Oxford, Phys. Chem. Labor.)

SCHÜTZA. 400

Rodolphe Viillard und Michel Magat, *Über die Zerschlagung linearer Kohlenwasserstoffe durch Elektronenstoß*. Vf. behandelt die Entstehung von Radikalen bei Ionisierungspotentialen von 50—100 eV. Bruch von C—H-Bindungen: In jeder homologen Reihe verringert sich der prozentuale Anteil an ionisierten Bruchstücken, die lediglich durch H-Abtrennung ohne Bruch einer C—C-Bindung entstanden sind, mit wachsender Kettenlänge, z. B. von 84% bei Äthan auf 8·10⁻³% bei Octan. Bei Mehrfachbindungen in einer Kette erhöht sich der Anteil an ionisierten Bruchstücken dieser Art. Werden mehrere H-Atome aus einem KW-stoffmol. abgetrennt, so sind dabei Radikale mit einer ungeraden Anzahl von H-Atomen immer häufiger als solche mit gerader Anzahl; diese haben die Möglichkeit, sich zu stabilen ungesätt. Moll. umzulagern. Das Gleiche gilt auch für die Abtrennung von F-Atomen aus perfluorierten KW-stoffen. Die Bldg. von Ionen freier Radikale ist danach offenbar wahrscheinlicher als die Bldg. von Molekülonen. Bruch von C—C-Bindungen: Gleichzeitiger Bruch von 2 C—C-Bindungen findet prakt. nicht statt. Der Geh. an Ionen CH₂⁺ u. C₂H₄⁺ wächst nicht mit zunehmender Kettenlänge; für lange Ketten streben die Verhältnisse [CH₂⁺]/[CH₃⁺] u. [C₂H₄⁺]/[C₂H₅⁺] Grenzwerten zu. Bei gesätt. KW-stoffen ist ein Bruch am Ende der Kette unter Bldg. von C₁- u. C_{n-1}-Ionen wenig wahrscheinlich. Von Pentan bis Nonan tritt der Bruch bevorzugt an der 3—4-Bindung ein. Bei den perfluorierten Verbb. erfolgt der Bruch am häufigsten an der 1—2-Bindung. Eine 1—2-Doppelbindung verringert im Vgl. zur entsprechenden gesätt. Verb. die relative Zahl von Bruchstücken, die durch Bruch dieser u. der benachbarten Bindung entstehen können. Umgekehrt wird durch eine mittelständige Doppelbindung die relative Zahl der durch Bruch dieser Bindung entstehenden Radikale erhöht. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 1118—20. 28/3. 1949.)

REITZ. 400

K. E. Calderbank und R. J. W. Le Fèvre, *Die Intervallwinkel von Sauerstoff und Schwefel in Dioxan, Dithian, Trioxymethylen und Trithioformaldehyd*. BENNET, EARP u. GLASSTONE hatten früher (J. chem. Soc. [London] 1934. 1179) gezeigt, daß das Dipolmoment von Diphenyldioxyd (I, X = O)



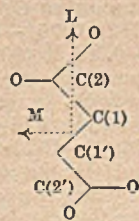
von Null nicht zu unterscheiden ist im Gegensatz zu Thianthren (I, X = S), wo Werte von 1,7 D bzw. 1,57 D gefunden worden waren. Es war daher geschlossen worden, daß die Intervallwinkel in der Struktur I ca. 120° für Sauerstoff u. vielleicht 110° für S

betragen. Infolge der ziemlich hohen Polarität von Trioxymethylen u. der sehr niedrigen Polarität von Dioxan erschien es Vf. von Interesse, analoge Vgl. für die O- u. S-Verbb.

entsprechend II u. III anzustellen. Für Trioxymethylen u. Trithioformaldehyd wurden Dipolmomente von 2,1₀ bzw. 2,3₀ D gefunden. Theoret. können die durch II dargestellten Strukturen spannungslose Konfigurationen vom SACHSE-Typ (Ber. dtsh. chem. Ges. 23. [1890.] 1363) annehmen, in denen die drei X-Atome entweder alle oberhalb der drei C-Atome enthaltenden Ebene (Sessel-Form) oder zwei oberhalb dieser Ebene u. eins unterhalb der Ebene (Boot-Form) liegen. Die Substanzen können daher entweder ganz die Boot-Form oder ganz die Sessel-Form besitzen oder aber es liegen Gleichgewichtsmischungen der zwei Konfigurationen vor. Nach röntgenograph. Unters. haben die Kristalle von Trimethylentrioxyd u. -trisulfid die Sessel-Form. Da anzunehmen ist, daß diese Verbb. sich in Bzl. unter Beibehaltung dieser mol. Konfiguration lösen, kann man das C—X—C-Moment unter Annahme verschied. Intervenzwinkel berechnen. Aus diesen Rechnungen ergab sich, daß bei beiden Verbb. die Sessel-Form vorliegt u. daß die Intervenzwinkel bei C, O u. S ca. 110° betragen. Weitere Überlegungen führten zu der Annahme, daß das Moment von Dithian größer sein sollte als das von Dioxan. Es wurde aber zwischen den Momenten beider Verbb. kein merklicher Unterschied gefunden; Dithian erwies sich als nichtpolar innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen, während für Dioxan ein Moment von der Größenordnung 0,4 D gefunden wurde. Es folgt hieraus, daß diese beiden Verbb. bei gewöhnlichen Temp. sich nicht in einem beweglichen Sessel- oder Boot-Gleichgewicht befinden, sondern eben sind oder aber als starre Sessel-(trans-) Strukturen existieren. (J. chem. Soc. [London] 1949. 199—202. Jan. Sydney, Australia, Univ.)
GOTTFRIED. 400

W. M. Morley und V. Vand, *Kristallstruktur von Strontiumlaurat*. Röntgenograph. untersucht wurden die Sr-Seifen der n. geradzahigen Fettsäuren von Capronsäure bis Stearinsäure. Es wurden verschied. Formen beobachtet. Form A erhält man durch Fällung aus der wss. Lsg. der entsprechenden Na-Seife; ihre langen Netzebenenabstände folgen dem Gesetz $d = 5,879 + 2,475 N$, wo N die Anzahl der C-Atome in der entsprechenden Fettsäure bedeutet. Form B folgt dem Gesetz $d = 3,95 + 2,447 N$; man erhält sie gewöhnlich durch Erhitzen der Form A. Die Formen zeigen eine gewisse Variabilität in ihren Pulverdiagrammen, deren Gründe bis jetzt noch nicht bekannt sind. Das Inkrement ihrer langen Netzebenenabstände zeigt an, daß in beiden Formen die KW-stoffketten mit ihren Achsen senkrecht oder nahezu senkrecht zu den von den ion. Endgruppen gebildeten Ebenen liegen; sie unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Neigungswinkel. Die Sr-Salze der Capron- u. Myristinsäure ergaben Diagramme, aus denen auf noch weitere Formen geschlossen werden muß. Einkristalle der Form A von Sr-Laurat wurden in Form langer u. dünner Platten aus alkoh. Lsg. erhalten. Drehkristall- u. WEISSENBURG-Aufnahmen ergaben für die monokline Zelle die Dimensionen $a = 7,803$, $b = 70,86$, $c = 4,75$ kX, $\beta = 102^\circ 36'$. In der Zelle sind 4 Moll. enthalten. Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P 2_1/n$. Die Ketten sind entlang der b-Achse orientiert, die roh der Länge von vier Fettsäureketten entspricht. Aus einer vorläufigen FOURIER-Projektion auf die b-c-Ebene ergibt sich, daß der mittlere Abstand zweier C-Atome in dem ungestörten Teil der Kette 2,605 KX beträgt. (Nature [London] 163. 285. 19/2. 1949. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers & Unilever, Ltd., Res. Dep.)
GOTTFRIED. 400

J. D. Morrison und J. Monteath Robertson, *Die Kristall- und Molekularstruktur gewisser Dicarbonsäuren*. 4. Mitt. β -Bernsteinsäure. (3. vgl. C. 1948. II. 287.) Zur röntgenograph. Unters. geeignete Kristalle wurden durch langsame Kristallisation aus Äthylacetat erhalten. Für die monokline Elementarzelle wurden die folgenden Dimensionen gefunden: $a = 5,10 \pm 0,01$ Å, $b = 8,88 \pm 0,03$ Å, $c = 7,61 \pm 0,02$ Å, $\beta = 133,6 \pm 0,1^\circ$. In der Zelle sind 2 Moll. enthalten, Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - P 2_1/a$. Durch mehrere FOURIER-Analysen wurde die von VERVEEL u. MAC GILLIVRAY (C. 1939. II. 3556) vorgeschlagene Struktur bestätigt, die einzelnen Punktlagen dagegen noch etwas verbessert. Nimmt man als L- u. M-Achsen des Mol. die in der nebenst. Figur angegebenen Richtungen u. als N-Achse die dazu senkrechte Richtung u. bezeichnet man mit α , β u. γ die Winkel, die die Molekülachsen mit den a-, b- u. c'-Kristallachsen bilden, wo c' die zu a u. b senkrechte Richtung bedeutet, dann erhält man die folgende Orientierung des Mol. in der Zelle: $\alpha_L 56,0^\circ$, $\beta_L 68,5^\circ$, $\gamma_L 42,0^\circ$, $\alpha_M 60,4^\circ$, $\beta_M 150,2^\circ$, $\gamma_M 86,8^\circ$, $\alpha_N 48,2^\circ$, $\beta_N 70,3^\circ$, $\gamma_N 131,7^\circ$. Im Gitter liegen alle Atome in der Punktlage xyz ; $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$; $1/2 + x, 1/2 - y, z$; $1/2 - x, 1/2 + y, \bar{z}$ mit den Parametern (in Å) C (1) ($x = 0,276, y = 0,592, z = 0,602$), C (2) ($0,099, 0,326, 1,966$), O (1) ($-0,602, -0,703, 1,976$), O (2) ($0,864, 1,233, 2,234$). Innerhalb des Mol. sind die Abstände C (1')—C (1) = $1,50 \pm 0,02$ Å, C (1)—C (2) = $1,51 \pm 0,02$ Å, C (2)—O (1) = $1,25 \pm 0,02$ Å, C (2)—O (2) = $1,30$ Å. Alle C-Atome im Mol. sind koplanar; die Ebenen der Carbonylgruppen sind dagegen um ca. 9° um die Achse C (1)—C (2) mit Bezug auf die Ebene, die die C-Atome enthält, gedreht. Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Moll. tritt in den Wasserstoff-



brücken mit einer Länge von 2,64 Å auf, die die O-Atome benachbarter Carboxylgruppen entlang der c-Achse verbinden. Auch die anderen O—O-Abstände sind kürzer als in den anderen Säuren der Reihe, was zu einer außerordentlich dichten Gruppierung der Moll. führt. Der kürzeste Abstand C—O beträgt 3,49 Å. (J. chem. Soc. [London] 1949. 980—86. April. Glasgow, Univ.)

GOTTFRIED. 400

J. D. Morrison und J. Monteath Robertson, *Die Kristall- und Molekularstruktur gewisser Dicarbonsäuren*. 5. Mitt. *Adipinsäure*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Kristallstruktur der Adipinsäure war bereits früher von MAC GILLAVRY (C. 1941. II. 2426) bestimmt worden. Als mittleren C—C-Abstand hatte er 1,51 Å gefunden gegenüber einem n. Wert von 1,54 Å. Vff. versuchten durch vollständigere FOURIER-Analysen eine Verfeinerung der Struktur zu erreichen. Die Ergebnisse von MAC GILLAVRY konnten vollauf bestätigt werden, doch erhielten Vff. eine abweichende Verteilung der Valenzlängen in der Kette. — Gut entwickelte Kristalle wurden aus Äthylacetat erhalten. Die Dimensionen der monoklinen Zelle ergaben sich zu $a = 10,07 \pm 0,03$ Å, $b = 5,16 \pm 0,01$ Å, $c = 10,03 \pm 0,03$ Å, $\beta = 137,1 \pm 0,2^\circ$. In der Zelle sind zwei Moll. enthalten; Raumgruppe ist $C^{2h} - P 2_1/a$. Bezeichnet man die Molekülachsen wie bei der β -Bernsteinsäure (vgl. vorst. Ref.) mit L, M, N u. mit α , β , γ die Winkel, die diese Achsen mit den a-, b- u. c'-Kristallachsen bilden, wo c' die auf a u. b senkrechte Richtung bedeutet, dann ist die Orientierung des Mol. durch die folgenden Winkel gegeben: $\alpha_L 48,5^\circ$, $\beta_L 104,6^\circ$, $\gamma_L 45,2^\circ$, $\alpha_M 61,0^\circ$, $\beta_M 30,5^\circ$, $\gamma_M 98,6^\circ$, $\alpha_N 55,3^\circ$, $\beta_N 116,2^\circ$, $\gamma_N 133,9^\circ$. Folgende Parameter (in Å) wurden bestimmt: C (1) ($x =$) $-0,215$, ($y =$) $0,206$, ($z =$) $0,573$, C (2) $0,453$, $-0,838$, $2,027$, C (3) $0,269$, $-0,448$, $3,355$, O (1) $-0,715$, $0,540$, $2,945$, O (2) $1,025$, $-1,296$, $4,730$. Im Mol. beträgt der Abstand der beiden mittelsten C-Atome $1,54 \pm 0,02$ Å, die beiden anderen C—C-Abstände sind $1,49 \pm 0,02$ Å u. $1,52 \pm 0,03$ Å, die Abstände C—O betragen $1,23 \pm 0,04$ Å bzw. $1,29 \pm 0,04$ Å. Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Moll. ist wieder der zwischen den O-Atomen benachbarter Carboxylgruppen mit 2,68 Å (Wasserstoffbrücken). Alle anderen intermol. Abstände sind größer als 3,6 Å. (J. chem. Soc. [London] 1949. 987—92. April.)

GOTTFRIED. 400

J. D. Morrison und J. Monteath Robertson, *Die Kristall- und Molekularstruktur gewisser Dicarbonsäuren*. 6. Mitt. *Sebacinsäure*. (5. vgl. vorst. Ref.) Die ersten drei Glieder der Reihe der n. Dicarbonsäuren haben stark differierende Elementarzellen u. Kristallstrukturen. CASPARI zeigte (J. chem. Soc. [London] 1928. 3235; 1929. 2709), daß die Säuren von der Glutarsäure an eine gut definierte u. eng verwandte kristallograph. Reihe bilden, die aus zwei Untergruppen zusammengesetzt ist, die Säuren mit gerader u. die mit ungerader Anzahl von C-Atomen im Molekül. Die Dimensionen der a- u. b-Achsen sowie der Winkel β sind für beide Gruppen ziemlich ähnlich, dagegen weichen die c-Achsen voneinander ab. Die geradzahigen Säuren haben zwei zentralsymm. Moll. in der Elementarzelle, die c-Achse gibt ein Maß für die Kettenlänge. Die ungeradzahigen Säuren haben vier Moll. in der Elementarzelle u. die Länge der c-Achse entspricht in diesem Fall der zweier Moll., die Ende an Ende liegen. Als erstes n. Glied der geradzahigen Serie kann die Adipinsäure (vgl. vorst. Ref.) angesehen werden. In der vorliegenden Arbeit berichten Vff. über ein weiteres Glied der gleichen Serie. Die Kantenlängen der monoklinen Zelle der Sebacinsäure wurden gefunden zu $a = 10,10 \pm 0,03$ Å, $b = 5,00 \pm 0,01$ Å, $c = 15,10 \pm 0,05$ Å, $\beta = 133,8^\circ$. In der Zelle sind zwei Moll. enthalten; Raumgruppe ist $C^{2h} - P 2_1/a$. Die Struktur wurde mittels mehrerer FOURIER-Analysen aufgeklärt. Da die C-Atome der Kette wieder koplanar sind, werden die Molekülachsen wieder wie in den vorst. Ref. mit L, M u. N bezeichnet. Die Orientierung des Mol. in der Zelle ist dann wie folgt (Bezeichnung α , β , γ wie in den vorst. Ref.): $\alpha_L 50,3^\circ$, $\beta_L 98,2^\circ$, $\gamma_L 40,9^\circ$, $\alpha_M 63,3^\circ$, $\beta_M 29,9^\circ$, $\gamma_M 102,6^\circ$, $\alpha_N 51,5^\circ$, $\beta_N 118,6^\circ$, $\gamma_N 128,2^\circ$. Die Parameter (in Å) wurden bestimmt zu C (1) ($x =$) $-0,221$, ($y =$) $0,270$, ($z =$) $0,553$, C (2) $0,387$, $-0,630$, $2,088$, C (3) $0,036$, $-0,094$, $3,252$, C (4) $0,650$, $-1,000$, $4,757$, C (5) $0,353$, $-0,570$, $5,978$, O (1) $-0,501$, $0,480$, $5,623$, O (2) $1,040$, $-1,320$, $7,348$. Die C-Atome liegen wahrscheinlich genau in einer Ebene, die Ebene der Carboxylgruppe ist ca. 3° aus der C-Ebene herausgedreht. Innerhalb des Mol. ist der C—C-Abstand der beiden mittelsten C-Atome am größten: $1,54 \pm 0,02$ Å, die vier anderen C—C-Abstände sind $1,50$, $1,53$, $1,48$ u. $1,51$ Å. Die C—O-Abstände betragen $1,24$ u. $1,27$ Å, beide $\pm 0,04$ Å. Der kürzeste Abstand zwischen benachbarten Moll. ist wieder der zwischen den O-Atomen benachbarter Carboxylgruppen; er beträgt 2,68 Å. — Es wird zum Schluß noch darauf hingewiesen, daß bei der Berechnung der Struktur Faktoren der Einfl. der H-Atome, die über 16% der Gesamtatomanzahl betragen, berücksichtigt werden muß. Nur dann gelang es, eine gute Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Intensitäten zu erhalten. Für die H-Atome, die an den C-Atomen sitzen, wurden unter Annahme eines Abstandes C—H = $1,09$ Å u. einer tetraedr. Verteilung der Valenzen die Koordinaten berechnet. (J. chem. Soc. [London] 1949. 993—1001. April.)

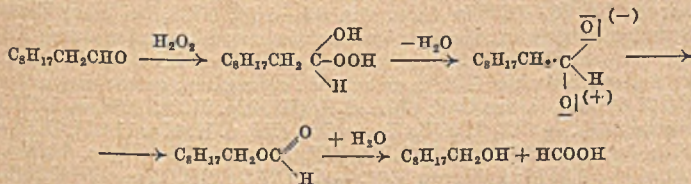
GOTTFRIED. 400

J. D. Morrison und J. Monteath Robertson, *Die Kristall- und Molekularstruktur gewisser Dicarbonsäuren*. 7. Mitt. β -Glutarsäure. (6. vgl. vorst. Ref.) β -Glutarsäure (die bei gewöhnlicher Temp. stabile Form) ist der erste wirkliche Repräsentant der „ungeradzähligen“ Serie n. Dicarbonsäuren. Die Dimensionen der monoklinen Elementarzelle wurden gefunden zu $a = 10,06 \pm 0,03$ Å, $b = 4,87 \pm 0,01$ Å, $c = 17,40 \pm 0,05$ Å, $\beta = 132,6 \pm 0,4^\circ$. In der Zelle sind vier Moll. enthalten; Raumgruppe ist $C_{2h}^2 - 12/a$. Die gefundene Struktur ist sehr ähnlich derjenigen der Säuren der geradzähligen Reihe. Gegenüber den geradzähligen Gliedern ist jedoch die c-Achse verdoppelt, die Zelle enthält vier Moll. anstatt zwei Moll. u. das einzelne Mol. besitzt eine Symmetrieachse anstatt eines Symmetriezentrums. Die Struktur selbst wurde wieder durch mehrere FOURIER-Analysen aufgeklärt. Bezeichnet man mit L, M u. N wieder die Achsen des Mol. wie in den vorst. Ref. u. mit α , β u. γ die Winkel, die diese Achsen mit den kristallograph. a-, b- u. c'-Achsen bilden, dann hat das Mol. die folgende Orientierung in der Zelle: $\alpha_L 57,7^\circ$, $\beta_L 90,0^\circ$, $\gamma_L 32,3^\circ$, $\alpha_M 90,0^\circ$, $\beta_M 0^\circ$, $\gamma_M 90^\circ$, $\alpha_N 323^\circ$, $\beta_N 90,0^\circ$, $\gamma_N 122,3^\circ$. In der Zelle ist die Ebene der Carboxylgruppe ca. 32° gegen die Ebene der zentralen C-Atome geneigt, während dieses Herausdrehen bei den geradzähligen Säuren nur einige Grad beträgt. Die einzelnen Parameter wurden gefunden zu (in Å) C (1) (x =) $-2,515$, (y =) $0,593$, (z =) $0,000$, C (2) $-2,216$, $0,288$, $1,138$, C (3) $-2,347$, $0,419$, $2,682$, O (1) $-3,172$, $1,474$, $2,296$, O (2) $-1,447$, $-0,149$, $4,253$. Im Mol. sind alle C—C-Abstände gleich, u. zwar $1,53$ Å, die C—O-Abstände betragen $1,23$ bzw. $1,30 \pm 0,03$ Å. Der kürzeste intermol. Abstand ist wieder der zwischen O-Atomen benachbarter Carboxylgruppen; er beträgt $2,69$ Å. Die übrigen intermol. Abstände sind alle nicht kleiner als $3,59$ Å. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1001—08. April.) GOTTFRIED. 400

J. D. Dunitz, *Die Struktur des zentrosymmetrischen Isomeren von 1.2.3.4-Tetraphenylcyclobutan*. Vf. untersucht die Kristallstruktur des zentrosymm. Isomeren von 1.2.3.4-Tetraphenylcyclobutan auf röntgenograph. Wege. Raumgruppe $P2_1/a$. Elementarzelle: $a = 17,02 \pm 0,05$; $b = 5,775 \pm 0,02$; $c = 12,35 \pm 0,05$ Å; $\beta = 127 \pm 1^\circ$; $D_{\text{gef.}} 1,23$; $Z = 4$ Moll. $C_{14}H_{12}$. Die Atomabstände u. Valenzwinkel werden mit einer Genauigkeit von ca. $0,02$ Å bzw. 2° bestimmt. Dabei zeigt sich, daß die Benzolringe reguläre Sechsecke von $1,39$ Å Seitenlänge bilden, u. daß die daran anschließenden C—C-Bindungen von $1,54$ auf $1,50$ Å verkürzt sind. Umgekehrt betragen die Bindungslängen im Cyclobutanring $1,585$ u. $1,555$ Å. Dieser Anstieg kann mit einer Änderung des Übergangsverhältnisses in den Bahnen des Cyclobutanrings zusammenhängen. Die Moll. werden durch ein Syst. von VAN DER WAALSschen Bindungen zwischen den Phenylgruppen zusammengehalten u. sind im Kristall sehr eng gepackt. (Acta crystallogr. [London] 2. 1—13. März 1949. Oxford, Univ., Univ. Museum, Labor. of Chem. Crystallography.) B. REUTER. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

P. Karrer und O. Haab, *Zur Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch H₂O₂ und Persäuren*. (Vgl. C. 1949. II. 1398.) Ähnlich wie bei α -Ketocarbonsäuren ist nach Ansicht der Vff. auch der Verlauf der Oxydation von Aldehyden u. Ketonen mit H₂O₂ oder Persäuren zu erklären, so z. B. die Oxydation von Steroidketonen R·COCH₃ durch Peressigsäure oder Perbenzoesäure zu Acetaten R·OCOCH₃ (BURCKHARDT u. REICHSTEIN, C. 1943. I. 1055; SARETT, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2899). Für den Mechanismus der Oxydation von aliph. Aldehyden durch H₂O₂, bei der nach SPÄTH (C. 1942. I. 1996) neben Carbonsäuren um ein C-Atom ärmere Alkohole entstehen, geben Vff. folgendes Schema:



Auch bei dem RUFFSchen Abbau der Aldonsäuren treten nach Ansicht der Vff. analoge Verb. u. keine α -Ketocarbonsäuren als Zwischenprod. auf: $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_3 \cdot \text{COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHOH}-\text{O}-\text{COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CH}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$. Vf. haben Cyclohexanon mit Phthalmonopersäure in Ae. umgesetzt, wobei durch 36std. Stehenlassen bei 20° ϵ -Oxycapronsäurelacton, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, Kp.₁₀ $95-102^\circ$, entsteht. — Ungeklärt bleibt der Reaktionsverlauf bei der Oxydation aromat. o- oder p-Oxyaldehyde mit H₂O₂, H₂SO₅ oder O₃, bei der mehr-

wertige Phenole gebildet werden. (Helv. chim. Acta 32. 973—74. 2/5. 1949. Zürich, Univ.) KRESSE. 450

Saul W. Chaikin und Waldon G. Brown, *Reduktion von Aldehyden, Ketonen und Säurechloriden mit Natriumborhydrid*. NaBH_4 red., wie LiAlH_4 , Aldehyde u. Ketone zu den entsprechenden Alkoholen, ist jedoch auch in OH-haltigen Lösungsmitteln, wie CH_3OH u. W., anwendbar. Die nach $4 \text{R}_2\text{CO} + \text{NaBH}_4 = \text{NaB}(\text{OCHR}_2)_4$ u. $\text{NaB}(\text{OCHR}_2)_4 + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_7 + 4 \text{R}_2\text{CHOH}$ als Zwischenprodd. auftretenden Borsäurekomplexe sind zum Teil schwer hydrolysierbar. Säurechloride werden bei Anwendung einer Suspension von NaBH_4 in Dioxan oder anderen inerten Lösungsmitteln zu prim. Alkoholen red., wobei im allg. andere funktionelle Gruppen, im Gegensatz zu LiAlH_4 , nicht angegriffen werden. Carbonsäuren, Anhydride, Ester u. Nitrile werden prakt. nicht reduziert.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): Es werden dargestellt: a) in wss. Lsg.: *Hexandiol*-(2,5), aus Acetylaceton, $n_D^{25} = 1,4453$ (86%); *n-Butanol*, aus *n*-Butyraldehyd, $n_D^{25} = 1,3977$ (85%); *2,2,2-Trichloräthanol*, aus Chloralhydrat (61%); *Crotylalkohol*, aus Crotonaldehyd, $n_D^{25} = 1,4249$ (85%); *Cyclopentanol*, aus Cyclopentanon, $n_D^{25} = 1,4520$ (90%); *Butandiol*-(2,3), aus Diacetyl, $n_D^{25} = 1,4336$ (62%); γ -*Valerolacton*, aus Lävulinsäure, $n_D^{25} = 1,4319$ (81%); *4-Methylpenten*-(3)-*ol*-(2), aus Mesityloxid in W. + CH_3OH (2:1), Kp. 138—140°, $n_D^{25} = 1,4310$ (77%); *sek.-Butanol*, aus Methyläthylketon, $n_D^{25} = 1,3956$ (87%). — b) in CH_3OH -Lsg.: *Anisylalkohol*, aus Anisaldehyd, F. 24° (96%); Gemisch von *meso*- u. *dl*-*Hydrobenzoin*, aus Benzil, F. 124—131° (89%), u. daraus *meso-Hydrobenzoin*, F. 137° (aus CCl_4 u. $\text{CCl}_4 + \text{Chlf.}$) (56%); *Styrolbromhydrin*, aus ω -Bromacetophenon, $n_D^{25} = 1,5751$ (71%); *Zimtalkohol*, aus Zimtaldehyd, F. 32,5° (97%); *Dicyclohexylcarbinol*, aus Dicyclohexylketon, F. 62° (88%); *p*-*Dimethylaminobenzylalkohol*, aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, $n_D^{25} = 1,5775$ (96%); *m*-*Oxybenzylalkohol*, aus *m*-Oxybenzaldehyd, F. 64° (93%); *m*-*Nitrobenzylalkohol*, aus *m*-Nitrobenzaldehyd, F. 30,5° (stabil) u. 15° (instabil) (allotrope Formen), (82%). — c) in Dioxan, bzw. Diäthylcarbitol: *Benzylalkohol*, aus Benzoylchlorid, $n_D^{25} = 1,5371$ (76%); *n-Butanol*, aus *n*-Butyrylchlorid, $n_D^{25} = 1,3979$ (81%); *Hydrozimtalkohol*, aus Cinnamoylchlorid, $n_D^{25} = 1,5248$ (12%), (3,5-Dinitrobenzoat, F. 91°), neben viel organ., B enthaltend Prod.; *Butyrolacton*, aus dem Monoäthylester des Bernstein säurechlorids, Kp. 12 87—87,5 (40%), wird mit Chromsäure zu *Bernsteinsäure* oxidiert; *Cetylalkohol*, aus Palmitoylchlorid, F. 47,5—49° (87%); *Phthalid*, aus *o*-Phthalylchlorid, F. 72° (49%) neben *Phthalylalkohol*, F. 59° (15%). — Nicht red. werden: Äthylbutyrat, Äthylphenylacetat, Benzylcyanid, Maleinsäure u. Zimtalkohol; teilweise red. werden Buttersäure, Phthalsäureanhydrid u. Bernstein säureanhydrid. Brenztraubensäure, Glucose, Anthrachinon u. Crotonylchlorid werden red., doch gelingt es nicht, B-freie Reduktionsprodd. zu isolieren. Acetylaceton wird vor der Red. gespalten u. bildet dann *Isopropylalkohol* (63%). Benzoldiazoniumchloridsg. gibt in schlechter Ausbeute: *Benzol*, *Anilin* u. *Phenylhydrazin*. (J. Amer. chem. Soc. 71. 122—25. Jan. 1949. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, George Herbert Jones Labor.) REISNER. 450

Donald D. Coffman, Richard Cramer und G. W. Rigby, *Synthese von Chlorfluorpropanen*. Durch Anlagerung von I, III u. IV an II u. von V an VII wurden unter Zusatz von AlCl_3 -Katalysator die entsprechenden *Chlorfluorpropane* dargestellt. Dabei trat kein Austausch des F gegen Cl ein. Dies ist jedoch der Fall, wenn man keine Monofluormethane benutzt, sondern z. B. VI. u. ferner bei Anlagerung an IX.

Versuche: Die Synthesen wurden in einem mit Ag ausgeschlagenen Autoklaven unter Eigendruck bei 50—125° in Ggw. von 0,5—10% AlCl_3 bei einer Versuchsdauer von 2—24 Stunden ausgeführt. Gasförmige Reaktionsprodd. wurden durch Kühlen (mit Trockenäceton) verflüssigt u. fraktioniert dest., fl. u. feste Reaktionsprodd. ausgeäthert, der Ae. mit eiskalter HCl, dann mit W. gewaschen, getrocknet u. fraktioniert destilliert. $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, aus Chlf. (I) u. C_2F_4 (II), Kp. 91,2°, D.²⁵ = 1,6115, $n_D^{25} = 1,3904$; Ausbeute 83%. — $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, aus CCl_4 (III) u. II, Kp. 114,5°, D.²⁵ = 1,6927, $n_D^{25} = 1,3974$; Ausbeute 88%. — $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, aus CCl_3F (IV) u. II, Kp. 72—73°, D.²⁵ = 1,6429, $n_D^{25} = 1,3578$; Ausbeute 54%. — $\text{CHClFCF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$, aus CHCl_2F (V) u. II bei Atmosphärendruck, Kp. 51—53°, D.²⁵ = 1,5492, $n_D^{25} = 1,3262$; Ausbeute 46%. — $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_5\text{H}$, aus CHClF_2 (VI) u. II, Kp. 52—54; Ausbeute 12%. — $\text{CHClFCCl}_2\text{CCl}_3$, aus V u. C_2Cl_4 (VII), Kp. 209—211°, $n_D^{25} = 1,5072$; Ausbeute 38%. — $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ (VIII), aus I u. C_2Cl_6 (IX), Kp. 127°, D.²⁵ = 1,6704, $n_D^{25} = 1,4189$; Ausbeute 2%. — $\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$, neben VIII, Kp. 171—172°, D.²⁵ = 1,7241, $n_D^{25} = 1,4621$; Ausbeute 10%. — $\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ (X), aus III u. IX, Kp. 155,5—157°, D.²⁵ = 1,7603, $n_D^{25} = 1,4399$; Ausbeute 3%. — $\text{CCl}_2\text{CF}_2\text{CCl}_3$, neben X, Kp. 196,5—197°, D.²⁵ = 1,7975, $n_D^{25} = 1,4777$. Ausbeute 9%. — $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$, neben X, Kp. 114—155,5°, $n_D^{25} = 1,4081$;

Ausbeute 6%. — $CCl_2CF_2CFCl_2$, aus IV u. IX, Kp. 112,5–115°, $D_4^{25} = 1,7006$, $n_D^{25} = 1,3980$; Ausbeute 24%. $CHFClCF_2CFCl_2$, aus V u. IX, Kp. 90–91°, $D_4^{25} = 1,6162$, $n_D^{25} = 1,3712$; Ausbeute 20%. — $C_3Cl_3F_4H$, aus VI u. IX, Kp. 90–93°, $D_4^{25} = 1,6142$, $n_D^{25} = 1,3710$; Ausbeute 20%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 979–80. März 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Chem. Dep., Experimental Stat.)

SCHULZE-BENTROP. 510

Johann Heinrich Helberger, Georg Manecke und Hans M. Fischer, *Zur Kenntnis organischer Sulfonsäuren*. 2. Mitt. Die Sulfochlorierung des 1-Chlorbutans und anderer Halogenalkyle; Synthese von Sultonen und eines Sultams. (1. vgl. C. 1942, II. 1222.) Die Sulfochlorierung aliph. KW-Stoffe mit SO_2 u. Cl_2 nach REED (C. 1937, I. 720) führt zu einem Gemisch sulfonierter u./oder chlorierter Verb.; zur Feststellung der richtenden Wrkg. eines im Mol. bereits vorhandenen Cl-Atoms auf die eintretende Sulfochlorierung wurden zunächst Vers. mit 1-Chlorbutan (I) angesetzt. Die Aufarbeitung des mit der Hälfte des berechneten Cl_2 erhaltenen Reaktionsprod. ergab, daß die 1,2-, 1,3- u. 1,4-Dichlorbutane im Verhältnis 57:26:17, die 1,2-, 1,3- u. 1,4-Dichlorbutansulfochloride im Verhältnis 39:45:16 entstanden waren. Die beiden letzten Verb. gehen nach Überführung in die Sulfonsäuren unter HCl-Abspaltung u. Ringschluß in die entsprechenden Sultone über, die sich bei der Dest. wie eine einheitliche Substanz verhalten. Eine Sultonbildg. aus dem 1,2-Substitutionsprod. ist unwahrscheinlich. Hydrolyse von II liefert III, woraus II wiedergewonnen werden kann. In analogem Ringschluß entsteht V aus IV unter HCl-Abspaltung. Die Konst. steht noch nicht fest. In derselben Weise wurden entsprechende Sultone aus VI u. VII erhalten. Bei letzterem, VIII, wurde die Frage des Eintritts der SO_2 -Gruppe zugunsten des tert. C-Atoms entschieden, da andernfalls das konstitutionsanaloge IX ebenfalls ein Sulton liefern müßte, was nicht der Fall ist. Die SO_2 -Gruppe muß also beim Sulfochlorid von IX wie bei VIII am tert. C-Atom haften. Aus diesem Grund wird auch X aus XI die SO_2 -Gruppe am tert. C-Atom tragen. Als Beispiel für die präparative Bedeutung dieser Synthesen wurde XII hergestellt.

Versuche: 1-Chlorbutansulfochlorid, $C_4H_9O_2Cl_2S$, aus I unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe durch 20std. Einleiten von Cl_2 u. SO_2 (1:1,5–2,0) bei 40° u. Fraktionieren im Vakuum; Ausbeute 60% I-Fraktion, Kp.₁₄ 125–128°, u. 20% Dichlorbutanfraktion, Kp.₁₂ 120°, deren Zus. durch Siedepunktanalyse ermittelt wurde. — I-Sulfamid (IV), $C_4H_{10}O_2NClS$, durch Eintropfen vorst. Verb. in fl. NH_3 , Nadeln aus Bzl., F. 74°. — I-Sulfanilid, aus I-Sulfochlorid durch 1 wöchiges Stehenlassen mit Anilin, braunes, viscoses Öl. — Butansulton (II), durch 50std. Einleiten von Cl_2 u. SO_2 (2:3) bei 30–40° unter Bestrahlung (s. oben), Abdest. der Chlorbutane, 3std. Kochen des Rückstandes mit W. u. Dest. im Vakuum bei 150–160° u. 15 mm Hg; nach Reinigen wasserhelles Fl., Kp.₁₄ 152–154°, $n_D^{23} = 1,4545$; in W. schwer lösl.; hydrolysiert durch 1std. Kochen mit W. zu Oxybutansulfonsäure (III), aus der es durch Wasserabspaltung wiedergewonnen wird. — Butansultam (V), $C_4H_9O_2NS$, durch Vakuumdest. von IV unter HCl-Abspaltung, gelbliches Öl, nach Rektifikation Kp.₁₂ 193–194°; in W. lösl., nicht hydrolysierbar beim Kochen. — Sulfochlorierung von 1-Chlorpropan (VI), durch 5¼std. Einleiten von SO_2 u. Cl_2 wie vorst. u. Vakuumdest. der Reaktionsprodd., die VI-Sulfochlorid (Kp.₁₆ 117 bis 118°, $n_D^{23} = 1,4900$) u. eine Dichlorpropanfraktion, bestehend aus 1,2-Dichlorpropan (Kp. 97,5–98,5), 1,3-Dichlorpropan (Kp. 125°) u. höher chlorierten Prodd., lieferte. — Propansulton, $C_3H_7O_2S$, durch 20std. Behandeln von VI oder 1-Brompropan mit Cl_2 u. SO_2 wie oben, Abtrennen der Chlorierungsprodd., Verkothen des Sulfochlorids u. Vakuumdest. der Sulfonsäure; nach erneuter Dest. F. 31°, Kp.₁₄ 155–157°. — Sulfochlorierung von 2-Chlorpropan wie vorst. lieferte 2-Chlorpropansulfochlorid, Kp.₁₆ 103–104°; Vakuumdest. der entsprechenden Sulfonsäure ergab unter Zers. nur geringe Mengen eines wasserlösl. Destillats, wahrscheinlich Chlorpropansulfonsäure. — Isopentansulton (VIII), $C_5H_{10}O_2S$, aus 1-Chlorisopentan (VII) über das Sulfochlorid, Kp.₁₅ 139–141°, das wie II aufgearbeitet wurde; schwach gefärbtes Öl, Kp.₁₅ 154–158°, $n_D^{23} = 1,4600$; Ausbeute 80%. — Iso-butylchlorid (IX) lieferte bei gleicher Behandlung nur kleine Mengen der Sulfonsäure, kein Sulton. — Isohexansulton (X): Methylisobutylcarbinol, durch stufenweise Hydrierung aus Mesityloxyd erhalten, wurde durch Druckerhitzung mit konz. HCl in 2-Methyl-4-chlorpentan (XI) übergeführt (Ausbeute 65%, Kp. 111–114°), das wie vorst. sulfochloriert wurde. Nach Abtrennung der Ausgangs- u. Nebenprodd. wurde das zurückgebliebene Sulfochlorid in 7 Stdn. mit W. zur Chlorisohexansulfonsäure verköcht, die wie oben in X, $C_6H_{11}O_3S$, übergeführt wurde, Kp.₂₁ 140–147°, F. 45°; Ausbeute 58%. — n-Hexansulton (XII) entstand wie vorst. aus 1-Chlor-n-hexan, Kp.₁₄ 160–163°.

SCHULENBURG. 600

H. von Euler und H. Hasselquist, *Zur Kenntnis der Paraffinoxydation*. Vff. befassten sich mit der Herst. von Dicarbonsäuren durch Oxydation von Paraffin mit O_2 + ~10% NO; die Gase treten, durch Filterplatten fein verteilt, in eine hohe Paraffinschicht ein; als

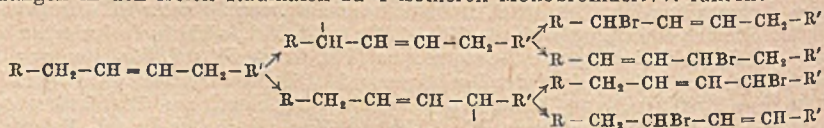
Katalysator wird Ammoniumvanadat verwendet, das sich in Vorvers. besser bewährt hat als KMnO_4 . — In einem als Beispiel beschriebenen Vers. haben sich nach 4std. Oxydation von amerikan. Paraffin (F. 51—53°) bei 130° 1,6% *Oxy-* u. *Dicarbonsäuren* (unlös. in PAe.) gebildet, nach 9 Stdn. 31,6%. Die gleichfalls anfallenden 31,6% übrigen Fettsäuren bestehen überwiegend aus C_8 - bis ca. C_{16} -Säuren. — Werden die so erhaltenen *Monocarbonsäuren* bei 90° in 70% ig. H_2SO_4 in gleicher Weise 12 Stdn. weiter oxydiert, so besteht das Reaktionsprod. nach Extraktion der unveränderten *Monocarbonsäuren* aus einer dunklen asphaltartigen M., die in NaOH u. Ae. unlös. ist. — Als Modellsubstanz für die Oxydation der *Monocarbonsäuren* wird *Stearinsäure* verwendet. Vorvers. ergeben, daß bei der Einw. von 50% ig. HNO_3 ohne Zusatz von H_2SO_4 die Reaktionslg. farblos bleibt u. keine harzartigen Prodd. enthält. In einem Vers. werden 100 g *Stearinsäure* in 75 cm³ 70% ig. H_2SO_4 mit 550 cm³ HNO_3 u. 2,8 g Ammoniumvanadat bei 70° 18 Stdn. intensiv gerührt u. nach Zusatz weiterer 500 cm³ 86% ig. HNO_3 47 Stdn. bei 80° gehalten. Nach Extraktion von 35% *Monocarbonsäuren* mit PAe. wird die Reaktionslg. eingengt, wobei sich 2 Schichten bilden. Aus der oberen Schicht werden mit Ae. 39 g Rohprod., F. 52—62°, SZ. 265, unlös. in PAe., erhalten. Aus der H_2SO_4 -Schicht scheiden sich bei Zusatz von 30% W. 5 g Kristalle, F. 125—131°, vermutlich *Dicarbonsäuren* C_8 — C_{10} , aus; nach weiterem Zusatz von W. u. Extraktion mit Ae. wird ein Rohprod. vom F. 52—65°, SZ. 675, erhalten. — Bei kürzeren Vers. (6 Stdn.) wird keine Gelbfärbung beobachtet, so daß Nitroverb. unwahrscheinlich sind. Als reaktionsvermittelnde Molekülart sehen Vff. bei der Nitrierung das Kation NO_2^+ , bei der Oxydation das Kation $[\text{NO}_2(\text{O}_2)]^+$ an. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 26. Nr. 23. 1—8. Mai 1949. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forschung.)

L. LORENZ. 800

J. English jr. und J. Delafat Gregory, *Die Ziegler-Bromierung von Äthyltetrol*. Im Anschluß an die Mitt. von DJERASSI (Chem. Rev. 43. [1948.] 296) berichten Vff. über die Rk. zwischen *Tetrolsäureäthylester* (aus Propinylmagnesiumbromid u. CO_2 mit nachfolgender Veresterung) u. *N-Bromsuccinimid*. Unter verschiedensten Bedingungen (Rückflußtemp., Zusatz von Benzoylperoxyd, UV-Bestrahlung, Erhitzen im Druckrohr auf 150°) wird der größte Teil des *Tetrolesters* unverändert zurückgewonnen. Als einziges kristallisierbares Prod. wurde α,β -*Dibromcrotonsäureäthylester* ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$, $K_p_{0,5}$ 58,5 bis 60°; $D_{20} = 1,744$) erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1115—16. März 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.)

L. LORENZ. 810

Donald A. Sutton und J. Dutta, *Die Reaktion von N-Bromsuccinimid mit Methyloleat und anderen Pflanzenölderivaten*. Die zuerst von ZIEGLER u. Mitarbeitern (C. 1942. II. 2683) studierte Rk. von *N-Bromsuccinimid* (I) mit *Methyloleat* (II) wurde weiter untersucht. Nach Ansicht von WATERS (Nature [London] 154. [1944.] 772) soll diese Umsetzung über die freien Radikale vor sich gehen. Dies müßte durch Umlagerung der Doppelbindungen in den freien Radikalen zu 4 isomeren Monobromderiv. führen:



In den Fällen von Methylenebrücken zwischen Doppelbindungen, wie bei den *Linol-* u. *Linolensäureestern*, müßten durch Isomerisierung der freien Radikale Br-Deriv. mit konjugierten Doppelbindungen entstehen. Es konnte durch UV-Spektroskopie nachgewiesen werden, daß die Mengen an konjugierten Reaktionsprod. nur gering waren, bes. wenn unter milden Bedingungen gearbeitet wurde, daß sie sich aber beim Erhitzen auf 100° nachträglich bildeten. Es handelt sich also nicht um eine Rk. der freien Radikale, sondern um eine Allylumlagerung. Bei der Umsetzung von II mit I entwickelt sich kein HBr, auch nicht bei der Molekulardest. des Reaktionsprod. bei 78°. Ein Teil setzt sich zu Dibromid (wahrscheinlich *7.10-Dibromheptadec-8-encarbonsäureester*) um. Vers., die gebildeten Monobromester durch Chromatographie zu trennen, schlugen fehl, da die Ester mit dem aktivierten Al_2O_3 unter Bldg. von Oxyölsäureestern reagierten, bei denen die Stellung der OH-Gruppe nicht ermittelt wurde. *Allylbromid* reagierte nicht mit aktiviertem Al_2O_3 , wohl aber *Bromcyclohexen*. Bei der Umsetzung von *Linol-* u. *Linolensäureestern* mit I in sd. CCl_4 entwickelte sich HBr während der Rk.; das Reaktionsprod. war so unstabil, daß eine Molekulardest. nicht durchführbar war. Auch beim Umsatz von *Leinöl* mit I entwickelte sich HBr. Es entstand ein trocknendes Öl, das beim Verseifen unter HBr-Abspaltung ein Fettsäuregemisch mit mehr Doppelbindungen ergab, als im ursprünglichen Öl vorhanden waren. Es enthielt auch beträchtliche Mengen konjugierter Polyene. (J. chem. Soc. [London] 1949. 939—44. April. Teddington, Paint Res. Stat.)

O. BAUER. 820

Frederick C. Frostick jr. und Charles R. Hauser, *Esterkondensationen durch Diisopropylaminomagnesiumbromid und verwandte Verbindungen*. 42. Mitt. Über Kondensationen. (41. vgl. MUNCH-PETERSEN u. HAUSER, C. 1950. I. 521) Verh. vom Typ R₂ NMgBr reagieren mit Carbonsäureestern unter Bldg. von β -Ketosäureestern (CLAISEN-Kondensation). Als Nebenprod. entstehen zu Teil *N,N*-Dialkylamide der Ausgangssäuren (HAUSER u. WALKER, C. 1948. I. 1196). Vff. konnten zeigen, daß in dieser Verbindungsreihe Diisopropylaminomagnesiumbromid (I) ein bes. geeignetes Mittel darstellt, um Esterkondensationen in zum Teil guten Ausbeuten durchzuführen, u. zwar nicht nur bei geradkettigen Estern, sondern auch bei solchen mit verzweigter Kette, wie Isobuttersäure (II)- u. Isovaleriansäureester (III), von denen bekannt ist, daß sie nur schwer, z. B. nicht mit N-Alkoholaten u. Diäthylaminomagnesiumbromid, kondensierbar sind. Die erhaltenen Verb. sind frei von Säureamiden. Diäthyllessigsäureäthylester gibt mit I kein einheitliches Produkt. Beim Umsatz von Diphenyllessigsäureäthylester (IV) mit I werden 55% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen, doch scheint sich das Mg-Enolat von IV zu bilden, denn beim Umsatz mit Benzoylchlorid bildet sich der Diphenylbenzoylessigsäureester. I hat vor anderen Kondensationsmitteln, die auch II u. III zu kondensieren vermögen, wie Triphenylmethylkalium u. Mesitylmagnesiumbromid, den Vorteil der leichten Darstellbarkeit (aus Äthylmagnesiumbromid u. Diisopropylamin). Einige Ester wurden auch mit Dicyclohexylaminomagnesiumbromid u. Di-n-butylaminomagnesiumbromid kondensiert, doch sind die Ausbeuten meist geringer u. die Aufbereitung schwieriger.

Versuche: α -*n*-Propionylpropionsäureäthylester, C₈H₁₄O₃, aus Propionsäureäthylester u. I, Kp.₁₀ 92,5–94° (Ausbeute 73%); hieraus Diäthylketon, C₅H₁₀O, durch Ketonspaltung, Kp. 98–102° (41%); Semicarbazon, C₇H₁₃ON₃, F. 138–139°. — α -*n*-Butyrylbuttersäureäthylester, C₁₀H₁₈O₃, aus Buttersäureäthylester u. I, Kp.₁₂ 102–104,5° (66%); hieraus Di-n-propylketon, C₇H₁₄O, Kp. 135–143° (84%); Semicarbazon, C₈H₁₇ON₃, F. 131–132°. — α -Isobutyrylisobuttersäureäthylester, aus II, Kp.₁₅ 91,5–94,5° (55%); hieraus Diisopropylketon, Kp. 120–125° (68%); 2,4-Dinitrophenylhydraxon, C₁₃H₁₅O₃N₄, F. 94–95°. — α -Isovaleroyliovaleriansäureäthylester, C₁₂H₂₂O₃, aus III, Kp.₁₄ 116–118° (71%); hieraus Diisobutylketon, C₉H₁₈O, Kp. 163–166° (69%); 2,4-Dinitrophenylhydraxon, C₁₃H₂₂O₄N₄, F. 91–92°. — α -Lauroyllaurinsäuremethylester, C₂₂H₄₀O₃, aus Laurinsäuremethylester, F. 37–39° (92%); hieraus Lauron, C₂₂H₄₄O, F. 68–69° (88%). — Diphenylbenzoylessigsäureäthylester, C₂₃H₂₆O₃, aus IV, I u. Benzoylchlorid, F. 146–147,5° (38%). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1350–52. April 1949. Durham, N. C., Duke Univ.)

GRALHEER. 870

H. Burton und P. F. Hu, *Eine Untersuchung von Wadas Methode zur Umwandlung von α -Aminosäuren in 2-substituierte Äthylamine*. WADA (C. 1933. II. 1870) hat eine Meth. zur Decarboxylierung von α -Aminosäuren angegeben, wobei diese mit Harnstoff in die Hydantoine übergeführt werden, die sich durch Säuren oder Alkali zu substituierten Äthylaminen, 2CO₂ u. NH₃ hydrolysieren lassen sollen. Vff. wiederholen die Rkk. mit einigen Aminosäuren, darunter Glycin u. Tyrosin, u. erhalten die Aminosäuren zurück. In einem quantitativ durchgeführten Vers. wurde festgestellt, daß genau 1 Mol CO₂ abgespalten wird. — Die Hydantoine zeigen oft eine beträchtliche Beständigkeit bei der Behandlung mit verd. Säuren oder Laugen; sie müssen mit konz. Lsgg. behandelt werden. — Vff. untersuchten weiterhin die RIMINI-Rk., die WADA oft zum Nachw. der entstandenen Amine benutzte; die Rk. ist negativ bei folgenden möglichen Hydrolysenprod. des Hydantoinens von Glycin: NH₄Cl, (CH₃)₂NH₂Cl, Glycin, NaHCO₃; sie ist positiv bei: NH₄Cl + NaHCO₃, (CH₃)₂NH₂Cl + NaHCO₃, Glycin + NaHCO₃.

Versuche: 4-*p*-Sulfamylbenzylhydantoin, (I) C₁₀H₁₁O₄N₃S, H₂O, durch Erhitzen von *p*-Sulfamylphenylalaninhydrochlorid + verd. NaOH mit Harnstoff unter Rückfluß, F. 206–207° (Zers.); Ausbeute 68%. — 4-*p*-Methylsulfonylbenzylhydantoin, C₁₁H₁₂O₄N₃S, aus *p*-Methylsulfonylphenylalanin + Ba(OH)₂·8H₂O u. Harnstoff, Prismen aus verd. Essigsäure, F. 214° (Zers.). — 4-*p*-Phenylsulfonylbenzylhydantoin, C₁₆H₁₄O₄N₂S, analog aus *p*-Phenylsulfonylphenylalanin, F. 226–228° (Zers.); 74% Ausbeute. — 4-(4'-[*p*-Chlorphenylsulfonyl]-benzyl)-hydantoin, C₁₆H₁₃O₄N₂ClS·H₂O, F. 228–229° (Zers.), in ähnlicher Weise mit 83% Ausbeute. Möglicherweise können letztere Verb. u. I als die entsprechenden Ureidsäuren angesehen werden. (J. chem. Soc. [London] 1949. 181–82. Jan. Leeds. Univ.)

L. LORENZ. 940

Erich Baer und Morris Kates, *Synthese von enantiomeren α -Lecithinen*. Es wird die Synth. von drei *l*- α -Hydrolecithinen I, II u. III besprochen; als Ausgangsmaterialien werden die entsprechenden *d*- α , β -Diglyceride nach SOWDEN u. FISCHER (C. 1945. II. 1162) verwendet. Diese werden mit Monophenylphosphoryldichlorid in Ggw. von Pyridin phosphoryliert, das Reaktionsprod. sofort mit Cholinchlorid verestert, das Diacylglycerylphenylphosphorylcholinchlorid isoliert u. über das Reineckat gereinigt, dieses in das Sulfat umgewandelt, die C₆H₅-Gruppe u. Sulfatrest in üblicher Weise ent-

fernt u. das gewünschte Hydrolecithin nach Isolierung aus Diisobutylketon umkrist.: *l*- α -Distearoylleicithin (I), C₄₄H₉₀O₉NP; $[\alpha]_D^{26} = 6,1^0$ (Chlf. + CH₃OH, 1:1; c = 4,2); Mol.-Refr. (M_D) 49,3. — *l*- α -Dipalmitoylleicithin (II), C₄₀H₈₂O₉NP, $[\alpha]_D^{23} = 6,7^0$ (Chlf. + CH₃OH, 1:1; c = 4,2); M_D = 50,2⁰. — *l*- α -Dimyristoylleicithin (III), C₃₆H₇₄O₉NP; $[\alpha]_D^{23} = 7,0^0$; M_D = 48,5⁰. — Aus der Diskussion ergibt sich, daß synth. u. natürliche Lecithine, die das *l*- α -Glycerylphosphorylcholin enthalten, zur *l*-Serie gehören. Einzelheiten der Verss. werden später veröffentlicht. (Science [New York] 109. 31. 14/1. 1949. Toronto, Univ., Banting Inst., Banting and Best Dep. of Med. Res.) FIEDLER. 950

H. Gilman, J. A. Beel, C. G. Brannen, M. W. Bullock, G. E. Dunn und L. S. Miller, *Darstellung von n-Butyllithium*. Die Ausbeuten an *n-Butyllithium* werden auf 75–90% gesteigert durch Verwendung von *n*-Butylbromid (I) u. einer Reaktionstemp. von –10⁰. Unter diesen Bedingungen geben *n*-Propyl-, *n*-Amyl- u. *n*-Hexylbromid Ausbeuten von 78, 81 u. 77% an den entsprechenden Li-Verbindungen. — Zu 200 cm³ wasserfreiem Ae. u. 1,23 g-Atom Li-Draht werden unter Rühren zunächst 30 Tropfen einer Lsg. von 0,5 Mol I in 100 cm³ Ae. zugegeben u. das Reaktionsgemisch auf –10⁰ gekühlt. Nach Einsetzen der Rk. wird der Rest von I innerhalb 30 Min. zugetropft, wobei die Temp. –10⁰ nicht übersteigen soll. Nach beendetem Zusatz rührt man noch 1–2 Stdn. bei 0⁰. Die Rk. wird unter sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1499–1500. April 1949. Ames, Iowa State Coll.) GRALHEER. 950

William S. Emerson, Victor E. Lucas und Robert A. Heimsch, *Die Darstellung von aromatischen Säuren durch Oxydation in der flüssigen Phase*. Obwohl die Oxydation von alkylaromat. Verb. zu den entsprechenden aromat. Säuren bereits des öfteren untersucht worden ist, fehlt es bisher an laboratoriumsmäßiger Ausnutzung dieser Methoden. Vff. fanden, daß eine Anzahl alkylaromat. Verb. durch O₂ in buttersaurer Lsg. bei Ggw. von Co-, Pb- u. Mn-Acetat unter Atmosphärendruck bei 140–160⁰ in befriedigender Ausbeute zu den gewünschten aromat. Säuren oxydiert werden können.

Versuche: *2-Phenylacetan*, C₁₁H₂₂, nach IPATIEFF, CORSON u. PINES (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 919) durch langsame Zugabe von Octen-(1) zu einer Mischung von thiophenfreiem Bzl. u. konz. H₂SO₄ bei 5–15⁰ neben geringen Mengen von *Diäthylbenzol*, Kp.₁₄ 118,5–120,0⁰, D.₂₅²⁵ = 0,869, n_D²⁵ = 1,4830; Ausbeute 81–84,5%. — *2-Phenyldecan*, C₁₆H₂₆, analog vorst. Verb. neben *Didecylbenzol*, Kp.₁₄ 144–147⁰, D.₂₅²⁵ = 0,858, n_D²⁵ = 1,4811; Ausbeute 88%. — *o*-Chloräthylbenzol, beim Leiten von Cl₂ in Äthylbenzol bei Ggw. von Fe u. FeCl₃ unter Lichtausschluß bei 10–15⁰ neben *p*-Chloräthylbenzol (s. unten) u. geringen Mengen von *Dichloräthylbenzol*, Kp.₃₀ 79,0–82,7⁰, n_D²⁵ = 1,5187–1,5191. — *p*-Chloräthylbenzol, Kp.₃₀ 84,2–84,6⁰, n_D²⁵ = 1,5152. — Die Oxydation der Alkylbenzole wurde bewirkt durch Leiten eines O₂-Stromes in ein Gemisch der betreffenden Verb. mit *n*-Buttersäure in Ggw. von Co-Hydrat oder -Acetat, Pb-Acetat u. Mn-Acetat bei der angegebenen Temperatur. Folgende Verb. wurden gewonnen: *Benzoessäure*, aus Äthylbenzol (6 Stdn. bei 125–130⁰; Ausbeute 59,4%), aus Cumol (6 Stdn. bei 130–160⁰; Ausbeute 67,8%), aus *2-Phenylacetan* (6 Stdn. bei 150 bis 155⁰; Ausbeute 40,5%) oder aus *2-Phenyldecan* (6 Stdn. bei 150–155⁰; Ausbeute 41,8%). Die Oxydation von Toluol gelang trotz 6std. Erhitzens auf 130–140⁰ nicht. — *o*-Toluylsäure, aus *o*-Xylol (6 Stdn. bei 140–150⁰; Ausbeute 55,7%). — *m*-Toluylsäure, aus *m*-Xylol (7 Stdn. bei 140–145⁰; Ausbeute 48,7%). — *p*-Toluylsäure, aus *p*-Xylol (8 Stdn. bei 140–145⁰; Ausbeute 56,1%). — *o*-Chlorbenzoessäure, aus *o*-Chlortoluol (6 Stdn. bei 150–155⁰) oder aus *o*-Chloräthylbenzol (6 Stdn. bei 150–160⁰; Ausbeute 58,2%). — *p*-Chlorbenzoessäure, aus *p*-Chlortoluol (6 Stdn. bei 150–155⁰) oder aus *p*-Chloräthylbenzol (7,5 Stdn. bei 145–155⁰; Ausbeute 43,6%). — *m*-Chlorbenzoessäure, aus *m*-Chloräthylbenzol (6 Stdn. bei 150–160⁰; Ausbeute 47,5%). — *p*-Nitrobenzoessäure, aus *p*-Nitrotoluol (6 Stdn. bei 145–155⁰) oder aus *p*-Nitroäthylbenzol (6 Stdn. bei 150–160⁰; Ausbeute 62,3%). — *o*-Nitrobenzoessäure, aus *o*-Nitroäthylbenzol (6,5 Stdn. bei 150–155⁰). — *Anissäure*, aus Methyl-*p*-kresyläther (4 Stdn. bei 150–160⁰; Ausbeute 25,3%). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1742–43. Mai 1949. Dayton 7, O., Central Res. Dep., Monsanto Chemical Co.) HILLGER. 1100

Herbert Brintzinger und Hubert Koddebusch, *Amid- und Esteramidbildung zwischen Carbonsäurechloriden und Mono-, Di- und Triäthanolamin*. Carbonsäurechloride reagieren mit Mono- sowie Diäthanolamin (I bzw. II) unter Bldg. der entsprechenden Carbonsäureamide, während in Pyridin (III) die Rk. weitergeht u. auch Veresterung der OH-Gruppen erfolgt. Triäthanolamin (IV) bildet in Ggw. von III natürlich nur IV-Tricarbonsäureester.

Versuche: Das Gemisch von je ½ Mol I u. *p*-Nitrobenzoylchlorid (V) in Chlf. wurde nach Abdest. des Chlf. aus Methanol (VI) umgelöst: *N*-(β -Oxyäthyl)-*p*-nitrobenzamid, C₉H₁₀O₄N₂, Kristalle, F. 131⁰. — Nach Einw. von 1 Mol V auf ½ Mol I u. 1½ Mol III verd. man mit W. u. löste den Nd. aus Aceton um: Kristalle von *p*-Nitrobenzoessäure-

β -(*p*'-nitrobenzoylamidoäthyl)-ester, F. 190,5°. — Entsprechend erhielt man die *m*-Verb., C₁₆H₁₃O₇N₃, F. 151,5°. — Je ½ Mol II u. V wurden in Chlf. langsam vermischt. Nach der Rk. schied sich auf der Lsg. ein Öl ab, das mit Chlf. gewaschen u. mit Na₂SO₄ getrocknet wurde: *N,N*-Bis-(β -oxyäthyl)-*p*-nitrobenzamid, C₁₁H₁₄O₅N₂, Zers. bei Dest., krist. nicht bei -60°. — Aus 3 Mol V, 1 Mol II u. 3½ Mol III (mit oder ohne Chlf.) wurde das *N,N*-Bis-[(β -nitrophenylcarboxy)-äthyl]-*p*-nitrobenzamid, C₂₅H₂₀O₁₁N₄, dargestellt, Nadeln aus Aceton, F. 150,5°. — Aus 3 Mol V u. 1 Mol IV in Ggw. von 3½ Mol III: *Tris*-[(*p*-nitrophenylcarboxy)-äthyl]-amin, C₂₇H₂₁O₁₂N₄, Nadeln aus VI, F. 125—126°. (Chem. Ber. 82. 201—03. Mai 1949. Jena, Univ., Inst. für Techn. Chem.) LEHMSTEDT. 1100

J. N. Ospenson, *Eine Bemerkung zur Herstellung von Terephthalsäure. Terephthalsäure* läßt sich in guter Ausbeute (76%) durch Oxydation von *p*-Cymol mit Chromsäure + H₂SO₄ in essigsaurer Lsg. bei 100° erhalten. Vorschrift: Zu 30 g CrO₃, in 40 cm³ W. gelöst, werden 160 cm³ Eisessig u. 50 cm³ konz. H₂SO₄ gegeben. 2 cm³ *p*-Cymol, gelöst in 50 cm³ Eisessig, werden in ½ Stde. in die heiße Lsg. gestöpft. Nach Zerstörung der überschüssigen CrO₃ durch SO₂ wird mit Ae., in dem die Terephthalsäure unlösl. ist, ausgeschüttelt, der Nd. filtriert u. mit heißem W. gewaschen. (Acta chem. scand. 3. 211. 1949. Stockholm, Swedish Forest Products Labor.) L. LORENZ. 1120

Ss. Ss. Nametkin, N. N. Melnikov und K. Ss. Bokarew, *Die Synthese einiger Alkoxy-carbonsäuren*. Zwecks Unters. der mehr oder weniger starken baktericiden u. fungiciden Aktivität verschied. substituierter Phenole gegenüber reinem Phenol werden von Vff. Alkoxyphenoxyessigsäuren nach der üblichen Meth. durch Rk. von Phenolaten mit Na-Monochloracetat in wss. Lsg. u. α -Alkoxyphenoxybuttersäuren durch Rk. von Phenolaten mit dem Alkylester der α -Brombuttersäure in A. synthetisiert. Ausbeute ca. 60—70%. Von den Essigsäuren wurden auch die Amide gewonnen. Ausbeuten ca. 80%. Mol.-Gew.-Best. der erhaltenen Prodd. ergab den berechneten Wert.

Versuche: 2-Methoxyphenoxyessigsäure, C₉H₁₀O₄, F. 116—117°; Amid, F. 138°; 2-Äthoxyphenoxyessigsäure, C₁₀H₁₂O₄, F. 70—71°; Amid, F. 128°; 2-Propoxyphenoxyessigsäure, C₁₁H₁₄O₄, F. 68°; Amid, F. 118°; 2-Butoxyphenoxyessigsäure, C₁₂H₁₆O₄, F. 63°; Amid, F. 102°; 2-Isoamlyoxyphenoxyessigsäure, C₁₃H₁₈O₄, F. 54—55°; Amid, F. 106°; 2-Allyloxyphenoxyessigsäure, C₁₁H₁₂O₄, F. 75°; Amid, F. 90°; 3-Methoxyphenoxyessigsäure, C₉H₁₀O₄, F. 112°; Amid, F. 110°; 3-Äthoxyphenoxyessigsäure, C₁₀H₁₂O₄, F. 77 bis 78°; Amid, F. 89°; 3-Propoxyphenoxyessigsäure, C₁₁H₁₄O₄, F. 81—82°; Amid, F. 83°; 3-Butoxyphenoxyessigsäure, C₁₂H₁₆O₄, F. 95°; Amid, F. 93°; 3-Isoamlyoxyphenoxyessigsäure, C₁₃H₁₈O₄, F. 114—115°; Amid, F. 115°; 3-Allyloxyphenoxyessigsäure, C₁₁H₁₂O₄, F. 112°; Amid, F. 138°; 4-Methoxyphenoxyessigsäure, C₉H₁₀O₄, F. 112°; Amid, F. 116°; 4-Äthoxyphenoxyessigsäure, C₁₀H₁₂O₄, F. 143—144°; Amid, F. 137°; 4-Propoxyphenoxyessigsäure, C₁₁H₁₄O₄, F. 108°; Amid, F. 135°; 4-Butoxyphenoxyessigsäure, C₁₂H₁₆O₄, F. 124 bis 125°; Amid, F. 127°; 4-Isoamlyoxyphenoxyessigsäure, C₁₃H₁₈O₄, F. 124 bis 125°; Amid, F. 132°; 4-Allyloxyphenoxyessigsäure, C₁₁H₁₂O₄, F. 98—99°; Amid, F. 114°. — α -Alkoxyphenoxybuttersäuren: 2-Methoxy-, C₁₁H₁₄O₄, F. 75°; 2-Äthoxy-, C₁₂H₁₆O₄, F. 52°; 2-Propoxy-, C₁₃H₁₈O₄, F. 82°; 2-Butoxy-, C₁₄H₂₀O₄, F. 67°; 2-Isoamlyoxy-, C₁₃H₁₈O₄, F. 53°; 2-Äthoxy-, C₁₃H₁₈O₄, F. 54°; 3-Methoxy-, C₁₁H₁₄O₄, F. 63°; 3-Äthoxy-, C₁₂H₁₆O₄, F. 69°; 3-Propoxy-, C₁₃H₁₈O₄, F. 75°; 3-Butoxy-, C₁₄H₂₀O₄, F. 75°; 3-Isoamlyoxy-, C₁₅H₂₂O₄, F. 63°; 4-Methoxy-, C₁₁H₁₄O₄, F. 52°; 4-Äthoxy-, C₁₂H₁₆O₄, F. 80°; 4-Propoxy-, C₁₃H₁₈O₄, F. 66°; 4-Butoxy-, C₁₄H₂₀O₄, F. 71°; 4-Isoamlyoxy-, C₁₅H₂₂O₄, F. 88°; 4-Allyloxy-, C₁₃H₁₆O₄, F. 61°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 77—80. 1/9. 1949.) ULMANN. 1140

Jon Munch-Petersen und Charles R. Hauser, *Acylierungen einiger α -Alkoxy- und α -Aryloxyketone und -ester*. 41. Mitt. Über Kondensationen. (40. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2649) Ketone. Wie früher gezeigt wurde, lassen sich Alkoxy- u. Aryloxyketone durch Ester aliph. Alkohole mit NaNH₂ unter den üblichen Bedingungen nicht acylieren. Dagegen gelingt die Acylierung durch Ester der Phenole mit Ausbeuten von 25—50%. Die Benzoylierung durch Benzoylchlorid u. die Acetylierung durch Essigsäureanhydrid mit BF₃ erfolgen mit nur 10% Ausbeute. — Ester: Die Selbstkondensation von Äthoxyessigsäureisopropylester erfolgt mit Triphenylmethyl-K zu 69%, mit NaNH₂ zu 35%; die geringere Ausbeute mit NaNH₂ erklärt sich aus der Bldg. von 35% Äthoxyacetamid. Da NaNH₂ Essigsäureisopropylester in besserer Ausbeute (57%) ohne Bldg. von Amid kondensiert, ist anzunehmen, daß die Äthoxygruppe das Carboxyl-C-Atom gegenüber NaNH₂ aktiviert. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß α -Äthoxypropionsäureäthylester, der unter dem Einfl. von Triphenylmethyl-K oder von NaNH₂ nicht reagiert, mit Diisopropylamin-MgBr zwar kondensiert, aber ein N-haltiges Prod. gibt, während Äthylbutyrat u. -isobutytrat unter den gleichen Bedingungen N-freie β -Ketoester geben. — α -Phenoxy-carbonsäureester werden durch Diisopropylamin-MgBr leicht

kondensiert. — Alkoxyester konnten durch einen andern Ester bisher nicht acyliert werden. Vff. gelang es jetzt, α -Äthoxypropionsäureäthylester durch Isobutyrylchlorid mit Triphenylmethyl-K zu acylieren.

Versuche: Acylierung von α -Methoxy- u. -Phenoxyacetophenon. Aus NaNH_2 , Keton u. Ester in äther. Lsg. u. 2 Stdn. Erhitzen unter Rückfluß. Nach üblicher Aufarbeitung werden erhalten: α -Methoxydibenzoylmelhan, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, aus α -Methoxyacetophenon (I) u. Phenylbenzoat (II), F. 77—78°; Ausbeute 26%. — α -Phenoxydibenzoylmelhan, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_3$, aus α -Phenoxyacetophenon (III) u. II, F. 97—100°; Ausbeute 59%. — α -Methoxy- α -propionylacetophenon, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$, aus I u. Phenylpropional (IV), Kp.₆ 129 bis 130°. — α -Phenoxy- α -propionylacetophenon, aus III u. IV, als Cu-Salz in 50% ig. Ausbeute; hieraus das β -Diketon als braunes Öl. — α -Methoxybenzoylacetol, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$, aus I u. Essigsäureanhydrid + BF_3 . Aufarbeitung über das Cu-Salz; Kp.₄ 110—111°. — Selbstkondensation der Alkoxy- u. Aryloxyester: α,γ -Diäthoxyacetessigsäureisopropylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$, durch 3std. Kochen von Äthoxyessigsäureisopropylester mit Triphenylmethyl-K oder NaNH_2 unter Rückfluß; Kp.₄ 103—104°. α,γ -Diphenoxyacetessigsäureäthylester, aus Phenoxyessigsäureäthylester u. einer Lsg. von Äthyl-MgBr u. Diisopropylamin in Ae. über das Na-Salz (F. 1999). Freie Säure, Öl; Ausbeute 63%. — α,γ -Di-(2,4-dichlorphenoxy)-acetessigsäuremethylester, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cl}_4$, analog aus 2,4-Dichlorphenoxyessigsäuremethylester, Kp. 102—104°; Ausbeute 65%. — α -Isobutyryl- α -äthoxypropionsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$, aus Isobuttersäurechlorid, α -Äthoxypropionsäureäthylester u. Triphenylmethyl-K in Ae. durch 3std. Kochen unter Rückfluß, Kp.₄ 75—76°. — α -Benzoyl- α -phenoxypropionsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, aus α -Phenoxypropionsäureäthylester u. Phenylbenzoat mit NaNH_2 in äther. Lsg. durch 1std. Erhitzen unter Rückfluß, F. 136—137°; Ausbeute 13%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 770—73. März 1949. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

L. LORENZ. 1150

Alfred Dornow, Ilse Kühlecke und Fritz Baxmann, Über einige Derivate der Benzoylessigsäure. Einige Deriv. des stark süßschmeckenden, aber giftigen β -Imino- β -Phenylpropionsäurenitrils (I), $\text{RC}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{:NH})\text{CH}_2\text{CN}$, werden dargestellt. Durch einen Substituenten R in 2- oder 3-Stellung des Benzolkerns wird der süße Geschmack aufgehoben; durch 4-Substitution wird er unter Umständen noch verstärkt. Durch Verseifung der Ketimin- zur Ketogruppe in $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CN}$ (II) geht der süße Geschmack verloren. Die durch Überführung von $-\text{CN}$ in I oder II in $-\text{CONH}_2$ entstandenen Verb. $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{:NH})\text{CH}_2\text{CONH}_2$ (III) u. $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COCH}_2\text{CONH}_2$ (IV) sind geschmacklos.

Versuche: Eine Lsg. von 0,1 Mol des substituierten Benzonitrils u. 0,2 Mol Acetonitril in 25 cm³ Ae. wurde langsam zu 0,2 Mol Na-Draht oder NaNH_2 in 25 cm³ Ae. gegossen u. 5 Stdn. rückflußerhitzt. Die Na-Verb. löste man in kaltem A. u. zers. sie mit Eiswasser zu I. Beim 4- OC_2H_5 -I wurde in Bzl. gearbeitet. Ausbeuten 40—60%, mit NaNH_2 statt Na 90% I (R = H, 3- oder 4- CH_3). Folgende I-Deriv. wurden dargestellt (die eingeklammerte Zahl bedeutet die x-fache Süßkraft von Rohrzucker, b. = bitter, o.G. = ohne Geschmack): I (R = H), F. 89—90° (aus verd. A.) (350). — 4- CH_3 , F. 112° (aus W.) (700). — 3- CH_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$, F. 64° (aus viel Ligroin + Essigester), schwachbitter. — 2- CH_3 , F. 74—76° (aus PAe.), seifenartig. — 4- C_2H_5 , F. 90° (nach Sublimation bei 110°/12 mm) (430). — 4- OC_2H_5 , F. 136—136,5° (aus verd. A.) (100). — 2- OC_2H_5 , F. 110° (aus W.) (o.G.). — Die II-Verbb. wurden durch Versetzen der sd. I-Lsgg. in 70% ig. A. mit wenig konz. HCl erhalten. Ausbeute 60—70%: II (R = H), F. 81° (aus 40% ig. A.) (b.). — 4- CH_3 , F. 104—105° (aus verd. A.) (b.). — 3- CH_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$, F. 74—75° (aus verd. A.) (o.G.). — 2- CH_3 , F. 81—82° (aus verd. A.) (o.G.). — 4- C_2H_5 , $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$, F. 202—203° (nach Sublimation bei 110°/12 mm) (b.). — 4- OC_2H_5 , F. 123° (aus verd. A.) (o.G.). — 2- OC_2H_5 , $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, F. 124° (aus verd. A.) (o.G.). — Die I-Verbb. wurden durch Erhitzen mit alkoh. KOH auf 100° zu III verseift: III (R = H), F. 165° (aus verd. A.). — 4- CH_3 , F. 176—177° (aus 90% ig. A.). — 3- CH_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$, F. 176° (aus verd. A.). — 4- C_2H_5 , F. 201—202° (Zers., aus verd. A.). — 4- OC_2H_5 , $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 184° (aus verd. A.). — Die NH-Gruppe von III wurde wie bei I verseift u. folgende IV-Verbb. gewonnen: IV (R = H), F. 111—113° (aus W.). — 4- CH_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, F. 117,5—118° (aus W.). — 3- CH_3 , $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, F. 99—99,5° (aus W.). — 4- C_2H_5 , F. 127—128° (aus W.). — 4- OC_2H_5 , $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, F. 140° (aus W.). — 2- OC_2H_5 , $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, F. 131° (aus verd. A.) (Chem. Ber. 82. 254—57. Mai 1949. Hannover, TH.)

LEHMSTEDT. 1150

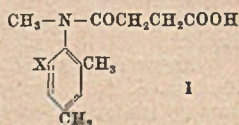
E. C. Horning und D. B. Reisner, Katalytische Reduktion aromatischer Ketone. Die Red. der Ketogruppe zur Methylengruppe kann bei einigen Arylketonen durch Hydrierung mit 5% ig. Pd-Kohle als Katalysator bei 65° in Eisessig durchgeführt werden. Ketosäuren lassen sich rasch hydrieren ($\frac{1}{2}$ —1 Stde.). — Beispiele: β -p-Tolylpropionsäure zu γ -p-Tolylbuttersäure, Kp._{0,3-0,5} 124—134°, 79% Ausbeute; β -p-Anisoylpropionsäure zu γ -p-Anisylbuttersäure, F. 61—62°, 75% Ausbeute; o-Benzoylbenzoesäure zu o-Benzylbenzoesäure.

F. 111—113°, 95% Ausbeute; die Hydrierung von *Benzoin* zu *1,2-Diphenyläthan* (F. 49 bis 50°, 74% Ausbeute), die anfangs ebenfalls rasch verläuft, benötigt zu ihrer Vollendung längere Zeit (8 Std.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1036—37. März 1949. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania, John Harrison Labor.)
L. LORENZ. 1150

Frederic R. Benson, Lawrence W. Hartzel und Walter L. Savell, *3,4-Dimethylanilin aus Fenchon mit Hilfe der Schmidt-Reaktion*. Eine neue Meth. zur Darst. von *3,4-Dimethylanilin* (I) ist die von ZAUGG (C. 1947. 189). Sie geht aus von *Fenchon* (II) über *3,4-Dimethylacetophenon* (III), dessen Oxim durch BECKMANN-Umlagerung u. nachfolgende Hydrolyse. Diese Synth. wurde von Vf. dadurch verbessert, daß III direkt mit HN_3 zu *Dimethylacetanilid* umgesetzt wird. Hydrolyse u. Dest. liefert reines I mit 21% Ausbeute bezogen auf II.

Versuche: Zu einer Lsg. von 21,4 g III in absol. Bzl., gemischt mit 30 cm³ konz. H_2SO_4 , wurden unter Rühren bei 38—41° 191 cm³ einer 4,1% ig. HN_3 -Lsg. in Bzl. gegeben. Nach Abkühlen wurde die schwefelsaure Schicht in W. gegossen u. mit NH_4OH alkal. gemacht. Der Nd. wurde abgetrennt, gewaschen, 2 Std. mit 75 cm³ konz. HCl gekocht, in W. gegossen, die Lsg. mit Ae. ausgezogen, alkal. gemacht u. mit Ae. extrahiert. Ausbeute 7 g; Kp.₅₅ 138—143°, F. 50—51° (Pae.). Wurde die SCHMIDT-Rk. bei 10—15° durchgeführt, konnten aus dem Äthylätherauszug des mit Säure erhaltenen Hydrolyseprod. glänzende Kristalle der Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$ erhalten werden, wahrscheinlich *1-(3',4'-Dimethylphenyl)-5-methyltetrazol* oder *1-Methyl-5-(3',4'-dimethylphenyl)-tetrazol*. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1111. März 1949. South Norwalk, Conn., Remington Rand, Inc., Labor. of Advanced Res.)
BAGANZ. 1210

Roger Adams und N. K. Sundholm, *Behinderte Drehung bei Arylaminen*. 4. Mitt. *Darstellung und optische Zerlegung von N-succinyl-1-methylamino-2,4-dimethyl-6-substituierten Benzolen*. (Vgl. C. 1942. I. 3192.) Einige neue opt.-akt. *N-succinyl-1-methylamino-2,4-dimethyl-6-substituierte Benzole* (I) sowie opt.-akt. *N-Succinyl-1-methylamino-2-methyl-4,6-dibrombenzol* (II) werden dargestellt u. der Einfl. der verschied. Substituenten X auf die Racemisierungsgeschwindigkeit in sd. Butanol untersucht. Durch Vgl. mit der hemmenden Wrkg. derselben Gruppen in der Biphenylreihe kommen Vf. zu dem Ergebnis, daß für die Racemisierungsgeschwindigkeit hier noch andere Gründe als die räumliche Größe der Gruppen maßgebend sind. Es zeigt sich, daß bei den Arylaminen durch Substitution elektronegativer Gruppen in o-, m- u. p-Stellung parallel zu der Abnahme der Basizität eine Abnahme der Stabilität der opt.-akt. Formen zu verzeichnen ist. Dabei wird durch den stärker ausgeprägten Doppelbindungscharakter der C—N-Bindung ein Hereindreihen der am N sitzenden Substituenten in die Ringebene u. damit die Racemisierung unterstützt.



Versuche: *1-Methylamino-2,4-dimethyl-6-brombenzol* (III), $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NBr}$, durch Einw. von Dimethylsulfat auf *1-Amino-2,4-dimethyl-6-brombenzol* in W. unterhalb 70°, Reinigung über das Nitrosamin, das mit $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$ red. wird, Kp._{4,5} 92—94°, $D_4^{20} = 1,3379$, $n_D^{20} = 1,5682$; Ausbeute 49%. — *N-Succinyl-1-methylamino-2,4-dimethyl-6-brombenzol* (IV), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$, durch Kochen von Bernsteinensäureanhydrid in Bzl. u. einem Tropfen H_3PO_4 mit III u. Extraktion mit 5% ig. KOH, aus $\text{CCl}_4 + \text{Ligroin}$ Kristalle, F. 115,5—116,5°; Ausbeute 41%. — *d-IV*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBr}$, aus IV über das aus Essigester + Methanol (9:1) krist. Cinchonidinsalz (federartige Kristalle, F. 164—165°, $[\alpha]_D^{25} = -43^\circ$), das mit HCl zerlegt wird, aus Bzl. + Pae. Kristalle, F. 118,5—120,5°, $[\alpha]_D^{25} = +45^\circ$ (A.; l = 1; 0,05 g auf 10 cm³). — *1-Amino-2,4-dimethyl-6-jodbenzol*, durch Einw. von J_2 auf *1-Amino-2,4-dimethylbenzol* unterhalb 45°, nach Zugabe von Ae. u. W. sowie CaCO_3 Kochen bis zum Aufhören der CO_2 -Entw., dann Wasserdampfdest., aus A. Kristalle, F. 66—67°. — *1-Methylamino-2,4-dimethyl-6-jodbenzol* (V), $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NJ}$, Darst. analog III, Kp.₄ 108—110°, $D_4^{20} = 1,5588$, $n_D^{20} = 1,6050$. — *N-Succinyl-1-methylamino-2,4-dimethyl-6-jodbenzol* (VI), $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NJ}$, Darst. aus V analog der von IV, aus $\text{CCl}_4 + \text{Pae.}$ Kristalle, F. 103—104°; Ausbeute 30%. — *d- u. l-VI*, über die Kristallfraktionen der Cinchonidinsalze, F. 105—106°, $[\alpha]_D^{33} = +12^\circ$ (n-Butanol; l = 1; 0,435 g auf 25 cm³) bzw. $[\alpha]_D^{31} = -18^\circ$ (A.; l = 1; 0,05 g auf 10 cm³). — *1-Methylamino-2-methylbenzol*, durch Einw. von Dimethylsulfat auf o-Toluidin, Kp.₁₅ 95°. — *1-Methylamino-2-methyl-4,6-dibrombenzol*, Darst. nach FRIES (Liebigs Ann. Chem. 346. [1906.] 180). Kp.₁ 122 bis 123°. — II, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NBr}_2$, aus vorst. analog IV, aus $\text{CCl}_4 + \text{Pae.}$ Kristalle, F. 116 bis 117°; Ausbeute 20,2%. — *d- u. l-II*, Spaltung analog VI, F. 118°, $[\alpha]_D^{32} = +7^\circ$ (n-Butanol; l = 1; 0,10 g auf 10 cm³) bzw. $[\alpha]_D^{30} = -5,4^\circ$ (A.; l = 1; 0,45 g auf 10 cm³). — *N-Succinyl-1-amino-2,4-dimethyl-6-jodbenzol* (VII), $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NJ}$, aus *1-Amino-2,4-dimethyl-6-jodbenzol* analog IV, aus A. + W. Kristallpulver, F. 207—208°. Die Zerlegung in die opt. Antipoden über die Brucinsalze gelingt offenbar wegen der fehlenden N-sub-

stituierten Methylgruppe nicht. — *1-Methylamino-2.4-dimethylbenzol*, Kp., 89—91°. — *N-Succinyl-1-methylamino-2.4-dimethylbenzol* (VIII), C₁₃H₁₇O₃N, aus Bzl. Kristalle, F. 133 bis 134°. — *N-Succinyl-1-methylamino-2.4-dimethyl-5-nitrobenzol* (IX), C₁₃H₁₆O₅N₂, bei der Einw. von rauchender HNO₃ auf VIII, aus Bzl. hellgelbe Kristalle, F. 144,5—145,5°. — *1-Methylamino-2.4-dimethyl-5-nitrobenzol*, C₉H₁₂O₂N₂, durch 2std. Kochen von IX mit HCl, aus A. orangefarbene Nadeln, F. 140—141°. — *N-Succinyl-1-methylamino-2.4-dimethyl-5-aminobenzol* (X), C₁₃H₁₈O₃N₂, durch Hydrierung von IX mit PtO₂ in absol. A., aus A. Kristalle, F. 169—172°; *Methyl ester*, C₁₄H₂₀O₃N₂, aus X u. HCl in Methanol, aus A. + W. Kristalle, F. 109—110°. — *N-Acetyl-1-methylamino-2.4-dimethylbenzol*, F. 63—63,5°. — *N-Acetyl-1-methylamino-2.4-dimethyl-5-nitrobenzol*, C₁₁H₁₄O₃N₂, durch Nitrierung der vorst. Verb., aus Pac. + Bzl. hellgelbe Kristalle, F. 109—110°. — *N-Acetyl-1-methylamino-2.4-dimethyl-5-aminobenzol*, C₁₁H₁₆ON₂, durch Hydrierung der vorst. Verb. in Ggw. von PtO₂, aus Bzl. Kristalle, F. 134—134,5°. — *N-Acetyl-1-methylamino-2-methylbenzol*, durch Nitrierung von N-Acetyl-1-methylamino-2-methylbenzol, aus A. hellgelbe Kristalle, F. 119°. — *N-Nitroso-1-methylamino-2.4-dimethyl-6-nitrobenzol*, nach der Meth. von PINKOW u. OESTERREICH (Ber. dtsh. chem. Ges. 31. [1898.] 2926), hellgelbe Kristalle, F. 58 bis 61°. — *1-Methylamino-2.4-dimethyl-6-nitrobenzol* (XI), aus der vorst. nach den Angaben der genannten Vf., aus Methanol dunkelrote Platten, F. 56—57°. — *N-Succinyl-1-methylamino-2.4-dimethyl-6-nitrobenzol* (XII), C₁₃H₁₆O₅N₂, aus XI analog IV, aus Bzl. hellgelbe Kristalle, F. 129—131°. — *d-XII*, C₁₃H₁₆O₅N₂, über das Cinchonidinsalz von XII (federartige Kristalle, F. 141—143°, [α]_D²⁵ = -40° [A.; l = 1; 0,05 g auf 10 cm³] aus Essigester + Methanol (9:1), Zerlegung des Salzes durch HCl, aus Bzl. hellgelbe Kristalle, F. 130—131°, [α]_D²⁵ = +10° (A.: l = 1; 0,05 g auf 10 cm³) (die rohe Säure zeigt [α]_D²⁵ = +25°). In sd. Butanol geht die Racemisierung sehr schnell vor sich. Die Best. der Halbwertszeit erfolgt daher in Methylacetat. — *1.5.7-Trimethylbenzimidazol-2-β-propionsäure*, C₁₃H₁₅O₂N₂, bei der Hydrierung von *d-XII* mit PtO₂ in Ae., aus A. Kristalle, F. 265—267°, (J. Amer. chem. Soc. 70. 2667—73. Aug. 1948. Urbana, Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.)

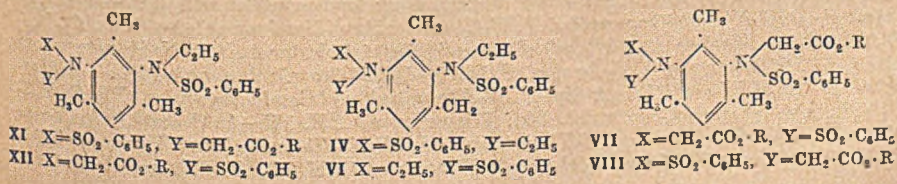
HENKEL 1210

Roger Adams und R. G. Chase, *Behinderte Drehung in substituierten aromatischen Aminen*. 5. Mitt. *Derivate des N,N'-Dimethyldiaminomesitylens*. (4. vgl. vorst. Ref.) In vorangehenden Arbeiten ist über substituierte Aniline berichtet worden, die infolge behinderter Drehung der C—N-Bindung in ihre opt. Antipoden gespalten werden konnten. Einige substituierte Dipyrrolbenzole mit zwei Zentren behinderter Rotation ließen sich in ihre cis(meso)- u. trans(rac.)-Modifikationen zerlegen. Nunmehr wurde versucht, cis-trans-Isomerie bei einfacheren Aminobenzolderiv. nachzuweisen. *N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethyldiaminomesitylen* (I) konnte durch Alkylierung von *N,N'-Diacetyldiaminomesitylen* (III) u. auch durch Acetylierung von *N,N'-Dimethyldiaminomesitylen* (II) gewonnen werden. Beide Methoden lieferten dieselbe Verb., u. in keinem Falle wurde eine isomere Verb. isoliert. Trotz dieses anfänglichen Mißerfolges ist anzunehmen, daß bei richtiger Wahl geeigneter Substituenten Isomere zu finden sein werden. Die Darst. von II gelang durch Methylierung von Diaminomesitylen, Abtrennung der unmethylierten u. polymethylierten Nebenprod. durch Überführung in die Nitrosoverb. u. nachfolgende Reduktion. Die Acetylierung von II ergab immer ein teigartiges Gemisch, aus dem nur wenig reines I erhalten werden konnte. Bei der Methylierung von III mit CH₃J u. KOH, mit CH₃J u. Na in Xylol u. mit (CH₃)₂SO₄ u. KOH entsteht I ebenfalls nur in geringer Menge. Die Monomethylverb. entstand als Nebenprodukt. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß entweder die CH₃- u. CH₃-CO-Gruppen am N-Atom nicht die gleiche Behinderung bewirken oder daß ausschließlich ein Isomeres gebildet worden ist.

Versuche: *Diaminomesitylen*, bei der Red. von Dinitromesitylen (KÜSTER u. STALLBERG, Liebigs Ann. Chem. 278. [1893.] 213) mit H₂ bei Ggw. von RANEY-Ni unter Druck bei 60—100°. Kristalle aus Pac., F. 90—90,2°; Ausbeute 84%. — *N,N'-Dimethyldiaminomesitylen* (II), C₁₁H₁₈N₂, aus vorst. Verb. beim Schütteln mit (CH₃)₂SO₄ in W. u. nachfolgendem Versetzen mit NaOH, Kp., 114—116°, n_D²⁰ = 1,5549; Ausbeute 89%; *Dipikrat*, C₁₁H₁₈N₂ · 2 C₆H₅O₇N₃, gelbe Kristalle aus A. F. 196,5—196,8° (Zers.); *Dinitrosoderiv.*, C₁₁H₁₄O₂N₄, aus II, NaNO₂ u. HCl, Kristalle aus Pac., F. 121,5—122°; Ausbeute 67%. Liefert bei der Red. mit SnCl₂ u. konz. HCl II zurück. — *N,N'-Diacetyl-N,N'-dimethyldiaminomesitylen* (I), C₁₅H₂₂O₂N₂, aus II u. Acetanhydrid in Pyridin oder aus *N,N'-Diacetyldiaminomesitylen* (s. unten) u. CH₃J in alkoh. KOH, mit Na u. CH₃J in sd. Xylol oder mit (CH₃)₂SO₄ in wss. KOH, Kristalle aus Pac., F. 141—142°. — *N,N'-Diacetyldiaminomesitylen* (III), C₁₅H₁₈O₂N₂, aus Diaminomesitylen u. Acetanhydrid in Pyridin, Kristalle aus A., F. 320—325° (Zers.) (Block Maquenne). — *N,N'-Diacetyl-N-methyldiaminomesitylen*, C₁₄H₂₀O₂N₂, als Nebenprod. bei der Darst. von I aus III u. CH₃J in alkoh. KOH, Kristalle aus Bzl., F. 162,5°. — *Bromdiaminomesitylen*, C₉H₁₃N₂Br, aus Bromdinitromesitylen bei der Red. mit Sn in heißer wss.-alkoh. HCl, Kristalle aus

Pae., F. 141—142°; Ausbeute 44%. — *Brom-N,N'-diacetyldiaminomesitylen*, C₁₃H₁₇O₂N₂Br, aus vorst. Verb. u. Acetanhydrid in Pyridin, Kristalle aus A., F. 358°; Ausbeute 75%. — *Dinitroaminomesitylen*, bei 4std. Leiten von H₂S durch eine Suspension von Trinitromesitylen in wss.-alkoh. NaOH, Kristalle aus A., F. 194—195°; Ausbeute 53%. — *Nitrodiaminomesitylen*, analog vorst. Verb. bei 10std. Reaktionsdauer, Kristalle aus A., F. 186—187°; Ausbeute 65%. — *N,N'-Dimethyltriaminomesitylen*, C₁₁H₁₀N₃, aus vorst. Verb. beim Erwärmen mit (CH₃)₂SO₄ in W. u. nachfolgender Zugabe von Alkalilauge, Versetzen des Reaktionsgemisches mit HCl u. NaNO₂ u. Red. des Nitrosderiv. mit SnCl₂ u. konz. HCl, Kp., 139—141°; Ausbeute 20%. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4202—04. Dez. 1948.) HILLGER. 1210

Roger Adams und J. J. Tjepkema, *Behinderte Drehung in substituierten aromatischen Aminen*. 6. Mitt. *Stereoisomere des N,N'-Dialkyl-N,N'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylens*. (5. vgl. vorst. Ref.) Bei der Äthylierung von Diaminomesitylen konnten ein Monoäthylderiv. (I) u. ein Diäthylderiv. (II) erhalten werden. Beim Behandeln von I u. II mit überschüssigem Benzolsulfonsäurechlorid in Pyridin unter milden Bedingungen bildet sich dasselbe *Monoäthylidibenzolsulfonyldiaminomesitylen* III (Ersatz einer C₂H₅-Gruppe in II durch C₆H₅·SO₂). Bei der Umsetzung von II mit dem Sulfonsäurechlorid bei höheren Temp. entsteht auch eine geringe Menge von *N,N'-Dibenzolsulfonyldiaminomesitylen* (V). III liefert mit C₆H₅Br in alkal. Lsg. *N,N'-Diäthyl-N,N'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen* (IV) vom F. 212—212,5°. V gibt bei der Dialkylierung mit C₂H₅Br unter ähnlichen Bedingungen als Hauptprod. ebenfalls IV neben einem isomeren Nebenprod. vom F. 168 bis 169°, das auf Grund der Ähnlichkeit der Infrarotspektren der beiden Verb. als das Stereoisomere von IV angesehen wird. Wegen seines niederen F. u. seiner größeren Löslichkeit wird ihm die *cis*-Form zuerteilt. Beim Behandeln von V mit *n*-Butylbromid, *n*-Dodecylbromid u. Benzylchlorid wurden in jedem Falle zwei Isomere in annähernd gleichen Mengen erhalten. *tert*-Butylgruppen ließen sich nicht einführen, da die ster. Hinderung vermutlich zu groß ist. Mit *sek*-Butylbromid findet eine Umsetzung statt, aber wegen der zahlreichen Isomere (vier *rac*. Gemische u. zwei *meso*-Formen) wurde die Isolierung der einzelnen Verb. aus dem Reaktionsgemisch nicht versucht. Cyclohexylbromid reagiert nicht mit V. Bei der Einw. von Bromessigsäureäthylester auf V in alkal. Lsg. wurden ebenfalls zwei Isomere in annähernd äquivalenten Mengen erhalten, denen die Formeln VII (F. 157—158°) u. VIII (F. 116—119°) zuerteilt wurden. Beide Ester liefern bei der Hydrolyse die beiden Säuren IX (F. 269—271°) u. X (F. 262,5—264,5°). IX läßt sich über sein Dichininsalz in die enantiomorphen Formen spalten. Die *d*-Form zeigte die maximale Drehung $[\alpha]_D^{24} = +55^\circ$, die weniger rein erhaltene *l*-Form $[\alpha]_D^{24} = -48^\circ$. X liefert mit Chinin nur ein einziges Salz, woraus bei der Zers. X zurückgewonnen wurde. Auf Grund des Vorliegens von zwei Zentren behinderter Drehung im Mol. werden die Isomere als *cis*-*meso*- u. *trans*-*rac*-Formen aufgefaßt. III liefert mit Bromessigester in alkal. Lsg. die beiden Isomere XI (F. 165—166°) u. XII (F. 162,5—163,5°); durch Hydrolyse des höherschm., leichter lösl. Esters wurde eine höherschm. Säure, aus dem niedrigerschm., schwerer lösl. Ester eine niedrigerschm. Säure gewonnen. Beide Säuren müssen *rac*. Gemische sein; Spaltungsvers. waren jedoch bisher erfolglos. IX u. X liefern bei der Nitrierung dasselbe Mononitroderivat. In ähnlicher Weise führt die Nitrierung der beiden Ester VII u. VIII zu demselben Nitroester, der auch bei der Umsetzung von Nitro-N,N'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen mit Bromessigester gebildet wird. Bei der Äthylierung von Nitro-N,N'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen konnte nur ein Diäthylderiv. gefaßt werden, das sich beim Umkristallisieren aus warmer Lsg. in Plättchen vom F. 167—169,5°, bei raschem Abkühlen der Lsg. dagegen in Nadeln vom F. 189—190° abscheidet. Das höherschm. Prod. wurde immer erhalten bei der Nitrierung von IV. Vers., die höherschm. Form in die niedrigerschm. Form umzuwandeln, waren vergeblich. Die Infrarotspektren der beiden Formen sind identisch. Die niedrigerschm. Form des N,N'-Didodecyl-N,N'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylens liefert bei der Nitrierung ein kristallines Nitroderiv., dagegen gibt die höherschm. Form bei der Nitrierung nur ein Öl. Die Infrarotspektren der einzelnen Isomerenpaare zeigen große Ähnlichkeit (Kurven s. Original); indessen lassen sich keine bestimmten Regelmäßigkeiten erkennen, die es ermöglichen, allg. Schlüsse betreffs der Konfiguration der *cis*- u. *trans*-Formen zu ziehen.

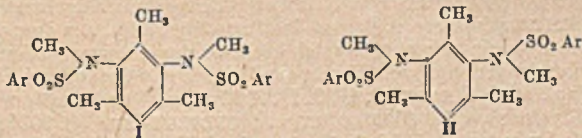


Versuche: *N*-Äthyl-diaminomesitylen (I), C₁₁H₁₃N₂, beim Schütteln von Diaminomesitylen mit C₂H₅Br in W., hellgelbes Öl, Kp._{0,5} 101–106°, n_D²⁰ = 1,5592, n_D²⁵ = 1,5561; Ausbeute 67,5%. — *N,N*-Diäthyl-diaminomesitylen (II), C₁₃H₂₂N₂, aus I bei längerem Schütteln mit C₂H₅Br in W. oder beim Kochen von Diaminomesitylen mit C₂H₅Br in A., Kp., 116–117°, n_D²⁰ = 1,5460; Ausbeute 84 bzw. 65%. — *N,N*-Dibenzolsulfonyl-diaminomesitylen (V), C₂₁H₂₂O₄N₂S₂, durch tropfenweise Zugabe einer Mischung von Benzolsulfonylchlorid u. Pyridin zu einer Lsg. von Diaminomesitylen in Pyridin unterhalb 10° (Eiskühlung), Prismen aus Aceton, F. 253–254° (korr.); Ausbeute 83%. — *N*-Äthyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (III), C₂₃H₂₆O₄N₂S₂, durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von Benzolsulfonylchlorid in Pyridin zu einer Lsg. von I in Pyridin unterhalb 10° (Eiskühlung) oder beim Erhitzen von II mit Benzolsulfonylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad. Kristalle aus A., F. 176–177° (korr.); Ausbeute 25 bzw. 29%. Im letzteren Fall entstanden nebenher geringe Mengen von V. — Höferschm. *N,N*-Diäthyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (IV), C₂₅H₃₀O₄N₂S₂, beim Kochen von III mit C₂H₅Br in alkoh. KOH oder (neben dem niedrigerschem. Isomeren) beim Kochen von V mit C₂H₅Br + NaH in absol. A. + Aceton, Nadeln aus A., F. 212–212,5° (korr.); Ausbeute 30%. — Niedrigerschem. *N,N*-Diäthyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (VI), C₂₅H₃₀O₄N₂S₂, Kristalle aus verd. A., F. 168–169° (korr.). — Höferschm. *N,N*-Di-*n*-butyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₉H₃₈O₄N₂S₂, aus V u. *n*-Butylbromid in mit NaH versetztem sd. absol. A. neben dem niedrigerschem. Isomeren, Kristalle aus A., F. 156,5–157,5° (korr.); Ausbeute 37%. — Niedrigerschem. *N,N*-Di-*n*-butyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₉H₃₈O₄N₂S₂, Kristalle aus absol. A., F. 148–149° (korr.); Ausbeute 23%. — Höferschm. *N,N*-Didodecyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₄₅H₇₀O₄N₂S₂, Nadeln aus A., F. 87–88° (korr.); Ausbeute 32,5%. — Niedrigerschem. *N,N*-Didodecyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₄₅H₇₀O₄N₂S₂, wachsartige Nadeln aus A., F. 62,5–64,5° (korr.); Ausbeute 25%. — Niedrigerschem. *N,N*-Dibenzyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₃₅H₃₄O₄N₂S₂, Nadeln aus A. + Aceton, F. 198 bis 199° (korr.); Ausbeute 28,5%. — Höferschm. *N,N*-Dibenzyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₃₅H₃₄O₄N₂S₂, Prismen aus Aceton, F. 228–229° (korr.); Ausbeute 37%. — Höferschm. *N,N*-Dicarbäthoxymethyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (VII), C₂₉H₃₄O₆N₂S₂, beim Kochen von V mit Bromessigsäureäthylester in mit NaH versetztem absol. A. + Aceton neben dem niedrigerschem. Isomeren, Kristalle aus Aceton, F. 157 bis 158° (korr.); Ausbeute 28,5%. — Niedrigerschem. *N,N*-Dicarbäthoxymethyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (VIII), C₂₉H₃₄O₆N₂S₂, Kristalle aus A., F. 116–119° (korr.); Ausbeute 26,5%. — Höferschm. *N,N*-Dicarboxymethyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (IX), C₂₅H₂₈O₈N₂S₂, beim Kochen von VII mit Eisessig u. 4 n H₂SO₄, Kristalle aus Aceton + W., F. 269–271° (korr., Zers.); Ausbeute 86%. Löst sich nicht beim Kochen in Acetylchlorid. Gibt beim Kochen mit Chinin in Aceton ein schwerer lösl. Chininsalz [C₂₅H₂₈O₈N₂S₂ · 2 C₂₀H₂₄O₂N₂ · H₂O, Kristalle aus absol. A., F. 195,5–196,5° (korr.), das beim Trocknen im Vakuum bei 110° das Kristallwasser verliert u. dann bei 203–204° (korr.) schm., [α]_D²⁴ = –82,5° (Methanol, 0,100 g in 10 cm³ Lsg., l = 1)] u. ein leichter lösl. Chininsalz [Pulver, F. 147–168° (korr.)]. — *d*-*N,N*-Dicarboxymethyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₅H₂₈O₈N₂S₂, beim Erhitzen des schwerer lösl. Salzes (F. 195,5 bis 196,5°) mit wss.-methylalkoh. KOH auf 75°, Kristalle aus verd. Methanol, schm. bei 209–211° (korr.), krist. wieder u. schm. erneut bei 252–253° (korr.), [α]_D²⁴ = +55° (Methanol, 0,100 g in 10 cm³ Lsg., l = 1). — *l*-*N,N*-Dicarboxymethyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, analog vorst. Verb. aus dem leichter lösl. Salz (F. 147–168°), Kristalle aus wss. Aceton, F. 147–163° (korr.), [α]_D²⁴ = –48° (Methanol, 0,05 g in 10 cm³ Lsg., l = 1). — Niedrigerschem. *N,N*-Dicarboxymethyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (X), C₂₅H₂₈O₈N₂S₂, aus VIII analog IX, F. 262,5–264,5° (korr., Zers.); Ausbeute 76%. Löst sich beim Kochen in Acetylchlorid. Gibt beim Kochen mit Chinin in Aceton ein Chininsalz [C₂₅H₂₈O₈N₂S₂ · 2 C₂₀H₂₄O₂N₂, Kristalle aus A., F. 166–167° (korr.) (wird beim Umkristallisieren teilweise hydrolysiert); [α]_D²⁴ = –114° (0,100 g in 10 cm³ Methanol, l = 1)]; liefert beim Erwärmen mit methylalkoh. KOH die opt. inakt. Säure vom F. 260,5–262,5° (korr.) zurück. — Nitro-*N,N*-dicarboxymethyl-*N,N*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₈H₂₆O₁₀N₃S₂, aus IX oder X u. rauchender HNO₃ (D. 1,59) unterhalb 0°, Kristalle aus wss. Aceton, F. 247–250° (korr., Zers.); Ausbeute 62 bzw. 59%. — Niedrigerschem. *N*-Äthyl-*N*'-carbäthoxymethyl-*N,N*'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (XII), C₂₇H₃₂O₆N₂S₂, beim Kochen von III mit Bromessigsäureäthylester in mit NaH versetztem absol. A., Plättchen aus A. + Aceton, F. 162,5–163,5° (korr.); Ausbeute 16%. — Höferschm. *N*-Äthyl-*N*'-carbäthoxymethyl-*N,N*'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (XI), C₂₇H₃₂O₆N₂S₂, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Prismen aus A., F. 165–166° (korr.); Ausbeute 25%. — Niedrigerschem. *N*-Äthyl-*N*'-carboxymethyl-*N,N*'-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen C₂₅H₂₈O₆N₂S₂, aus XII beim Kochen mit Eisessig u. 4 n H₂SO₄, Nadeln aus Essigsäure.

F. 203,5—204,5° (korr.); Ausbeute 98%. Unlös. in kalter verd. Alkallilauge. — *Höferschm.* *N*-Äthyl-*N'*-carboxymethyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₅H₂₃O₆N₂S₂, aus XI analog vorst. Verb., Kristalle aus Eisessig, F. 221—222° (korr.); Ausbeute 90%. Unlös. in kalter verd. Alkallilauge. — *Nitrodiaminomesitylen*, aus Diaminomesitylen u. konz. H₂SO₄ + HNO₃ (D. 1,42) unter Kühlung, Kristalle aus A. oder Bzl. + PAe., F. 184 bis 185° (korr.); Ausbeute 31%. — *Nitro-N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₁H₂₁O₆N₂S₂, aus vorst. Verb. u. Benzolsulfonylchlorid in Pyridin oder aus V u. HNO₃ (D. 1,59) unterhalb 0°, Kristalle aus verd. A., F. 263,5—264,5° (korr.); Ausbeute 72 bzw. 80%. — *Nitro-N,N'*-diäthyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₅H₂₉O₆N₂S₂, aus vorst. Verb. u. C₂H₅Br in mit NaH versetztem sd. absol. A. oder aus IV u. rauchender HNO₃ (D. 1,59) unterhalb 0° (Eiskühlung), Kristalle aus A., F. 189—190°; Ausbeute 81 bzw. 85%. — *Nitro-N,N'*-dicarbäthoxymethyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₉H₃₃O₁₀N₂S₂, aus Nitro-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen u. Bromessigsäureäthylester in mit NaH versetztem sd. absol. A. oder aus VII u. rauchender HNO₃ (D. 1,59) unterhalb 0° (Eiskühlung), Nadeln aus Aceton + PAe. oder aus A. + Aceton, F. 201—202° (korr.); Ausbeute 32 bzw. 84%. — *Nitro-N,N'*-didodecyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₄₈H₆₉O₆N₂S₂, aus dem niedrigerscm. *N,N'*-Didodecyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen u. rauchender HNO₃ (D. 1,59) unterhalb 0° (Eiskühlung), Plättchen aus A., F. 93—94,5°; Ausbeute 71%. — Aus dem höherschm. *N,N'*-Didodecyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen wurden bei der Nitrierung nur ölige Prodd. erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 70, 4204—13. Dez. 1948.)

HILLGER. 1210

Roger Adams und Morton Rothstein, *Behinderte Drehung bei substituierten aromatischen Aminen*. 7. Mitt. *Stereoisomere von N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diarylsulfonyldiaminomesitylenen. (6. vgl. vorst. Ref.) Beschrieben wird die Synth. von *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen nach den beiden Methoden, wie sie in der 6. Mitt. für die Darst. des entsprechenden Diäthylderiv. zur Anwendung kamen. Ferner wurde der Ersatz der Benzolsulfonylgruppe durch substituierte Benzolsulfonylgruppen untersucht. Bei der Methylierung von *N,N'*-Dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (V) mit CH₃J erfolgt glatt Bldg. der cis- u. trans-Formen I u. II, die auch durch Benzolsulfonierung von *N,N'*-Dimethyldiaminomesitylen (VII) gewonnen werden können. Im Gegensatz zu dem *N,N'*-Diäthylderiv. wird bei letztgenannter Rk. keine CH₃-Gruppe abgespalten, aber undefinierte Nebenprodd. erschwerten die Isolierung. Synthetisiert wurden ferner *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di-*p*-toluolsulfonyl- (X), *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di-*p*-brombenzolsulfonyl- (IX) u. *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di-*p*-nitrobenzolsulfonyldiaminomesitylene (III) jeweils in Form ihrer Isomerenpaare. Bei der Rk. von Diaminomesitylen (IV) mit *p*-Toluolsulfonylchlorid bildete sich trotz Anwendung eines Überschusses eine beträchtliche Menge des *Mono-p*-toluolsulfonyldiaminomesitylens u. bei der Darst. von III erschwerte ein schwer entfernbares öliges Nebenprod. die Reindarstellung. IV läßt sich in wss. oder methylalkoh. Lsg. stufenweise methylieren. *N*-Methyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen (VIII) konnte weder durch begrenzte Methylierung von V noch durch Benzolsulfonierung von *N*-Methyldiaminomesitylen (VI) in befriedigender Ausbeute gewonnen werden. Es ist einleuchtend, daß die cis- u. trans-Formen I u. II unabhängig vom Charakter der Arylsulfonyl- oder Alkylgruppen infolge behinderter Drehung im Mol. entstehen. Die Infrarotspektren von I u. II zeigen charakterist. Unterschiede.



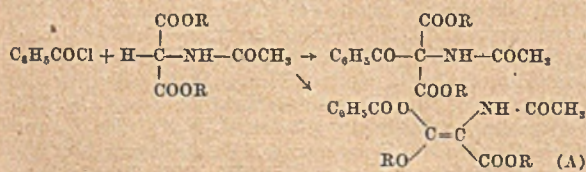
Versuche: VI, C₁₀H₁₆N₂, beim Schütteln von IV mit CH₃J in W.; Fl., Kp.₃ 123 bis 124°, D₄²⁰ = 1,013, n_D²⁰ = 1,5705; Ausbeute 70%; färbt sich beim Aufbewahren dunkel. — VII, beim Kochen von IV mit CH₃J in Methanol; schwach gelbes Öl, Kp.₂ 106 bis 110°; Ausbeute 62%. — *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dibenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₅H₂₅O₄N₂S₂; I u. II entstehen nebeneinander beim Kochen von V oder VIII mit CH₃J in methylalkoh. KOH oder durch langsame Zugabe einer Lsg. von C₆H₅SO₂Cl in Pyridin zu einer Lsg. von VII in Pyridin bei Zimmertemp.; Kristalle aus Methyläthylketon, F. 229 bis 229,5° (korr.), bzw. Kristalle aus verd. A., F. 201,5—202° (korr.). — VIII, C₂₂H₂₄O₄N₂S₂, aus V mit der berechneten Menge CH₃J in sd. methylalkoh. KOH neben der cis- u. trans-Form der oben beschriebenen Dimethylverb. oder aus VI u. C₆H₅SO₂Cl in Pyridin anfangs unter Kühlung im Eisbad, später auf dem Wasserbad; Kristalle aus A., F. 183 bis 184° (korr.). — *N,N'*-Di-*p*-brombenzolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₁H₂₀O₄N₂Br₂S₂, aus IV u. *p*-Brombenzolsulfonylchlorid in Pyridin bei Zimmertemp.; Kristalle aus Methyläthylketon + verd. A., färbt sich bei 273° dunkel u. schm. bei 276—278° (korr.); Ausbeute 50%. — IX, C₂₃H₂₄O₄N₂Br₂S₂, aus vorst. Verb. beim Kochen mit CH₃J in methylalkoh. KOH; Nadeln aus Aceton u. W., F. 223—224°, bzw. Plättchen aus Dioxan u. W.,

F. 216—217° (korr.); Ausbeute 91%. — *N,N'*-Di-*p*-toluolsulfonyldiaminomesitylen, C₂₃H₂₀O₄N₂S₂, aus IV u. *p*-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei Zimmertemp.; Kristalle aus Dioxan u. W., F. 234—235,5° (korr.); Ausbeute 85,5%. — Daraus X, C₂₅H₃₀O₄N₂S₂, Plättchen aus Dioxan u. W., F. 195,5—196,5° (korr.), bzw. Nadeln aus A. u. W., F. 181,5 bis 182° (korr.); Ausbeute 78%. — *N,N'*-Di-*p*-nitrobenzolsulfonyldiaminomesitylen, aus IV u. *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid in Pyridin bei Zimmertemp., aus Aceton + W., F. 239 bis 241,5° (nicht rein erhalten); Ausbeute 46%. — III C₂₃H₂₄O₈N₄S₂, aus vorst. Verb., beim Kochen mit CH₃J in methylalkoh. KOH + Aceton, bräunlich gefärbte Nadeln aus Aceton, F. 234—235,5° (korr.), die sich beim Umkristallisieren aus Dioxan + W. unter Gelbfärbung zers., u. schwach bräunliche Kristalle, F. 202—204° (korr., Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1620—23. Mai 1949.) HILLGER. 1210

Walther Borsche und Helmut Hahn, *Synthesen mit Arylimiden*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1943. I. 272.) In Ggw. von AlCl₃ zers. sich *Phenylazid* (I) in manchen organ. Fl. unter Bldg. von N₂ u. *Phenylimid* C₆H₅·N<, das sich mit arom. KW-stoffen, bzw. Phenoläthern, zu *Diarylaminen* umsetzt. Aus I u. *Acetylchlorid* (II) oder *Acetanhydrid* (III) entsteht *4-Chloracetanilid* (IV).

Versuche: Je 0,02 Mol. I u. AlCl₃ in Chlf. bis zum Aufhören der Gasentw. stehen gelassen u. dann mit Eis u. HCl geschüttelt gaben bei fraktionierter Wasserdampfdest. etwas *Azobenzol*. F. 68°. — Bei gleicher Behandlung von 3,6 g I in 24 cm³ Bzl. mit 6 g AlCl₃ schied sich im Kühler *Diphenylamin* ab; eine weitere Menge erhielt man aus dem festen Destillationsrückstand durch Erhitzen im Vakuum. Der Äthylätherextrakt des alkalisierten Filtrats hinterließ *Anilin*. — Aus 2,4 g I in 16 cm³ Toluol u. 2,7 g AlCl₃ entstanden 1,2 g *4-Methyldiphenylamin* u. 0,4 g *Anilin*. — 2,4 g I u. 12 cm³ *m*-Xylol gaben 1,44 g *2,4-Dimethyldiphenylamin*. — Aus 6 g I, 40 cm³ Anisol (V) u. 6,7 g AlCl₃: 3,5 g *4-Methoxydiphenylamin*, F. 105° [aus Methanol (VI)]. — 1,98 g 4-Brom-I, 10 cm³ V u. 4 g AlCl₃ lieferten 1,2 g *4-Brom-4'-methoxydiphenylamin*, C₁₅H₁₂ONBr, Blättchen aus VI, F. 121°. — Eine Lsg. von 2,4 g I in 20 cm³ III u. 2,5 cm³ II wurde mit 5 g AlCl₃ einige Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, in Eiswasser gegossen, aufgekocht u. heiß filtriert: IV, C₈H₉ONCl, F. 178°. IV entstand auch in geringerer Menge mit II oder III allein. — Die Diazolsg. aus 1,35 g 4-Aminoacetophenon wurde in die eiskalte Lsg. von 6 g NH₄OH·HCl in 200 cm³ W. eingerührt. Nach 15 Min. fällte man mit Na₂CO₃ einen Nd. aus, den man aus sehr verd. VI umlöste: 50% *4-Azidoacetophenonozim*, C₈H₉ON₃, hellgelbe Nadeln, F. 100° (bei 140° Zers.). Durch Erhitzen der alkoh. Lsg. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. HCl: *4-Azidoacetophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon*, C₁₁H₁₁O₄N₇, rote Prismen (mit A. ausgekocht), F. 186° (Zers.). (Chem. Ber. 82. 260—63. Mai 1949. Frankfurt a. M., Univ.) LEHMSTEDT. 1210

Charles E. Dalgliesh, *Die Synthese von β-Phenylserinen*. Einzelerfahrungen aus den Arbeiten zur Synth. von Phenylserinen (vgl. DALGLIESH u. MANN, C. 1943. II. 1184) werden mitgeteilt. Die Kondensation von Dicarbomethoxyprotocatechualdehyd verläuft viel weniger befriedigend als mit der entsprechenden Dicarbäthoxy-Verbindung. — Bei der Kondensation von Nitrobenzaldehyd mit Glycinerester wird in langsamer Rk. die SCHIFFSche Base u. daraus das Oxazol gebildet, aus dem durch Hydrolyse das β-4-Nitrophenylserin entsteht, das sich leicht zu der entsprechenden Aminoverb. hydrieren läßt. — Kondensationen von Veratrumaldehyd mit Sarkosin u. seinen Deriv. gelangen nicht (vgl. auch HEARD, C. 1933. II. 3120). Das Kondensationsprod. von Veratrumaldehyd u. Glycinanhydrid (DEULOFEU u. MENDILYELZUA, C. 1933. II. 3842) konnte nicht methyliert werden. — N-Methylhydantoin u. Kreatinin reagieren leicht mit arom. Aldehyden. Passende Anlagerungen an die Doppelbindung der Kondensationsprod. gelangen nicht. Bei der Einw. von H₂SO₄ auf Veratrylidenkreatinin (CATTANEE, DEULOFEU u. GUERRERO, C. 1939. II. 2428) tritt Sulfurierung im Benzolkern ein. — Die Reaktionsmöglichkeiten von Acetamidomalonester (vgl. ALBERTSON u. ARCHER, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 308 u. SNYDER, SHEKLETON u. LEWIS, ibid. 310) werden mit Benzoylchlorid untersucht. Da das erhaltene Prod. nicht mit Dinitrophenylhydrazin reagiert, mit NaOCH₃



wie bei der Hydrierung den Ausgangsmalonester zurückbildet u. durch Diazomethan nicht methyliert wird, dürfte die O-Benzoylverb. A gebildet sein. — In Anlehnung an bekannte Adrenalin-synthesen wird Benzylmethylamin mit 3,4-Diacet-

oxyphenacylchlorid behandelt; doch wird hierbei nur N-Benzyl-N-methylacetamid erhalten. Mit 3,4-Dioxyphenacylchlorid u. Benzylmethylamin tritt Rk. zu N-Benzyladrena-

lon ein. Dessen Benzilylierung führt zum nicht kristallisierbaren *Tribenzyladrenalon*, das bei Bromierung u. Umsetzung mit KCN keine kristallisierenden Prodd. gibt (vgl. auch PRIESTLEY u. MONES, C. 1941. I. 1020).

Versuche: *3,4-Dioxyphenylserin*. Die Ausbeuten nach dem l. c. beschriebenen Verf. werden durch Anwendung von viel Na-Draht u. Abkürzung der Reaktionszeit verbessert: Nach 22 Stdn. 23%, nach 26 Stdn. 9,5%, nach 40 Stdn. sehr geringe Ausbeute. — *Dicarbomethoxyprotocatechualdehyd*, C₁₁H₁₀O₇. Zu einer eisgekühlten Lsg. von Protocatechualdehyd in nNaOH wird unter heftigem Schütteln Chlorkohlensäureester gegeben; 95% Ausbeute. Kristalle aus Methanol, F. 99°. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₇H₁₄O₁₀N₄, F. 227°. Früher (C. 1948. II. 1184) war irrtümlich der F. von *Dicarbälthoxyprotocatechualdehyd (3,4-Diäthylcarbonatobenzaldehyd)* zu 122 ° angegeben; dieser Aldehyd ist ein Öl. Der angegebene F. gilt für *3,4-Carbonyldioxybenzaldehyd*, der durch Zers. des ersteren bei der Dest. entsteht. — SCHIFFSche Base u. Oxazolverb. aus Glycinester u. p-Nitrobenzaldehyd in Ae. + „mol.“ Na. Da das Na nur von der Oberfläche wirkt, geht die Rk. nur sehr langsam vor sich. Nach 4 Tagen wird zur Trockne gedampft u. aus A. umkristallisiert. Bei rascher Isolierung der Kristalle werden gelbe Nadeln vom F. 85° erhalten, die als SCHIFFSche Base, C₁₈H₁₇O₇N₃, neben O₂N·C₆H₄·CH·CH·COOC₂H₅, stehender Konst. angesehen werden. Werden die Kristalle
$$\text{OH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$$
 aber über Nacht unter der alkoh. Mutterlauge aufbewahrt, so werden lange cremefarbene Nadeln vom F. 139° aus A. erhalten: *2,5-Dinitrophenyl-oxazolidin-4-carbonsäureäthylester*, C₁₅H₁₇O₇N₃, weniger lösl. als die SCHIFFSche Base; Gesamtausbeute 37%. Das Oxazol wird durch 3std. Kochen mit 25% ig. Essigsäure in p-Nitrobenzaldehyd u. Glycin zersetzt. — *β-4-Nitrophenylserinäthylesterhydrochlorid*, C₁₁H₁₄O₅N₂, HCl, durch 2 Min. langes Schütteln des vorst. Oxazols, in Ae. suspendiert, mit wenig alkoh. HCl, Nadeln aus A., F. 185°. — *β-4-Nitrophenylserin*, C₉H₁₀O₅N₂, Kristalle aus W., Zers. bei 188°, aus dem Hydrochlorid mit 2 Mol nNaOH. — *β-4-Aminophenylserin*, C₉H₁₂O₃N₂, durch Red. vorst. Verb. mit Pd-Kohle bei gewöhnlicher Temp. Nadeln aus W., Zers. bei 205—207°; ziemlich lösl. in W. u. leicht oxydabel. — *Sarkosin-anhydrid-Zinkchlorid*, C₆H₁₀O₂N₂·ZnCl₂, Sarkosinanhydrid, Veratrumaldehyd u. ZnCl₂, werden nach Trocknen über P₂O₅ auf 150° erhitzt, Kristalle aus A., F. 348—352° (Zers.); die Verb. ist wahrscheinlich dimer. — *5-(3',4'-Carbonyldioxybenzyliden)-1-methylhydantoin*, C₁₂H₈O₅N₂, aus 3,4-Carbonyldioxybenzaldehyd u. N-Methylhydantoin in Pyridin durch lstd. Erhitzen unter Rückfluß, Zugabe von sd. W. u. Ansäuern mit Eisessig, gelbe Kristalle, F. 298—300°. — *5-(3',4'-dimethoxybenzyliden)-kreatinin-5(6')-sulfonsäure*, C₁₃H₁₅O₈N₃S, nach DEULOFEU (C. 1939. II. 2428) aus Veratryliden-kreatinin u. konz. H₂SO₄ über das Monohydrat (C₁₃H₁₅O₆N₃S, H₂O, Kristalle, F. 309° [Zers.]). Daraus durch Erhitzen auf 80° im Vakuum über P₂O₅ die wasserfreie Säure, gelbe, nadelförmige Kristalle, F. 324° (Zers.). Durch alkal. Verseifung wird eine arom. Verb. erhalten, die noch S enthält. — *2-Acetyl-5-(3',4'-dimethoxybenzyliden)-kreatinin-5(6')-sulfonsäure*, C₁₃H₁₇O₇N₃S, analog in Mischung von Eisessig u. H₂SO₄, orangefarbene Nadeln aus Eisessig, F. 239° (Zers.). — *Benzoylacetamidomalonsäureäthylester*, C₁₆H₁₆O₆N. Zu Acetamidomalonsäureäthylester (SNYDER u. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 350) wird Na in A. gegeben, die Lsg. zur Trockne gedampft u. das erhaltene Na-Salz mit Benzoylchlorid versetzt. Nach Abkühlen u. Einrühren in W. wird die wss. Lsg. abgossen u. der Rückstand aus A. kristallisiert, Nadeln, F. 125°. — *N-Benzyladrenalon*, C₁₆H₁₇O₃N, aus Chloracetylbenzocatechinmonohydrat (MANNICH u. HAHN, Ber. dtsh. chem. Ges. 44. [1911.] 1548) in A. u. Benzylmethylamin auf dem Wasserbad, Abtreiben des A. u. Zugabe von W.: gelber Nd. von *N-Benzyladrenalonmonoäthanolat*, Kristalle aus A., F. 121° (Zers.). Daraus bei 80° im Vakuum über P₂O₅ das freie Keton, gelbes Glas. — Bei der Benzilylierung des vorst. Monoäthanolats wird ein Öl erhalten, aus dem mit Ae. u. HCl *Tribenzyladrenalonhydrochlorid*, C₃₀H₂₉O₃N, HCl, als nicht-kristallisierendes Glas gewonnen wird; auch das *Pikrat*, C₃₆H₃₂O₁₀N₄, wird nur als Glas erhalten. Aus den Mutterlauge der Ae.-HCl-Extraktion mit alkoh. Oxalsäure das *Oxalat*, C₃₀H₂₉O₃N·C₂H₂O₄·2C₂H₅OH, in glitzernden Kristallen, F. 191° (Zers.), (J. chem. Soc. [London] 1949. 90—93. Jan. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) L. LORENZ. 1270

Ulrich A. Corti, *Über Ergebnisse der Methylierung von Tyrosin mit Dimethylsulfat und einige Derivate des N-Methyltyramins*. Vf. beschreibt die Darst. u. Eigg. des opt.-akt. *N-Methyltyrosins (Ratanhin)*, des noch nicht (?) dargestellten Tyrosinbetains, der p-Methoxymizimtsäure (fast quantitativ aus Tyrosin) u. einiger Derivv. des N-Methyltyramins in durchweg guten Ausbeuten.

Versuche: *Ratanhin*, C₁₀H₁₃O₃N, aus 500 g *l*-Tyrosin in 3% ig. NaOH durch Zutropfen von 400 cm³ Dimethylsulfat u. 3 Stdn. Erhitzen. Das beim Erkalten sich auscheidende Prod. wird aus W. unter Zugabe von konz. HCl umgelöst. Nadeln. F. 273°.

$[\alpha]_D^{19} = +19,1$ bis $19,3^\circ$; Ausbeute 26%. — *Tyrosinbetain*, $C_{12}H_{17}O_3N$, aus 100 g Tyrosin in 30% ig. NaOH durch Zutropfen von 550 g Dimethylsulfat unter Wasserkühlung innerhalb eines Tages, Eindampfen des Filtrats u. Extraktion mit Alkohol. Der Rückstand der methylschwefelsauren Verb. (450 g) wird mit 15% ig. NaOH einige Std. erwärmt, dann kongosauer gemacht (p-Methoxyzimtsäure-Nd.) u. durch Zusatz von konz. HCl in *Tyrosinbetainhydrochlorid* (F. 207°, aus verd. HCl, Zers.) übergeführt. Aus diesem durch Soda-neutralisation 200 g reines Tyrosinbetain, aus W. große „quarzig“ Kristalle, F. 266°. — *p-Cumarsäure*, $C_9H_8O_3$, aus Tyrosinbetainhydrochlorid mit heißer konz. NaOH durch Abspaltung von Trimethylamin, aus W. in 77% ig. Ausbeute, F. 207°. — *p-Methoxyzimtsäure*, aus 100 g wassergelöstem l-Tyrosin durch alternierende Zugabe von 3mal je 100 cm³ konz. NaOH u. 50 bzw. 100 bzw. 150 cm³ Dimethylsulfat; Zusatz weiterer 600 cm³ NaOH u. Erwärmen bewirkt Trimethylaminabspaltung. Aus dem verd. Reaktionsgemisch Isolierung durch HCl, Nadeln, F. 168° bzw. 185°; 89% Ausbeute. — *N-Methyltyramin*, $C_8H_{13}ON$, durch Decarboxylierung von Ratanhin in Fluoren oder Diphenylmethan bei 250°, Ausbeute 84–93%. Blättchen aus Bzl., F. 127–128°. — *N-Methyltyraminhydrochlorid*, F. 148°. — *N-Acetyl-N-methyltyramin*, $C_{11}H_{15}O_2N$, durch Kochen von N-Methyltyramin mit Essigsäureanhydrid, aus W., F. 143°. — *3-Nitro-N-methyltyramin*, durch Einw. von konz. HNO_3 bei 5° auf die wss. Suspension von N-Methyltyramin, aus dem Nitrat (rote Kristalle) durch NH_4OH das freie Amin als braunrotes Kristallisat, F. 213° aus W., Ausbeute 54%. — *3-Nitro-N-methyl-N-acetyltyramin*, $C_{11}H_{14}O_4N_2$, durch Nitrierung des N-Acetyl-N-methyltyramins als in A., Aceton u. Bzl. leicht lösl. Kristalle, F. 120°, Ausbeute 55%, oder durch Acetylierung von 3-Nitro-N-methyltyramin mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig/Na-Acetat als gelbe Nadeln, F. 112° aus W., nach 2–3std. Trocknen F. 120°. — *3-Amino-N-methyl-N-acetyltyramin*, $C_{11}H_{16}O_2N_2$, aus 50 g 3-Nitro-N-methyl-N-acetyltyramin durch RANEY-Ni + H_2 in 95% ig. A., 43,6 g Rohprod., welches über das Sulfat gereinigt wird, F. 155°. — *3-Amino-N-methyltyramin*, aus 3-Nitro-N-methyltyramin durch Zinn u. Salzsäure oder RANEY-Ni oder elektrolyt. Red. an Bleielektroden Blättchen aus A., F. 243°; färbt sich an der Luft rasch grau. (Helv. chim. Acta 32. 681–86. 2/5. 1949. Zürich 7, Waldschulweg 6.)

STEGEMANN. 1270

B. A. Kasanski und F. N. Gachanow, *Über einige monosubstituierte Homologe von Cyclopentan mit verzweigter Seitenkette*. Durch Hydrieren von Methylisopropyl- u. Dipropylfulvenen nach Химический Журнал Серия А. Журнал Общей Химии [Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem.] 6. [1936.] 1593 wurden *2-Methyl-3-cyclopentylbutan* u. *4-Cyclopentylheptan* gewonnen.

Versuche: *Methylisopropylketon*, $C_8H_{16}O$, aus Acetessigester über den Dimethylacetessigester durch dessen Ketonspaltung oder aus Isobuttersäure + Essigsäure durch direkte katalyt. Ketonisierung; Kp. 93–94°, $D_4^{20} = 0,8041$, $n_D^{20} = 1,3888$, Mol.-Ref. (R_D) = 25,31. — *Methylisopropylfulven*, aus vorst. durch Kondensation mit Cyclopentadien in A. + Na-Äthylat u. Dest. mit Wasserdampf; Kp. 10 67–68°, $n_D^{20} = 1,5325$, Ausbeute 55%. — *2-Methyl-3-cyclopentylbutan*, $C_{10}H_{20}$, aus vorst. durch Hydrieren in A. mit Pt-Schwarz (Ausbeute 78%) oder mit RANEY-Ni unter Druck (105 at) u. Nacherhitzen auf 80°; Kp. 173–174°, $D_4^{20} = 0,8083$, $n_D^{20} = 1,4436$, $R_D = 46,03$, Anilinpunkt 51,6°. — Analog: *Dipropylketon*, $C_8H_{16}O$, aus n-Buttersäure; Kp. 143°, $D_4^{20} = 0,8214$, $n_D^{20} = 1,4067$, $R_D = 34,18$; Ausbeute 80%. — *Dipropylfulven*, Kp. 10 92–93°, $n_D^{20} = 1,5210$, Ausbeute 60%. — *4-Cyclopentylheptan*, $C_{12}H_{24}$, Kp. 742 206–207°, $D_4^{20} = 0,8124$, $n_D^{20} = 1,4488$, $R_D = 55,51$, Anilinpunkt 61,4°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 521–24. 1/2. 1949.)

HANNSCHMIDT. 1810

J.-P. Bourquin, H. L. Simon, G. Schäppi, U. Steiner und H. Schinz, *Die Cyclisation des Lavandulols*. Natürliches u. synthet. Lavandulol (1.1.5-Trimethylheptadien-(1.5)-ol-(7), I) wurde mit $HCOOH$ cyclisiert. Dadurch wird eine Umkehr des opt. Drehsinns hervorgerufen. Die Hydrierung von *d,l-Cyclolavandulol* (II) lieferte ein Dihydroderivat. Auf Grund der Analogie mit dem Übergang von Geraniol in Cyclogeraniol wurde für II die Konst. eines 1.1.3-Trimethyl-4-oxymethylcyclohexens-(2) für wahrscheinlich gehalten.

Versuche: Gewinnung von I: Die Ester aus französ. Lavendelöl (Kp. 10 90–106°) wurden mit KOH in CH_3OH verseift. Die dabei anfallenden Neutralteile wurden 4 Std. mit Phthalsäureanhydrid erhitzt u. die gewonnenen Phthalestersäuren mit alkoh. KOH verseift. Das Alkoholgemisch wurde durch fraktionierte Dest. getrennt. I: Kp. 11 89–94°; $[\alpha]_D = -10,1^\circ$. — I wurde mit 100% ig. $HCOOH$ ½ Stde. erhitzt u. nach dem Abkühlen das Gemisch auf Eiswasser gegossen. Das Reaktionsprod. wurde mit PaC. ausgezogen u. die organ. Schicht mit NaOH u. W. gewaschen. Das so erhaltene Cycloformol wurde mit methanol. KOH verseift. II: Kp. 11 96–99°; $[\alpha]_D = +26,0$, $D_4^{20} = 0,9284$, $n_D^{20} = 1,4763$, Mol.-Ref. = 46,88. *Allophanat*, $C_{12}H_{20}O_3N_2$, aus wss. CH_3OH , F. 157–158°. — Cyclisation von synthet. d.l-I: Nach vorst. Behandlung wurde ein campherartig riechendes Prod. erhalten, Kp. 11 93–97°. *Allophanat*, $C_{12}H_{20}O_3N_2$, aus einem Gemisch von Bzl.,

Cyclohexan u. wenig Essigester, F. 161°. — Reines *d.l.*-Lavandulylacetat wurde cyclisiert. Die so erhaltenen Ester, Kp.₁₁ 97—100°, lieferten bei der Verseifung II, Kp.₁₂ 98—100°. *Allophanat*, C₁₂H₂₀O₃N₂, F. 160° (Bzl.). — II wurde in Ggw. von PtO₂ in Eisessig hydriert. Der durch Aufnahme von 1 Mol H₂ entstandene *Hydroalkohol* liefert ein *Allophanat*, C₁₂H₂₂O₃N₂, F. 163—164° (CH₃OH). — *d.l.*-Oxydihydrolavandulol wurde wie üblich mit HCOOH behandelt. Die Aufarbeitung lieferte ein Prod. vom Kp.₁₂ 99—101°. Durch seine Verseifung wurde ein Alkohol vom Kp.₁₂ ca. 110° erhalten. Sein *Allophanat*, F. 180°, aus CH₃OH, erwies sich als ident. mit dem *Allophanat* des durch Wasserabspaltung aus *Oxydihydrolavandulol* entstandenen Oxidoalkohols. (Helv. chim. Acta 32. 1564—68. 1/8. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.)

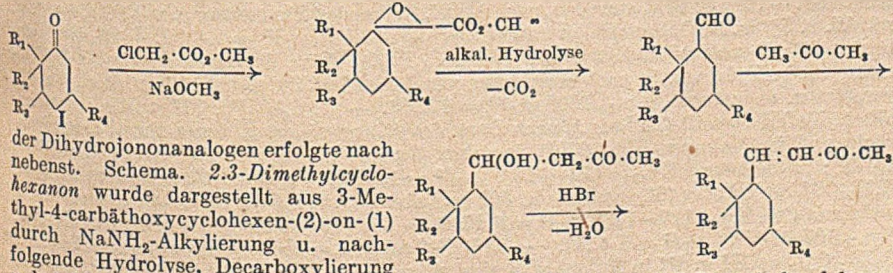
BAGANZ. 1820

H. L. Simon und H. Schinz, *Der oxydative Abbau des (+)-Cyclolavandulols*. (Vgl. vorst. Ref.) *Cyclogeraniol* (I) liefert bei der Oxydation mit KMnO₄ *Isogeronsäure* (II). Ausgehend von der Annahme, daß bei der Cyclisation von *Lavandulol* 1.1.3-Trimethyl-4-oxymethylcyclohexen-(2) entsteht, wurde bei der Oxydation des *Cyclolavandulols* (III) mit KMnO₄ *Geronsäure* erwartet. Die Oxydation lieferte jedoch eine *Carboxylverb.* der Zus. C₁₀H₁₆O₃. Daraufhin wurde für III die Konst. des 1.1.5-Trimethyl-2-oxymethylcyclohexen-(4) angenommen, aus dem beim Abbau ein Ketolacton der Summenformel C₁₀H₁₆O₃ entstehen könnte.

Versuche: II, 1,54 g I in 20 cm³ PAe. wurden bei 0° allmählich mit 5,2 g KMnO₄ versetzt. MnO₂ wurde nach 24 Std. abgetrennt, die Lsg. eingengt, angesäuert u. mit Ae. ausgezogen. Ausbeute 0,89 g II, Kp._{0,03} 120—130°. *Semicarbazon*, F. 197—198° (A.). — 1,54 g III wurden wie vorher oxydiert. Ausbeute 0,77 g saure Oxydationsprodd., Kp._{0,07} 115 bis 135°. *Semicarbazon*, F. 212—213° (CH₃OH). — III wurde wie vorher mit einer Menge KMnO₄, die 3 Atomen O entsprach, oxydiert. *Semicarbazon*, C₁₁H₁₈O₃N₃, F. 212—213° (CH₃OH). Sehr wenig lösl., daher konnte das opt. Drehvermögen nicht bestimmt werden. (Helv. chim. Acta 32. 1568—71. 1/8. 1949.)

BAGANZ. 1820

E. C. Horning, M. G. Horning und E. Jane Platt, *Analoge des Dihydrojonons*. α- u. γ-Iron besitzen einen charakterist. Veilchengeruch. Derselbe ist augenscheinlich eine spezif. Eig. der 6-Methyl-α- u. γ-Jononstruktur; 6-Methyl-β-jonon (β-Iron) hat Jonongeruch. Die Absättigung der exocycl. Doppelbindung in Verb. dieser Art führt im allg. zu fast völligem Geruchsverlust, während Doppelbindungen im Cyclohexenring für die Ausbildg. des Geruchs weniger notwendig sind. Die Stellung der CH₃-Gruppen ist ein wichtiger Faktor für den Geruchscharakter in diesen Verbindungen. Mehrere Analoge des Dihydrojonons, in denen die Ring-CH₃-Gruppen in Zahl u. Stellung wechseln, u. in denen die ungesätt. Struktur der exocycl. Gruppe erhalten geblieben ist, wurden dargestellt. 3,5-Dimethylcyclohexanon (I; R₁ = R₂ = H, R₃ = R₄ = CH₃) liefert mit Chloressigsäuremethylester u. Na-Methylat (DARZENS Meth.) den entsprechenden Hexahydrobenzaldehyd in befriedigender Ausbeute. Die Kondensation von 3,5-Dimethylhexahydrobenzaldehyd mit Aceton (RUSSELL u. KENYON, Org. Syntheses 23. [1943.] 78) ergab ein aldehydhaltiges Prod., so daß das Kondensationsprod., um das ungesätt. Keton zu erhalten, mit 48%ig. HBr dest. werden mußte. Durch Einführung von CH₃-Gruppen in Stellungen u. 2.2.3-Trimethylcyclohexanon (R₁ = R₂ = R₃ = CH₃, R₄ = H) werden die Ausbeuten bei der DARZENS-Meth. stark vermindert. Ein Versuch zur Darst. von 2.2.3.6-Tetramethylhexahydrobenzaldehyd mißlang, da die Einführung von 3 α-Methylsubstituenten die Durchführung der DARZENS-Kondensation ster. behindert. Die auf diese Weise dargestellten Dihydrojonon-Analogen besitzen keinen Blütenduft, außer 1-(2'.2'.3'-Trimethylcyclohexyl)-buten-(1)-on-(3), dessen Geruch aber nicht veilchenähnlich ist. Die Darst.



der Dihydrojononanalogen erfolgte nach nebenst. Schema. 2,3-Dimethylcyclohexanon wurde dargestellt aus 3-Methyl-4-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1) durch NaNH₂-Alkylierung u. nachfolgende Hydrolyse, Decarboxylierung

u. katalyt. Red.; 2,2,3-Trimethylcyclohexanon wurde erhalten aus 2,3-Dimethylcyclohexanon nach der Enol-Äthermeth. (JOHNSON u. POSVIC, C. 1948. I. 582) u. 2,2,3,6-Tetramethylcyclohexanon aus 2,2,3-Trimethylcyclohexanon durch KNH₂-Alkylierung.

Versuche (FF. korr.): 5.7-Dimethyl-1-oxaspiro-[2.5]-octancarbonsäure-(2)-methyl-ester, C₁₁H₁₈O₃, aus 3.5-Dimethylcyclohexanon (HORNING, HORNING, WALKER, C. 1949. II. 64) unter Eiskühlung, Kp.₁₆ 130—131°; Ausbeute 78%. — 5.7-Dimethyl-1-oxaspiro-[2.5]-octancarbonsäure-(2), aus vorst. Ester durch Hydrolyse mit wss.-alkoh. KOH, zäher Körper, nicht kristallisierbar; Ausbeute 99%. — 3.5-Dimethylhexahydrobenzaldehyd, C₉H₁₆O, aus vorst. Säure bei der Dest. bei 170—180° unter ca. 150 mm Druck, Kp.₁₄ 69—71° (Zers.); Ausbeute 65%; Semicarbazon, C₁₀H₁₈ON₃, Kristalle aus Methanol, F. 169—171°. — 1-Oxy-1-(3'.5'-dimethylcyclohexyl)-butanon-(3), C₁₂H₂₂O₂, im Gemisch mit der Aldolform bei der Kondensation von vorst. Aldehyd mit Aceton (RUSSELL, KENYON, l. c.), Kristalle aus Ac. + Pentan, F. 65—66°; Ausbeute 68%. — 1-(3'.5'-Dimethylcyclohexyl)-buten-(1)-on-(3), C₁₂H₂₀O; aus vorst. Verb. bei der Dest. mit Toluol + wenig 48% ig. HBr unter Atmosphärendruck, Öl, Kp.₄₀ 152—155°; besitzt einen holzartigen Geruch; Ausbeute 56%; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₈H₂₄O₄N₄, rote Kristalle aus Methanol, F. 131—132°. — 1-(2'.3'-Dimethylcyclohexyl)-buten-(1)-on-(3), C₁₂H₂₀O, aus 2.3-Dimethylcyclohexanon, Chloressigsäuremethylester u. NaOCH₃, alkal. Hydrolyse des entstandenen Glycidesters u. Pyrolyse der entstandenen Säure zu 2.3-Dimethylhexahydrobenzaldehyd, der bei der Kondensation mit Aceton ein hellgelbes Öl (Kp.₁₅ 150—165°) liefert, aus dem durch Dehydratation mit HBr in sd. Toluol das Butenon entsteht, fast farbloses Öl, Kp.₄₀ 110—120°; besitzt einen starken, aber nicht blütenartigen Geruch; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₈H₂₄O₄N₄, rote Kristalle aus Methanol, F. 136,5—138,5°. — 1-(2'.3'-Trimethylcyclohexyl)-buten-(1)-on-(3), analog vorst. Verb., fast farbloses Öl, besitzt einen blütenartigen, jedoch nicht an Jonon erinnernden Geruch; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₉H₂₆O₄N₄, Kristalle aus Methanol, F. 133—134°. — 3-Methyl-4-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1), Darst. nach Org. Syntheses 27. [1948.] 24; Ausbeute 43%. — 2.3-Dimethyl-4-carbäthoxycyclohexen-(2)-on-(1) beim Kochen von vorst. Verb. mit CH₃J bei Ggw. von NaNH₂ in Ae., Kp._{0,5-1,0} 101—115°; Ausbeute 73%. — 2.3-Dimethylcyclohexen-(2)-on-(1), aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss.-alkoh. NaOH; Ansäuern mit 10% ig. H₂SO₄ u. nachfolgendem Erhitzen der Lsg., Kp.₁₆ 100—110°; Ausbeute 72%; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₈H₁₆O₄N₄, Kristalle aus A., F. 195—197°. — 2.3-Dimethylcyclohexanon, C₉H₁₄O, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H₂ in Ggw. von 5% ig. Pd-C-Katalysator ohne Lösungsm.; Kp. 180—182°; Semicarbazon, C₉H₁₇ON₃, Kristalle aus Methanol, F. 189—191°. — 6-Äthoxymethylen-2.3-dimethylcyclohexanon, C₁₁H₁₈O₂, durch Zugabe von vorst. Verb. zu einem Reaktionsgemisch aus Ameisensäureäthylester u. NaOCH₃ in Ae. u. Aufbewahren bei Zimmertemp.; das in 89% ig. Ausbeute erhaltene 6-Oxymethylen-2.3-dimethylcyclohexanon wurde in Aceton mit C₂H₅J bei Ggw. von wasserfreiem K₂CO₃ behandelt u. bei Zimmertemp. aufbewahrt, hellgelb, Kp.₁₅₋₁₇ 126—140°; Ausbeute 67%. — 2.2.3-Trimethylcyclohexanon, C₉H₁₆O, beim Kochen von vorst. Verb. mit CH₃J bei Ggw. von KNH₂ in Ae. unter N₂, Kp.₂₀ 90—100°; Ausbeute 54%; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₅H₂₀O₄N₄, Kristalle aus A., F. 134—136°. — 2.2.3.6-Tetramethylcyclohexanon, C₁₀H₁₆O, aus vorst. Verb. u. CH₃J bei Ggw. von KNH₂ in sd. Ae. unter N₂, Kp.₁₇ 82—90°; Ausbeute 83%. Liefert mit Chloressigsäuremethylester nach DARZENS kein Kondensationsprodukt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1771—73. Mai 1949. Philadelphia 4, Pa., John Harrison Labor. of the Univ.)

HILGER. 1860

Karl Burschkies und Josef Scholl, Synthese der ε-Δ²-Cyclopentenylcapronsäure. Aus β-Δ²-Cyclopentenyläthylbromid (I) wurde durch Malonestersynth. die γ-Δ²-Cyclopentenylbuttersäure (II) gewonnen. Diese überführte man nach Red. zum entsprechenden Alkohol in δ-Δ²-Cyclopentenylbutylbromid (III), aus dem man durch Malonestersynth. die ε-Δ²-Cyclopentenylcapronsäure (IV) gewann.

Versuche: I, C₈H₁₁Br. β-Δ²-Cyclopentenyläthanol (V) (vgl. C. 1941. II. 184) wurde bei -10° mit PBr₃ verrührt, nach ½ std. Stehen bei Zimmertemp. mit PAc. verd. u. mit W. u. 5% ig. NaOH neutral gewaschen, Kp.₁₃ 74—75°, n_D²⁰ = 1,4990. — (β-Δ²-Cyclopentenyläthyl)-malonsäurediäthylester (VII), C₁₁H₂₂O₄. Eine Suspension von Na-Malonester (VI) in Xylol wurde nach Eintropfen von 1 Mol I 24 Stdn. auf 130° erhitzt, mit W. versetzt u. angesäuert, Kp.₁₂ 160°, n_D²⁰ = 1,4561. — II, C₉H₁₄O₂. VII wurde mit wss.-alkoh. NaOH verseift (12 Stdn.), nach Dest. des A. angesäuert u. ausgeäthert, der Ätherrückstand im Vakuum (Bad 200°) decarboxyliert u. fraktioniert: Kp.₁₂ 147°, n_D²⁰ = 1,4718; Äthylester, Kp.₁₂ 112—113°, n_D¹⁹ = 1,4540. — δ-Δ²-Cyclopentenylbutanol, C₉H₁₆O. Vorst. Ester (91 g) wurde in 600 cm³ absol. A. mit 50 g Na umgesetzt u. wie V aufgearbeitet, Kp.₁₈ 117—118°, n_D¹⁸ = 1,4740. — Hieraus mit PBr₃ in Toluol III, C₈H₁₃Br, Kp.₁₂ 105—106°, n_D¹⁷ = 1,4932. — (δ-Δ²-Cyclopentenylbutyl)-malonsäurediäthylester, C₁₆H₂₆O₄, aus III u. VI in Toluol u. Aufarbeiten wie bei VII, Kp.₀₋₂ 138—140°, n_D¹⁷ = 1,4582. — Die durch Verseifung mit wss.-alkoh. NaOH entstandene freie Säure wurde im Vakuum bei 200° (Bad) decarboxyliert zu IV, C₁₁H₁₈O₂, Kp.₃ 140—142°, F. 33—34°.

LEHMSTEDT. 1900

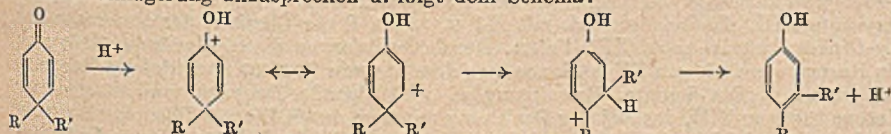
(Chem. Ber. 82. 224—26. Mai 1949. Frankfurt/Main.)

L. G. Krolík und W. O. Lukaschewitsch, *Besonderheiten in der Umgruppierung von Hydrasonverbindungen der Naphthalinreihe*. Eine teilweise Umlagerung von *Hydrasonaphthalinen* in *Diaminodinaaphthyle* erfolgt nicht nur beim Erhitzen mit alkoh. Alkali (vgl. MEISENHEIMER u. WITTE, Ber. dtsh. chem. Ges. 36. [1903.] 4153; JACOBSON, Liebigs Ann. Chem. 428. [1922.] 84), sondern auch durch einfaches Erhitzen in Abwesenheit von Chemikalien. Entgegen CUMMING u. HOWIE (vgl. J. chem. Soc. [London] 1933. 133) entsteht aus *1.1'-Hydrasonaphthalin* ein Gemisch von *1.1'-Diamino-2.2'-* u. *4.4'-Diamino-1.1'-dinaaphthyl*.

Versuche: Red. von *2.2'-Azonaphthalin* (I): a. in A. + Bzl. (8:3) mit Zn-Staub + wss. NH₄Cl bei 10–15° entsteht nur *2.2'-Hydrasonaphthalin* (II), F. 133–135° (Zers.); daraus mit HgO in Bzl. reines Azonaphthalin; b. analog durch Kochen 48% *2.2'-Diamino-1.1'-dinaaphthyl* (III), 35,7% II u. 14% *1.1'-Dinaaphtho-2.2'-imin* (IV) (HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 30. [1897.] 81, hat mit Zn + Eisessig nicht II, sondern Umlagerungsprod. erhalten). — Umlagerung von II in absol. Bzl. durch 12std. Erhitzen im Druckrohr bei 95–100° unter N₂ u. Nachbehandeln mit HgO; aus dem HCl-Extrakt mit NH₃ 65,4% IV, F. 189–190° (6% Ausbeute bei 2std. Erhitzen in Bzl. bei 85° oder bei 10 Min. Kochen in A. bei Luftabschluß); aus der Benzollsg. 24% III, aus A. u. Eisessig, F. 150 bis 152° (*Pikrat*, F. 218–219°) (keine IV-Spuren beim 2std. Kochen von III in A.) u. 10% I. — Umlagerung von *1.1'-Hydrasonaphthalin* (F. 136–138° [Zers.]; analog II aus *1.1'-Azonaphthalin*) durch 6std. Erhitzen in absol. A. wie II; Kristalle aus A. u. Bzl.: *4.4'-Diamino-1.1'-dinaaphthyl*, F. 202–203°, u. *1.1'-Diamino-2.2'-dinaaphthyl*, F. 280°; aus der Reaktionslg. mit W. *2.2'-Dinaaphtho-1.1'-imin*, aus Bzl., F. 221–222°; *Pikrat*, F. 243°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 65. 37–40. 1/3. 1949. Wiss. Woroschilow-Forschungsinst. für organ. Halbprodukte u. Farbstoffe.)

HANNS SCHMIDT. 2700

Richard T. Arnold, Jay S. Buckley jr. und John Richter, *Die Dienon-Phenol-Umlagerung*. 1. Mitt. Die Umlagerung von Dienonen in Phenole ist nach Ansicht der Vf. als Pinakolinumlagerung anzusprechen u. folgt dem Schema:



Vf. haben diese Umlagerung bei *4.4-Dimethyl-1-keto-1.4-dihydronaphthalin* (IV) u. seinem *2-Bromderiv.* (VI) durchgeführt. Da homologe IV-Verbb. aus Lävulinsäureester (I) verhältnismäßig leicht zugänglich sind, können auf diese Weise *3.4-Dialkyl-1-naphthole* gut gewonnen werden. Zum Vgl. wurde das *3.4-Dimethyl-1-naphthol* (V) auch auf anderem Wege dargestellt. — Die Umlagerung von *Santonin* in *Desmotroposantonin* (vgl. CLEMO, J. chem. Soc. [London] 1930. 1110) folgt nach Ansicht der Vf. dem gleichen Schema. —

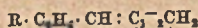
Versuche: γ -*Dimethylbutyrolacton* (II), aus I in Bzl. + Ae. mit CH₃MgJ in Ae. bei 0°, Abdest. des Ae. u. Kochen der Benzollsg., Kp.₇₆₀ 201–206°. — *4.4-Dimethyltetralon* (III), aus Bzl., II u. überschüssigem AlCl₃ bei 5°, Kp.₅ 119–120°; *2.4-Dinitrophenylhydrason*, F. 236–237°. — *3.4-Dimethyl-1-naphtholacetat*, C₁₄H₁₄O₂, aus IV in Acetanhydrid mit H₂SO₄ beim Stehen, aus wss. A., F. 89,5–91°; *3.4-Dimethyl-1-naphthol* (V), C₁₂H₁₂O, F. 121,5–123°. — *2-Brom-4.4-dimethyl-1-keto-1.4-dihydronaphthalin* (IV), C₁₂H₁₂O, aus dem Bromketon mit γ -Kollidin beim Erhitzen am Rückfluß, aus P.Ae. F. 69,5 bis 70,5°, lichtempfindlich; *2.4-Dinitrophenylhydrason*, aus A. + Äthylacetat, F. 236–237°. — *3.4-Dimethyl-1-naphtholacetat*, C₁₄H₁₄O₂, aus IV in Acetanhydrid mit H₂SO₄ beim Stehen, aus wss. A., F. 89,5–91°; *3.4-Dimethyl-1-naphthol* (V), C₁₂H₁₂O, F. 121,5–123°. — *2-Brom-4.4-dimethyl-1-keto-1.4-dihydronaphthalin*, C₁₂H₁₂OBr (VI), aus IV in CCl₄ u. Br₂, aus wss. A., F. 83–89°. — *2-Brom-3.4-dimethyl-1-naphtholacetat*, C₁₄H₁₂O₂Br, analog wie V-Acetat aus VI, Nadeln aus wss. A., F. 137,5–138,5°. — *2-Brom-3.4-dimethyl-1-naphthol*, C₁₂H₁₀OBr, durch Verseifung der vorst. Verb. mit methanol. KOH oder aus IV u. Br₂ in Essigsäure, F. 101,5–102,5°. — *1-Chlormethyl-2-methylnaphthalin*, aus β -Methylnaphthalin mit Paraformaldehyd, Eisessig, konz. HCl u. H₃PO₄ bei 70–80°, Kp.₄ 140–144°, F. 62–64°. — *1-Acetyl-3.4-dimethylnaphthalin*, C₁₄H₁₄O, aus der vorst. Verb. durch Red. mit Zn-Staub u. wss. A. (\rightarrow *1.2-Dimethylnaphthalin*) u. Rk. dieser Verb. in Bzl. mit CH₃COCl u. AlCl₃, Kp.₂ 165–168°, aus A., F. 51,5–53°; *Oxim*, C₁₄H₁₅ON, F. 185–187°. — *1-Acetamido-3.4-dimethylnaphthalin* (VII), C₁₄H₁₅ON, aus dem vorst. Oxim durch Kochen mit Essigsäure + Acetanhydrid u. Stehenlassen mit HCl bei 0°. Bei Behandlung von VII mit H₂SO₄ im Bombenrohr bei 220–240° entsteht V. — *1-Amino-3.4-dimethylnaphthalin*, C₁₂H₁₃N, aus VII durch Hydrolyse mit konz. HCl u. Neutralisation, aus wss. A., F. 75–76°; *Hydrochlorid*, F. 276–278°. (J. Amer. chem. Soc. 69. 2322–25. Okt. 1947. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.)

KRESSE. 2700

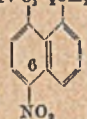
bei 0°, Kp.₃ 128–130°, n_D²⁰ = 1,5310; Ausbeute 49,5%. — *γ*-Oxy-*γ*-phenylvaleriansäure (II), aus I beim Verrühren mit heißer wss. NaOH, F. 103,5–104,5°. — *γ*-*γ*-Diphenylvaleriansäure (III), bei der Umsetzung von II mit Bzl. in Ggw. von AlCl₃ bei 0 bis 15°, Kristalle aus wss. Methanol, F. 115–116°. — 4-Methyl-4-phenyltetralon-(I) (IV), C₁₇H₁₈O, bei der Einw. von PCl₅ auf III in Bzl. anfangs bei Zimmertemp., später beim Erhitzen zum Sieden u. nachfolgendem Behandeln des Reaktionsgemisches mit SnCl₄, zähe Fl., Kp.₆ 172°; Oxim, C₁₇H₁₇ON, F. 170–171°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₃H₂₀O₄N₄, Kristalle aus Essigester + A., F. 211–213°. — 1-Oxo-4-methyl-4-phenyl-1,4-dihydronaphthalin (VI), beim Leiten eines Br₂-N₂-Stromes in eine Lsg. von IV in CCl₄ bei Zimmertemp. u. nachfolgendem Kochen des zähen Reaktionsprod. mit *γ*-Kollidin, Kp.₃ 165–170°, krist. aus PAe. bei –80° (nicht rein erhalten). — 4-Methyl-3-phenyl-naphthyl-(1)-acetat (VII), C₁₉H₁₆O₂, aus VI mit H₂SO₄ in Acetanhydrid bei Zimmertemp. Kristalle aus wss. Methanol, F. 95–96°; Ausbeute 70%. — 4-Methyl-3-phenyl-naphthol-(I) (VIII), C₁₇H₁₄O, beim Kochen von VII mit 5% ig. methylalkoh. KOH, Kristalle aus CCl₄ + PAe. (Kp. 60–68°), F. 127–128°; Reinigung durch Sublimation im Vakuum. — 2-Brom-1-oxo-4-methyl-4-phenyl-1,4-dihydronaphthalin (IX), C₁₇H₁₃OBr, aus VI u. Br₂ in CCl₄ u. Eindampfen des Reaktionsprod. auf dem Wasserbad, Kristalle aus verd. Methanol, F. 118,5–119,5°; Ausbeute 77%. — 2-Brom-4-methyl-3-phenyl-naphthyl-(1)-acetat (X), C₁₉H₁₅O₂Br, beim Behandeln von IX mit H₂SO₄ in Acetanhydrid bei Zimmertemp., Kristalle aus verd. A., F. 142,5–144°; Ausbeute 92%. — 2-Brom-4-methyl-3-phenyl-naphthol-(I) (XI), C₁₇H₁₃OBr, bei der Hydrolyse von X mit 5% ig. alkoh. KOH oder bei der Einw. von Br₂ auf VIII in Essigsäure, Kristalle aus NaHSO₃-haltigem verd. A., F. 100 bis 101°. — *β*-*γ*-Diphenyl-*β*-oxyvaleriansäure (XIII), C₁₇H₁₈O₃, beim Kochen von *α*-Phenylpropiphenon mit Bromessigester u. Zn-Spänen in Bzl.; aus dem Racematgemisch wurde durch fraktionierte Kristallisation aus verd. Methanol das höherschm. Racemat (F. 176,5 bis 177,5) u. durch Umkrystallisieren aus Bzl. + PAe. das niedriger schm. Racemat (F. 108 bis 110°) isoliert. — *β*-*γ*-Diphenylvaleriansäure (XIV), C₁₇H₁₈O₂, beim Kochen des Racematgemisches XIII oder des höherschm. Racemats von XIII mit HJ (D. 1,7) + rotem P, Kristalle aus verd. Methanol, F. 95–120°. — *β*-*γ*-Diphenyl-*γ*-valeriolacton (XVII), C₁₇H₁₆O₂, beim Behandeln des Racematgemisches von XIII mit J u. rotem P in Essigsäure (vgl. Org. Syntheses 1. [1947.] 224), Kristalle aus PAe. (Kp. 60–68°) oder verd. A., F. 113–114,5°. Löst sich sehr langsam in sd. wss. NaOH, rascher in wss. KOH. 0,83 g des Lactons wurden beim Kochen mit 50 cm³ 10% ig. KOH innerhalb 45 Min. verseift. — 4-Methyl-3-phenyltetralon-(I) (XV), C₁₇H₁₈O, beim Erhitzen des Racematgemisches von XIV mit H₂SO₄ auf 100°; aus dem Racematgemisch ließ sich das höherschm. Racemat (F. 68–69,5°) durch Umkrystallisieren aus PAe. (Kp. 60–68°) isolieren; Vers., das niedriger schm. Racemat zu gewinnen, waren ohne Erfolg. — 4-Methyl-3-phenyl-naphthol-(I) (VIII), bei der Einw. von Br₂ auf das Gemisch der Racemate von XV in Ae. bei 0° u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsprod. mit *γ*-Kollidin; Acetat, Kristalle, F. 94,5–96°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1781–84. Mai 1949.) HILGER. 2700

Konrad Löhe, Beitrag zur Kenntnis des Acenaphthens. Während Verss. erfolglos blieben, durch Einw. aromat. Aldehyde auf Acenaphthen (I) in Ggw. wasserabspaltender Mittel zu definierten Verb. zu kommen, gelang dies beim 6-Nitro-I (II) in Ggw. von Piperidin (III). Die erhaltenen Prodd. [R = H₃CO (IV), = H₃C (V) u. = H₃C-CO₂ (VI)] sind orange bis orangefarben u. zeigen in organ. Fil. mit kleinem bzw. großem Dipolmoment Solvatochromie von gelb bis tieforange u. gelbgrüne Fluorescenz. In konz. H₂SO₄ lösen sie sich tiefblau; bei VI schlägt die Farbe bald nach Violett u. Tiefrot um (Ringschluß?). IV u. V wurden zu den entsprechenden Amino-verb. reduziert.

Versuche: Je $\frac{1}{20}$ Mol Aldehyd u. II wurden mit 40 Tropfen III mehrere Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; nur IV wurde besser bei 130° hergestellt. Es wurden erhalten: 15 g 1-Anisal-II (IV), C₂₀H₁₅O₃N, rotorange Nadelchen aus Toluol, F. 218°, 5–6 g *p*-Methylbenzal-II (V), C₂₀H₁₅O₂N, orange Nadeln aus Aceton, F. 183°, 5 g 1-(O-Acetylcyclyl)-II (VI), C₂₁H₁₅O₄N; das harzige Rohprod. wurde zweimal aus Acetanhydrid (VII) umgelöst, orangefarbene Kristalle, F. 206°. Behandelte man das Rohprod. mit Toluol, so erhielt man sehr wenig rotorange Kristalle vom F. 206°, die aber mit VI starke F.-Depression gaben. — Mit Benzaldehyd u. II bildeten sich in geringer Menge gelbe (F. 157°) u. braune (F. 163°) Kristalle, die nur durch Auslesen getrennt werden konnten. — Eine Suspension von IV in Methanol wurde durch Sättigen mit HCl gelöst u. mit SnCl₄ auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung erhitzt. Nach Zers. des Sn-Doppelsalzes mit NaOH 6-Amino-1-anisal-I, C₂₀H₁₇ON, gelbbraune Nadeln aus Bzl., F. 162° (Zers.); mit VII entstand die farblose Acetylverb., F. 262°; Pikrat, leicht zersetzlich, F. 142°. — Wie IV wurde V red. zu 6-Amino-1-(methylbenzal)-I, gelbbraune Nadeln aus



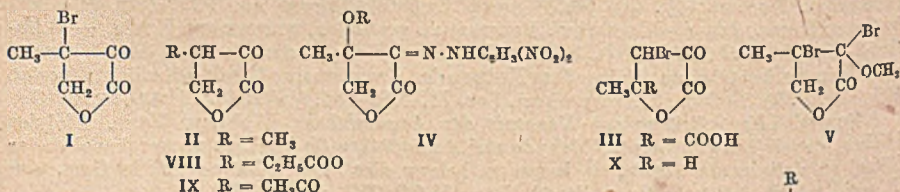
IV–VI



A. + Pae., F. 155°; gab mit VII eine farblose *Acetylverb.*, F. 173°. Die beiden Amino-derivv. fluorescieren in organ. Lösungsmitteln tiefblau; ihre *HCl-Salze* sind farblos u. unlösl. in konz. HCl. (Chem. Ber. 82. 213—16. Mai 1949. Bonn, Univ., Chem. Inst.)

LEHMSTEDT. 2770

F. Fleck, A. Rossi und H. Schinz, *Über einige Umsetzungen von α -Keto- β -brom- γ -lactonen*. Vff. haben die Darst. des α -Keto- β -brom- β -methyl- γ -butyrolactons (I) (vgl. SCHINZ u. HINDER, Helv. chim. Acta 30. [1947.] 1354. 1363f) verbessert u. Eigg. u. Derivv. von I sowie von ähnlichen Verb. untersucht. Das Br-Atom in I ist sehr reaktionsfähig u. wird leicht unter Bldg. des Enols des α -Keto- β -methyl- γ -butyrolactons (II) gegen H anderer organ. Verb., vor allem von Basen u. Substanzen mit Carbonylgruppen, ausgetauscht. Dagegen scheiterten Vers., aus I selbst HBr abzuspalten (mit W., NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃); meistens entstanden, wie auch bei Rkk. mit Na-Acetat oder K-Formiat, nur Harze. HBr-Abspaltung analog wie bei α -Keto- β -brom- γ -methyl- γ -carboxyl- γ -butyrolacton (III) von L. WOLFF (Liebigs Ann. Chem. 317. [1901.] 4. 17) mit salzsaurem 2,4-Dinitrophenylhydrazin ergab in Alkoholen unter Ausf. des Br gegen Alkoxyl nur Dinitrophenylhydrazone vom Typ IV; in Dioxan wurde das Lösungsm. ebenfalls angegriffen, hier konnte nur das Bis-dinitrophenylhydrazon des Glyoxals isoliert werden. β -Brom- γ -lactone mit blockierter α -Keto-Gruppe konnten Vff. nach einer Modifikation des Verf. von BEDOUKIAN (C. 1945. II. 634) darstellen. So wurde der Enoläther von II leicht bromiert u. das entstandene Dibromid V, mit Methanol in das α,α -Dimethoxy- β -brom- β -methyl- γ -butyrolacton (VI) übergeführt, VI läßt sich unter Verlusten mit Äthylenglykol zum Äthylacetat (VIa), umacetalisieren, beide Verb. sind sehr stabil, bemerkenswert ist die große Beständigkeit der Ketalgruppe gegen Mineralsäuren. Das Br-Atom in VI u. VIa ist viel reaktionsträger als in I, weder Austausch gegen H noch HBr-Abspaltung konnten hier erreicht werden. Dagegen entsteht aus VI u. Na-Methylat α,β -Trimethoxy- β -methyl- γ -butyrolacton (VII); durch Dest. über Cu-Pulver oder mit Ag-Salzen bildet sich der Enoläther von II zurück. — Bei α -Keto- β -carboxäthyl- γ -butyrolacton (VIII) ließ sich das V entsprechende Dibromid nur schwer darstellen, α -Keto- β -acetyl- γ -butyrolacton (IX) wird in der Acetylgruppe bromiert. Das α -Keto- β -brom- γ -methyl- γ -butyrolacton (X), durch Bromierung von α -Keto- γ -methyl- γ -butyrolacton (XI) leicht darstellbar, ist noch enolisierbar, Enolmethyläther u. -acetat konnten dargestellt werden, ebenso aus dem Enoläther von XI das VI entsprechende Ketal. Weiterbromierung von X zum β,β -Dibromid gelang nicht, ebenso lieferte der versuchte HBr-Entzug aus X mit Phenylhydrazinhydrochlorid analog wie bei III nur Harze. Da die Rk. bei dem strukturell III sehr ähnlichen X zum Erfolg führen sollte, bezweifeln Vff. die von L. WOLFF angegebene Konst. für III. Substitution des Br in X wird durch die Lage an der Doppelbindung gehindert.

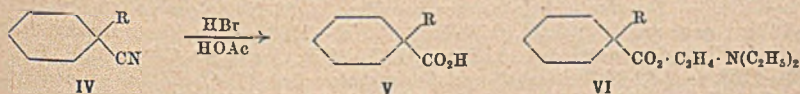


Versuche: I, aus II durch Titrieren mit 2n NaOH u. Zutropfen der mol. Menge Br₂, Kp.₁₁ 135—137°, F. 88—90°. — α -Keto- β -methoxy- β -methyl- γ -butyrolacton-2,4-dinitrophenylhydrazon (IV, R = CH₃), C₁₂H₁₂O₇N₄, aus I u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin in methanol. HCl auf dem Wasserbad, aus Methanol, F. 169—171° (Zers.). — α -Keto- β -äthoxy- β -methyl- γ -butyrolacton-2,4-dinitrophenylhydrazon (IV, R = C₂H₅), C₁₃H₁₄O₇N₄, analog wie vorst. Verb. in alkoh. HCl, orangefelbe Nadeln aus Chlf.-Methanol, F. 188—189° (Zers.). — Enolmethyläther von II (IIa), C₆H₈O₃, aus II durch Neutralisieren mit 4n NaOH, Schütteln mit 1 Mol. (CH₃)₂SO₄, erneutem Neutralisieren u. Erwärmen auf 60—75° Kp.₁₁ 109—111°, F. 42—43°, sehr beständig gegen Säuren. — α -Methoxy- α,β -dibrom- β -methyl- γ -butyrolacton (V), aus IIa in CCl₄ mit Br₂, Roh-F. 116—121°, nicht destillierbar oder sublimierbar, mit W. entsteht I. — VI, C₇H₁₁O₄Br, a) durch Stehenlassen der Bromierungslsg. von V mit Methanol, b) aus V mit absol. Methanol u. CaCO₃ beim Kochen am Rückfluß in heftiger, exothermer Rk., Kp.₁₂ 129—130°, F. 72—74°. Bei Verwendung von Pyridin an Stelle von CaCO₃ entsteht nur IIa zurück. — Zum Konstitutionsbeweis wurde VI mit konz. HCl in Dioxan durch 14std. Erhitzen zu I hydrolysiert. — Äthylacetat von I (VIa), C₇H₉O₄Br, durch Erhitzen von VI mit Äthylenglykol u. Benzolsulfonsäure auf 165° oder aus V mit Äthylenglykol u. CaCO₃ in Dioxan auf dem Wasserbad, Öl, Kp._{0,25} 87—88°, D₄²⁰ = 1,6160, n_D²⁰ = 1,5006; VII, C₈H₁₁O₅, durch Erhitzen von VI mit Na-Methylat u. Methanol im Einschlußrohr auf 120°, Kp.₁₂ 102—103°, D₄²⁰ = 1,1313, n_D²⁰ = 1,4359. —

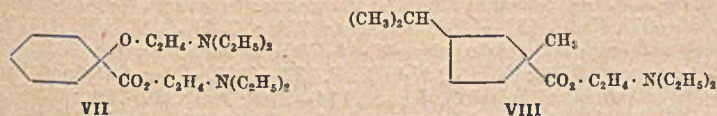
Enolmethyläther von VIII (VIIIa), C₅H₁₀O₅, aus VIII mit äther. CH₂N₂-Lsg., Kp._{0,1} 98 bis 99°, D₄²⁰ = 1,2483, n_D²⁰ = 1,4902. Bromierung u. anschließende Rk. mit Methanol ergab das IV entsprechende Bromacetal nur im Gemisch mit VIIIa. — *Enolmethyläther* von IX (IXa), C₇H₈O₄, analog wie VIIIa aus IX, Kp.₁₂ 122–124°, D₄²⁰ = 1,2413, n_D²⁰ = 1,5066; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₃H₁₂O₇N₄, ziegelrote Blättchen aus Chlf.-Methanol, F. 242–243°. Durch Bromierung von IXa in CCl₄ bei 0° u. Zusatz von Methanol entstand unter HBr-Abspaltung α -Methoxy- β -(bromacetyl)- $\Delta\alpha$ -butenolid (?), C₇H₈O₄Br, aus Cyclohexan, F. 82–83°. — X, C₅H₅O₃Br, aus XI mit Br₂ in Eiswasser, aus Bzl.-PAe., F. 100–101°, FeCl₃-Rk. dunkelrot; *Enolmethyläther*, C₆H₇O₃Br, aus X u. CH₂N₂, Kp._{0,05} 55 bis 56°, D₄²³ = 1,5940, n_D²³ = 1,5115; *Enolacetat*, C₇H₇O₄Br, aus X in Ae. mit Acetylchlorid u. Pyridin, aus Bzl.-Cyclohexan, F. 69–70°. — α - α -Dimethoxy- β -brom- γ -methyl-*butyrolacton*, C₇H₁₁O₄Br, aus dem Enolmethyläther von XI analog VI, aus Cyclohexan, F. 89–90°; daneben wurde eine fl. stereoisomere Form (?) isoliert, Kp._{0,06} 83–84°, D₄²³ = 1,4677, n_D²³ = 1,4776. (Helv. chim. Acta 32. 998–1012. 2/5. 1949. Zürich, KRESSE. 3051)

Charles H. Tilford, Lewis A. Doerle, M. G. van Campen jr. und Robert S. Shelton, *Aminoester von 1-substituierten alicyclischen Carbonsäuren*. Die starke spasmolyt. Wirksamkeit von 1-Phenyl- u. 1-Cyclohexylcycloalkancarbonsäure- β -diäthylaminoäthylestern (TILFORD, VAN CAMPEN u. SHELTON, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2902) sowie von 1-Methylcyclohexancarbonsäure- β -diäthylaminoäthylester (LENY u. TCHOUBAR, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 141. [1947.] 257) gab die Veranlassung zur Darst. von Aminoestern der 1-[Thienyl-(2)]-cycloalkancarbonsäuren u. 1-Alkylcyclohexancarbonsäuren. Die Thienylderiv.

wurden durch Umsetzung von Thienylcyanid mit Alkylendihalogeniden in Ggw. von NaNH₂ gewonnen (s. nebenst. Formeln). Die aus den Cyaniden (I) durch Alkoholyse erhaltenen Äthylester (II) gaben bei der Umesterung mit Aminoalkoholen die gewünschten Aminoester (III). 1-Alkylcyclohexylcyanide (IV) lassen sich in guter Ausbeute aus Cyclohexylcyanid u. Alkylhalogeniden bei Ggw. von NaNH₂ synthetisieren u. durch Kochen mit HBr u. Essigsäure zu den entsprechenden Säuren (V) hydrolysieren:



Aus den Cyclohexancarbonsäuren wurden mit β -Diäthylaminoäthylchlorid in Isopropylalkohol die Aminoester (VI) dargestellt. Durch analoge Alkylierung von Δ^3 -Cyclohexenylcyanid u. nachfolgende Veresterung erhielten Vf. die Aminoester von 1-Cyclohexyl- u. 1-(β -Diäthylaminoäthyl)- Δ^3 -cyclohexencarbonsäuren. Ausgehend von 1-Oxy-cyclohexancarbonsäure konnte VII u. aus Fencholsäure VIII synthetisiert werden. Ausführliche Angaben über die spasmolyt. Wirksamkeit in vitro u. in vivo s. Original!

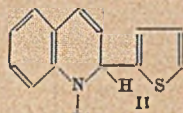


Versuche (Alle FF. korr.): 1-[Thienyl-(2)]-cyclopentylcyanid wurde dargestellt nach der von TILFORD, VAN CAMPEN u. SHELTON (l. c.) für die Darst. von 1-Phenylcyclopentylcyanid angegebenen Vorschrift unter Verwendung von Thienylcyanid an Stelle von Phenylacetonitril, Kp._{0,3} 95–98°; Ausbeute 33%. — 1-[Thienyl-(2)]-cyclohexylcyanid (IV; R = C₆H₅S), analog vorst. Verb., Kp._{1,0} 102–103°; Ausbeute 29%. — Die nachst. beschriebenen Cyanide wurden auf dieselbe Weise dargestellt unter Verwendung von 1 Mol Cyclohexyl- oder Δ^3 -Cyclohexenylcyanid u. 1,15 Mol Na u. Alkylhalogenid in Toluol; gegen Ende der Rk. wurde das Gemisch 6–10 Stdn. gekocht. 1-(β -Cyclohexyläthyl)-cyclohexylcyanid, Kp.₁₂ 180–182°; Ausbeute 75%. — 1-n-Octylcyclohexylcyanid, Kp.₁₅ 163–166°; Ausbeute 94%. — 1-n-Heptylcyclohexylcyanid, Kp._{12,0} 150–154°; Ausbeute 83%. — 1-n-Heptylcyclohexylcyanid, Kp._{13,0} 138–142°; Ausbeute 80%. — 1-(β -Methylpentyl)-cyclo-

hexylcyanid, Kp._{28,0} 148—151°; Ausbeute 60%. — *1*-(β -Äthylbutyl)-cyclohexylcyanid, Kp._{22,0} 138—142°; Ausbeute 62%. — *1*-*n*-Amylcyclohexylcyanid, Kp._{1,0} 100—102°; Ausbeute 86%. — *1*-Isoamylcyclohexylcyanid, Kp._{10,0} 118—122°; Ausbeute 62%. — *1*-(α -Äthylpropyl)-cyclohexylcyanid, Kp._{27,0} 140—144°; Ausbeute 55%. — *1*-(α -Methylbutyl)-cyclohexylcyanid, Kp._{27,0} 137—139°. — *1*-(β -Methylbutyl)-cyclohexylcyanid, Kp._{25,0} 133 bis 137°. — *1*-*n*-Butylcyclohexylcyanid, Kp._{17,0} 118—121°. — *1*-Isobutylcyclohexylcyanid, Kp._{10,0} 106—110°; Ausbeute 75%. — *1*-*n*-Propylcyclohexylcyanid, Kp._{16,0} 99—104°; Ausbeute 76%. — *1*-Cyclohexyl- Δ^2 -cyclohexenylcyanid, Kp._{13,0} 160—163°; Ausbeute 70%. — *1*-(β -Diäthylaminoäthyl)- Δ^2 -cyclohexenylcyanid, Kp._{13,0} 152—156°; Ausbeute 51%. — Die nachst. beschriebenen Säuren wurden aus den Nitrilen durch Hydrolyse mit HBr u. Essigsäure dargestellt: *1*-[Thienyl-(2)]-cyclopentancarbonsäure-(I), Kp. 143 bis 145°. — *1*-[Thienyl-(2)]-cyclohexancarbonsäure-(I), F. 145—147°. — *1*-(β -Cyclohexyläthyl)-cyclohexancarbonsäure-(I), F. 55—58° (korr.), Kp._{0,5} 150—152°; Ausbeute 7%. — *1*-*n*-Octylcyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,2} 162—165°; Ausbeute 84%. — *1*-*n*-Heptylcyclohexancarbonsäure-(I), F. 35—36° (korr.), Kp._{0,05} 152—154°; Ausbeute 92%. — *1*-*n*-Hexylcyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,05} 135—139°; Ausbeute 85%. — *1*-(β -Methylpentyl)-cyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,08} 148—151°; Ausbeute 91%. — *1*-(β -Äthylbutyl)-cyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,08} 139—143°; Ausbeute 77%. — *1*-*n*-Amylcyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,02} 124—126°; Ausbeute 72%. — *1*-Isoamylcyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,05} 126 bis 128°; Ausbeute 79%. — *1*-(α -Äthylpropyl)-cyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,03} 133 bis 137°, F. 91—92° (korr.); Ausbeute 84%. — *1*-(α -Methylbutyl)-cyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,2} 138—141°, F. 90—91° (korr.); Ausbeute 81%. — *1*-(β -Methylbutyl)-cyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,2} 138—140°; Ausbeute 69%. — *1*-*n*-Butylcyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,06} 118—121°; Ausbeute 78%. — *1*-Isobutylcyclohexancarbonsäure-(I), Kp._{0,01} 102 bis 103°, F. 91—92° (korr.); Ausbeute 87%. — *1*-*n*-Propylcyclohexancarbonsäure-(I), F. 57—58° (korr.), Kp._{0,03} 103—107°; Ausbeute 51%. — *1*-Cyclohexylcyclohexen-(3)-carbonsäure-(I), F. 154—155°. — *1*-[Thienyl-(2)]-cyclopentancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Bldg. analog 1-Phenylcyclopentancarbonsäure-(1)-(β -diäthylaminoäthylester) (TILFORD, VAN CAMPEN u. SHELTON, l. c.); Ausbeute 45%; C₁₆H₂₅O₂NS·HCl, F. 118 bis 121°. — *1*-[Thienyl-(2)]-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester); Ausbeute 33%; C₁₇H₂₇O₂NS·HCl, F. 140—141°. — *1*-(β -Cyclohexyläthyl)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), beim Erhitzen der Säure mit β -Diäthylaminoäthylchloridhydrochlorid u. Na in Propanol-(2) auf 75° (vgl. BURTNER u. CUSIC, J. Amer. chem. Soc. 65, [1943] 262), Kp._{0,01} 135—140°; Ausbeute 69%; C₂₂H₃₉O₂N·HCl, F. 137—139°. In analoger Weise wurden die folgenden Ester dargestellt: *1*-*n*-Octylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Kp._{0,03} 150—153°; Ausbeute 74%; C₂₃H₄₁O₂N·HCl, F. 114—115°. — *1*-*n*-Heptylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Kp._{0,05} 143—147°; Ausbeute 65%; C₂₀H₃₅O₂N·HCl, F. 108—110°. — *1*-*n*-Hexylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Kp._{0,1} 133—135°; Ausbeute 74%; C₁₉H₃₇O₂N·HCl, F. 112—115°. — *1*-(β -Methylpentyl)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), F. 77—79°, Kp._{0,03} 132—135°; Ausbeute 64%; C₁₉H₃₇O₂N·HCl, F. 118—120°. — *1*-(β -Äthylbutyl)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), F. 92—95°, Kp._{0,3} 142 bis 145°; Ausbeute 67%; C₁₉H₃₇O₂N·HCl, F. 133—134°. — *1*-*n*-Amylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester); Ausbeute 50%; C₁₈H₃₅O₂N·HCl, F. 120—121°. — *1*-Isoamylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Kp._{0,1} 118—120°; Ausbeute 67%; C₁₈H₃₅O₂N·HCl, F. 144—146°. — *1*-(α -Äthylpropyl)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), F. 103—105°, Kp._{0,08} 124—127°; Ausbeute 73%; C₁₇H₃₃O₂N·HCl, F. 135—137°. — *1*-(α -Methylbutyl)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), F. 96—97°, Kp._{0,2} 132—135°; Ausbeute 70%; C₁₈H₃₅O₂N·HCl, F. 129—130°. — *1*-(β -Methylbutyl)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), F. 88—91°, Kp._{0,2} 133—136°; Ausbeute 70%; C₁₈H₃₅O₂N·HCl, F. 137—138°. — *1*-*n*-Butylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Kp._{0,03} 114—116°; Ausbeute 72%; C₁₇H₃₃O₂N·HCl, F. 150—152°. — *1*-Isobutylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Kp._{0,03} 98—102°; Ausbeute 78%; C₁₇H₃₃O₂N·HCl, F. 144—146°. — *1*-*n*-Propylcyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), Kp._{0,1} 100—103°; Ausbeute 71%; C₁₆H₃₁O₂N·HCl, F. 127—129°. — *1*-(β -Diäthylaminoäthoxy)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester), (VII), beim Kochen des K-Salzes von 1-Oxycyclohexancarbonsäure-(1) mit β -Diäthylaminoäthylechlorid in Toluol, Kp._{0,2} 140—150°; Ausbeute 5%; C₁₉H₃₈O₅N₂·2 HCl, Kristalle aus Butanon + Ae., F. 137—140°. — *1*-[Thienyl-(2)]-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -dimethylaminoäthylester); Ausbeute 25%; C₁₅H₂₉O₂NS·HCl, F. 138—139°. — *1*-(β -Cyclohexyläthyl)-cyclohexancarbonsäure-(I)-(β -dimethylaminoäthylester); Ausbeute 64%; C₁₉H₃₅O₂N·HCl, F. 142—143°. — *1*-Cyclohexylcyclohexen-(3)-carbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester); Ausbeute 30%; C₁₉H₃₃O₂N·HCl, F. 122—124°. — *1*-(β -Diäthylaminoäthyl)-cyclohexen-(3)-carbonsäure-(I)-(β -diäthylaminoäthylester). Kp._{0,3} 135—145°;

Ausbeute 44%; $C_{10}H_{16}O_2N_2 \cdot 2 HCl + H_2O$, F. 159—161°. — *1-Methyl-3-isopropylcyclopentancarbonsäure-(1)-(β-diäthylaminoäthylester)* (VIII); Ausbeute 44%; $C_{16}H_{31}O_2N \cdot HBr$, F. 109—111°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1705—09. Mai 1949. Cincinnati, Wm. S. Merrell Comp., Dep. of Organ. Chem., Res. Laborr.) HILLGER. 3071

Henry Gilman und David A. Shirley, *Metallierung von Thiophen mit n-Butyllithium*. Bei Einw. von Butyllithium auf Thiophen in äther. Lsg. bildet sich *2-Thienyllithium* (I), das mit festem CO_2 in Äther zu *Thiophen-2-carbonsäure* reagiert, F. 128°; Ausbeute 87%. I bildet mit Chinolin in äther. Lsg. II, das nach Hydrolyse mit Nitrobenzol zu *2-[2'-Thienyl]-chinolin* (III) dehydriert wird, das nach Trocknen im Vakuum aus PAe. u. wss. A. krist., F. 130°; Ausbeute 38%; *Pikrat*, F. 193,5—194°. Analog der Carboxylierung von Thiophen wird III in *2-[5'-Carboxy-2'-thienyl]-chinolin*, $C_{14}H_9O_2NS$, verwandelt. Aus A. gelbe Prismen, F. 206—207°; Ausbeute 30%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1870—71. Mai 1949. Ames, Iowa State Coll., Dep. of Chem.) K. BAUER. 3071



Edward A. Fehnel, *Das Thioxanthondioxyd-Thioxanthendioxyd-Thioxanthendioxyd-Redox-System: Ein Sulfonanalogon zur Anthrachinon-Anthrahydrochinon-Anthron-Reihe*. Vf. hat den verwickelten Reaktionsverlauf beim Umsatz von Thioxanthon-5-dioxyd (I) mit Zn-Staub + Alkali geklärt u. die Zwischenprod. isoliert (vgl. AMSTUTZ, FEHNEL u. HUNSBERGER, C. 1949. II. 1195; FEHNEL u. CARMACK, C. 1950. I. 509; HEYMANN, J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 260). Bei alkal. Red. von I mit Zn oder Natriumhydrosulfid entsteht zunächst ein intensiv blau gefärbter Körper, der bei Luftzutritt entfärbt wird. Der gleiche Vorgang bei Red. des Anthrachinons läßt Vf. auf die Bldg. eines leicht oxydierbaren Sulfonations schließen. Bei saurer Red. liefert I dagegen das hellgelbe Thioxanthon-5-dioxyd (II), das in alkal. Lsg. über die angeführte o-chinoide blaue Form unter Sauerstoffaufnahme wiederum in I übergeht. Durch weitere Red. wird aus II das Thioxanthon-5-dioxyd erhalten, das sich ebenfalls durch allmähliche Autoxydation wieder in I verwandelt.

Versuche: *Thioxanthon-5-dioxyd* (I) (vgl. AMSTUTZ, FEHNEL u. HUNSBERGER, l. c.), aus Thioxanthon mit H_2O_2 in Eisessig, aus A. gelbe Nadeln, F. 185,5—186°. — *Thioxanthon-5-dioxyd* (II), $C_{13}H_{14}O_3S$, durch Red. von I in Eisessig mit Zn-Staub in N_2 -Atmosphäre, in 70% ig. Ausbeute aus Chlf., F. 184—185°. In Alkali mit tiefblauer Farbe löslich. — *Acetylderiv.*, $C_{15}H_{12}O_4S$, aus A., F. 155,5—156°. — *Thioxanthon-5-dioxyd*, durch Red. von I in Eisessig mit amalgamiertem Zn-Staub + HCl, fast farblose Nadeln aus A., F. 171—172°; Ausbeute 94%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1063—66. März 1949. Swarthmore, Univ. of Pennsylvania and Swarthmore Coll., Dep. of Chem.) KÜHNEL. 3071

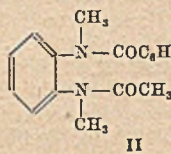
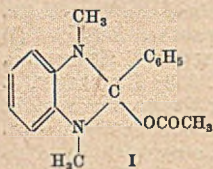
K. Schofield und R. S. Theobald, *Indole*. 1. Mitt. *Die Bz-Nitro-2,3-dimethylindole und ihre Verwendung zur Darstellung von Nitro-2-aminoacetophenonen*. Die Oxydation der aus Methyläthylketon u. den 3 Nitrophenylhydrazinen dargestellten Bz-Nitro-2,3-dimethylindole (vgl. BAUER u. STRAUSS, C. 1932. I. 1784) wurde untersucht. Das aus m-Nitrophenylhydrazin erhaltene Isomerenmisch ließ sich chromatograph. in 4- u. 6-Nitro-2,3-dimethylindol zerlegen. Bei der Oxydation lieferten alle 4 Nitroverb. die entsprechenden Nitro-2-aminoacetophenone. Die Konst. des durch Nitrieren von N-Acetyl-2,3-dimethylindol erhaltenen *6-Nitro-2,3-dimethylindols* wird bestätigt (vgl. PLANT u. WHITAKER, C. 1940. II. 496).

Versuche: Chromatograph. Trennung von 6- u. 4-Nitro-2,3-dimethylindol $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Das rohe Reaktionsprod. (15 g) aus Methyläthylketon u. m-Nitrophenylhydrazin wurde in 500 cm³ Bzl. gelöst u. an Al_2O_3 adsorbiert. Behandlung mit Bzl. lieferte eine untere orange Zone, die schnell durch Bzl. eluiert wurde, u. eine obere rote Zone, die mit Bzl.-Pyridin nach Auffangen einer Mittelfraktion ausgewaschen wurde. Durch Wiederholung der Adsorption mit der Mittelfraktion wurde die Trennung vollkommen. 1. Fraktion: *4-Nitro-2,3-dimethylindol*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus verd. A. karmesinrote Platten, F. 172 bis 173°. 3. Fraktion: *6-Nitro-2,3-dimethylindol*, orange Blättchen, F. 141—142°. — *3-Nitro-2-aminoacetophenon*, $C_8H_8O_3N_2$, aus 7-Nitro-2,3-dimethylindol (22 g) in Eisessig (200 cm³) durch langsame Zugabe von CrO_3 (20 g) in W. (20 cm³) unterhalb 40°, verdünnen mit W. am folgenden Tage u. Ausziehen mit Chlf. als *N-Acetylderiv.*, F. 151—152°; *freie Base*, F. 94—95°. — *5-Nitro-2-aminoacetophenon*, aus 5-Nitro-2,3-dimethylindol, F. 153 bis 154°; *Acetylderiv.*, F. 139—141°. — *4-Nitro-2-aminoacetophenon*, $C_8H_8O_3N_2$, aus 6-Nitro-2,3-dimethylindol, aus verd. A. feine orange Nadeln, F. 162—163°; *Acetylderiv.*, $C_{10}H_{10}O_4N_2$, aus verd. A. blaßgelbe Nadeln, F. 126—127°. Die freie Base lieferte nach Diazotieren u. Red. mit Hypophosphorsäure *p-Nitroacetophenon*, F. 80—81°; daraus mit Na-Hypochlorit *p-Nitrobenzoesäure*, F. 237—238°. — *6-Nitro-2-aminoacetophenon*, aus

4-Nitro-2,3-dimethylindol feine gelbe Nadeln, F. 74—75°; *Acetylderiv.*, blaßgelbe Nadeln, F. 143—144°. — 6-Nitro-2,3-dimethylindol, aus 1-Acetyl-2,3-dimethylindol durch Nitrierung nach PLANT u. WHITAKER als *Acetylderiv.*, F. 167—168°, durch Versetzen mit alkoh. KOH das *freie Indol*, F. 139—140°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 796—99. April. Exeter, Univ. Coll. of the South-West, Washington Singer Labor.) DETHLOFF. 3091

Arthur J. Tomisek, *1-Benzyl-3-phenyl-2-thiohydantoin*. Beim Umsatz von Benzoyl-aminoessigsäureäthylester mit Phenylisothiocyanat in alkoh. Lsg. wird statt des erwarteten Thioharnstoffderiv. durch Ringschluß unter Äthylalkoholabspaltung *1-Benzyl-3-phenyl-2-thiohydantoin* in guter Ausbeute gebildet, C₁₈H₁₄ON₂S, aus A. lange flache Nadeln, F. 188,5—189,5°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1138. März 1949. Chicago 30, Ill., Nutrition Res. Laborr.) KÜHNEL. 3102

Curtis W. Smith, Robert S. Rasmussen und Seaver A. Ballard, *Zuweisung von Amidstrukturen für die 2,3-Dihydro-2-benzimidazolole und ihre Acylierungsprodukte*. Im Hinblick auf die Thiazolidin-β-lactam-Formel des Penicillins werden Ultrarotspektren von Modellsubstanzen untersucht. Die Absorption von *1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-2-benzimidazolacetat* (I) zeigt Amidbindung an, was auf das Vorliegen des isomeren *N-Acetyl-N'-benzoyl-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamins* (II) hindeutet. I wird durch Acetylierung von *1,3-Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-2-benzimidazol* (III) gewonnen. Auch III ist auf Grund der Spektren ein Amid, dem die Formel eines *N-Benzoyl-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamins* zugeordnet wird. Es



folgt eine Diskussion dieser Ergebnisse mit Kritik der bisherigen Argumente, die für eine Benzimidazolstruktur sprachen (NIEMENTOWSKI, Ber. dtsh. chem. Ges. 20. [1887.] 1886; FISCHER u. ROMER, J. prakt. Chem. [2] 73. [1906.] 419). — Die Acetylierung von N-Propionyl-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin (IV) u. die Propionylierung von N-Acetyl-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin (IX) ergeben ident. Verbb., woraus auf eine offene amidartige Struktur geschlossen werden muß. — Das *1,2,3,5-Tetramethyl-2,3-dihydrobenzimidazol* (V) von NIEMENTOWSKI (F. 115—135°) stellt 2 strukturisomere Verbb. von offener Amidstruktur dar: *N'-Acetyl-N,N'-dimethyl-4-methyl-o-phenylendiamin* (VI) u. *N-Acetyl-N,N'-dimethyl-4-methyl-o-phenylendiamin* (VII). — Das *1,3-Dimethyl-2-äthylbenzimidazoliumhydroxyd*, das aus VIII mit Ag₂O gewonnen wird, ist in wss. Lsg. in Abwesenheit von lösl. Basen vollkommen beständig.

Versuche: *1,3-Dimethyl-2-äthylbenzimidazoliumjodid* (VIII), C₁₁H₁₅N₂J, durch Erhitzen von Äthylbenzimidazol u. Methyljodid in Methanol 10 Stdn. auf 150°, Kristalle aus absol. A. nach Behandeln mit Tierkohle, F. 173—173,5°; Ausbeute 60%. — *N-Propionyl-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin* (IV), C₁₁H₁₆ON₂, Hydrolyse von VIII mit 20% ig. KOH durch 90 Min. Kochen, Kristalle aus Bzl.-Päe., F. 161—162,2°; Ausbeute 48%. — *N-Acetyl-N'-propionyl-N,N'-dimethyl-o-phenylendiamin*, C₁₃H₁₅O₂N₂, aus IV mit Essigsäureanhydrid in Pyridin in 3 Tagen, Kristalle aus Bzl.-Päe., F. 120,5—121,5°; Ausbeute 62%; oder auf analogem Wege durch Propionylierung von IX. — VII, C₁₁H₁₆ON₂, aus VIII; Kristallisation aus verd. A., F. 166—166,5°. Aus der Mutterlauge von VII wird durch fraktionierte Kristallisation das isomere VI gewonnen, F. 137,5—138°. — Interpretation der Spektren s. Original (J. Amer. chem. Soc. 71. 1082—87. März 1949. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) K. BAUER. 3102

A. H. Blatt, *Die Isoxazoline und Isoxazole aus Benzal-p-bromacetophenon und p-Brombenzalacetophenon*. In früheren Arbeiten zeigte Vf. (J. Amer. chem. Soc. 53. [1931.] 1133. 4134), daß aus Benzal-p-bromacetophenon u. p-Brombenzalacetophenon mit Hydroxylamin 2 isomere Isoxazoline entstehen müssen. Dieses wird nun durch Synth. der *Isoxazoliumchlorid-Ferrichlorid-Doppelsalze* (KÖHLER u. BLATT, J. Amer. chem. Soc. 50. [1928.] 1717), die einen verschied. F. u. starke Schmelzpunktdepression zeigen, bewiesen. Die Isoxazole haben den gleichen F. u. zeigen nur geringe Schmelzpunktdepression.

Versuche: *2-Methyl-3-(p-bromphenyl)-5-phenylisoxazoliumchlorid-FeCl₃-Verb.*, C₁₆H₁₃ONCl, BrFe, F. 139—140°. — *2-Methyl-3-phenyl-5-(p-bromphenyl)-isoxazoliumchlorid-FeCl₃-Salz*, C₁₆H₁₃ONCl₄BrFe, F. 143—144°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1861—62. Mai 1949. Flushing, N. Y., Queens Coll.) K. BAUER. 3122

Louis H. Goodson und Hope Christopher, *Reaktion von Salicylaldehyd und o-Chlorbenzaldehyd mit Äthanolamin*. Entgegen den Unterss. von M. MELTSNER, E. WALDMAN u. CHESTER B. KREMERS (C. 1941. I. 3510) liefert Salicylaldehyd mit Äthanolamin unter Wasseraustritt eine SCHIFFSche Base, während der o-Chlorbenzaldehyd ebenfalls unter

bakteriostat. Wrkg. zu untersuchen ($R = p$ -Oxybenzolsulfonamido): 2-R-thiazol, $C_9H_8O_3N_2S_2$, F. 221—222°; 2-R-benzthiazol, $C_{12}H_{10}O_3N_2S_2$, F. 292°; 2-R-5-methylthiazol, $C_{10}H_{10}O_3N_2S_2$, F. 231°; 2-R-5-methyl-1,3,4-thiodiazol, $C_9H_9O_3N_3S_2$, F. 217—218°; 6-Methoxy-8-R-chinolinhydrochlorid, $C_{16}H_{15}O_4N_2S_2Cl$, F. 268°; N-(3,4-dimethylbenzoyl)-p-oxybenzolsulfonamid, $C_{15}H_{15}O_4NS$, F. 187°; 6-R-cumarin, $C_{15}H_{11}O_5NS$, F. 230—231°; p-Oxybenzolsulfonylguanidin, $C_7H_8O_4N_3S$, F. 160—162°; p-Oxyphenyl-2-aminothiazolyl-(5)-sulfon, $C_9H_8O_3N_2S_2$, F. 260°; Hydrochlorid, $C_9H_8O_3N_2S_2Cl$, F. 247°. — Die Verb. werden hergestellt durch Diazotierung der entsprechenden Amine in verd. HCl u. Verkohlen der Diazoniumchloride. Gegenüber *Diplococcus pneumoniae* (Typ I), *Eberthella typhosa*, *Staphylococcus aureus* u. *Escherichia coli* sind die Verb. in Lsg. 1:5000 unwirksam. (Acta chem. scand. 3. 207—08. 1949. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor. u. Forschungslabor. der A/S Ferrosan.)

L. LORENZ. 3142

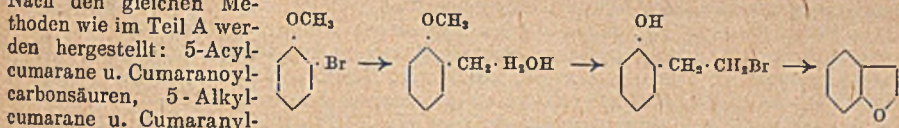
K. Fucik, Z. Prochazka und V. Cechova, Untersuchungen über gerinnungshemmende Substanzen. 1. Mitt. Über einige Derivate der Di-[4-oxycumarinyl-(3)]-essigsäure. Der als „Pelentan“ bezeichnete Äthylester der Bis-[4-oxycumarinyl-(3)]-essigsäure (III), den ROSICKY (Casopis lékařů českých 41. [1944.] 1234. 1200. 1204) aus dem Semiactal des Glyoxaläureäthylesters u. dem 4-Oxycumarin kondensiert hatte, wurde von Vf. auf einfachere Weise durch direkte Veresterung der Bis-[4-oxycumarinyl-(3)]-essigsäure (I) dargestellt. Die Meth. gestattet auch die Herst. anderer Ester. Die Säure I, die von SULLIVAN u. Mitarbeitern C. 1945. I. 777) Carboxy-methylenbis-(4-oxycumarin), F. 244 bis 245°, genannt wird, unterscheidet sich in ihrem F., der bei I 215° beträgt. Bei dem Vers., nach der angewandten Meth. die Epoxy-bis-[4-oxycumarinyl-(3)]-essigsäure (II) darzustellen, entstand an deren Stelle eine Verb. $C_{21}H_{12}O_8$, die keine biol. Aktivität zeigt.

Versuche: I, aus 2 g 4-Oxycumarin in 200 cm³ kochendem W. u. 20 cm³ Glyoxaläurelsg. (2,5%, aus der elektrol. Red.), F. 215°; 85% (Ausbeute); Pyridinsalz, aus A. Kristalle, F. 183—185°. — Herst. der n. Ester: I wird im entsprechenden Alkohol gelöst, mit 10% konz. H_2SO_4 versetzt u. mehrere Stdn. auf 60—80° erhitzt, bis sich der Ester fast quantitativ abscheidet. III: Es bilden sich zwei Formen: F. 173°, die bei Rekristallisation aus Aceton oder Methanol in die Form F. 151° übergeht. Diese kann durch 10std. Erhitzen auf 120° oder Umkristallisieren aus A., Amylalkohol usw. in die Form F. 173° rückverwandelt werden. Methylierung mit Diazomethan ergibt ident. Prodd. vom F. 146°; Epoxylierung, 20 Stdn., gibt ident. Prodd., F. 290—293°. Neben den III entstehen 2% Äthylester der Epoxy-bis-[4-oxycumarinyl-(3)]-essigsäure. F. 289°. — Die höheren Ester werden durch Kochen ohne H_2SO_4 u. Abdest. eines Teiles des Alkohols hergestellt. Die Ester der II werden durch Lösen der Ester von I in Pyridin, Zugabe von Essigsäureanhydrid u. mehrstd. Auskristallisieren (12—20 Stdn.) dargestellt. I-Ester: Methylester, F. 203—205°; III, F. 151 oder 173°; n-Propylester, F. 143—144°; Isopropylester, F. 203—204°; n-Butylester, F. 154,5°; Isobutylester, F. 169°; n-Hexylester, F. 121—122°; n-Heptylester, F. 125°; n-Octylester, F. 108°, 55; Benzylester, F. 186°; Glykolester, F. 122—127°; Propylenglykolester, F. 183°. — Die O-Methylidriv. der I-Ester werden mit Diazomethan dargestellt u. aus A. umkristallisiert. Bis-[4-methoxycumarinyl-(3)]-essigsäuremethylester, F. 160—161°, u. -äthylester, F. 146°. — II-Ester: Methylester, F. 345°; Äthylester, F. 290—293°; n-Propylester, F. 274°; Isopropylester, F. 300°; n-Butylester, F. 264°; Isobutylester, F. 256—257°; Glykolester, F. 279—282°; Propylenglykolester, F. 282°. — Diäthylamin- u. Triäthanolaminsalze der Ester: Diäthylamin wird mit der entsprechenden Menge des Esters in einer Reibschale bis zur Bldg. eines weißen Pulvers (1/2 Stde.) verrieben. Diäthylaminsalz: des I-Methylesters, F. 100—103°; des I-Äthylesters, F. 85—86°; des I-Propylesters, F. 160—162°; des I-n-Butylesters, F. 155°; des I-Isobutylesters, F. 175°. — Triäthanolaminsalz: des I-Äthylesters, F. 86°; des I-Propylesters, F. 143°; des Dicumarins, F. 191°. — Diäthylaminsalz des Dicumarins, F. 223—227°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 99—103. Jan./Febr. 1949. Prag, Kontroll-u. Untersuchungsinst. „Spova“, Vereinigte Pharmazeut. Werke, Volkseigener Betrieb.)

ROTTER. 3201

Georges Chatelus, Beitrag zur Kenntnis der Chemie sauerstoffhaltiger Heterocyclen. Nach einer histor. Einleitung über Chromane u. Cumarane werden im Teil A Rkk. des Chromans untersucht. Bei den bekannten Herstellungsverf. erhält Vf. stets wesentlich geringere Ausbeuten als in der Literatur angegeben. Aus Chroman werden nach FRIEDEL-CRAFTS mit Säurechloriden, mit Estersäurechloriden u. den Anhydriden zweibas. Säuren, 6-Acylchromane u. Chromanoyl-(6)-carbonsäuren, hergestellt, aus denen nach CLEMENSEN die 6-Alkylchromane bzw. die Chromanoyl-(6)-carbonsäuren gewonnen werden. Durch Umsatz mit Isatin nach PRITZINGER werden aus den 6-Acylchromanen die 2-Chromanoyl-(6)-cinchoninsäuren u. durch Decarboxylierung die entsprechenden 2-Chromanoyl-

(6'-)chinoline dargestellt. — Mit HNO₃ geht Chroman in 6,8-Dinitrochroman über Teil B. Cumaran wird entsprechend nachst. Formelschema synthetisiert:



carbonsäuren, Cumaranylcinchoninsäuren u. Cumaranylchinoline, 5,7-Dinitrocumarane. — Im Teil C wird die UV-Absorption von Chroman, 6-Äthyl- u. 6-Propylchroman u. von Cumaran in alkoh. Lsg. untersucht. Ergebnisse: Chroman, Minimum (log ϵ = 2,2) bei 243 μ , Maximum (log ϵ = 3,2) aufgespalten in zwei Nebenbanden 274 u. 279 μ ; 6-Äthylchroman, Minimum (log ϵ = 2,6) bei 247 μ , Maximum (log ϵ = 3,5) bei 280 u. 290 μ ; 6-Propylchroman, Minimum (log ϵ = 2,4) bei 248 μ , Maximum (log ϵ = 3,3) bei 280 u. 290 μ ; Cumaran, Minimum (log ϵ = 2,3) bei 242 μ , Maximum (log ϵ = 3,5) bei 279 μ (nicht aufgespalten in Teilbanden). Die Spektren der untersuchten Verbb. werden qualitativ mit den Spektren von Bzl., Phenol, Indan u. Tetralin verglichen. — Nach 10 Min. langer Bestrahlung mit UV ist die Absorption der alkoh. Lsg. von Chroman im Maximum etwas vergrößert, die der alkoh. Lsg. von Äthylchroman vermindert; die Absorption im Minimum bleibt unverändert.

Versuche: Herst. von Chroman. Die Ausbeute bei der Cyclisierung von γ -Phenoxypropylbromid (aus Na-Phenolat u. Trimethylenbromid) mit ZnCl₂ (vgl. RINDFUSZ, J. Amer. chem. Soc. 42. [1920.] 157) ist gering; mit AlCl₃ kein Ergebnis. — 35 g γ -Phenoxypropylalkohol (aus Phenol-Na u. ClCH₂CH₂CH₂OH mit 40–50% Ausbeute) geben mit 15 g P₂O₅ bei gewöhnlicher Temp. in 1/2 Stde. 3,5 g Chroman (vgl. RINDFUSZ, J. Amer. chem. Soc. 41. [1919.] 665). — γ -(*o*-Oxyphenyl)-propylalkohol wird aus Cumarin durch Hydrogenolyse mit Cu-Chromitkatalysator (vgl. DE BENNEVILLE, C. 1940. II. 1138) in mäßiger, von der Aktivität des Katalysators abhängiger Ausbeute hergestellt, mit PBr₃ in das Bromid übergeführt, dieses mit NaOH cyclisiert; Ausbeute 45–50%. — Vers., in das Bromid übergeführt, dieses mit NaOH cyclisiert; Ausbeute 45–50%. — Vers., Chromanon aus Phenoxypropionsäure herzustellen, ergaben geringe Ausbeuten. — FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von Chroman: 0,1 Mol Chroman, 0,1 Mol Säurechlorid, Esterchlorid oder Anhydrid in CS₂ bei –10° mit 0,15 Mol AlCl₃. — 6-Acetylchroman, C₁₁H₁₂O₂, Kristalle aus PAe., F. 45°; Ausbeute 75%; Semicarbazon, C₁₂H₁₅O₂N₃, Kristalle, F. 261°. — 6-Propionylchroman, C₁₂H₁₄O₂, Kristalle aus PAe., F. 37–38°; Ausbeute 77%; Semicarbazon, C₁₃H₁₇O₂N₃, Kristalle, F. 242°. — 6-Butyrylchroman, C₁₃H₁₆O₂, Kp.₁₈ 192–193°; Ausbeute 80%. — 6-Palmitoylchroman, C₂₅H₄₀O₂, F. 56–56,5°; Ausbeute 85%; gibt kein Semicarbazon. — 6-Benzoylchroman, C₁₆H₁₄O₂, Öl, Kp.₁₄ 252–255°; gibt kein Semicarbazon. — 6-Phenacetylchroman, C₁₇H₁₆O₂, F. 80–81°; gibt kein Semicarbazon. — β -Chromanoyl-(6)-propionsäure, C₁₃H₁₄O₄, aus Chroman u. Methoxybernsteinsäurechlorid mit nachfolgender Verseifung oder aus Chroman u. Bernsteinsäureanhydrid, Blättchen aus Bzn., F. 118,5–119,5°; Methyl ester, kleine Nadeln aus A., F. 63°. — γ -Chromanoyl-(6)-buttersäure, C₁₄H₁₅O₄, aus Chroman u. Äthoxyglutarsäurechlorid mit nachfolgender Verseifung oder aus Chroman u. Glutarsäureanhydrid, Kristalle aus Bzn., F. 93,5–94,5°; Semicarbazon, C₁₅H₁₉O₄N₃, Kristalle, F. 255°; Äthylester, Nadeln aus PAe., F. 45°. — Chromanyl-(6)-glyoxylsäureäthylester, C₁₃H₁₄O₄, Kp.₁₅ 215°. Beim Vers., den Äthylester zu verseifen, erfolgt Zersetzung. — Red. vorst. Ketone u. Ketosäuren nach CLEMENSEN ergibt: 6-Äthylchroman, C₁₁H₁₄O, Fl. von durchdringendem Geruch, Kp.₁₇ 127°. — 6-Propylchroman, C₁₃H₁₆O, Fl. von starkem Geruch, Kp.₁₀ 136–138°. — γ -Chromanyl-(6)-buttersäure, C₁₃H₁₆O₃, Kristalle aus Bzn.-PAe., F. 57,5–58,5°, Kp.₁₄ 231–233°; Amid, C₁₃H₁₇O₂N, Kristalle aus Bzn.-PAe., F. 119–120°. — δ -Chromanyl-(6)-valeriansäure, C₁₄H₁₈O₃, Kristalle aus Bzn.-PAe., F. 88–88,5°; Amid, C₁₄H₁₉O₂N, Kristalle aus Bzn.-PAe., F. 104–105°. — Umsatz mit Isatin nach PRITZINGER-BORSCHKE durch 24std. Erhitzen der Komponenten mit K in Äthylalkohol. — 2-Chromanyl-(6')-cinchoninsäure, C₁₆H₁₆O₃N, kleine Blättchen aus Eisessig, F. 208°. — 2-Chromanyl-(6')-6-methylcinchoninsäure, C₂₀H₁₇O₃N₃, aus 6-Acetylchroman u. 5-Methylisatin, Kristalle aus Eisessig, F. 210 bis 212°. — 2-Chromanyl-(6')-3-methylcinchoninsäure, C₂₀H₁₇O₃N₃, aus 6-Propionylchroman u. Isatin, Kristalle aus Eisessig, F. 325°. — Decarboxylierung der vorst. Cinchoninsäuren bei 250–300° unter n. Druck: 2-Chromanyl-(6')-chinolin, C₁₆H₁₅ON, Blättchen aus A., F. 126 bis 127°; Pikrat, F. 210°. — 2-Chromanyl-(6')-6-methylchinolin, C₁₆H₁₇ON, Blättchen aus A., F. 119–120°; Pikrat, F. 196°. — Bromierung von Chroman. Durch direkte Bromierung wurden nur Harze erhalten; beim Umsatz mit N-Bromsuccinimid wird möglicherweise der Ring geöffnet. 6-Bromchroman wird aus p-Bromphenol u. ClCH₂-CH₂-OH hergestellt (vgl. RINDFUSZ, l. c.). Beim Umsatz mit CuCN bei 250° wird 6-Cyanchroman, F. 71°, erhalten. — Nitrierung. Durch Eintropfen von Chroman in HNO₃ (D. 1,49)

wird in guter Ausbeute ein *Dinitrochroman*, $C_8H_8O_5N_2$, erhalten, goldgelbe Kristalle aus A., F. 141°. Vf. nimmt an, daß es sich um *6.8-Dinitrochroman* handelt. Red. dieses Dinitrochromans mit Zn in HCl führt zu keinem greifbaren Ergebnis; Red. mit $(NH_4)_2S$ ergibt eine Verb., deren N-Geh. dem des *Diaminochromans* entspricht, F. 91—92°. — Umsatz von Chroman mit Chlormethyläther ergibt ein Harz vom Mol.-Gew. 5800. — Kondensation von Chroman mit Cyclohexen ergibt nur Harze. Herst. von Cumaran: Aus *o-Anisidin* durch Diazotieren u. SANDMEYER-Rk.: *o-Bromanisol*, daraus durch Rk. mit C_2H_5MgBr u. Äthylenoxyd: *o-Methoxyphenyläthylalkohol*, Kp.₁₄ 133—135°, mit 55—60% Ausbeute. Dieser (40 g) wird mit 200 g HBr in 120 g Eisessig 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt: *o-Oxyphenyläthylbromid*, das ohne Isolierung in Benzollsg. mit 20 g NaOH in 90 cm³ W. unter Rühren u. Rückfluß zum Cumaran cyclisiert wird, Kp.₁₄ 75—77°; 70% Ausbeute. FRIEDEL-CRAFTS-Rkk. mit Cumaran (Ansatz wie bei Chroman, s. oben): *5-Acetylcumaran*, $C_{10}H_{10}O_2$, feine Nadeln aus PAc.-Bzn., F. 62°; Ausbeute 80%; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$, Blättchen aus A., F. 233°. — *5-Propionylcumaran*, $C_{11}H_{12}O_2$, aus Bzn.-PAc., F. 59—59,5°; Ausbeute 85%; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, Kristalle aus A., F. 239°. — *5-Butyrylcumaran*, $C_{12}H_{14}O_2$, Kristalle aus PAc., F. 39°; Ausbeute 85%; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}O_2N_3$, aus A., F. 212 bis 213°. — *5-Undecoylcumaran*, $C_{19}H_{23}O_2$, Kristalle aus PAc., F. 40,5°. — *5-Phenacylcumaran*, $C_{16}H_{14}O_2$, Blättchen aus A., F. 95°; Ausbeute 70%. — β -Cumaranyl-(5)-propionsäure, $C_{12}H_{12}O_4$, Kristalle aus Bzn., F. 141°; *Methylester*, Nadeln aus PAc., F. 62°. — γ -Cumaranyl-(5)-buttersäure, $C_{13}H_{14}O_4$, Kristalle aus A. oder Bzn., F. 132—132,5°; *Semicarbazon*, $C_{13}H_{17}O_4N_3$, F. 227—228°; *Äthylester*, Kristalle aus PAc., F. 54°. — Cumaranyl-(5)-glyoxylsäure, $C_{10}H_8O_4$, chamoisfarbene Kristalle aus Bzn., F. 142°; *Äthylester*, gelbes Öl, Kp.₁₇ 207°. — Red. nach CLEMMENSEN: *5-Äthylcumaran*, $C_{10}H_{12}O$, Kp.₂₂ 118,5°. — γ -Cumaranyl-(5)-buttersäure, $C_{12}H_{14}O_3$, Nadeln aus Bzn.-PAc., F. 87°; *Amid*, Nadeln aus Bzn.-PAc., F. 135°. — δ -Cumaranyl-(5)-valeriansäure, $C_{13}H_{16}O_3$, Kristalle aus Bzn.-PAc., F. 99°. — Rk. nach PFITZINGER: *2-Cumaranyl-(5)-cinchoninsäure*, $C_{18}H_{13}O_3N$, aus 5-Acetylcumaran u. Isatin, gelbe Kristalle aus Eisessig, F. 173° (Zers.). — *2-Cumaranyl-(5)-3-methylcinchoninsäure*, $C_{19}H_{15}O_3N$, aus 5-Propionyleumaran u. Isatin, Kristalle aus A., F. 330° (Zers.). — Decarboxylieren bei 250°: *2-Cumaranyl-(5)-chinolin*, $C_{17}H_{13}ON$, Kristalle aus A., F. 126—127°; *Pikrat*, gelbe Kristalle aus Bzn., F. 187° (Zers.). — *2-Cumaranyl-(5)-3-methylchinolin*, $C_{18}H_{15}ON$, Kristalle aus A., F. 113°; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Bzn., F. 218°. — Die Cyclisierung von p-Bromphenoxyäthylalkohol (aus p-Bromphenol u. Äthylenchlorhydrin) gelang nicht; ebensowenig gelang die Bromierung von Cumaran mit Br₂ oder N-Bromsuccinimid. Bei der Einw. von Chlormethyläther auf Cumaran entstehen unlösl. Harze. — Nitrierung. Durch Umsatz von Cumaran mit HNO₃ (D. 1,49) entsteht *5.7(?)-Dinitrocumaran*, $C_8H_8O_5N_2$, chamoisfarbene Nadeln aus A.-Chlf., F. 141°. Bei der Red. mit Sn u. HCl tritt Verharzung ein; bei der Red. mit $(NH_4)_2S$ wird eine Verb. vom F. 131—132° in orangefarbenen feinen Kristallen erhalten, deren N-Geh. zwischen dem der Dinitroverb. u. dem der Nitroaminverb. liegt. (Ann. Chimie [12] 4. 505—47. Juli/Aug. 1949.)

L. LORENZ. 3201

Alfred Dornow und Hilde Bormann, *Notiz zur Kenntnis des 2-Methylpyridinaldehyds*-(3). *2-Methylpyridinaldehyd*-(3) (I) läßt sich nach der Meth. von MCFADYEN u. STEVENS (J. chem. Soc. [London] 1936. 584) durch alk. Verseifung des *2-Methylnicotinsäurebenzolsulfohydrazids* (II) herstellen; daneben entsteht das *Kondensationsprod.* III [RCH:N·NH·COR; R = 2-Methylpyridyl-(3)] von I mit *2-Methylnicotinsäurehydrazid* (IV). Die Aldehydgruppe von I kondensiert sich beim Stehen mit der Methylgruppe eines 2. Mol. unter Bldg. der Verb. $C_{14}H_{12}ON_2$ vom F. 197°. I vereinigt sich mit *Malonsäure* (V) zu β -[2-Methylpyridyl-(3)]-acrylsäure (VI), die zu β -[2-Methylpyridyl-(3)]-propionsäure (VII) red. werden kann.

Versuche: Durch 24std. Rückflußerhitzen von je 0,2 Mol. β -Äthoxyacrolein-diäthylacetal u. β -Aminocrotonsäureester 98% *2-Methylnicotinsäureäthylester* (Kp.₁₂ 105°), — Dieser wurde mit $N_2H_4 \cdot H_2O$ (1 : 1 Mol.) bis zur Lsg. auf 120° (6 Stdn.) erhitzt; 80 bis 85% IV, $C_7H_9ON_3$, F. 120° (aus Essigester oder Bzl.). — 50 g IV in 150 cm³ Pyridin wurden mit 65 g Benzolsulfochlorid verrührt u. nach Abdest. des Pyridins mit 500 cm³ W. verd.: 60—65% II, $C_{13}H_{15}O_3N_3S$, Kristalle aus Bzl. oder wss. A., F. 144° (Zers.). — 29,1 g II wurden in 150 cm³ trockenem Glycerin auf 160° erhitzt u. dann mit 5,3 g Na₂CO₃ versetzt: N₂- u. CO₂-Entw.; nach wenigen Min. kühlte man, fügte 300 cm³ W. zu u. extrahierte nach Sättigen mit Na₂CO₃ mit Chlf.: 31% I, C_7H_9ON , Kp.₁₂ 94°; *Semicarbazon*, $C_8H_{10}ON_4$, Nadeln aus W., F. 209°. — Der beim Abdest. von I bleibende Rückstand wurde aus A. + W. (1 : 10) umgelöst: III, $C_{14}H_{14}ON_4$, Nadeln, F. 208—208,5°; entstand auch durch kurzes Erhitzen (160—170°) aus I u. IV. — Je 0,02 Mol. I u. V wurden in 1,6 g Pyridin u. etw. Piperidin 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt; nach Zusatz von W. 50% VI, F. 214° (Methanol). — Aus VI entstanden durch Hydrierung (PtO₂) in wss. Lsg. u. Einengen

100% VII, C₉H₁₁O₂N, F. 147,5—148° (aus A.). (Chem. Ber. 82. 216—18. Mai 1949. Hannover, TH.)

LEHMSTEDT. 3221

Bernard F. Duesel und John V. Seudi, *Carbonsäuren der 3-Pyridinsulfonsäure und ihre Salze*. Auf der Suche nach geeigneten Pyridinzwischenprod. sulfonieren Vff. Picoline, die am besten mit Permanganat zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden. α -Picolin ergibt dabei vorwiegend *6-Carboxy-3-pyridinsulfonsäure* (I), C₈H₅O₂NS, F. 287°; Ausbeute 70%, über die *6-Methyl-3-pyridinsulfonsäure*. 1 Std. Alkalischmelze bei 220° überführt I in *5-Oxy picolinsäure*, C₈H₅O₃N, F. 269—270°. Erhitzen des Na-Salzes von I in Mineralöl auf 240° ergibt *3-Pyridinsulfonsäure*, C₅H₅O₃NS, F. 354° (Zers.). 3-Methyl-5-pyridinsulfonsäure (MCELVAIN u. GOESE, C. 1945. II. 1737) wird zu *5-Carboxy-3-pyridinsulfonsäure*, C₈H₅O₃NS, oxydiert, F. 335° (Zers.), u. 4-Methyl-3-pyridinsulfonsäure (WEBB u. CORWIN, C. 1945. II. 491) zu *4-Carboxy-3-pyridinsulfonsäure*, C₈H₅O₅NS, F. 318° (J. Amer. chem. Soc. 71. 1866—67. Mai 1949. Nepera Park, Yonkers, N. Y., Pyridium Corp. Res. Labor.)

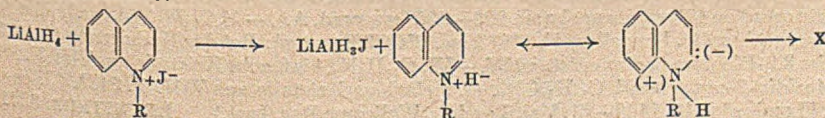
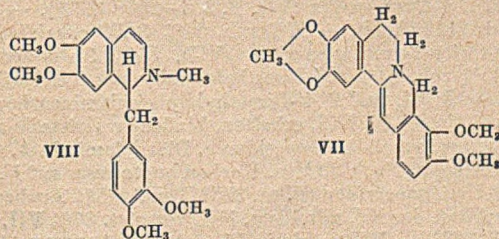
K. BAUER. 3221

John Wejlard, Edward F. Swanezy und Eleanor Tashjian, *Die Darstellung von 6,7-Diäthoxy-1-(3',4'-diäthoxybenzyl)-isochinolin*. *6,7-Diäthoxy-1-(3',4'-diäthoxybenzyl)-isochinolin* (Perparin, I) soll als antispasmod. Mittel wirksamer sein als Papaverin. Es wurde durch Ringschluß u. anschließende Dehydrierung aus *N-(3,4-Diäthoxyphenylacetyl)- β -(3,4-diäthoxyphenyl)-äthylamin* (II) nach dem Verf. von KINDLER u. PESCHKE (C. 1934. I. 3346) dargestellt.

Versuche: *3,4-Diäthoxybenzaldehyd*, C₁₁H₁₄O₃, aus 4 Mol Vanillin u. 3 Mol Diäthylsulfat durch langsame Zugabe von 30% ig. NaOH bei 40°, Erwärmen auf 80° unter langsamer Zugabe von erneut 3,4 Mol (C₂H₅O)₂SO₂, nochmalige Addition von 30% ig. NaOH, Ausziehen des Reaktionsprod. mit Ae., Waschen u. Vakuumdest.; Ausbeute 95% Rohprod., Kp.₂ 128—130°. — Daraus *3,4-Diäthoxymandelsäurenitril* (III) nach PICTET u. GAMS (Ber. dtsch. chem. Ges. 42. [1909.] 2949). — β -(*3,4-Diäthoxyphenyl*)-äthylamin, C₁₂H₁₆O₂N, aus rohem III in Ae. + konz. HCl durch Druckhydrierung mit PtO₂ zu 42,4%, Kp.₁ 125°. — Daraus II, C₂₄H₃₀O₅N, durch Rk. mit techn. 3,4-Diäthoxyphenylessigsäure in gleichmol. Mengen bei 180—195°; Ausbeute 79,5%, F. 102—103°. — II wird in Bzl. in CO₂-Atmosphäre durch Kochen mit der doppeltmol. Menge POCl₃ abdest. von Bzl. u. POCl₃ im Vakuum, Lösen des Sirups in Bzl., Gießen auf Eis, Rühren mit überschüssigem konz. NH₄OH, Abtrennen der alkal. Schicht u. erneutes Ausziehen mit Bzl. zu *6,7-Diäthoxy-1-(3',4'-diäthoxybenzyl)-3,4-dihydroisochinolin* cyclisiert, das nach Beseitigung des Bzl. aus Pae. in 97% ig. Ausbeute kristallisiert. — Daraus I, C₂₄H₂₉O₄N, durch Lösen in Diisopropylbenzol u. Dehydrierung mit 5% ig. Pd-Kohle in CO₂-Atmosphäre; Ausbeute 90%, F. 99—100°; *Hydrochlorid*, C₂₄H₃₀O₄NCl, F. 186—188°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1889—90. Mai 1949. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Labor.) NITZSCHKE. 3221

H. Schmid und P. Karrer, *Reduktionen quartärer cyclischer Ammoniumsalze mit Lithiumaluminiumhydrid*. Ähnlich wie GRIGNARD-Verbb. vermag auch *Li-Al-Hydrid* (IX) Salze von Chinolinium- u. Isochinolinumbasen zu 1,2-Dihydroderiv. (X) zu reduzieren. Vff. stellten auf diese Weise dar: *1-Phenyl-2-methyl-1,2-dihydroisochinolin* (I) aus 1-Phenylisochinolinjodmethylat, *1-Methyl-2-phenyl-1,2-dihydrochinolin* (II) aus 2-Phenylchinolinjodmethylat, *2-M-tyl-1,2-dihydroisochinolin* (III) aus Isochinolinjodmethylat, *2-n-Butyl-1,2-dihydroisochinolin* (IV) aus Iso-

chinolinjod-n-butylat, *1-Methyl-1,2-dihydrochinolin* (V) aus Chinolinjodmethylat, *1-n-Butyl-1,2-dihydrochinolin* (VI) aus Chinolinjod-n-butylat, *Dihydroanhydroberberin* (VII) aus dem sauren Berberinsulfat u. *1,2-Dehydro- laudanodin* (VIII) aus Papaverinjodmethylat. Die Natur des Anions spielt bei der Rk. keine große Rolle, wie die Darst. von VII zeigt, im allg. ist jedoch bei den Halogeniden das am wenigsten nucleophile Jodion vorzuziehen. Als Mechanismus für die Rk. nehmen Vff. die intermediäre Bldg. eines Ammoniumhydrids an, dessen mesomere „Ylid“-Form sich zu X durch Protonwanderung an das α -ständige C-Atom stabilisiert:



Die Dihydroderiv. X zeigen die für ortho-Dihydroverb. charakterist. Rkk.: Red. von kalter neutraler AgNO₃-Lsg. u. Verlust des Reduktionsvermögens durch kurze Behandlung mit Mineralsäuren. III, IV u. bes. V u. VI zeigen in verd. Lsg., sehr stark im UV-Licht, blaue Fluorescenz, V u. VI sind auch bes. zersetzlich, färben sich bei Berührung mit Luft rot u. verharzen. Die Absorptionsspektren von I, II u. IV sowie die Maxima des Spektr. von VI sind angegeben. — Vorteile der neuen Meth. gegenüber der sonst üblichen Red. mit Na-Dithionit in Ggw. von NaHCO₃ sind die Möglichkeit zur Reindarst. empfindlicher Dihydroderiv. X u. von 1.2-Dihydroderiv. schwer reduzierbarer Verb., wie z. B. von VIII. — I, C₁₆H₁₁N, durch Eintragen von 1-Phenylisochinolinjodmethylat in eine turbinierete Lsg. von überschüssigem IX in Ae., Aufarbeitung säurefrei durch Zers. mit Eiswasser, aus A. u. Ae. + PAe., F. 58,5—59,5°. Die übrigen Dihydroderiv. X wurden in analoger Weise gewonnen. II, C₁₉H₁₅N, aus PAe., F. 89—90°. — III, C₁₀H₁₁N, Öl, Kp._{0,02} 60 bis 65° (Luftbad). — IV, C₁₃H₁₇N, Öl, Kp._{0,02} 80—85° (Luftbad). — V, C₁₀H₁₁N, Öl, Kp._{0,02} 80° (Luftbad). — VI, C₁₃H₁₇N, Kp._{0,03} 95° (Luftbad). — VII, C₂₀H₁₉O₄N, aus Aceton, F. 166—167°, Reinigung über das Hydrochlorid, gelbe Nadeln. — VIII, C₂₁H₂₅O₄N, aus Papaverinjodmethylat (F. 151—152°) u. IX durch 4—5std. Kochen in Ae., Aufarbeitung durch Zers. mit Eiswasser u. Ausziehen mit Bzl., aus Aceton + PAe., F. 135°, Lsg. in konz. H₂SO₄ karmin. (Helv. chim. Acta 32. 960—66. 2/5. 1949. Zürich, Univ.)

KRESSE 3221

A. Albert und R. Royer, *Acridinsynthesen und -reaktionen*. 5. Mitt. Eine neue Enthalo-genierung von 9-Chloracridin und seinen Derivaten. (4. vgl. C. 1949. I. 194.) 9-Chloracridin u. seine Deriv. lassen sich enthalogenieren, indem man sie mit *p*-Toluolsulfonylhydrazid (I) zum 9-[N'-(Toluol-*p*-sulfonyl)-hydrazino]-acridinhydrochlorid (II) kondensiert, das beim Erhitzen mit Alkalien in wss. Äthylenglykol (III) in Acridin (IV), N₂ u. *p*-Toluolsulfinsäure zerfällt: C₁₃H₉N—NH—NH—SO₂—C₆H₄—CH₃ → C₁₃H₉N + N₂ + HO₂S—C₆H₄—CH₃. Das Verf. ist allgemeiner anwendbar als das der Enthalo-genierung durch Hydrierung, da es die Synth. von Nitro- u. Chloracridinen gestattet.

Versuche: I, *p*-Toluolsulfonylchlorid in Bzl. wurde mit 50% ig. Hydrazinhydrat 2¼ Stdn. geschüttelt, der Nd. wurde mit W. u. PAe. gewaschen, getrocknet u. aus W. oder Chf. umgelöst; Ausbeute 73 bzw. 67%, F. 112°. — Kalt gesätt. Chloroformlsgg. von I u. einem 9-Chloracridin wurden vermischt u. 1—2 Tage stehengelassen. Bei Anwesenheit von CN-, NO₂- oder Cl-Gruppen war die Abscheidung fast quantitativ; sonst wurde ein starker HCl-Strom 10 Sek. eingeleitet u. der Nd. am folgenden Tage filtriert. Die Addukte sind gelb, schmelzen nicht u. neigen zur Zers. unter Abspaltung der Base. II, C₂₀H₁₈O₂N₃ClS (3mal aus 0.01n methanol: HCl). — 2-Nitro-II, C₂₀H₁₇O₂N₄ClS. — 9-[N'-(Toluol-*p*-sulfonyl)-hydrazino]-2.4-dimethylacridinhydrochlorid, C₂₂H₂₂O₂N₃ClS. — Zur Zers. der II-Verb. wurde eine nNaOH-Lsg. durch Lösen von 4 g NaOH in 30 cm³ W. u. 70 cm³ III hergestellt. In diese wurden 0,005 Mol fein gepulvertes II eingetragen u. auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der N₂-Entw. (2—3 Stdn.) erwärmt. Die Nitro- u. Cyanderiv. von II wurden mit 0,125n Na₂CO₃ zers., da NaOH zerstörend wirkte. Im folgenden sind die Ausbeuten von II-Verb. u. dann die FF. u. Ausbeuten der durch II-Zers. erhaltenen Acridine angegeben; die höchsten FF. der Literatur sind eingeklammert: 92% roh, 79% IV (in 2n NaOH), F. 104—106°, bzw. 48% rein, 93% IV, F. 108 bis 110° (110—111°). — 92% roh, 77% 3-Chloracridin (V), F. 129° (129°). — 100% roh, 77% 2-Cyanacridin (VI), F. 206—207° (209°). — 99% rein, 52% 2-Nitroacridin, F. 209 bis 211° (215°). — 97% roh, 54% 3-Nitroacridin, F. 175—177° (183°). — 78% roh, aus 9-Chlor-2-urethanoacridin (VII), 51% 2-Aminoacridin, F. 211—212° (213—214°). — 80% roh, 84% 2.4-Dimethylacridin (mit 0,5n NaOH), F. 68—69° (71°). — Durch Einw. von POCl₃ auf 2.4'-Dimethyldiphenylamin-carbonsäure-(2) wurde 9-Chlor-2.4-dimethylacridin, C₁₅H₁₂NCl, erhalten, blaßgelbe Kristalle aus Bzl., F. 114° Lit. 108°. — In eine sd. Lsg. von 2-Aminoacridin u. Diäthylamin in A. wurde Chlorameisensäureäthylester eingetragen. Nach 30 Min. Kochen engte man auf 1/3 ein u. goß in nHCl. Das entstandene 2-Urethanoacridin (F. ca. 355° [Zers.], 95% Ausbeute) wurde mit POCl₃ 1 Stde. rückflüßerhitzt, der Nd. mit Eis u. NH₃ zersetzt. 87% VII, C₁₆H₁₃O₂N₂Cl, gelbe Kristalle aus Bzl., F. 183°. — VII wurde in Phenol nach ALBERT (J. Soc. chem. Ind. 64. [1945.] 169) aminiert (87%) u. das Amin (0,3 g) nach 2½std. Kochen in 47% ig. HBr zur Trockne gedampft. Die wss. Lsg. des Rückstandes machte man lackmussneutral u. goß nach Filtration in 2,5n NaOH: 68% 2.9-Diaminoacridin, C₁₄H₁₁N₃, orange Kristalle aus Chlorbenzol (VIII), F. 245° (Zers., geschlossenes Rohr). Dieselbe Verb. wurde durch Red. von 2-Nitro-9-aminoacridin erhalten (Literaturangabe: F. 229—230° aus verd. A.). — V, C₁₃H₉NCl, blaßgelbe Kristalle aus übersätt. Benzollsg., F. 129° bzw. 134° (2 Formen). Bei der Hydrierung (RANEY-Ni) des 3.9-Dichloracridins entstand IV. — VI, C₁₄H₉N, blaßgelbe Kristalle aus VIII, F. 209°. — Acridin-2-carbonamid, C₁₄H₁₀ON₂, cremefarbige Kristalle aus VIII, F. 243° (J. chem. Soc. [London] 1949. 1148—51. Mai. London, Wellcome Res. Inst.) LERMSTEDT. 3221

A. Hampton und D. Magrath, *Nitrierungsprodukte von 5-Aminoacridin und die Synthese von 1.5- und 4.5-Diaminoacridin*. Die Nitrierung von 5-Aminoacridin (IV) mit Nitrirsäure unterhalb 5° führt zu 3.7-Dinitro- (I) u. 1.3.7-Trinitro-5-aminoacridin (II), die zu entsprechenden Nitroacridonen hydrolysiert werden können. Die Konst. von I wurde durch Synth. u. durch Red. bewiesen, die von II durch Synth. seines Hydrolyseprod. aus 2.4.4'-Trinitrodiphenylamin-2'-carbonsäure (VII). — 1-Nitroacridon (IX) reagiert mit POCl_3 in bes. guter Ausbeute beim Arbeiten in Nitrobenzol bei 180° statt in Xylol. Das entstehende 5-Chlor-1-nitroacridin (VIII) gibt mit NH_3 bei 60° 76% 1-Nitro-5-aminoacridin (III); bei höherer Temp. sinkt die Ausbeute ab. III kann zu 1.5-Diaminoacridin (XI) red. werden. Ähnlich wurde 4.5-Diaminoacridin (XII) aus dem Gemisch von 5-Chlor-2-u. -4-nitroacridin, wie es aus 3-Nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure entsteht, erhalten.

Versuche: Nach langsamer Nitrierung von IV mit konz. H_2SO_4 + konz. HNO_3 bei 0–5°, Gießen in Eiswasser, Suspendieren in heißem W. nach Filtration, Versetzen mit NH_4OH u. Aufkochen entstehen nach Beseitigung von etwas Nebenprod. (vermutlich 3-Nitro-5-aminoacridin) 47% I, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_4$; aus Pyridin rote Nadeln, die bei 120° Lösungsm. abgeben. Aus der verd. schwefelsauren Lsg. lassen sich nach kurzem Kochen u. mehrfachem Umkristallisieren aus Eisessig u. Aceton gelbe Nadeln von 1.3.7-Trinitroacridon (V), $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_4$, erhalten; F. 277°. Wird das Filtrat jedoch in überschüssiges 8n NH_4OH eingetragen, entsteht II, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_5$; aus A. rote Nadeln, F. 284° (Zers.); leicht lösl. in kalter verd. H_2SO_4 (aus dieser Lsg. kann durch Erhitzen leicht V erhalten werden), Aceton u. Pyridin, weniger in A., unlösl. in Bzl. u. H_2O . Die verd. HCl-Lsg. zeigt gelbgrüne Fluorescenz. — 5-Chlor-3.7-dinitroacridin (X), aus 3.7-Dinitroacridon (VI) u. POCl_3 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ mit einem Tropfen konz. HCl durch 8std. Erhitzen auf 180°, Einengen im Vakuum u. Eingeben in Eis + überschüssiges NH_4OH . Das Rohprod., das beim Arbeiten mit PCl_5 in $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ oder mit POCl_3 ohne Lösungsm. in viel geringerer Ausbeute entsteht, gibt in Mischung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ nach Zugabe zu Phenol bei 110°, Wasserdampfdest., Alkalisieren mit Ammoniak u. kurzem Kochen des Nd. mit verd. H_2SO_4 I-Sulfat. Daraus 51% I, bezogen auf VI. I ist unlösl. in W. u. Bzl., besser lösl. in A. u. heißem Aceton, leicht in heißem Pyridin. Die Lsgg. in verd. HCl u. in A. fluorescieren grüngelb. — 3.5.7-Triaminoacridin, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, aus I durch Red. mit SnCl_2 in HCl auf dem Dampfbad u. Zerlegung des Doppelsalzes mit 30% ig. NaOH; Ausbeute 98%; aus A.-Leichtbenzin gelbe Platten, F. 264–265° im geschlossenen Rohr; unlösl. in Bzl., Leichtbenzin, Ac., Chlf., besser in A. u. Aceton. Die wss.-alkoh. Lsg. fluoresciert grün u. dunkelt an der Luft. Im UV-Licht zeigt die Lsg. in konz. HCl grüngelbe Fluorescenz, die bei Zusatz von W. ziegelrot, dann gelb wird. Hydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 3\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, krist. aus verd. HCl. — VI, $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$, entsteht bei der 3std. Hydrolyse von I mit sd. verd. H_2SO_4 ; gelbe Platten aus heißem Pyridin bei Zusatz von heißem H_2O . — 3.7-Diaminoacridon, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_3$, aus dem auch durch Nitrierung von Acridon erhältlichen VI mit SnCl_2 + HCl über das Doppelsalz, das mit NH_4OH gespalten wird; die Base wird mit heißem A. ausgezogen; Ausbeute 54%; orange Prismen, F. 300–310° (Zers.); gelbgrüne Fluorescenz in A., rosa Fluorescenz der Lsg. in verd. HCl im UV-Licht. — VII entsteht a. durch ULLMANN-Kondensation aus 5-Nitroanthranilsäure, 2.4-Dinitrochlorbenzol, wasserfreier Soda u. wenig frisch gefälltem Cu nach $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen auf 200°, 4std. Erhitzen auf 220–225°, Zugabe von Ae. zu dem Reaktionsgemisch, Ausziehen des Festen mit sd. 1% ig. Sodalslg., Ansäuern der vereinigten Lsgg. mit HCl bei 70° u. Reinigung über das Na-Salz in 10% ig. Ausbeute; b. durch Nitrierung von 2.4-Dinitrodiphenylamin-2'-carbonsäure in Eisessig; Ausbeute 66%; gelbes Pulver, F. 254–255°. — Aus VII erhält man V durch Kochen mit POCl_3 , Gießen in Eis + NH_4OH , Zugabe von Essigsäure, Behandeln des Abfiltrierten mit 4n NH_4OH bei 40°, Abfiltration von VII-NH₄-Salz u. Neutralisation des Filtrats mit konz. HCl; Ausbeute 26%; unlösl. in W., Bzl., besser in A., Aceton, lösl. in verd. NH_4OH . V entsteht als Nebenprod. auch bei der Nitrierung von 3-Nitroacridon. — VIII, aus IX, ähnlich wie X zu 96%; F. 195–196°. — Die Lsg. von VIII in Phenol liefert bei 65° nach 4std. Durchleiten von NH_3 , Zugabe von NaOH, Behandeln mit 2% ig. CH_3COOH u. Alkalisieren 76% III; F. 191–193°. — Daraus entsteht XI, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$, durch SnCl_2 -Red., Spaltung mit NaOH u. Umfällen mit Essigsäure; Ausbeute 48%; aus wss. Aceton gelbbraune Kristalle, F. 178–179°; unlösl. in W. u. Bzl., Lösen in Aceton u. A.; die Lsgg. in A. u. verd. HCl fluorescieren grün. — 4-Nitro-5-aminoacridin wird in 88% ig. Ausbeute aus dem Gemisch von 5-Chlor-2- u. -4-nitroacridin analog VIII dargestellt; aus Bzl. rote Kristalle, F. 233–235°. — Daraus durch Red. mit FeSO_4 in W. bei 75–80° in Ggw. von CaCO_3 XII als Sulfat, aus dem die Base in Freiheit gesetzt u. über das Hydrochlorid (Ausbeute 43%), das in großen, orangeroten Kristallen anfällt, gereinigt wird. Monohydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5 \cdot \text{HCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, aus verd. HCl feine, seidige, orangefarbene Nadeln, F. 346 bis 347° (Zers.). XII, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$, aus Bzl. oder Benzol-Leichtbenzin orangefarbene Nadeln, F. 147–148°; unlösl. in W., besser lösl. in heißem Bzl., leicht in Aceton. Schwachgrüne

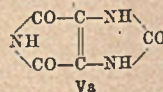
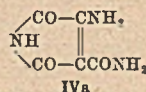
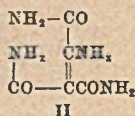
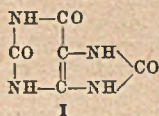
Fluorescenz in A. u. verd. HCl. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1008—11. April. Sidney, Univ., Dep. of Med. and Dep. of Organ. Chem.) NITZSCHKE. 3221

A. M. Poljakowa und L. F. Wereschtschagin, *Der Einfluß von Druck auf die Hydrolyse des 2.5-Diketopiperazins und die Bildung von Polypeptidbindungen*. Als Versuchsobjekt diente der einfachste Vertreter der 2.5-Diketopiperazine, das *Glycinanhydrid*, das (0,25 g + 0,74 g H₂O) bei 170° Drucken von 200—4000 at ausgesetzt wurde. Man beobachtet einen scharfen Anstieg der Hydrolysegeschwindigkeit mit dem Druckanstieg. Der Geh. an Amin-N steigt von 21,81% auf 69,78%. Ggw. von mehr W. ändert das Resultat nicht. Der in W. unlösl. Anteil des Reaktionsprod. in einer Menge von 25% des Ausgangsmaterials stellt ein weißes Pulver vor; es gibt die Biuretreaktion. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 687—88. 11/2. 1949. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ULMANN. 3252

Gordon M. Goodale und Robert L. McKee, *Chinazolinderivate. 4-[1.2.3.4-Tetrahydrochinolyl-(1)]-chinazolin (I)*, C₁₇H₁₅N₃; 4-Chinazolin wird mit PCl₅ u. POCl₃ chloriert u. das Rohprod. mit 1.2.3.4-Tetrahydrochinolin in der Siedehitze umgesetzt. Glänzende gelbe Kristalle aus A., F. 130,5—131,5°; Ausbeute 78%. — 6-Chlor-4-[6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrochinolyl-(1)]-chinazolin, C₁₈H₁₆ON₃Cl, analog I; aus A. gelbe Nadeln, F. 106—108°; Ausbeute 68%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1893. Mai 1949. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Venable Chem. Labor.) K. BAUER. 3252

Gordon M. Goodale und Robert L. McKee, *Die Einwirkung von 4.6-Dichlorchinazolin auf Äthylendiamin. 4.6-Dichlorchinazolin (I)* wird aus 6-Chlor-4-chinazolin durch Kochen mit PCl₅ u. POCl₃ gewonnen. Ungereinigtes I reagiert mit Äthylendiamin beim Kochen zu 6-Chlor-4-(β-aminoäthylamino)-chinazolin, C₁₀H₁₁N₄Cl, das aus Bzl.-Pae. kristallisiert. F. 140—143°; Ausbeute 49%. Daneben eine in Bzl. unlösl. Verb. C₁₈H₁₄N₆Cl₂, wahrscheinlich *N,N'*-Bis-(6-chlor-4-chinazolyl)-äthylendiamin, F. 321° (Zers.) (J. Amer. chem. Soc. 71. 1871. Mai 1949. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina, Venable Chem. Labor.) K. BAUER. 3252

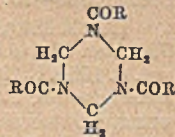
Roland Scholl, Karl Holdermann und Christian Seer, *Versuche zur Darstellung von Harnsäure durch Oxydation nichtcyclischer Aminosäureamide*. (Unter Mitwirkung von Paul Walenta.) Da sich Acetamid mit KOBr nach Gleichung A zu *Methylacetylharnstoff* (A): 2CH₃CONH₂ → [CH₃NCO + CH₃CONH₂] → CH₃NHCONHCOCH₃ u. nach B): 2CH₃CONH₂ → CH₃NCO + CH₃NH₂ → CO(NHCH₃)₂ zu *Dimethylharnstoff* umsetzt, strebten



Vf. eine Synth. der *Harnsäure* (I) mit *1-Aminoäthylencarbonsäure-(1.2.2)-triamid* (II) als Ausgangsmaterial an, in der Erwartung, entsprechend A) u. B) hieraus die beiden Ringe von I cyclisieren zu können. Da die Synth. von II nicht gelang, wurden Verss. mit *1-Aminoäthantetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramid* (III) angestellt. III ließ sich in wss. Lsg. mit Br nach der Gleichung C₅H₁₁O₄N₅ + H₂O + Br₂ → C₅H₅O₃N₃ + CO₂ + 2NH₃ + 2HBr in der Verb. C₅H₅O₃N₃ (IV) überführen. IV gab ebenso wie III mit Br u. KOH die Verb. C₅H₅O₃N₃ (V), eine Säure, welche die Murexid-Rk. gibt. Nach Diskussion verschied. Formeln für IV u. V wurde für IV die Konst. des *1-Aminoäthylencarbonsäure-(2)-amiddicarbonsäure-(1.2)-imids* (IVa) u. für V die des *Imidazolone-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-imids* (Va) angenommen. — Für die Synth. von I ergibt sich folgender Weg: Va wird mit NH₃ zu *Imidazolone-(2)-dicarbonsäure-(4.5)-dicarbonsäure-(4.5)-diamid* aufgespalten u. dies über die Isocyanatstufe zu I cyclisiert. — II müßte durch Einw. von NH₃ auf IVa darstellbar sein.

Versuche: III scheidet sich bei wochenlangem Stehen einer gesätt. alkoh. NH₃-Lsg. von Äthylentetracarbonsäureester in weißen hygroskop. Prismen ab. — IV, C₅H₅O₃N₃. Eine eiskalte wss. 20% ig. Lsg. von III wurde mit Br (höchstens gleiche Menge wie III) versetzt. Nach einigen Tagen filtrierte man ab, 8—9% blaßgelbe Kristalle aus W., verkohlen beim Erhitzen; schwache Säure; mit konz. H₂SO₄ bei Erwärmen Bldg. von *Oxalsäure*. — V, C₅H₅O₃N₃. 2 g III in 8 cm³ W. wurden mit 10 g Br u. dann unter Eiskühlung mit 10 g 50% ig. KOH versetzt. Nach 2 Tagen wurde der Nd. (20—30 Gew.%) in heißem W. gelöst, mit einigen cm³ 10% ig. NaOH vermischt u. mit CO₂ gesättigt. Den Nd. erwärmte man mit HCl; weißes Na-Salz von V. Dessen Lsg. in heißem W. gab mit AgNO₃ das *V-Ag-Salz* C₅H₂O₃N₃Ag; hieraus erhielt man mit H₂S das freie V in Prismen, die bei 110° Kristallwasser abgaben u. dann verkohlten. (Chem. Ber. 82. 239—46. Mai 1949. Karlsruhe. TH; Graz, Univ., u. Dresden, TH.) LEHMSTEDT. 3252

M. A. Gradsten und M. W. Pollock, *Eine Reaktion von Formaldehyd mit Nitrilen*. Vff. beschreiben eine Rk. von Formaldehyd (I) mit Nitrilen, die zu substituierten Hexahydro-symm.-triazinen von der allg. nebenst. Formel bei Anwendung von konz. H₂SO₄ oder Chlorsulfonsäure als Katalysator führt. Die Struktur dieser Verbb. wurde durch Analyse u. Unters. der Infrarot-absorptionsspektren bewiesen. In der Formel ist R = CH₃, C₂H₅, CH₂ClCH₂, CH₂=CH, CH₂=C(CH₃) u. C₆H₅. Bei Anwendung größerer Mengen H₂SO₄ entstehen Methylbisamide. Ein Überschuß des Nitrils beeinflußt die Rk. nicht.



Versuche: *Hexahydro-1.3.5-tripropionyl-symm.-triazin*, aus Propionitril u. I durch Kochen am Rückfluß, Maximaltemp. 155°, Extraktion mit Ae. + A., Kristalle, F. 201—202°. — *Hexahydro-1.3.5-triacetyl-symm.-triazin*, aus den Komponenten im mol. Verhältnis, F. 96—98°, umkrist. aus heißem W. ergibt ein *Hydrat*, F. 71,5—73,5°. — *Hexahydro-1.3.5-tri-(β-chlorpropionyl)-symm.-triazin*, durch Erhitzen der Komponenten auf 80°, umkrist. aus Alkohol. — *Hexahydro-1.3.5-triacrylyl-symm.-triazin*, unlöslich in Bzl., umkrist. aus Ae.-A., beim Erhitzen Polymerisation. — *Hexahydro-1.3.5-trimethacrylyl-symm.-triazin*, umkrist. aus Ae. + Alkohol. — *Hexahydro-1.3.5-tribenzoyl-symm.-triazin*, durch Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbad, Extraktion des dunklen Prod. mit A., umkrist. aus CHCl₃ u. Ausfällen mit Äther. — *Methylen-bisbenzamid*, F. 220—222°. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3079—81. Sept. 1948. New York, Sun Chem. Corp., Res. and Develop. Dep.) SCHIPKE. 3303

Thomas L. Gresham und Thomas R. Steadman, *Triazine aus Formaldehyd und Nitrilen*. Die Rkk. von HCHO mit Nitrilen zu *Hexahydro-1.3.5-trisacyltriazin*en (vgl. vorst. Ref.) verlaufen am besten in Ggw. überschüssigen Nitrils; es kann sowohl α-Polyoxymethylen (III) als auch Trioxan (V) angewendet werden. Bei der Darst. von *Hexahydro-1.3.5-trisacrylyltriazin* (I) wird statt frisch dest. *Acrylnitril* (II) besser das handelsübliche verwendet, was darauf zurückgeführt wird, daß dieses Verunreinigungen enthält, die die Polymerisation inhibieren.

Versuche: I, C₁₂H₁₅O₃N₃, aus 150 cm³ handelsüblichem II u. 15 cm³ konz. H₂SO₄ durch Erhitzen auf 70°, langsame Zugabe von 90 g III in 350 cm³ II bei derselben Temp. u. Kristallisation aus A.; Ausbeute 52%. I polymerisiert schon in sd. A. oder CHCl₃. Die Hydrierung von I in A. mit ADAMS-Katalysator bei 30° führt zu *Hexahydro-1.3.5-tripropionyltriazin* (IV), C₁₂H₂₁O₃N₃, aus A., F. 149—150° im Rohr (korr.). Die Verb. erstarrt wieder bei längerem Erhitzen über den F. u. schm. erneut bei 170—171° (korr.). Hydrolyse von IV mit 10% ig. H₂SO₄ führt zu HCHO (2.4-Dinitrophenylhydraxon, aus A., F. 163°) u. Propionsäure (*p-Toluidid*, F. 124,5—125,5°) zurück. — Ähnlich wie I wird *Hexahydro-1.3.5-trimethacrylyltriazin*, C₁₅H₂₁O₃N₃, aus V, Methacrylnitril u. konz. H₂SO₄ gewonnen; aus A., F. 149,5—151° (korr.); die Verb. kann im Gegensatz zu I nicht therm. polymerisiert werden. Hydrierung gibt *Hexahydro-1.3.5-trisisobutryltriazin*, C₁₅H₂₇O₃N₃, F. 149 bis 150° (korr.). Hydrolyse mit verd. H₂SO₄: HCHO, (NH₄)₂SO₄, u. Isobuttersäure; *p-Toluidid*, F. 108—109°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1872. Mai 1949. Brecksville, O., B. F. Goodrich, Res. Center.) NITZSCHKE. 3303

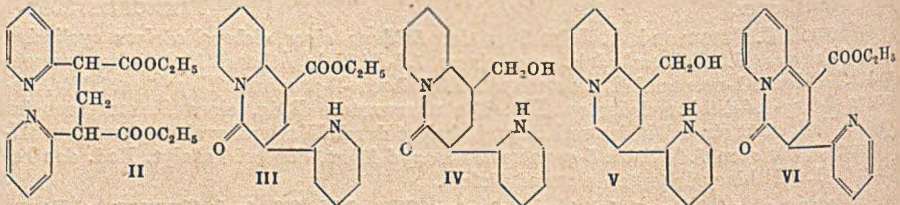
Reynold C. Fuson und A. John Speziale, *Bildung eines siebenliedrigen cyclischen Disulfids aus 1.2-Dibromhydrin und einem 1.2-Dithiol*. Äthandithiol liefert sowohl mit 2.3-Dibrom-1-propanol (I) als auch mit 1.3-Dibrom-2-propanol (II) mit ca. 30% Ausbeute 6-Oxy-1.4-dithiacycloheptan (III). Die unerwartete Bldg. eines Siebenringes im ersten Fall, statt einer Dithianverb., wurde belegt durch Wasserabspaltung aus dem III-Tetroxyd, die zum 1.4-Dithia-5-cycloheptentetroxyd führt, das bei katalyt. Red. das bekannte 1.4-Dithiacycloheptantetroxyd liefert.

Versuche: 6-Oxy-1.4-dithiacycloheptan (III), C₆H₁₀OS₂ (vgl. TUCKER u. REID, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 775) aus I oder II in 32% ig. Ausbeute mit Äthandithiol in Na-Äthylat bei 20—25°, aus Cyclohexan + A. (9:1), F. 64,5—65,5°. — 6-Benzoyl-1.4-dithiacycloheptan, C₁₂H₁₄O₂S₂ in 76% ig. Ausbeute aus A., F. 75—76°. — 6-Benzoyl-1.4-dithiacycloheptantetroxyd, C₁₂H₁₄O₆S₂, aus vorst. in Eisessig mit H₂O, in 86,5% ig. Ausbeute, aus A., F. 229—230°. — 6-Oxy-1.4-dithiacycloheptantetroxyd (IV), aus III in Eisessig mit H₂O₂ in 72% ig. Ausbeute, aus W. Nadeln, F. 233—234°. Nach Abdampfen des Eisessigs konnte ein weiterer Körper isoliert werden, der im Gegensatz zu IV keine Benzoylverb. lieferte; aus W., F. 210—211°. — 1.4-Dithia-6-cycloheptanontetroxyd, C₆H₈O₄S₂, durch Oxydation von IV mit Kaliumbichromat + H₂SO₄ bei 20—25°; aus Dioxan oder W., F. 252—253°; 72% Ausbeute; Phenylhydraxon, C₁₁H₁₄O₄N₂S₂ in 70% ig. Ausbeute, aus W. + Dioxan, F. 235—236°. — 1.4-Dithia-5-cycloheptentetroxyd, C₆H₈O₄S₂, aus vorst. in 74% ig. Ausbeute mit POCl₃ in Pyridin, aus W., F. 280—280,5°. — 1.4-Dithiacycloheptantetroxyd, C₆H₁₀O₄S₂, durch katalyt. Red. von vorst. in Dioxan mit Pd-Kohle

in 66% Ausbeute, aus W., F. 279—280°. — *2-Methyl-1.4-dithiantetroxyd*, C₅H₁₀O₄S₂, aus 2-Methyl-1.4-dithian (vgl. I. TUCKER u. REID, l. c.), aus W., F. 304—306°. (J. Amer. chem. Soc. 71, 823—25. März 1949. Urbana, Univ. of Ill., Noyes Chem. Labor.) KÜHNEL 3357

Harold King, Curarealkaloide. 9. Mitt. *Untersuchung einiger Strychnosarten aus Britisch-Guayana. Charakterisierung von Diabolin, einem Alkaloid aus Strychnos diabolis Sandwith.* (8. vgl. C. 1950. I. 193). Von den untersuchten Arten Strychnos Erichsonii, S. Melinoniana, S. Mitscherlichii, S. diabolis, S. toxifera, S. hirsuta, S. guayanensis u. 2 mit der letzteren verwandten Arten sind fast alle alkaloidführend, aber nur S. toxifera enthält stark curarewirksame Alkaloide. S. Erichsonii ist sehr reich an Alkaloiden, die indes leicht verharzen. Aus der Rinde von S. diabolis wird durch Extraktion mit Weinsäure ein wasserlöslich, nichtphenol. Alkaloid *Diabolin* (I), C₂₁H₂₆O₃N₂, F. 187°, mit einer —OCH₂O-Gruppe, isoliert; *Hydrochlorid*, C₂₁H₂₆O₃N₂·HCl, [α]_D²⁰ = +184° bzw. +202,7° für das Ion (W.); *Nitrat*, C₂₁H₂₆O₃N₂·HNO₃, F. 244° (Zers.), [α]_D²⁰ = +170,7° bzw. +200,5° für das Ion (W.); *saures Oxalat*, C₂₁H₂₆O₃N₂·C₂H₂O₄·2,5H₂O, F. 100° u. 170—180°; *Pikrat*, C₂₁H₂₆O₃N₂·C₆H₃O₇N₃·0,5H₂O, F. 180°, beim Kochen mit A. in eine höherschm. Form, C₂₁H₂₆O₃N₂·C₆H₃O₇N₃, F. 244° (Zers.), übergehend. I liefert beim Kochen mit CH₃J in CH₃OH *O-Methyl-diabolinjodmethylat I*, C₂₂H₃₁O₃N₂·2,5H₂O, F. 290° (Zers.), wasserfrei [α]_D²⁰ = +43,5° (W.); *Pikrat*, C₂₂H₃₁O₃N₂·KJ·5H₂O, F. 213—214°. Aus dessen Mutterlauge wird nach Erhitzen mit CH₃J u. methanol. KOH eine *Additionsverb. von O-Methyl-diabolinjodmethylat II u. KJ* (C₂₂H₃₁O₃N₂)₂·KJ·5H₂O, isoliert, welche durch mehrmalige Umkristallisation aus wenig W. in KJ u. *O-Methyl-diabolinjodmethylat II*, C₂₂H₃₁O₃N₂·2,5H₂O, wasserfrei, F. 200—220°, [α]_D²⁰ = +143,9° (W.), zerlegt wird. Die Isomerie der beiden Jodmethylate ist möglicherweise auf ein asymm. N-Atom zurückzuführen. Das 3-O-Atom des I dürfte in einer nichtphenol. OH-Gruppe vorliegen, die einem der N-Atome benachbart ist. Das Absorptionsspektr. von I-Hydrochlorid zeigt, wie das einiger Calebassen-Alkaloide, ein Maximum bei 2490 Å. — I besitzt geringe pharmakol. Wirksamkeit; das Jodmethylat I ist 1/51, das Jodmethylat II 1/79 so wirksam wie d-Tubocurarinchlorid. (J. chem. Soc. [London] 1949. 955—58. April. Hampstead, N. W. 3, Nat. Inst. for Med. Res.) BOIT. 3500

G. R. Clemon, R. Raper und W. S. Short, Lupinenalkaloide. 14. Mitt. (13. vgl. C. 1939. I. 953) 2 Mol K-Verb. von Pyridyl-2-essigsäureäthylester werden mit CH₂J₂ zu *α,α-Di-(2-pyridyl)-glutarsäureäthylester* (II), C₁₉H₂₂O₄N₂, Kp.₂₀ 215° (*Dipikrat*, C₁₉H₂₂O₄N₂·2C₆H₃O₇N₃, F. 154°) kondensiert; als Nebenprod. entsteht *4-Oxo-3-(2'-pyridyl)-2.3-dihydropropyridocolin-1-carbonsäureäthylester* (VI), C₁₇H₁₆O₃N₂, gelb, F. 122° (*Pikrat*, C₁₇H₁₆O₃N₂·C₆H₃O₇N₃, orange, F. 215—216°). II liefert bei der Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig ein Prod. (I), aus dem durch Dest. an Stelle der erwarteten Dipiperidylverb. wahrscheinlich *4-Oxo-3-(2'-piperidyl)-oktahydropropyridocolin-1-carbonsäureäthylester* (III), C₁₇H₂₆O₃N₂, Kp.₂ 210—220°, erhalten wird. Bei der BOUVEAULT-Red. von I entsteht ein Harz, aus dem durch Dest. *4-Oxo-3-(2'-piperidyl)-1-oxymethyloktahydropropyridocolin* (IV), C₁₅H₂₀O₂N₂, Kp.₂ 250°, isoliert wird. Durch gleichzeitige Red. der Pyridinringe u. der Carboxygruppen von II entsteht *3-(2'-Piperidyl)-1-oxymethyloktahydropropyridocolin* (V), C₁₇H₂₆O₂N₂, Kp.₂ 130—140°. VI läßt sich durch Hydrierung mit PtO₂ in verd. HCl in *10.17-Dioxo-*



spartein, C₁₅H₂₂O₂N₂, F. 113°, überführen, das GALINOVSKY u. KAINZ (Sitzungsber. Öst. Akad. Wiss. 156. [1947.] 137) zu Oxysparteine red. haben. — (—)-Oxysparteine wird durch LiAlH₄ zu (—)-*Sparteine*, C₁₅H₂₆N₂, Kp.₄ 110—130° (*Pikrat*, F. 205—206°; *Hydrojodid*, F. 230°) reduziert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 663—65. März. Newcastle-on-Tyne. Univ. of Durham, King's Coll.) BOIT. 3500

F. W. Heyl und M. E. Herr, Die Formel von Zygadenin. Zygadenin (vgl. HEYL, HEPNER u. LOY, J. Amer. chem. Soc. 35. [1913.] 258) ist ein tert. Alkamin der Zus. C₂₇H₄₃O₇N. F. 201—204°, [α]_D²⁰ = -45° (Chlf.); Sulfat, (C₂₇H₄₃O₇N)₂·H₂SO₄, F. 237—240° (Zers.); Hydrochlorid, C₂₇H₄₃O₇N·HCl, F. 231—234° (Zers.); Chloraurat, C₂₇H₄₃O₇N·HAuCl₄, F. 140—165° (Zers.). Es enthält 6 acetylierbare OH-Gruppen (Hexaacetat, C₂₇H₃₇O₇N·(COCH₃)₆, F. 265—270° [Zers.]), ist OCH₃- u. NCH₃-frei, läßt sich durch Digitonin nicht fällen u. gibt keine Trichloressigsäure-Farbreaktion. Beim Erwärmen mit Alkali oder Säure wird weder ein Kohlenhydrat- noch ein Säurerest abgespalten. Das Alkaloid ist

somit als eine mit Cevin u. Germin nahe verwandte Steroidbase anzusehen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1751—52. Mai 1949. Kalamazzoo, Mich., Upjohn Co., Res. Laborr.)

BOIT. 3500

J. Neutelings und J. Lens, Die Reduktion von Insulin. Durch Red. des Insulins mit SH-Verbb. werden die Disulfidbindungen des Insulins in SH-Gruppen übergeführt. Bei Anwendung einer 1% ig. Insulinslg. u. Red. bis zu 30° zeigt die Red. mit Cystein-HCl folgende Ergebnisse: 1. Die Red. des Insulins mit Cystein in wss. Lsg. bei p_H 7 wird durch Spuren Cu u. Pb katalyt. beschleunigt. 2. In 60% ig. A. wird die Red. durch Cystein bei p_H 7 verstärkt u. geht mit der A.-Konz. einher. CH_3OH hat dieselbe Wrkg. wie C_2H_5OH . 3. In 60% ig. Aceton als Lösungsm. bleibt die Red. aus. 4. In sauren Lsgg. (p_H 3—4) wird die Red. verlangsamt. 5. l-Ascorbinsäure bewirkt keine Red. in nennenswertem Umfang, auch nicht in 60% ig. A. bei p_H 7. 6. Glutathion verhält sich wie Cystein. Die Red. verursacht eine starke Inaktivierung des Insulins in bezug auf seine physiol. Wirkung. (Chem. Weekbl. 45. 373. 4/6. 1949.)

WESLY. 3750

J. Lens, Die endständigen Carboxylgruppen des Insulins. Das Insulin submol. besteht aus 4 Polypeptidketten, von denen 2 in *Glycin* u. 2 in *Phenylalanin* endigen; diese Aminosäuren sind also mit einer endständigen freien NH_2 -Gruppe zugegen. Es wird versucht, die Aminosäuren am anderen Kettenende, d. h. die mit freien $COOH$ -Gruppen versehenen Aminosäuren durch Einw. von Carboxypeptidase auf das Insulin zu bestimmen. Dieses Enzym macht aus Polypeptiden endständige Aminosäuren mit einer freien $COOH$ - u. einer blockierten α - NH_2 -Gruppe frei. Insulin wird bei p_H 7,5—8 durch das Enzym abgebaut. Wenn die Zahl der freien NH_2 -Gruppen um 3 zugenommen hat, verzögert sich der Fortgang der Rk. deutlich. Im Ultrafiltrat findet man die 3 freien NH_2 -Gruppen quantitativ zurück; der gesamte N_2 des Filtrates ist, abgesehen von einer kleinen Menge NH_3 , in Form von NH_2 -Gruppen zugegen. Damit ist der Beweis erbracht, daß keine Aminosäure aus der Mitte der Polypeptidketten abgespalten worden ist, sondern daß sie aus der endständigen Gruppe stammt. Die Teilchromatographie über Papier mit Phenol-Kollidin zeigt, daß nur eine einzige Aminosäure, nämlich Alanin, vorliegt. An einer der 4 Polypeptidketten befindet sich also eine Alaningruppe; es ist noch nicht ermittelt, wo die beiden anderen Moll. Alanin ihren Sitz haben. Durch länger fortgesetzte Proteolyse entstehen geringe Mengen anderer Aminosäuren, wie *Glycin*, *Valin*, die *Leucingruppe*, *Tyrosin* u. *Glutamin- oder Asparaginsäure*. (Chem. Weekbl. 45. 374. 4/6. 1949.)

WESLY. 3750

L. Michaelis und S. H. Wollman, Das Semichinonradikal von Tocopherol. Die Wrkg. von *Tocopherol* (I) als Vitamin u. als Antioxydans als einen Oxydations-Reduktionsmechanismus zu deuten, scheiterte an dem Umstand, daß das einzige bisher bekannte Oxydationsprod. von I ein Chinon ist, dessen Red. nicht zu I zurückführt. Vff. weisen darauf hin, daß ein reversibler Oxydationsvorgang nur univalent an dem unsubstituierten Hydroxyl möglich ist, u. zwar, indem ein Elektron abgespalten wird u. ein Semichinonradikal zurückbleibt. Da die univalente Oxydation eine große freie Energie erfordert, würde der Prozeß wesentlich erleichtert, wenn I als prosthet. Gruppe eines Enzyms fungierte u. der Vorgang intramol. mit der entsprechenden Trägersubstanz stattfinden könnte. Gleichzeitig gäbe diese Hypothese eine Erklärung dafür, daß die biol. Wrkg. nicht von jedem monosubstituierten Hydrochinon ausgeht, sondern an die spezif. Molekülstruktur von I gebunden ist. Sie reiht i. ebenso wie die Vitamine *Aneurin*, *Lactoflavin* u. *Nicotinsäure* in die Gruppe der Oxydations-Reduktionssysteme ein.

Versuche: Der Nachw. des freien Radikals gelingt nach der Meth. von G. N. Lewis. Eine Lsg. von *Tocopherol* in einer Mischung von A., Ae. u. Pentan wird in fl. Luft gefahren u. durch ein Quarzfenster des Dewargefäßes mit UV bestrahlt, wobei durch Elektronenabspaltung das sehr instabile Radikal von orangefarbener Farbe u. charakterist. Absorptionsspektr. entsteht. Ebenso wurden untersucht das *Halbchinon* von *Hydrochinon* u. von *Hydrochinonmonoäthyläther* (beide hellgelb). (Science [New York] 109. 313—14. 25/3. 1949. New York City, Rockefeller Inst. for Med. Res.)

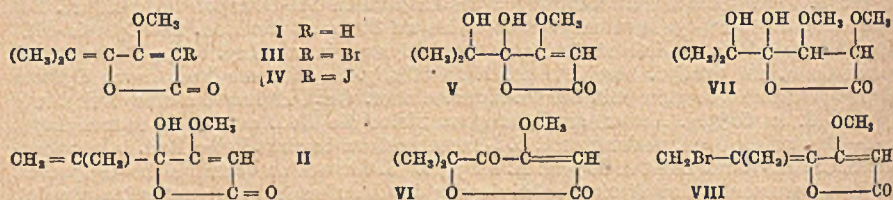
DYRENFURTH. 3800

H. B. König, Zur Chemie des Streptomycins. Zusammenfassender Literaturbericht über die Konstitutionsermittlung des Streptomycins. (Angew. Chem. 61. 6—11. Jan. 1949.)

GIBIAN. 3850

R. A. Raphael, Der Penicillinsäure verwandte Verbindungen. 3. Mitt. *Synthese der Penicillinsäure.* Ausgehend von in der 2. Mitt. (C. 1948. I. 1020) beschriebenen *Lacton I* ergaben Verss. zur Synth. der *Penicillinsäure* (II) folgendes: Bromierung von I in Eisessig lieferte das *Bromid III*, dessen Konst. durch UV-Spektr. u. Ozonolyse zu Aceton bewiesen wurde. Addition des benzollösl. J_2 -Ag-Benzozatkomplexes (PREVOST u. WIEMANN, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 204. [1937.] 989) lieferte das für die weitere Synth. ebenfalls unbrauchbare *Jodid IV*. Methoxymercurierung (Org. Syntheses 20. [1940.] 81. 101) erfolgte im Ring u.

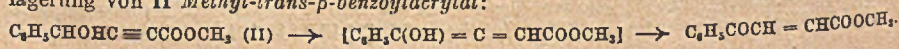
lieferte nach Umsetzung mit KBr u. Br₂ wiederum III. Einw. von Perameisensäure auf I (SWERN, BILLEN, FINDLEY u. SCANLAN, C. 1947, 331) ergab zwar das als Zwischenprod. gewünschte *Dioxyderiv.* V, das bei Verss. zur Wasserabspaltung aber nicht II, sondern das *Keton* VI lieferte, dessen Konst. durch Hydrolyse zu IV bzw. VII u. durch das UV-Spektr. be-



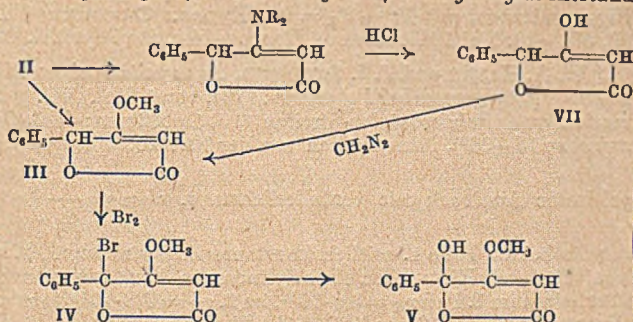
wiesen wurde. — Die Synth. von II gelang schließlich durch Rk. mit Bromsuccinimid in Ggw. einer Spur Benzoylperoxyd (SCHEID u. KARRER, Helv. chim. Acta 29. [1946.] 573) zum *Bromid* VIII, das mittels Cyclohexylamin u. K-Acetat (ZIEGLER u. Mitarbeiter, C. 1942. II. 2633) das entsprechende Acetylprod. bildete. Mit Trimethylamin lieferte VIII ein quaternäres Bromid, das mittels MgO über das Hydroxyd Umlagerung (vgl. 2. Mitt.) unter Trimethylaminbildg. erleidet u. nach Ansäuern die gesuchte Säure II ergibt. — Bemerk. wird, daß alle Verbb. mit dem Ringsyst., wie nebenst., wider Erwartung eine positive Jodofornprobe ergeben, offenbar infolge intermediärer Hydrolyse zu Ketonen der Formel >C—CO—CH₂,

Versuche: *Bromid* III, C₈H₉O₃Br, durch Bromierung des Lactons I in Eisessig, oder durch Einw. von Mercuriacetat in Methanol, anschließend mit KBr u. Br₂, oder aus Leichtbenzin (80/100°) oder wss. Methanol, Nadeln, F. 119–122°; λ_{max} = 2820, ε = 18500; Ozonolyse ergibt als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziertes Aceton. — *Jodid* IV, C₈H₉O₃J, aus I mit J₂ u. Silberbenzoat in Bzl. unter Rückfluß, aus Bzn. (100/120°), Nadeln, F. 154–156°. — *Dioxyverb.* V, C₈H₁₂O₅, aus I mit H₂O₂ in wasserfreier Ameisensäure, aus Essigester oder Nitroäthan, farblose Prismen, F. 148–150°; λ_{max} = 2240, ε = 13500; leicht lösl. in W., reagiert als monobas. Säure; Perjodsäure liefert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziertes Aceton; *Diacetylderiv.*, C₁₂H₁₆O₇, prismat. Nadeln aus Leichtbenzin (80/100°), F. 107–108°; λ_{max} = 2300, ε = 12500; *Isopropylidenderiv.*, C₁₁H₁₆O₅, aus Leichtbenzin (60/80°), lange Nadeln, F. 102–103°; λ_{max} = 2370, ε = 11500. — *Keton* VI, C₈H₁₀O₄, aus obiger Dioxyverb. mit wasserentziehenden Mitteln, bes. Kaliumpyrosulfat, aus Leichtbenzin (80/100°), Nadeln, F. 96–97°, λ_{max} = 2650, ε = 8500; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, aus Isoamylalkohol, orange Platten, F. 228–229° (Block); Hydrolyse des Ketons mit nNaOH in Dioxan ergibt die Dioxyverb. zurück; in Methanol wird die *Verb.* VII gebildet, C₈H₁₆O₆, aus Bzl. Nadeln, F. 98–99°, ohne UV-Absorption. — *Bromid* VIII (cis/trans-Isomerengemisch), C₈H₉O₃Br, aus I mit Bromsuccinimid u. Benzoylperoxyd als Katalysator, aus Bzn. (100/120°) Platten, F. 74–95°; λ_{max} = 2770, ε = 28000; Ozonolyse liefert *Bromaceton*, als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₈H₉O₄N₂Br, aus A. Nadeln, F. 124–125°; *Acetylverb.* aus VIII, C₁₀H₁₂O₅, aus Leichtbenzin (60/80°) Nadeln, F. 72–84°; *quaternäres Bromid*, C₁₁H₁₈O₃NBr, aus VIII mit Trimethylamin in W. oder in Ae., aus Nitroäthan Nadeln, aus A./Ac. Platten, F. 145 bis 148° (Zers.); λ_{max} = 2640, ε = 18000. — *Penicillinsäure* (II), C₈H₁₀O₄, aus vorst. mit MgO in W. unter N₂, nach Ansäuern, Ausäthern u. Umkristallisieren aus Cyclohexan, F. 86–87°, ohne Depression mit natürlichem Prod., λ_{max} = 2255, ε = 10500; *Dibromid*, Nadeln, F. u. Misch-F. 153–154°; *Acetylverb.*, Nadeln, F. u. Misch-F. 72–73° (J. chem. Soc. [London] 1948. 1508–12. Okt. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) GIBIAN. 3850

A. W. Nineham und R. A. Raphael, *Der Penicillinsäure verwandte Verbindungen*. 4. Mitt. *Synthese eines Phenylanalogons*. (3. vgl. vorst. Ref.) Durch Anwendung der bei der Synth. der *Penicillinsäure* (I) benutzten Methoden wurde ein Analogon (V) mit einem Phenyl-, statt Isopropenylrest auf folgendem Wege dargestellt: Phenyläthylcarbinol $\xrightarrow{\text{NaNH}_2}$ Di-Na-Salz $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ 3-Oxy-3-phenylpropin-1-carbonsäure-1 (als S-Benzylthiuroniumsalz) → *Methylester* (II); Methoxylierung nach KILLIAN, HENNING u. NIEUWLAND (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 80) ergibt das *Methoxyllacton* III, das durch Br über IV nach Hydrolyse das gesuchte V liefert, das stabiler als I ist u. 1/4 von dessen antibiot. Wirksamkeit besitzt, während III 30 mal aktiver als dieses ist. — III war auch noch mittels 1 Mol Diäthylamin über die Lactone VI u. VII zugänglich; bei Verwendung eines Überschlusses von Diäthylamin oder Triäthylamin entsteht durch neuartige prototrope Umlagerung von II *Methyl-trans-β-benzoylacrylat*:



Umlagerungen dieser Art sind bisher nur bei α -Oxyäthylenen bekannt (RAMBAUD u. DOUDON, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 223. [1946.] 381). — Das Methyl-*cis*- β -benzoylacrylat entstand aus II durch Oxydation zum Benzoylpropionsäureester u. nachträgliche Halbhydrierung. — Halbhydrierung der freien Säure von II liefert das 3-Oxy-3-phenylpropen-2-carbonsäure-lacton. Die Absorptionsspektren scheinen für V wie für I cycl., für die Benzoyl-acrylester (anders als für die Acetylanalogen) offene Struktur zu be weisen.



Versuche (Absorptionsspektren in A.): 3-Oxy-3-phenylpropen-1-carbonsäure-1, C₁₀H₈O₃, aus Phenyläthylcarbinol mit NaNH₂ u. CO₂, aus Bzl. Platten, F. 94—95°, $\lambda_{\text{max}} = 2160$, $\epsilon = 11000$; S-Benzylthiuroniumsalz, C₁₈H₁₈O₃N₂S, aus A., F. 161°; Methyl-ester (II), C₁₁H₁₀O₃, hellgelbes Öl, Kp._{0,5} 140—143°, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5455$. — 3-Oxy-3-phenylpropen-2-carbonsäure-1-lacton, C₁₀H₈O₃, durch Hydrierung vorst. Säure (nach Kohlebehandlung) in CH₃OH mit Pd/CaCO₃, aus PAe., F. 93—94°, $\lambda_{\text{max}} = 2180, 2600$; $\epsilon = 14000, 14500$. — 3-Oxy-2-methoxy-3-phenylpropen-1-carbonsäure-1-lacton (III), C₁₁H₁₀O₄, aus obigem Ester mit HgO/BF₃-Ae./Trichloressigsäure/CH₃OH, aus Ligroin (80/100°), F. 97 bis 98°, $\lambda_{\text{max}} = 2200$; $\epsilon = 16500$; Bromlacton IV, C₁₁H₉O₃Br, durch Bromierung des vorst. in CCl₄ in der Hitze, aus A./Ligroin (80/100°) Nadeln, F. 114—115°, $\lambda_{\text{max}} = 2420$; $\epsilon = 10500$. — 2-Methoxy-3,3-dioxy-3-phenylpropen-1-carbonsäure-1-lacton (V), C₁₁H₁₀O₄, durch Verseifung des vorst. mit K₂CO₃ in Dioxan, aus Bzl. Nadeln, F. 140—141°, $\lambda_{\text{max}} = 2250$; $\epsilon = 13500$; Hydrolyse mit kochender 2nH₂SO₄ liefert nach Chromatographie I-Phenylpropandion-1,2 als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, aus Isoamylalkohol, F. 187—188°. — *trans*- β -Benzoylacrylsäuremethylester, C₁₁H₁₀O₃, aus II mit überschüssigem Diäthylamin oder mit Triäthylamin, Kp._{0,5} 98—100°, F. 31°, $\lambda_{\text{max}} = 2350, 2680$; $\epsilon = 12000, 9000$, als freie Säure $\lambda_{\text{max}} = 2420, 2650$; $\epsilon = 12500, 10000$; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₇H₁₄O₆N₄, aus Isoamylalkohol oder A./Essigester, orange Plättchen, F. 203—205°. — Diäthylaminolacton (VI), C₁₁H₁₇O₂N, wie vorher, aber mit nur 1 Mol Diäthylamin, aus Bzl./Ligroin (60/30°) Rhomben, F. 76—77°, $\lambda_{\text{max}} = 2670$; $\epsilon = 24000$ (das Methylanalogen $\lambda_{\text{max}} = 2650$; $\epsilon = 26500$). — 2,3-Dioxy-3-phenylpropen-1-carbonsäure-1-lacton-3 (VII), C₁₀H₈O₃, aus vorst. mit konz. HCl, F. 126—127°; mit Diazomethan bildet sich III. — Benzoylpropionsäuremethylester, C₁₁H₁₀O₃, aus II mit CrO₃ in verd. H₂SO₄/Aceton, aus PAe. oder CH₃OH Platten, F. 65—66°, $\lambda_{\text{max}} = 2210, 2690$; $\epsilon = 9500, 15500$; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₇H₁₂O₆N₄, aus Eisessig, orange Nadeln, F. 190° (Zers.). — *cis*- β -Benzoylacrylsäuremethylester, C₁₁H₁₀O₃, aus dem vorigen durch Halbhydrierung mit Pd/CaCO₃, Kp._{0,5} 102—104°, $n_{\text{D}}^{20} = 1,5450$; aus Ligroin (60/80°) weiße Nadeln, F. 67°, $\lambda_{\text{max}} = 2510$; $\epsilon = 12000$. (J. chem. Soc. [London] 1949. 118—21. Jan. London, Imp. Coll., Dep. of org. Chem. u. Dagenham, May and Baker Ltd.) | GIBIAN. 3850

D₃. Makromolekulare Chemie.

Arnold Münster, Über Grundlagen und Ergebnisse der statistischen Theorie makromolekularer Lösungen. — Zur Theorie der Lösungen hochmolekularer Substanzen. 6. Mitt. (5. vgl. C. 1949. II. 1390.) Die Grundlagen der statist. Theorie makromol. Lsgg. werden entwickelt. Das Problem der atherm. Lsg. wird mittels der Meth. der virtuellen Moll. behandelt u. bes. der Störungseffekt eingehend erörtert. Die allg. Formeln werden auf Spezialfälle der Kugelmoll., der starren gestreckten u. der beweglichen Fadenmoll. angewandt u. die Ergebnisse diskutiert. Die statist. Theorie der Solvatation wird in ihren Grundzügen skizziert, u. es werden einige Ergebnisse besprochen. (Makromolekulare Chem. 2. 227—47. Okt. 1948. Heidelberg, Univ.) LANTZSCH. 4000

W. A. Kargin und T. I. Ssogolowa, Zur Frage der drei physikalischen Zustände der amorph-flüssigen linearen Polymeren. Vff. untersuchen die Streckdeformation von Polyisobutylene-Proben von verschied. Mol.-Gew. in einem weiten, die 3 Zustände glasartig (T_g), kochelast. u. zähfl. (T_f) umfassenden Temperaturbereich u. zeigen, daß T_f mit dem Mol.-Gew. zunimmt, während T_g davon unabhängig ist. Der Temperaturbereich des hochelast. Zustands gehorcht der Formel

$$\log N = A + \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}$$

(N Polymerisationsgrad, A = 1,35; B = 6,68; C = 263). In Übereinstimmung mit anderen Methoden beginnt die Kettenlänge (Segment; Größenordnung 20), von der ab hochelast. Eigg. auftreten, mit $T_f - T_g = 0$. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 530—39. Mai 1949. Moskau, Karpow-Inst. für Physikal. Chem.) AMBERGER. 4000

W. A. Kargin und T. I. Ssogolowa, *Ausarbeitung einer Methode zur Untersuchung des wahren Fließprozesses bei Polymeren*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. geben graph. die Streckdeformation von Polyisobutylen-Streifen ($10 \times 15 \times 2$ mm; Mol.-Gew. $3,5 \cdot 10^6$; Temp. zwischen $15-60^\circ$), führen einen von der NEWTONschen Gleichung für die Zähigkeit ab-

geleiteten Ausdruck mit veränderlichem σ , $\epsilon_{\text{wahr}} = \frac{1}{\eta_H} \int_0^t \sigma(t) dt$, ein u. prüfen ihn

für die beiden Fälle 1. zeitlich konstante Zugspannung P, 2. abnehmende Zugspannung, was Vff. durch Eintauchen eines Zylinders in W. mit zunehmender Deformation erreichen, u. erhalten im 1. Fall $\eta_H = 3,0 \cdot 10^{12}$, im 2. $\eta_H = 3,8 \cdot 10^{12}$ g/cm²·sec. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 540—50. Mai 1949.) AMBERGER. 4000

W. A. Kargin und T. I. Ssogolowa, *Die Untersuchung des Prozesses des zähen Fließens von Polyisobutylen*. (Vgl. vorst. Ref.) Am Beispiel des Polyisobutylen (I) werden die all. Gesetzmäßigkeiten für den Fließprozeß in Polymeren abgeleitet, u. es wird die Abhängigkeit der irreversiblen (plast.) Deformation vom Mol.-Gew. u. der Temp. festgelegt. Nach der in der vorst. Arbeit vorgeschlagenen Meth. wurden I-Proben vom Mol.-Gew. $5,3 \cdot 10^6$, $3,5 \cdot 10^6$ u. $1,6 \cdot 10^6$ bei Temp. von $15-60^\circ$ untersucht. Es zeigte sich, daß T_f von der Größe der Zugspannung u. der Deformationsgeschwindigkeit in gleicher Weise abhängig wie T_g ist. Im Gegensatz zu T_g hängt T_f noch vom Mol.-Gew. ab. Es wird angenommen, daß die Ursache des Anwachsens der Viscosität beim Fließprozeß in einer Ausrichtung der Hochpolymerketten zu suchen ist, die eine Verringerung der Diffusionsgeschwindigkeit nach sich zieht. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 551—62. Mai 1949.) AMBERGER. 4000

W. A. Kargin und G. L. Slonimski, *Über die Bestimmung des Molekulargewichts von Kettenpolymeren auf Grund ihrer mechanischen Eigenschaften*. (Vgl. vorst. Ref.) An einem Modell eines Kettenpolymeren aus dem STOKESschen Gesetz gehorchenden gleichen Kugeln in einem zähen Medium, die durch gleiche Federn längs einer Geraden verbunden waren, finden Vff. speziell für $n \gg 1$ $u_{el} \approx F/k \cdot n/3$ (u_{el} elast. Dehnung; F Belastung; k Federkonstante; n Anzahl der „Kugeln“) u. leiten die oben benutzten empir.

Gleichungen $\log n = \log \frac{M}{M_s} = \log \frac{N}{N_s} = \frac{B(T_f - T_g)}{C + (T_f - T_g)}$ theoret. ab. (M_s Mol.-Gew.

des Segments; M Mol.-Gew. des ganzen Mol.; N_s Polymerisationsstufe des Segments; N des Mol.) Vff. geben weiterhin eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für das zähe Fließen der Segmente von Polyisobutylen ($U = 5,7$ kcal/Mol bei 300° K). (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 563—71. Mai 1949. Moskau, Karpow-Inst. für Physikal. Chem., Labor. für Kolloidchem.) AMBERGER. 4000

Paul J. Flory, *Die Gestalt realer Polymerketten*. Vf. untersucht statist. u. thermodynam. die durchschnittliche Gestalt von hochpolymeren Moll. in Lsgg. unter Berücksichtigung der „räumlichen Interferenzen“, bei welchen die einzelnen, in sich starren, aber durch freie Valenzorientierung zu regellos gelagerten Ketten verbundenen Segmente der Hochpolymeren gelegentlich auch mehrfach dasselbe Raumelement belegen können. Weiterhin wird der Einfl. der Lösungsmittelmoll. näher untersucht, wobei sich ergibt, daß die durchschnittliche Raumerfüllung der Kettenmoll., die sich nach der statist. Gestaltstheorie als der Quadratwurzel aus der Kettenlänge proportional ergibt, sich derart verändert, daß bei guten Lösungsmitteln der Exponent größer als 0,5 wird. Mit zunehmender Größe der Lösungsmittelmoll. vermindert sich der Einfl. der Interferenz auf die Moleküllagerung u. verschwindet völlig für den Fall, daß das Lösungsm. ebenfalls hochpolymer wird. (J. chem. Physics 17. 303—10. März 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.) WALTER SCHULZE. 4000

L. Küchler, *Zur Berechnung des Molgewichtes aus den Sedimentations- und Diffusionsgeschwindigkeiten in nichtidealen Lösungen*. Bei nichtidealen verd. Lsgg. variieren bekanntlich sowohl die Sedimentationskonstante s als auch die Diffusionskonstante D mit der Konzentration. Zur Ermittlung der die Makromoll. charakterisierenden Größen: Mol.-Gew. u. Asymmetriekoeff. müssen daher s u. D auf die Konz. Null extrapoliert werden, um die für ideale verd. Lsgg. gültige Formel benutzen zu können, oder aber es muß der zweite Virialkoeff. α' des osmot. Druckes bekannt sein. Sowohl für s_0 als auch D_0 wurden lineare empir. Extrapolationsformeln mit den Konstanten α_s u. α_D angegeben, die sich

aus mehreren Messungen bei verschied. Konz. ergeben. Da der Virialkoeff. α nur wenig vom Mol.-Gew. abhängt u. als osmot. Korrekturglied meist nur wenig ausmacht, kann man in einer homologen Reihe mit einem Durchschnittswert für α rechnen u. es aus Quellungs-messungen abschätzen oder an einem Glied der Reihe bestimmen. Weiter wird ein Zusammenhang zwischen α_s , α_D u. α gegeben, so daß man bei Kenntnis zweier Größen die dritte ermitteln kann. Weitere Möglichkeiten zur Best. von s u. D unter möglicher Einschränkung der Zahl der Messungen sowie Beispiele zur Kennzeichnung der Brauchbarkeit der verschied. Methoden werden gebracht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53, 219—22. Aug. 1949. Göttingen.)

SCHÜTZA. 4000

W. I. Bengough und R. G. W. Norrish, *Ein neuer katalytischer Effekt bei der Vinylpolymerisation*. Vff. haben die von PRAT (Mem. Serv. chim. Etat, Paris 32, [1945.] 319) entdeckte Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die in den Anfangsstadien der Vinylchlorid(I)-polymerisation in Ggw. von Benzoylperoxyd (II) auftritt, dilatometr. untersucht. Nach ihren Ergebnissen wird die Beschleunigung nicht durch Verunreinigungen in dem angewandten I hervorgerufen. Der Effekt tritt nur bei Ggw. von II u. bei Polymerisation ohne Lösungsm. auf, er ist zurückzuführen auf die Ggw. des Polymeren, das hier als Kokatalysator wirkt. Durch Kettenübergangs-Rkk. zwischen freien Radikalen u. Polymerkonglomeraten werden nämlich auf der Oberfläche des Polymeren akt. Zentren gebildet, die mit „unbeweglichen“ Radikalen besetzt sind. Diese reagieren miteinander viel weniger häufig als in der fl. Phase, ihre Zahl ist abhängig von der Größe der Polymeroberfläche u. von der Gesamtzahl der freien Radikale, also indirekt von der Konz. an II. Mit Fortschreiten der Rk. wächst die Zahl der freien Radikale u. damit vergrößert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit. — Auf die techn. Bedeutung dieser Autokatalyse der Polymerisation wird kurz hingewiesen. (Nature [London] 163, 325—26. 26/2. 1949. Cambridge, Univ.)

KRESSE. 4010

W. Parks und R. B. Richards, *Der Einfluß des Druckes auf Volumen, thermodynamische Eigenschaften und Kristallinität von Polythen*. Die Kompressibilität von Polythen wurde bei 25—180° in Drucken bis zu 2000 at gemessen. Mit wachsendem Druck fällt die Kompressibilität, ausgenommen den Fall, wo anfänglich fl. Polythen den Punkt erreicht, an dem Kristallisation einsetzt. Dann ist die Verfestigung mit einer Kompressibilitäts-erhöhung verbunden. Die Kompressibilität, die in der Nähe des F. ein Maximum erreicht, ist der einer Fl. oder Kautschuk ähnlicher als der eines krist. festen Körpers. Der F. wird durch Druck um ca. 0,02°/at erhöht. Aus Druck-Vol.-Temp.-Messungen sowie der spezif. Wärme wird der Einfl. von Druck u. Temp. auf Entropie, Wärmeinhalte u. innere Energie berechnet. Aus den Änderungen der inneren Energie wird die Wrkg. des Druckes auf das Verhältnis des krist. zum amorphen Polythen abgeschätzt. Die Temperatur-änderungen bei adiab. Kompression oder bei freier Ausdehnung können aus den Entropie- oder Wärmeinhaltsdiagrammen entnommen werden. (Trans. Faraday Soc. 45, 203—11. Febr. 1949. Northwich, I. C. I., Res. Dep.)

SCHÜTZA. 4010

J. N. Ashworth und John D. Ferry, *Mechanische Eigenschaften von Substanzen mit hohem Molekulargewicht*. 5. Mitt. *Steifheit von Polyisobutylenlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln*. (4. vgl. FERRY, C. 1949. II. 963.) Die Fortpflanzung von Transversalwellen in Lsgg. von Polyisobutylen vom Durchschnitts-Mol.-Gew. 1200000 in n-Heptan, Xylol, Isooctan u. Chlorbenzol ist eine Funktion der Frequenz, der Temp. u. der Konzentration. — Die Steifheit G nimmt nur wenig zu mit der Frequenz in einem Bereich von 100—1000 Hz. — Bei konstanter Gewichtskonz. nimmt G mit steigender Temp. schwach ab; bei konstanter Volumenkonz. (c) ist G von der Temp. unabhängig. — Die Steifheit ist proportional c^2 . In den verschied. Lösungsmitteln nimmt das Verhältnis G/c^2 in obiger Reihenfolge schwach zu. In derselben Reihenfolge nehmen die Zähigswerte (intrinsic viscosities) ab. — Der Dämpfungindex nimmt mit steigender Frequenz ab oder geht durch ein Minimum. — Die Dispersion der Steifheit u. der Dämpfung wird durch ein MAXWELL-Element erklärt. — Die Konzentrationsabhängigkeit von G ist verursacht durch eine Netzstruktur, die freie Drehbarkeit in den Ketten verhindert. (J. Amer. chem. Soc. 71, 622—28. Febr. 1949. Wisconsin, USA, Univ., Chem. Inst.)

LANTZSCH. 4010

Sylvanie Guinand, Fanny Boyer-Kawenoki, Alma Dobry und Jacques Tonnelat, *Konfiguration fadenförmiger, ionisierter Makromoleküle in Lösung*. Aus Streulichtmessungen von Polyacrylsäure (I) des osmot. Durchschnitts-Mol.-Gew. 180000 werden Rückschlüsse auf die Konfiguration gezogen. Bei nicht ionisierter I (in Ggw. von 1,15nHCl) haben die Moll. die Form eines kugelförmigen Knäuels; der Abstand der freien Kettenenden ist 910 Å. — Bei schwach ionisierter I (in wss. Lsg.) sind die Dissymmetriekoeffizienten konzentrationsabhängig u. höher als in Ggw. von HCl. Die Moll. haben Knäuelform. — Bei stark ionisierter I (Na-Salz) haben die Moll. die Form einer sinusartigen Kette (aufgerolltes Knäuel) (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229, 143—45. 11/7. 1949.)

LANTZSCH. 4010

Adolphe Chapiro, Polymerisation mit γ -Strahlen. I. Mitt. *Styrol (I)* wird rein oder in Lsg. in geschlossenen Gefäßen der Einw. von γ -Strahlen bei 12° ausgesetzt. Bei konstanter Strahlungsintensität ist der Umsatz eine lineare Funktion der Zeit. Bei konstanter Bestrahlungsdauer ist der Umsatz proportional der Quadratwurzel aus der Strahlungsintensität. Der Kettenabbruch erfolgt durch bimol. Rekombination. In Ggw. von Alkoholen (Methanol bis n-Hexanol) ist die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die größte Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wird bei einem Zusatz von 20 Mol.-% Alkohol erreicht. — Dieselbe Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wird erreicht bei Zusatz von n-Butylamin, Anilin oder Diäthylamin. Mit Bzl. oder Cyclohexan wird nur eine geringe Beschleunigung erzielt. Aceton u. Propionitril liegen in ihrer Wirksamkeit zwischen den Aminen u. KW-stoffen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1490—92. 9/5. 1949.)

LANTZSCH. 4010

J. W. Breitenbach, H. Preussler und H. Karlinger, Über die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate. (Vorläufige Mitt.) In Fortsetzung einer früheren Veröffentlichung (C. 1949. II. 362) berichten Vff. über den Wachstumsvorgang von „Keimen“ aus rein therm. erhaltenen inhomogenen Styrol-p-Divinylbenzol-Mischpolymerisaten in Styrol. — Die Geschwindigkeit des Wachstums bei 20° wird dilatometr. bestimmt; sie nimmt in vielen Fällen anfangs mit der Zeit zu, ist dann einigermaßen konstant, um endlich abzunehmen, ohne aber nach langer Zeit (40 Tage, Zunahme des Keimgewichts auf das 160fache) Null zu werden. Gelegentlich treten Verzögerungen auf, die eine genaue Messung der Temperaturabhängigkeit des Wachstums erschweren. Im Mittel aus vielen Vers. beträgt der Temperaturkoeff. zwischen 13 u. 30° ca. 5,6 für 10°, ist also größer als der der homogenen therm. Polymerisation. — Die Polymerisationsgeschwindigkeit in dem vom Keim durch Quellung aufgenommenen Styrol ist bis zu 1000 mal größer als ohne Keim. — Das Wachstum erfolgt sowohl an der äußeren Oberfläche des Keimes als auch im Innern. Das „innere“ Wachstum zeigte sich z. B. darin, daß eine um den Keim gelegte Pt-Schlinge nicht überwachsen, sondern zerrissen wurde. — Von Keimen, die aus der gleichen Probe stammen, wachsen die locker gebauten im allg. rascher als die kompakten. — Die Wachstumsfähigkeit der Keime bleibt erhalten auch nach vorhergehendem Abkühlen mit fl. Luft oder Erhitzen auf 100° (11 Tage) oder 260° (20 Stdn.). — *Chloranil* oder *Chrysenchinon* verhindern in Konz. von ca. 10^{-4} Mol/Mol Styrol das Wachstum völlig. *Azobenzol* ist ebenfalls ein wirksamer Verzögerer. — Die Keime wachsen nicht in α -Methylstyrol, in Vinylidenchlorid (mit u. ohne Peroxyd) u. in reinem Vinylacetat. Sie wachsen in p-Chlorstyrol, in Styrol-Vinylidenchlorid-Mischungen, in Methylmethacrylat u. in Vinylacetat bei Zusatz von Benzoylperoxyd. — Aus dem Verh. gegen Verzögerer u. aus dem Verh. in Vinylacetat schließen Vff., daß die Primär-Rk. des Wachstums nicht im Keim, sondern im Monomeren erfolgt. Die große Geschwindigkeit des Wachstums wäre dann dadurch zu erklären, daß für eine wachsende Kette, die mit einer Doppelbindung des Keims reagiert hat, die Abbruchwahrscheinlichkeit (Rk. mit einer zweiten wachsenden Kette) durch die inhomogene Struktur des Keimes sehr klein geworden ist. (Mh. Chem. 80. 150—52. Febr. 1949. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

L. LORENZ. 4010

Alberte Pullman und Bernard Pullman, Hauptcharakteristika der Elektronenstruktur verschiedener Systeme. Vff. behandeln auf quantentheoret. Grundlage Systeme mit konjugierten Doppelbindungen: 1. Polyäthylen- u. Polyphenylverb., 2. Fulvene, 3. p-Chinon-dimethide. Mit wachsender Zahl der Doppelbindungen steigen bei 1 die maximalen freien Valenzzahlen ständig an, bei 2 fallen sie, während sie bei 3 steigen oder fallen. — Bei der Unters. des Einfl. von Substituenten u. Heteroatomen ergibt sich, daß die Konjugation eines Substituenten am Kern um so größer ist, je größer im unsubstituierten Mol. die freie Valenzzahl an der Stelle der Substitution ist (vgl. C. 1949. I. 30). (J. chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 212—34. Mai/Juni 1949.)

L. LORENZ. 4010

W. B. Reynolds, Emulsionspolymerisation. Die Rkk. bei Emulsionspolymerisationen werden, bes. nach ihrem Ort (Micellen, wss. u. Monomeren-[sogenannte „Öl“-]Phase) besprochen. Wesentlich ist die „Öl“- oder Wasserlöslichkeit der die Reaktionsketten einleitenden u. abbrechenden Agenzien. Die meisten Emulgatoren führen zur Bldg. von Micellen. Die Einleitung durch Bldg. freier Radikale (aus therm. u. katalysierter Zers. u. Reduktion-Oxydation), die sich an monomere Moll. anlagern, wobei Micellen meist stark beschleunigend wirken, wird erörtert u. das Verhältnis der Grenzflächengröße der Micellen zu der der Tröpfchen wird berechnet. Bei Bldg. hydrophiler Radikale können in w. lsl. Monomere in der wss. Phase polymerisieren, in w. unlsl. nur in der Grenzschicht, die jedoch wenig wirksam ist. Das Kettenwachstum verläuft im wesentlichen an Ort der Ketteneinleitung, was sich unter dem Mikroskop, aus der Absetzzeichnung des Monomeren, aus der Größe der Latexteilchen, aus der Wrkg. von Kettenüberträgern auf das Mol.-Gew. des Polymeren oder durch die Zus. von Mischpolymerisaten ermitteln läßt. Der

Kettenabbruch wird auf Kettenübertragung, Radikalverb. oder Disproportionierung zurückgeführt. (J. chem. Educat. 26. 135—38. 146. März 1949. Bartlesville, Okla., Phillips Petrol Co.)
BLUMRICH. 4030

W. S. Macdonald und A. Ushakoff, *Ein Instrument zur Messung von Spannungsrelaxation an hochpolymeren Materialien*. Angaben über ein Instrument zur Messung der Spannungsrelaxation bei gummiartigen Hochpolymeren, wie es bereits unter dem Handelsnamen „Hi-PO-Log“ von der BAIRD ASSOCIATES, INC., Cambridge, Mass., vertrieben wird. Es ist wesentlich frei von Zug- u. Vibrationseffekten u. gestattet die Aufnahme der Relaxationscharakteristik der Stoffe unter gegebener Druckbeanspruchung. Von Buna S, Naturgummi u. Neopren wurden damit die Relaxationskurven unter verschied. Temp.- u. Feuchtigkeitsbedingungen aufgenommen. Sie ergeben in logarithm. Darst. Grade verschied. Neigungswinkels, der daher zur eindeutigen Charakterisierung des Relaxationsverh. dienen kann. (J. Colloid Sci. 3. 135—45. Mai 1948. Cambridge, Mass., W. S. Mac Donald u. Co.)
WALTER SCHULZE. 4030

I. I. Shukow und M. A. Chenocho, *Die Einwirkung von Ultraschall auf hochmolekulare Verbindungen*. (Vgl. CHENOCHO, C. 1948. I. 791.) Von Vff. wurden eine Reihe von Lsgg. hochmol. Verb. der Wrkg. von Ultraschall einer Frequenz von 425 kHz ausgesetzt. 150 ml einer 0,16% ig. Lsg. von Agar zeigte nach 2 Stdn. einen Abfall der relativen Viscosität von 10 auf 3,23, nach 24 Stdn. betrug sie 1,16. Das Reduktionsvermögen stieg von 0 auf 78,26 nach 24 Stdn., das p_H fiel von 6,21 auf 2,49 u. die elektr. Leitfähigkeit stieg von $14,28 \cdot 10^{-5}$ auf $287,3 \cdot 10^{-5}$. Während der Ultraschalleinw. müssen die vorhandenen Makromoll. gespalten worden sein unter Auftreten von Aldehydgruppen bei gleichzeitigen Oxydations-Rkk. unter Bldg. von Säuregruppen. Auch die Strukturviscosität ist verschwunden. — 100 ml einer 0,1 mol. Lsg. von Galaktose (als Glied der Agar-Kette) zeigten nach 15 Stdn. Behandlung eine Zunahme der Menge an Aldehydgruppen von 284,76 mg auf 304,57 mg (in 100 ml Lsg.), Auftreten einer Färbung mit fuchsin-schwefeliger Säure infolge von Formaldehydbldg., Abfallen des p_H von 5,52 auf 2,28 u. Anstieg der Leitfähigkeit von $2,74 \cdot 10^{-5}$ auf $500,00 \cdot 10^{-5}$. Es müssen auch in diesem Falle Oxydationsprozesse aufgetreten sein. — In 0,5% ig. Lsgg. von Stärke stieg das Reduktionsvermögen nach 15 Stdn. Behandlung auf 198,66, die Leitfähigkeit von $4,25 \cdot 10^{-5}$ auf $303,03 \cdot 10^{-5}$, während das p_H von 6,15 auf 2,37 abfiel. Die ursprüngliche Blaufärbung mit J geht über violett nach hellbraun über. Auch Formaldehyd tritt auf. — 0,5% ig. Lsgg. von Gelatine zeigen bei Ultraschalleinw. gleichfalls ein Abfallen der Viscosität u. des p_H u. ein Ansteigen der Leitfähigkeit; Formaldehyd u. NH_3 lassen sich nachweisen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 333—36. 11/9. 1949. Staatl. Lessgalt.-Inst.)
ULMANN. 4070

C. E. Hall, *Elektronenmikroskopische Untersuchungen über Fibrinogen und Fibrin*. Elektronenmkr. Unters. von metallbeschattetem Fibrinogen des Rindes u. des Menschen werden beschrieben. Über die Breiten der verschied. Perioden wird diskutiert u. festgestellt, daß die Makroperiode ähnlich der von Kollagenfasern oder anderer Proteinfibrillen ist. Bei der Ausmessung der Perioden muß die Metallbedampfung beachtet werden, die eine Schrumpfung des Objektes bedingt. Die Bilder von Fibrinogen zeigen weder in der Länge noch in der inneren Struktur die gleiche Regelmäßigkeit, wie man sie vom Fibrin her gewohnt ist. Die Deutung dieser Veränderungen wird kurz behandelt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1138—39. März 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Biol.)
v. BORRIES. 4070

R. Signer und H. Schwander, *Isolierung hochmolekularer Nucleinsäure aus Kalbslymus*. Es wird ein modifiziertes Verf. zur Herst. des Na-Salzes der Desoxyribonucleinsäure angegeben. Die derart hergestellten Präpp. zeichnen sich durch hohes Mol.-Gew. aus, wie aus Messungen ihrer Viscosität u. der Strömungsdoppelbrechung in Lsg. hervorgeht. Ferner werden die Präpp. durch ihren Trübungsgrad u. ihre Säure- u. Basenbindung gekennzeichnet. (Helv. chim. Acta 32. 853—59. 2/5. 1949. Bern, Univ.) W. BROSER. 4090

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

N. Ss. Akulow, *Über die biologische Evolution als eine höhere Form der Evolution von Kettenprozessen*. Während des Prozesses der Bldg. der Planeten, auch der Erde, bestand die Möglichkeit der Bldg. verschied. gasförmiger u. fl. Verb., die die mannigfaltigsten Umwandlungen erfahren. Hierbei können sich Prozesse über Zwischenprodd. wiederholen, es bilden sich Kettenreaktionen. Vf. zeigt durch theoret. u. mathemat. Überlegungen, daß im Verlauf langer Zeiträume von Beginn der Entw. jeder Kettenprozeß in einen cycl.

übergeht. Chem. cycl. Prozesse besitzen die Möglichkeit der Vermehrung u. die Fähigkeit, ihre physikal.-chem. Eigg. anderen Cyclen weiterzugeben. Bei Änderung der äußeren Bedingungen können diese Prozesse sich auch ändern, sich vereinigen oder auch gegenseitig unterdrücken. Widerstandsfähiger werden jene cycl. Prozesse sein, die fähig sind, sich innerhalb einer festen Phase zu lokalisieren. Vf. zeigt weiter, daß der Prozeß der chem. Evolution zu einem zwei- oder mehrphasigen koll. Syst. führt, das die ununterbrochene Entw. des cycl. Prozesses sicherstellt u. damit die lebende Zelle schafft. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 103—06. 1/9. 1949.)

ULMANN. 4100

Fernand Chodat, *Chemie und Genetik der Mikroorganismen*. An Hand von verschied. Beispielen wird erläutert, daß jede biochem. Rk. durch ein ganz bestimmtes Gen geregelt wird, u. daß beim Durchlaufen von Zwischenstufen wenigstens eine spezif. Rk. auftritt. (Chimia [Zürich] 3. 53—56. 15/3. 1949. Genf, Univ., Inst. de Botanique générale.)

FREE. 4101

—, *Radioaktive Emissionen. Quellen und Natur von möglichen Schäden*. Kurzer Bericht über einen Vortrag von E. F. EDSON über Strahlungsgefahren u. ihre Kontrolle. Nach einem Überblick über die hauptsächlichsten, in Frage kommenden Strahlen werden ihre Wirkungen auf die Haut, die Augen, die Knochen u. die Lunge kurz charakterisiert. Eine laufende Kontrolle der Menschen, die mit Strahlen in Berührung kommen, ist unbedingt notwendig. (Chem. Age 60. 117—18. 15/1. 1949.)

GOTTFRIED. 4102

H. L. Booiß, *Beziehungen zwischen Virus und Krebs*. Die Frage nach den Beziehungen zwischen *Virus* u. *Carcinom* wird stark beeinflusst durch den Begriff „Virus“. Es ist unwahrscheinlich, daß alle Carcinomarten durch externe, ultrafiltrierbare Parasiten verursacht werden sollten (klass. Virustheorie). Sieht man dagegen die Viren als veränderliche Zellbestandteile an, so kann vermutlich eine enge Beziehung zwischen Viren u. Carcinom erwartet werden (neuzeitliche Virustheorie). (Chem. Weekbl. 44. 389—90. 10/7. 1948. Leiden, Labor. voor med. chem.)

WESLY. 4160

G. C. Mueller und J. A. Miller, *Abbau von 4-Dimethylaminoazobenzol durch Rattenlebersuspensionen*. Wie frühere Fütterungsverss. ergaben, baut die Rattenleber in vivo 4-Dimethylaminoazobenzol (I), ein spezif. Lebercarcinogen, zu 4-Methylaminoazobenzol (II), 4-Aminoazobenzol (III) u. mindestens einem weiteren, noch nicht identifizierten Aminoazofarbstoff ab. Der letztere sowie II u. III werden in der Leber an Protein gebunden; sie spielen also offenbar eine bedeutsame Rolle bei der lokalen Krebsentstehung. In anderen Geweben findet sich nur III, ebenso im Blut, u. zwar vollständig in den sedimentierten Blutzellen. Im Urin findet man ca. 50% des zugeführten I in Form von *p*-Phenylendiamin u. *p*-Aminophenol wieder, daneben geringe Mengen anderer Abbauprodukte. — Die Verss. in vitro bestätigen diese Befunde, außerdem wird hierbei als weiteres Umwandlungsprod. 4'-Oxy-4-dimethylaminoazobenzol (IV) aufgefunden. — Meth.: Aus frischer Rattenleber wird eine 10% ig. Suspension in isoton. KCl-Lsg. mit einem Zusatz von 8 cm³ 0,02 mol. K₂CO₃-Lsg. pro Liter hergestellt. 0,2—0,4 cm³ dieses Gemisches werden mit 0,4 cm³ 0,03 mol. Hexosediphosphat (V), 0,1 cm³ 1% ig. Diphosphopyridinnucleotid (VI), 0,2 cm³ 0,6 mol. Nicotinsäureamid (VII), 0,1 cm³ 0,1 mol. MgCl₂-Lsg. (VIII), 0,4 cm³ 0,5 mol. KCl u. 0,5 cm³ 0,1 mol. K₂HPO₄-KH₂PO₄-Pufferlsg. (p_H 7,4) vereinigt, 20—50 γ I in 0,1 cm³ 95% ig. A. zugesetzt u. das Vol. auf 3 cm³ aufgefüllt. p_H 7,4, Temp. 37,5°, Schüttelthermostat. — Die Best. des nicht abgebauten I u. der Umsetzungsprod. II, III u. IV erfolgt colorimetr. nach Trennung durch Extraktion u. chromatograph. Verfahren. — Leberzellsuspension allein vermag I nur geringfügig abzubauen. VI u. VII sind wesentlich für stärkeren I-Abbau, desgl. darf VIII nicht fehlen. Ferner aktiviert Ggw. von oxydierbarem Substrat den Prozeß, z. B. Malat, Fumarat, Succinat u. α-Ketoglutarat; als bes. geeignet erweist sich V. Adenosintriphosphat dagegen ist nicht erforderlich bei Ggw. von VI u. VII. — Erhitzen der Lebersuspension für 1 Min. im sd. Wasserbad inaktiviert das ganze Syst., desgl. Zusatz von Jodacetat, *p*-Aminophenol, Hydroxylamin, Cyanid u. Atebrin. — Das komplette Syst. baut I in 10 Min. zu ca. 60%, in 20 Min. zu ca. 85%, in 30 Min. zu ca. 95% ab. An II, III u. IV werden nach 30 Min. ca. 1%, 3,5% u. 11% gefunden, an II nach 10 Min. ca. 4,5% (bezogen auf I). Die Absorptionsspektren deuten auf Ggw. eines weiteren IV-ähnlichen Farbstoffes hin. Der weitaus größte Anteil von I unterliegt offenbar der dritten Phase des gesamten I-Abbauprozesses: Stufenweise Entmethylierung, Oxydation in 4'-Stellung, Lsg. der N—N-Doppelbindung. (J. biol. Chemistry 176. 535—44. Nov. 1948. Madison, Univ. of Wisconsin, Med. School.)

SCHLOTTMANN. 4160

W. M. Bergolz, A. A. Iljina und W. W. Basilewitsch, *Die Fluoreszenzspektren von 3,4-Benzpyren und ihre Anwendung zu dessen Nachweis im tierischen Organismus*. Vf. untersuchen die Fluoreszenzspektren von 3,4-Benzpyren (I) mit Hilfe des photoelektr.

Spektrophotometers u. ihre Anwendung bei der Unters. des I-Stoffwechsels, was insofern von Interesse ist, als I als eine der am stärksten cancerogenen Substanzen gilt. Mit Hilfe der beschriebenen Meth., die auf bequeme Weise den Nachw. sehr geringer I-Mengen (bis 10^{-6} g/ml) gestattet, wird durch Benzolextraktion der Leber, Lunge, Niere, Milz u. des Gehirns von Mäusen nach I-Injektion festgestellt, daß 9—11 Tage später in den inneren Organen kein unverändertes I mehr enthalten ist. Diese Tatsache spricht für das schnelle Verschwinden des cancerogenen KW-stoffs aus den inneren Organen, woraus jedoch Vff. — im Gegensatz zu anderen Autoren — noch nicht schließen, daß unverändertes I beim Prozeß der Malignisation keinen Anteil nimmt. (Биохимия [Biochimia] 14. 20—25. Jan./Febr. 1949. Moskau, Inst. für n. u. patholog. Morphologie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR u. Staatl. pädagog. Inst., Labor für Onkologie u. opt. Labor.) v. PEZOLD. 4160

Marcel Florkin, Biochemical evolution. Edit., tr. and augmented by Sergius Mergulis. New York: Academic Press. 1949. (166 S.) \$ 4.—

Garrett Hardin, Biology; its human implications. San Francisco: W. H. Freeman & Co. 1949. (635 S.) \$ 5.—

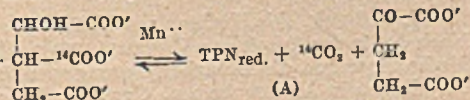
H. Reinhermer, Cancer Expounded and Expunged. Surbiton: Anchor Press. 1949. (XVI + 77 S.) \$ 6.—

P. Schober und W. Pschyrembel, Medizinisches Wörterbuch der deutschen und französischen Sprache. Stuttgart: Ferdinand Enke-Verlag. 1949. (448 S.) DM 15,30 u. DM 18,50.

Frlitz Verlag, Medizinische Chemie. Ein Lern- und Hilfsbuch für Mediziner, Physiologen, Biologen, Pharmazeuten, Arbeitsmediziner und Hygieniker. Wien: Verlag Wilhelm Maudrich. 1950. — 138 z. 1. farbige Abb. u. 390 Tab. — 500 Seiten. — Gzlw. geb. 6. S. 150,—; DM 50,—. Dieses, auf einen Kursbehef zurückgehende Buch bringt eine Darstellung des für den Mediziner Chemie in Form von Bildern, Diagrammen und Tabellen, um dadurch das visuelle Gedächtnis anzuregen und eine Steigerung der Merkfähigkeit zu erreichen. Dabei wird auch die Geschichte der Chemie beschrieben und das notwendige Rüstzeug aus der Physik rekapituliert. Eingehend wird die anorganische und besonders die organische Chemie mit ihren biologischen und biochemischen Auswirkungen behandelt. Den Schluß bildet eine Darstellung der Arbeitsmethoden des Medizinisch-Chemischen Laboratoriums. Die übersichtliche und schematische Anordnung des Stoffes wird den Chemie-Studierenden eine gute Hilfe sein. Der Verfasser hat alles Wesentliche erfaßt, vermißt wurden nur einige Worte über den Ultraschall. Das Buch kann zu Lehrzwecken empfohlen werden. РЕД. БУК. 4100

E₂. Enzymologie. Gärung.

J. Ceithaml und B. Vennesland, Die Synthese von Tricarbonsäuren durch Kohlendioxidfixierung in Petersilienwurzelpräparaten. Das verwendete Petersilienwurzel (I)-Präp. wurde durch abwechselnde Behandlung von I-Saft mit Acetattpuffer pH 5,0 während mehrerer Stdn. bei 4° u. anschließender Dialyse gegen 0,025 mol. Phosphattpuffer, pH 7,4, während 24 Stdn., Entfernung inakt. Ndd. u. Vakuumtrocknung aus dem gefrorenen Zustand erhalten; es enthält Oxallessigsäure (II)-Carboxylase, Äpfelsäuredehydrogenase, Oxalbernsteinsäure (III)-Carboxylase u. Isocitronensäure (IV)-Dehydrogenase, doch keine Aconitase oder Fumarase. Die enzymat. Decarboxylierung der III (bei 20° in Ggw. von $5 \cdot 10^{-4}$ mol. Mn⁺⁺ unter N₂) folgt dem Zeitgesetz I. Ordnung. In Reaktionsmischungen, die Enzym, IV, α -Ketoglutarat (α -V), Mn⁺⁺, Triphosphopyridinnucleotid (TPN) u. NaH¹⁴CO₃ enthalten, läßt sich die CO₂-Fixierung durch α -V nachweisen, auch wenn — infolge kleiner TPN-Menge — prakt. kein Umsatz erfolgt ist. Das ¹⁴C des Bicarbonats tauscht nämlich mit dem β -Carboxyl-C der IV aus, womit die Reversibilität der



nebenst. Rk. bewiesen wird. TPN_{ox.} + ¹⁴CO₂ + CH₂ Nach 3std. Reaktionsdauer bei 30° wurde der Ansatz mit Ae. extrahiert u. im Äthylätherrückstand die Radioaktivität bestimmt. Zur Ergänzung wurde der Äthylätherrückstand mit Taubenleberextrakt, Brenztraubensäure, Mn⁺⁺ u. TPN zusammengebracht unter Bedingungen, unter denen der vollständige Ablauf der Rk.: Brenztraubensäure → α -V + CO₂ + Milchsäure (B) gegeben war. Das entwickelte CO₂ war radioakt., doch enthielt es nicht das gesamte ¹⁴C. Auch wurde gefunden, daß die Äthylätherextrakte nur ca. 1/3 der ursprünglich zugesetzten IV enthielten. Möglicherweise ist der fehlende Anteil zu ¹⁴C in einem noch unbekanntem Umwandlungsprod. der IV enthalten. Schließlich wurde die Reversibilität der obigen Rk. (A) auch spektrophotometr., ähnlich wie dies OCHOA (C. 1949. II. 430) beim Herzmuskel durchgeführt hat, nachgewiesen, u. zwar durch Messung der charakterist. Absorption von TPN_{red.} bei 340 m μ . In Ggw. von Mn⁺⁺ oder Co⁺⁺ erfolgt eine weitgehende Red. von TPN_{ox.} durch IV u. entsprechend Extinktionssteigerung. Fügt man anschließend α -V u. NaHCO₃ (mit CO₂ gesätt.) hinzu, so erfolgt wieder Extinktionsabnahme, d. h. Oxydation von TPN_{red.} Für die Gleichgewichtskonstante $K = (\text{TPN}_{\text{ox.}}) (\text{IV}) / (\text{TPN}_{\text{red.}}) (\alpha\text{-V}) (\text{CO}_2)$ wurde ca. 2 gefunden, während OCHOA (l. c.) 1,3 angeben hatte. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der

Unsicherheit bes. des CO₂-Werts befriedigend. (J. biol. Chemistry 178. 133—43. März 1949. Chicago, Univ., Dep. of Biochem.)
FRANKE. 4210

B. Vennesland, M. G. Gollub und J. F. Speck, Die β -Carboxylasen von Pflanzen. 1. Mitt. Einige Eigenschaften der Oxallessigsäurecarboxylase und ihre quantitative Bestimmung. Das verwendete Enzympräp. entsprach dem in der Mitt. von CEITHAML u. VENNESLAND (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen. Auch die allg. Versuchsmethodik war die gleiche. Die Decarboxylierung der Oxallessigsäure (I) verläuft im Reaktionsgemisch (0,1 mol. Acetatpuffer p_H 5,0, 0,01 mol. MnCl₂, 1 mg I in 2 cm³ Gesamtv.) bei 30° als Rk. I. Ordnung u. proportional der Enzymmenge (0,3—30 mg). Ansätze mit gekochtem Enzym dienten als Kontrolle. Höhere Puffer- oder Salzkonz. wirken hemmend. Das p_H-Optimum liegt oberhalb p_H 5, wurde aber nicht exakt bestimmt. Relative Aktivitäten bei p_H 5,5, 5,0 u. 4,4: 7, 4 u. 1. Das Enzym ist bei 4° u. p_H 7 wenigstens 1 Woche beständig; es verträgt ferner Dialyse bei p_H 7—8, nur Mn⁺⁺ muß bei der anschließenden Aktivitätsbest. wieder zugegeben werden. Di- oder Triphosphopyridinnucleotid (DPN bzw. TPN), Cocarboxylase oder Adenosintriphosphat (ATP) sind nicht notwendig, Biotin ist ohne Einfl., l-Äpfelsäure (II) hemmt beträchtlich. Unterhalb p_H 6 u. oberhalb p_H 8 erfolgt bei Zimmertemp. merkliche Inaktivierung innerhalb einiger Stdn., bei p_H 4,0 u. 11,0 ist nach 5 Min. etwa die halbe Aktivität verschwunden. Inaktivierung nach 5 Min. bei 50, 60, 70° (p_H 7,4): 25, 85, 100%. — In Ansätzen mit Enzym, Mn⁺⁺ u. NaH¹⁴CO₃, in denen $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ der eingesetzten I decarboxyliert wurde, wurde die Reversibilität der Rk.: I \rightleftharpoons Brenztraubensäure (III) + CO₂ (A) durch den Nachw. von Radioaktivität im β -Carboxyl-C der verbliebenen I (ca. $\frac{1}{2}$ % der Radioaktivität des Bicarbonats) dargetan; bei der (langsamen) Decarboxylierung in Ggw. gekochten Enzyms war kein derartiger Austausch zu beobachten. Da das Enzympräp. auch eine mit TPN wirksame II-Dehydrase enthält, l-II + TPN_{ox.} \rightleftharpoons I + TPN_{red.} (B), konnte die vereinte Wrkg. von Carboxylase u. Dehydrase auch spektrophotometr. — durch Messung der charakterist. Absorption von TPN_{red.} bei 340 m μ — verfolgt werden. Die im Syst. II + TPN_{ox.} auftretende starke Absorption bei 340 m μ (B) kann durch Zugabe von III u. NaHCO₃ (A) zum Teil wieder rückgängig gemacht werden, entsprechend der reversiblen Gesamt-Rk. (A + B) l-II + TPN_{ox.} \rightleftharpoons III + CO₂ + TPN_{red.} (C). Im Unterschied zum pflanzlichen Enzym kann mit gereinigtem Taubenleberenzym (OCHOA u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 174. [1948.] 979) zwar Rk. (C) [u. (A)], nicht aber Rk. (B), von I + TPN_{red.} ausgehend, realisiert werden, so daß nach diesen Autoren I nicht als Zwischenprod. in Rk. (C) anzusehen ist. Allerdings ist das verwendete Pflanzenenzym ziemlich roh, so daß Endgültiges über den Unterschied nicht ausgesagt werden kann. Rk. (C) wurde auch unter Verwendung von radioakt. CO₂ bzw. NaHCO₃ durchgeführt; das in der Fraktion der organ. Säuren fixierte ¹⁴C war proportional dem II-Gehalt. — Schließlich wurde in krist. Globulinen aus Cucurbita-Samen (VENNESLAND u. FELSHER, Arch. Biochemistry 11. [1946.] 279) beträchtliche thermolabile I-Carboxylasewrkg., die aber offenbar von Mn⁺⁺ unabhängig ist, nachgewiesen. Entsprechend der zunehmenden Löslichkeit nimmt sie von p_H 5,5—4,5 sehr beträchtlich zu. Die physiol. Rolle dieser Decarboxylierungs-Rk. ist wahrscheinlich gering, umso mehr, als sich in den Cucurbita-Samen auch noch die Mn⁺⁺-aktivierbare, im physiol. p_H-Gebiet lösl. I-Carboxylase vom Typ des Petersilienenzym vorfindet. (J. biol. Chemistry 178. 301—14. März 1949.)
FRANKE. 4210

J. F. Speck, Die Wirkung von Kationen auf die Decarboxylierung der Oxallessigsäure. Nach der in der Arbeit von VENNESLAND u. Mitarbeitern (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Methodik wurde die Decarboxylierung von Oxallessigsäure (I) bei p_H 5 durch verschied. Metallsalze in Abwesenheit u. Ggw. von I-Carboxylase (aus Petersilienwurzel) systemat. untersucht. Im allg. (bes. bei zweiwertigen Metallionen) verläuft die Rk. nach der I. Ordnung. Das Anion spielt keine Rolle. Bei den Kationen ergibt sich in der Konz. 0,032 mol. folgende Reihenfolge der Wirksamkeit im enzymfreien Ansatz: Ba⁺⁺ < Ca⁺⁺ < La⁺⁺⁺ < Cu⁺⁺ < Mg⁺⁺ < Pb⁺⁺ < Cd⁺⁺ < Mn⁺⁺ < Fe⁺⁺ < Co⁺⁺ < Ni⁺⁺ < Zn⁺⁺. Maximale Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Kontrollvers. 80fach. Bei der Konz. 0,001 mol. ist die Reihenfolge: Ba⁺⁺ < Ca⁺⁺ < Mg⁺⁺ < Cd⁺⁺ < Mn⁺⁺ < Fe⁺⁺ < La⁺⁺⁺ < Pb⁺⁺ < Co⁺⁺ < Zn⁺⁺ < Ni⁺⁺ < Cu⁺⁺. Maximale Steigerung 45fach. Die Umstellung gegenüber der ersten Reihe geht darauf zurück, daß La⁺⁺⁺, Pb⁺⁺ u. Cu⁺⁺ schon bei niedrigen Konz. ein Wirkungsoptimum zeigen. Bei Fe⁺⁺ (u. Fe⁺⁺⁺) mußte anaerob gearbeitet werden, da sonst O₂-Aufnahme erfolgt. Fe⁺⁺⁺ u. Al⁺⁺⁺ sind schon 0,001 mol. optimal wirksam, bei höheren Konz. erfolgt starker Geschwindigkeitsabfall während der Reaktion. Als Cofaktoren der Enzymwrkg. (15 mg) zeigen die Metalle folgende relative Aktivität (Mn⁺⁺ = 100, in Klammern die zugehörige Konz.): Mn⁺⁺ 100 (0,01 mol.), Co⁺⁺ 58 (0,0032 mol.), Cd⁺⁺ 50 (0,0006 mol.), Ca⁺⁺ 40 (0,032 mol.), Zn⁺⁺ 30 (0,0006 mol.), Pb⁺⁺ 17 (0,0001 mol.), Fe⁺⁺ 15 (0,0032 mol.), Cu⁺⁺ 5 (0,00003 mol.), Mg⁺⁺ 8 u. Ba⁺⁺ 3 haben bei 0,032 mol. noch kein Optimum erreicht,

La⁺⁺⁺ ist unwirksam. Bei Zugabe gekochten Enzyms bleiben in den meisten Fällen die Reaktionskonstanten des enzymfreien Metallansatzes erhalten. Verringerung dieser Geschwindigkeit erfolgt in den Ansätzen mit Ni⁺⁺, Zn⁺⁺, La⁺⁺⁺ u. Pb⁺⁺; in den letzteren beiden Fällen bis zum Leerwert des metallfreien Ansatzes. Bei Fe⁺⁺⁺ u. Al⁺⁺⁺ sind die Verhältnisse sehr unübersichtlich: bei 0,03 mol. konz. verläuft die Rk. mit akt., bei 0,003 mol. konz. die Rk. mit gekochtem Enzym rascher, ohne daß eine Erklärung gegeben werden kann. — In Verss. mit zwei Metallen (Zn⁺⁺ u. Cd⁺⁺) ergab sich teilweise Addition der Effekte in Ggw. gekochten Enzyms, ein zwischen beiden Metallen liegender Wert bei akt. Enzym. — Wurde der Acetatpuffer bei gleichem p_H u. gleicher Konz. durch Benzoat, Phthalat, Oxalat, Succinat, Tartrat oder Citrat ersetzt, so war im enzymfreien Ansatz die Aktivität des Mn⁺⁺ außer bei Benzoat stets gegenüber Acetat red.; ein Enzymzusatz war aber in allen Fällen wirkungslos, offenbar infolge Komplexbldg. zwischen Mn⁺⁺ u. Puffersubstanz. (J. biol. Chemistry 178. 315—24. März 1949.) FRANKE. 4210

F. Leuthardt, A. F. Müller und H. Nielsen, *Biologische Citrullinsynthese, Glutamin und α -Ureidoglutarinsäure*. (Vgl. C. 1949. II. 1421.) Nach COHEN u. HAYANO (J. biol. Chemistry 170. [1947.] 687) sowie BORSOOK u. DUBNOFF (C. 1948. I. 1226) erfolgt die Synth. von Citrullin aus Ornithin + NH₃ + CO₂ nicht nur durch intaktes Gewebe, sondern auch durch homogenisierte Leber, wenn man das Homogenat durch Glutaminsäure u. Adenosintriphosphorsäure ergänzt. Es zeigt sich nun, daß Glutaminsäure durch Glutamin ersetzt werden kann, u. daß Glutamin in der Wrkg. wesentlich überlegen ist. Dies trifft zu für Konz. von 20—30 μ Mol/cm³ mit u. ohne Zusatz von Ammoniumsalzen. Bei kleinen Konz. (unter 3 μ Mol/cm³) liefert aber Glutaminsäure unter allen Umständen mehr Citrullin als das Glutamin. Es ist also wenig wahrscheinlich, daß das Glutamin eine direkte Zwischenstufe der Synth. ist. Die Wrkg. des Amids läßt sich aber auch nicht einfach durch die Hydrolyse der Säureamidgruppe erklären. Diese scheint eine spezif. Funktion zu haben. Das Glutamin steht offenbar zu einem Zwischenglied der Synth. von Citrullin in enger Beziehung. — Die α -Ureidoglutarinsäure liefert bei Ggw. von Fumarat u. von NH₄-Salzen ebenfalls Citrullin. Vff. können dabei die Ergebnisse von COHEN u. GRISOLIA (J. biol. Chemistry 174. [1948.] 389), welche ihnen erst nachträglich bekannt wurden, bestätigen. (Helv. chim. Acta 32. 744—56. 2/5. 1949. Zürich, Univ.) HESSE. 4210

Milton Levy und Nelson F. Young, *Chemie des Hühnerembryos*. 5. Mitt. *Die Anhäufung der Cytochromoxydase*. (4. vgl. J. biol. Chemistry 150. [1943.] 271.) (6. vgl. C. 1950. I. 566.) In Hühnerembryonen (3—16 Tage) wurde die Zunahme an Cytochromoxydase verfolgt. Im Gegensatz zu den Angaben von ALBAUM u. WORLEY (J. biol. Chemistry 144. [1942.] 697) u. in Bestätigung der Befunde von MURRAY (J. gen. Physiol. 9. [1926.] 403) ist die Aktivität des Enzyms nicht von dem Trockengewicht abhängig. (J. biol. Chemistry 175. 73—77. Aug. 1948. New York, New York Univ., Coll. of Med.) HESSE. 4210

Arthur Mirsky und R. H. Broh-Kahn (unter techn. Mitarbeit von Gladys Perisutti und Jean Brand), *Die Inaktivierung von Insulin durch Organextrakte*. 1. Mitt. *Die Verteilung und die Eigenschaften der Extrakte, die zur Inaktivierung des Insulins führen (Insulinase)*. Es wird über Extrakte verschied. Organe berichtet, die in der Lage sind, enzymat. die physiol. Wirksamkeit von Insulin während der Incubation in vitro zu zerstören. Die als Insulinase (I) bezeichnete Substanz ist wärmestabil u. verliert erst bei 80° ihre Wirkung. Die günstigste Temp. ist 37°. Mg- u. Mn-Salze wirken günstig, Zn, Cu u. andere Metalle erwiesen sich als hemmend. I ist kein proteolyt. Ferment. (Arch. Biochemistry 20. 1—9. Jan. 1949. Cincinnati, O., Jewish Hosp. Med. Res.) BAERTICH. 4210

R. H. Broh-Kahn und I. Arthur Mirsky (unter techn. Mitarbeit von Gladys Perisutti und Jean Brand), *Die Inaktivierung von Insulin durch Organextrakte*. 2. Mitt. *Die Einwirkung des Fastens auf den Insulinasegehalt von Rattenleber*. (1. vgl. vorst. Ref.) Während durch Fasten eine merkliche Abnahme an insulininaktivierendem Syst. (Insulinase) (I) eintritt, zeigt sich bei Fütterung einer n. Diät in der Rattenleber die ursprüngliche Aktivität von I. Es scheint, daß zwischen I der Leber u. dem Insulingeh. des Pankreas Beziehungen bestehen. (Arch. Biochemistry 20. 10—14. Jan. 1949.) BAERTICH. 4210

Carl Martius, *Über die Unterbrechung des Citronensäurecyclus durch Fluoressigsäure*. BARRON u. Mitarbeiter (C. 1948. II. 406. 413) hatten aus ihren Befunden über Hemmung des oxydativen Abbaus von Essigsäure durch Fluoracetat geschlossen, daß beim Abbau der Essigsäure (u. somit auch der Brenztraubensäure u. der Fettsäuren) der Citronensäurecyclus nur eine untergeordnete Rolle spielen könne. Nachprüfung führt zu anderer Auffassung. Eine Lsg. der Widersprüche ergibt die Annahme, daß in den Verss. mit Geweben die als solche wahrscheinlich gänzlich ungiftige Fluoressigsäure (I) erst in das eigentliche Enzymgift umgewandelt wird, u. daß das Eintreten der Giftwrkg. somit an

das Vorhandensein von intakten Zellen bzw. Zellstrukturen gebunden ist. Obwohl der direkte präparative Nachw. noch nicht geführt ist, glaubt Vf. mit Sicherheit annehmen zu können, daß es sich hierbei um *Fluorcitronensäure* (bzw. -isocitronensäure) handelt. Bei der Kleinheit u. der Reaktionsträgheit des Fluormol. besteht eine große Ähnlichkeit zwischen I u. Essigsäure. Im Gegensatz zur Meinung von BARRON führt dies aber nicht zu einer kompetitiven Hemmung des Abbaues der Essigsäure, sondern beide Säuren werden in gleicher Weise in den Stoffwechsel einbezogen, indem sie über die Zwischenstufe einer Acet- bzw. Fluoracetessigsäure in Citronensäure bzw. in Fluorcitronensäure übergehen. Letztere bewirkt dann eine kompetitive Hemmung an der *Isocitricodehydrase*, was bei der Festigkeit der Ferment-Substratbindung gerade dieses Enzyms offenbar schon bei sehr niedrigen Konz. an Gift möglich ist. Beweisend scheint hierfür der Befund, daß bei Ausschaltung des Citronensäure bildenden Enzymsyst. durch arsenige Säure der Abbau auch in den mit I versetzten Ansätzen ohne Hemmung erfolgt. Der Grund liegt darin, daß keine Fluorcitronensäure gebildet werden kann. — Mit der Annahme der Blockierung des Citratabbaues durch intermediär gebildete Fluorcitronensäure lassen sich alle anderen Befunde von BARRON unter Zugrundelegung des Citronensäurecyclus als des Hauptweges erklären. Jedenfalls sieht Vf. in seinen Befunden über dieses neuartige Enzymgift zusammen mit den Befunden von BARRON eine neue Stütze für die zentrale Rolle der Citronensäure im intermediären Stoffwechsel. (Liebig's Ann. Chem. 561. 227—32. 30/1. 1949. Tübingen, Univ.) HESSE. 4210

G. W. Ssamsonow, *Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und der Natur der Puffer auf die Volumenänderungen bei der Hydrolyse von Proteinen*. Vf. untersucht die Beziehungen zwischen den Volumenänderungen bei der Eiweißhydrolyse u. der Natur der Pufferlsgg. sowie dem p_H -Wert des Mediums u. stellt dabei fest, daß erstere einen sehr großen Einfl. auf die Volumenänderungen bei der Proteolyse ausübt. Die Puffergemische lassen sich in 2 Typen einteilen, die auf verschied. Weise das Verhältnis zwischen ionisierten u. nichtionisierten Teilchen ändern. Da nun die Volumenänderung im Syst. Substrat-Ferment hauptsächlich von Änderungen des Ionenbestandes der Lsg. während des Prozesses der Hydrolyse abhängt, kommt dadurch der Einfl. der Puffermischung zur Geltung. Dabei führt eine Vergrößerung der Ionenzahl während des proteolyt. Prozesses zu einer Verringerung der Volumenänderung, während eine Verminderung der Ionenzahl das Umgekehrte bewirkt. Die Ausmaße der Ionen spielen hierbei eine untergeordnete Rolle u. beeinflussen die genannten Beziehungen nicht. Weiter wird gezeigt, daß Änderungen der H-Ionenkonz. ebenfalls einen starken Einfl. auf die Volumenänderungen bei der Proteolyse ausüben. — Als Untersuchungsmaterial bei der Unters. der Puffer diente das Syst. *Gelatine-Trypsin* in Borat-, Carbonat- u. Ammoniumpuffern, sowie das Syst. *Gelatine-Chymotrypsin* in Borat- u. Carbonat-Puffern bei p_H 9, während bei der Unters. des Einfl. des p_H -Wertes auf die Volumenänderung die Hydrolyse von *Gelatine* durch *Trypsin* in Carbonat- u. Phosphat-Puffern als Beispiel diente. — Abschließend legt Vf. eine Meth. vor, die die Feststellung der günstigsten Bedingungen für die von BRESSLER u. Mitarbeitern (C. 1947. 1584; C. 1948. II. 740) entdeckte Resynth. der Polypeptide u. Proteine unter Druck gestattet. (Биохимия [Biochimia] 14. 113—17. März/April 1949. Leningrad, Phys.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. PEZOLD. 4210

A. W. Blagoweschtschenski und I. I. Tschikalo, *Ein proteolytisches Ferment aus den Keimen der Baumwollsamens*. Schon die große Menge an Vorratseweiß in den Samen der Baumwolle ließ das Vorliegen von *proteolyt. Fermenten* annehmen. Von Vff. werden aus 1 kg Samen 5 g eines akt. Pröp., das ein amorphes, schwachgraues Pulver vorstellt, gewonnen, das bei p_H 5,8 u. 9,5 Maxima der Aktivität zeigt. Eine weitere gefundene Proteinase wirkte nur bei p_H 2,2, u. auch noch eine 3. Proteinase liegt vor, die bei hohen Konz. von H⁺ wirkt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 885—88. 11/10. 1949.) ULMANN. 4210

A. B. Lerner, T. B. Fitzpatrick, E. Calkins und W. H. Summerson, *Säugetiertyrosinase: Darstellung und Eigenschaften*. Aus HARDING-PASSAY-Mäusemelanomen wurde durch Verreiben mit Sand u. RINGER-Lsg. u. Zentrifugieren bei 1500 U/Min. *Tyrosinase* (I)- bzw. *Dopaacydase* (II)-Lsg. hergestellt. 1 Aktivitätseinheit (A.E.) wird als diejenige Enzymmenge definiert, die in Ggw. von 1 mg Substrat 1 mm³ O₂/Min. aufnimmt (p_H 6,8; 38°; 3 cm³ Gesamtvolumen). Mit *Tyrosin* als Substrat tritt gewöhnlich eine gewisse „Induktionsperiode“ auf; die Aktivitätsangaben beziehen sich auf die folgende Periode gleichmäßiger O₂-Aufnahme. Die oben erwähnte Enzymlsg. enthielt je 790 A.E. I u. II (aus 18,5 g Melanomgewebe). Nach 10 Min. langem Zentrifugieren bei 2000 U/Min. enthält die überstehende Lsg. 210 A.E. I u. 230 A.E. II. Der durch 1/3-Sättigung mit Ammonsulfat erhaltene Nd. enthielt 70 A.E. I u. 95 A.E. II. Wird die überstehende Lsg. zu 2/3 mit Ammonsulfat gesätt., so sind im Nd. ~0 A.E. I u. 110 A.E. II enthalten; die über-

stehende Lsg. war inaktiv. Wurde zu dem anscheinend I-freien Nd. jedoch eine Spur Dopa (0,05 mg) gegeben, so zeigte auch er nach einer Induktionszeit I-Aktivität. Auch durch Alkoholfractionierung (0—40%) bei -5° ließ sich keine Auftrennung von I u. II erzielen. Durch hochtouriges Zentrifugieren (20000 U/Min.) lassen sich steigende Enzymmengen in den Nd. bringen, nach 4 Stdn. prakt. die Gesamtmenge. Allg. zeigen die Ndd. kürzere Induktionsperioden als die überstehenden Lösungen. Der hierfür verantwortlich zu machende Faktor ist thermostabil, aber nicht mit Dopa ident., da nicht dialysierbar; vielleicht ist er in einer Polypeptidkette gebundenes Dopa. Die Befunde beim Zentrifugieren sprechen dafür, daß I bzw. II nicht echt lösl. sind, sondern an Cytoplasmateilchen (Mikrosomen) gebunden in der Lsg. vorhanden sind. Ferner scheinen I u. II, wenigstens in Säugetiergeweben, ident. zu sein. Bei der Tyrosinoxydation wurde eine lineare Beziehung zwischen negativem Logarithmus der Dopakonz. u. der Länge der Induktionsperiode gefunden. Daß Dopa das erste Prod. der Tyrosinoxydation ist, wurde durch Papierchromatographie von Reaktionsmischungen (nach 50 Min.) festgestellt. (Tyrosin liefert mit Ninhydrin einen roten, Dopa einen rotbraunen Fleck.) — Die Enzymlsgg. waren relativ stabil: bei 5° behielten sie ihre Aktivität 2 Monate lang, bei 70° werden sie in 10 Min. inaktiviert. Gefriertrocknung im Vakuum beeinflusst die Aktivität nicht. Auch Dialyse ist ohne Einfluß. Im Gegensatz zum Pflanzenenzym wird das tier. während seiner Wrkg. nicht merklich inaktiviert. Temperaturkoeff.: $27-37^{\circ}$ 1,2; $37-47^{\circ}$ 1,7; $47-57^{\circ}$ 1,8. Wirkungsoptimum oberhalb p_H 6,8 (infolge Autoxydation von Dopa nicht exakt feststellbar). Die Induktionsperiode für Tyrosin hat bei p_H 6,8 ein Minimum; oberhalb 8,5 u. unterhalb 5,0 wird sie außerordentlich lang. Bei der Oxydation von Tyrosin bzw. Dopa zu Melanin werden ca. 5 bzw. 4 Atome O aufgenommen. (J. biol. Chemistry 178. 185—95. März 1949. Army Chem. Center, Med. Div., Maryland Biochem. Section.)

FRANKE. 4210

K. Bernhauer, J. Rauch und G. Gross, *Über die Säurebildung aus Zucker durch Aspergillus niger*. 13. Mitt. Die Citronensäurebildung aus Zuckerrübenmelasse in der Oberflächenkultur. (12. vgl. KNOBLOCH u. SELLMANN, Biochem. Z. 309. [1941.] 145.) Als günstigste Bedingungen für die Bldg. von Citronensäure (I) aus Melasse durch einen *Aspergillus niger*-Stamm erweisen sich: 1. Verdünnung der Melasse auf einen Zuckergeh. von ca. 15%, 2. p_H 5,8, 3. Zusatz von 0,02% Kaliumferro- oder -ferricyanid. Entscheidend für gute Ausbeute ist die Enteisung, doch beeinflusst ein zu hoher Fe-Geh. nicht unmittelbar den Prozeß der I-Bldg., sondern die Art der Mycelbildung. — Von 14 untersuchten Melassen verschied. Jahre erwiesen sich jedoch nur die 5 aus 1941/42 stammenden als geeignet. Die Gründe hierfür konnten durch die üblichen Melasseunterss. nicht aufgeklärt werden. Auch Amino-N, Viscosität, Art der Melasse (Rohzucker-, Weißzucker-, Raffinade-) standen in keinem Zusammenhang mit der Eignung zur Säurebildung. Die 5 geeigneten Melassen ergaben Ausbeuten von 62—80% I, bezogen auf die angewandte Zuckermenge. — Meth. usw. genau angegeben. (Biochem. Z. 319. 499—514. 1949. Lorsch, Hessen.)

SCHLOTTMANN. 4270

Walter Bauer, Der Cytochrom c-Gehalt des Herzens und Gehirns bei Föten, Neugeborenen und Säuglingen. (26. gez. Bl. m. Tab.) 4ⁿ. (Maschinensch.) München, Med. F., Diss. v. 9/1. 1948.

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Z. S. Roginskaja und W. I. Ljubimow, *Lytische Erscheinungen in Actinomyces griseus-Kulturen*. Bei Unterss. verschied. äußerer Faktoren (Temp., UV-Bestrahlung, Zusatz von Formalin usw.) wurde festgestellt, daß nur die aktuelle Acidität einen Einfl. auf den lyt. Faktor auszuüben vermag u. dazu benutzt werden kann, Kulturen von ihm frei zu machen. Auch kommt die Auslese der gegen die Lysis widerstandsfähigen Formen in Frage. Unterss. des lyt. Faktors zeigten, daß er bakteriophagenähnliche Eigg. besitzt. (Микробиология [Microbiol.] 18. 100—05. März/April 1949.)

GORDIENKO. 4320

E. Drouhet, *Wirkung von Penicillin auf das Oxydations-Reduktionspotential in Mikrobenkulturen von Staphylococcus aureus*. Die Wrkg. von krist. Penicillin G (I) auf das Redoxpotential 18—24 Stdn. alter Kulturen von *Staphylococcus aureus* in Bouillon vom p_H 7,0—7,3 wurde potentiometr. ohne u. mit O_2 -Ausschluß zusammen mit den entsprechenden p_H -Werten u. der Transparenz bestimmt u. im Vgl. mit Blindverss. auf die H_2 -Elektrode (E_H) bezogen. Bei den belüfteten Blindverss. fällt die E_H -Kurve von 300 bis 350 mV nach einer Haltezeit von 2—3 Stdn., in weiteren 10—12 Stdn. auf -50 bis -80 mV u. bleibt dann konstant; unter N_2 sinkt das Potential von ca. 240 mV nach 14—15 Stdn. auf -100 mV. Bei Zusatz steigender Mengen von I (0,25, 0,50, 1,0 Einheiten/cm³) gleich bei der Einsaat bleibt das Anfangspotential konstant; bei I-Zusatz nach 5—6 Stdn. sinken die E_H -Werte nach prim. Fallen etwas weiter, u. zwar mit steigenden Dosen immer weniger;

mit einsetzender Lyse steigen sie wieder bis zum Anfangswert nach deren Abschluß. Der Kurvenverlauf mit u. ohne O₂ ist ähnlich. Die p_H-Werte bleiben nach geringer anfänglicher Abnahme konstant. I-Zusatz nach 24 Stdn. verändert die E_h-Kurve nicht mehr. — Der innere Mechanismus der E_h-Veränderung wird hierdurch nicht erfaßt, da die gemessenen Werte Resultanten einer großen Zahl gleichzeitig wirkender u. in ständigem Fluß befindlicher Redoxsysteme sind. (Ann. Inst. Pasteur 76. 168—73. Febr. 1949.)

SCHULENBURG. 4340

E. Drouhet und A. Kepes, *Wirkung von Streptomycin auf das Oxydations-Reduktionspotential in Mikrobenkulturen von Staphylococcus aureus*. (Vgl. vorst. Ref.) Wie beim Penicillin (I) wurde der Einfl. von Streptomycin (II) auf E_h-Änderungen in Kulturen von *Staphylococcus aureus* in ungepufferter Bouillon bei p_H 7,0 unter N₂ neben den p_H-Werten der Transparenz der Kulturen u. der Vitalität der Mikroben nach Abschluß der Behandlung festgestellt. Gleichzeitiger Zusatz von II mit der Überimpfung von 0,5 cm³ einer 24 Stdn. alten Kultur änderte den Kurvenverlauf nicht. Bei Zusatz von 500 γ II 3—4 Stdn. nach Beginn der exponentiellen Vermehrung der Keime u. Einsetzen des Potentialabfalls sinkt der E_h-Wert um ca. 40 mV u. bleibt dann konstant. Die Vermehrung der Mikroben erfolgt nach einer gegenläufigen Kurve. Auf der Höhe des Wachstums (nach 5—7 Stdn.) sind wesentlich größere II-Mengen zur Bakteriostase nötig. Das Potential nimmt zunächst je nach der zugesetzten Menge ab, bleibt je nach den Versuchsbedingungen 4—8 Stdn. konstant u. steigt dann wieder, ohne indes, wie bei I, den Ausgangswert zu erreichen. Die Notwendigkeit, im Vgl. zu I erheblich größere II-Mengen für die Bakteriostase zuzusetzen, ist wahrscheinlich auf das Fehlen von O₂ zurückzuführen, indem die reduzierenden Stoffe die II-Wrkg. hemmen, ebenso wie die höhere Acidität des Milieus, die von p_H 7,0 über p_H 6,5 nach 12 Stdn. zu p_H 6,2 nach 18 Stdn. übergeht. Je später II zugesetzt wird, je länger wird der Wiederanstieg des Potentials verzögert. Bei > 18 Stdn. alten Kulturen verändert II unterhalb des baktericiden Grenzwertes den konstanten E_h-Wert nicht mehr, oberhalb davon steigt er um 100 mV. Alle Änderungen im Zustand der Kulturen spiegeln sich im Verlauf der E_h- u. p_H-Kurven wider, die Vermehrung der Keime im Absinken, die Bakteriostase in der Haltelinie, der metabol. Abbau im Wiederanstieg. Die verschied. Arten dieses Wiederanstiegs hängen mit der verschied. Wrkg. der beiden Antibiotica zusammen. (Ann. Inst. Pasteur 76. 174—77. Febr. 1949.)

SCHULENBURG. 4340

Françoise Grumbach, Emile Arquí, Pierre Goret, Fernand Boyer und Charles Flachet, *Anwesenheit eines von Streptomycin und Grisein verschiedenen Antibioticum in den Kultur-Rohlösungen und den Trichloressigsäure-Extrakten des Mycels von Actinomyces griseus*. An Hand von Testen gegen *Staph. aureus* (L) u. *Klebsiella pneumoniae* (Dumas) ergibt sich, daß im Kulturfiltrat u. im Trichloressigsäureextrakt des Pilzmycels verschied. Stämme von *Actinomyces griseus* neben Streptomycin (I) u. Grisein (II) noch ein Antibioticum (III) auftritt. III ist wirksam gegen Grampositive (II gegen + u. —), wird anders als I von Filterkerzen L3 zurückgehalten u. ist nicht wie I nach Adsorption an Kohle von dieser mit saurem A. wieder eluierbar. III ist inakt. gegen *Mycobact. tuberculosis* (B.C.G.). Die Produktion von III variiert sehr mit dem Alter u. dem Entwicklungsstadium der Kultur. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 212—14. 10/1. 1949.)

GIBIAN. 4340

Kurt Dedié, *Die säurelöslichen Antigene von Erysipelothrix rhusiopathiae*. Es werden 2 serolog. Varianten A u. B des Rotlaufferregers beschrieben, die durch ein variantenspezif., säurelös. Antigen charakterisiert sind. Einigen Stämmen (N-Formen) fehlen diese Antigene. Das Antigen wird durch Präzipitation, Agglutination u. Komplementbindung nachgewiesen. Für die Herst. abgetöteter Vaccinen nach TRAUB sind nur Stämme der Gruppe B geeignet. (Mh. Veterinärmed. 4. 7—10. Jan. 1949. Insel Riems bei Greifswald, Forschungsanstalt für Tierseuchen.)

E. BRANDT. 4371

Jorgen Maurloe Birkeland, *Microbiology and man*, 2nd ed. New York: Appleton-Century-Crofts. 1949. (537 S.) \$ 5.—.

Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists, *Symposium on Methods of Penicillin Assay. Their Purpose, Scope and Validity*. Cambridge: W. Heffer & Sons. 1948. (IV + 34 S.) 3 s. 6d.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

L. F. Nekrassowa, *Jahreszeitliche Dynamik der Vorratskohlenhydrate bei Wüstpflanzen des Karssakpajssk-Plateaus*. Die red. Zucker, Saccharose, Stärke u. Hemicellulose in oberird. u. unterird. Organen von mehrjährigen Ephemerem u. Sträuchern wurden bestimmt. In den Organen der Ephemerem (Tulpe, Rhabarber) wurde eine große Menge von Kohlenhydraten in Form von Zuckerarten u. Stärke gefunden. Die Bldg. derselben erfolgte während der Vegetationszeit; während der Ruheperiode konzentrieren sich die Vorratsstoffe in den Zwiebeln u. Wurzeln. Der hohe Geh. an Zucker in den

Blättern u. Blütenständen der Ephemeren steht in Verb. mit ihrer Beständigkeit gegen Frühjahrsfröste. Bei den Sträuchern erfolgt die Anhäufung der Vorratskohlenhydrate in der Periode der intensiven Lebenstätigkeit der Pflanzen bis zum Eintritt der Trockenheit. Während der heißesten Monate wird die Menge der Kohlenhydrate auf einem hohen Niveau gehalten; im Herbst vermindert sie sich bes. in den oberird. Organen. In den Assimilationsorganen ist der Geh. an Zuckerarten im Sommer 2—3mal so hoch wie im Frühjahr u. im Herbst. Bei Wermuth herrscht die Saccharose vor, u. die Veränderungen des Geh. an Saccharose beherrschen die gesamte jahreszeitliche Dynamik der Zuckerarten. Von allen untersuchten Organen haben hauptsächlich die Wurzeln eine große Bedeutung als Vorratsorgane. In dem Kohlenhydratkomplex der Wurzeln u. mehrjährigen Stengel von Wermuth herrscht die Hemicellulose vor. Stärke tritt nur in kaum bemerkbarer Menge oder überhaupt nicht auf. Eine zweimalige Entfernung der Blätter bewirkt bei Wermuth eine Verminderung der Vorratskohlenhydrate im Herbst um 12—30%. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 34, 51—64. Jan./Febr. 1949.)

JACOB. 4420

B. A. Rubin, Stoffwechsel im Pflanzenorganismus und die äußere Umgebung. Im Gegensatz zu der bisherigen Betrachtung der geograph. oder klimat. Veränderlichkeit der chem. Zus. der Pflanzen werden der innere Charakter der Anpassungs-Rkk. u. die Ursachen der spezif. Rk. auf die Umwelt untersucht. Am Aufbau u. Zerfall der Stärke in den ober- u. unterird. Organen der Kartoffel u. der Saccharose in der Zuckerrübe wird gezeigt, daß die Anpassung des Stoffaustausches an die Umweltbedingungen mit dem Umbau des Fermentapp. der Pflanze verbunden ist. Die Licht- u. Temperaturabhängigkeit der Tages- u. Vegetationsschwankungen dieser Prozesse zeigen das Zusammenspiel der ober- u. unterird. Organe, beruhend auf der Reguliertätigkeit der Temp. u. Belichtung angepaßten Fermente. Die bei der Atmung u. dem Kohlenhydrataustausch von Sommer- u. Winterweizen beobachtete Änderung der Fermenttätigkeit beweist die Anpassungsfähigkeit dieser Reaktionen. Es wird gefolgert, daß die einer Pflanze u. jedem ihrer Organe eigenen physiol.-chem. Funktionen ebenso mit den Existenzbedingungen verknüpft sind wie ihre Form u. innere Struktur. (Агробиология [Agrobiol.] 1949, Nr. 2, 59—71. März/April. Moskau, Biochem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 4460

A. M. Alexejew und S. P. Gorelowa, Einfluß des Niveaus der Mineralernährung auf den Wasserhaushalt der Pflanzen. Sandverss. mit Hafer unter Zusatz von BRUCH-Mischungen ergaben in der Bestockungsphase (4 Blätter) einen mit starker Versorgung absinkenden Gesamtwassergeh. der Blätter. Der Geh. an gesamt- u. kolloidgebundenem W. ist am höchsten bei der Normalernährung u. sinkt bei erhöhter Gabe stärker ab als bei vermindert. Die Menge des osmot. gebundenen W. steigt mit der Nährsalzgabe. Im beginnenden Blütestadium (8 Blätter) sinkt der Gesamtwassergeh. bei erhöhter Salzgabe u. ist bei allen Variationen geringer als im Bestockungsstadium. Den Höchstgeh. an gesamtgebundenem W. hat die stark versorgte Pflanze, an kolloidgebundenem W. die nachträglich auf Normalernährung gesetzte unterversorgte Pflanze. Der Geh. an gesamt- u. kolloidgebundenem W. ist bei den Versuchspflanzen in allen Fällen größer als im 4-Blätterstadium. Nur bei der Kontrollpflanze ist er geringer. Die Erhöhung der Unterversorgung auf die Normalernährung im 8-Blätterstadium bewirkt erhöhte Hydratation der Kolloide u. Hemmung der Alterung. Die Menge des osmot. gebundenen W. ist bei allen Varianten größer als im Bestockungsstadium, bes. bei großen Salzgaben. Bei Normalernährung sinkt größer in der Jungpflanze höchste Hydratationsgrad im Alter ab. Unterversorgung der Jungpflanze bedingt unvollständige Hydratation der Kolloide, die bei nachträglicher Salzgabe erhöht wird. Hierdurch wird die Alterung gehemmt. Überversorgung der Jungpflanze bewirkt vorzeitige Herabsetzung der Kolloidhydratation. In den beiden letzten Fällen ist ein Höchstertag nicht gesichert. (Поклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67, 157—60. 1/7. 1949. Kasan, Lenin-Univ.) LEBTAG. 4470

G. I. Abolina, Wachstum und Bau der Blätter von Getreide in Verbindung mit der mineralischen Ernährung und der Bodenfeuchtigkeit. Die Wrkg. verschied. mineral. Elemente auf das Wachstumstempo der Blätter u. die Veränderung ihrer anatom. Struktur bei verschied. Bodenfeuchtigkeit wird im Vegetationsvers. an dem Sommerweizen Lutescens 62 (L) u. Milturum 321 (M) bei 50 u. 80% Bodenfeuchtigkeit untersucht. Neben $\frac{1}{16}$ der PRJANISCHNIKOW-Mischung als Grunddüngung erhalten die Pflanzen doppelte Gaben von N oder P oder gemeinsame Gaben von N, P u. K. N u. P besitzten entgegengesetzte Wrkg. auf die Wachstumszeit der Blattfläche: N verzögert, P beschleunigt das Wachstum. Bei Wassermangel ist es am stärksten verzögert. Hier ist die Länge der Blattfläche aller Varianten viel geringer als bei 80% Bodenfeuchtigkeit. Die Blattxeromorphie von L u. M steht in enger Beziehung zum Wassermangel u. der Blattfolge. Wassermangel u. hohe N-Gabe bewirken die gleiche Entwicklungshemmung u. Erhöhung der

Xeromorphie. Einscitige hohe P-Gaben verringern die Xeromorphie u. die Porenzahl je Flächeneinheit u. vergrößern die Poren. Die positive P-Wrkg. zeigt sich bei Wassermangel. Die durch Wassermangel u. Erhöhung der Blattfolgen bewirkte Xeromorphität wird verringert. Die P-Gabe bewirkt neben der Wachstumsbeschleunigung eine Erhöhung der Blattzahl. Trotz der verschied. Reifezeit von L u. M sind die Gesetzmäßigkeiten der Blattbildg. u. das Verh. gegenüber der Mineraldüngung u. der Feuchtigkeit einander gleich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 173—76. 1/9. 1949. Karaganda, Landwirtsch.-Versuchsstation.) LEBTAG. 4470

W. J. Dowson, Manual of bacterial plant diseases. London: A. & C. Black. 1949. (183 S. m. Abb.) s 16.—
James Franke and Walter E. Loomis, Photosynthesis in plants. Ames, Ia.: State Coll. Press. 1949. (608 S.)

8 7.—
B. B. Mundkur, Fungi and plant diseases. London: Macmillan. 1949. (246 S. m. Abb.) s 16.—

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Karl Schmid, *Untersuchungen über das Wal-Myoglobin*. Ähnlich der Darst. anderer *Myoglobine* (I) nach THEORELL (Biochem. Z. 252. [1932.] 1) wurde krist. Wal-I gewonnen durch Reinigung von wss. Muskelextrakt mit bas. Pb-Acetat, Abtrennung von Hämoglobin mittels 62% (NH₄)₂SO₄ bei p_H 6,8, Fällung mit konz. (NH₄)₂SO₄ bei p_H 7,1, Dialyse des in W. aufgenommenen Prod., Vorfällung mit Phosphat p_H 6,6 bis zu 3 mol. Sättigung, Hauptfällung durch völlige Sättigung, Wiederauflösen in 10—20fachem W., Versetzen mit Gemisch von 95 g K₂HPO₄ + 170 g NaH₂PO₄ · 2H₂O bis zur beginnenden Fällung; dunkelbraune, lange, sechseckige, orthorhomb. Kristalle; Geh. an *Lysin*: 19 Mol bei einem Mol.-Gew. von 17000, an *Valin*: 1 Mol als endständige Aminosäure mit freier α-NH₂-Gruppe (nach SANGER, Biochemic. J. 39. [1945.] 507 u. C. 1948. II. 399). — Elektrophoret. Unters. ergaben je nach Versuchsbedingungen 1—2 Begleitkomponenten, wahrscheinlich durch die Darst. entstandene Kunstprodukte. — Durch Eintropfen von I-Lsg. in Aceton/HCl wurde natives Globinchlorid als fast weißes, in 3 mol. neutralem Phosphatpuffer vollständig lösl. Prod. erhalten. (Helv. chim. Acta 32. 105—14. 1/2. 1949. Cambridge, Univ.) GIBIAN. 4520

Milton Levy und Nelson F. Young, *Chemie des Hühnerembryos*. 6. Mitt. *Anhäufung von Diphosphopyridinnucleotid*. (5. vgl. C. 1950. I. 561.) Bei Embryonen von 2—19 Tagen wurde der Geh. an *Diphosphopyridinnucleotid* (I) bestimmt. Die Embryonen enthalten I bereits in den ersten Tagen. In späteren Stadien findet sich der größte Teil der im Ei vorhandenen Nicotinsäure in den Embryonen. (J. biol. Chemistry 176. 185—91. Okt. 1948.) HESSE. 4520

A. I. Juditzkaja, *Chemische Untersuchung des Reticulins*. In der Haut von Rinderembryonen ist im Alter von 1,5—2,5 Monaten der embryonale Entw. als einziges Faserprotein *Reticulin* (I) enthalten. Beginnend mit 2,5 Monaten treten die ersten *Kollagen* (II)-Fibrillen u. bedeutend später die ersten *Elastin* (III)-Fasern auf. I unterscheidet sich bzgl. seiner Elementar- u. Aminosäurezus. beträchtlich von II, III u. *Keratin*, den anderen Faserproteinen des tier. Organismus. I enthält 14,8% N, ca. 1,1% S u. 6,6% *Cystin* sowie weiter *Histidin* u. *Arginin*, jedoch kein *Tyrosin* u. *Cystein*. — Isolierung von I: Zur Entfernung einfacher Proteine, Proteinzerfallsprodd. u. sonstiger extraktiver Substanzen wurden 50 Häute 1,5—2,5 Monate alter Rinderembryonen 4,5 Stdn. mit Leitungswasser, 1,5 Stdn. mit 3 Liter dest. W., 4 Stdn. mit 400 ml 5% ig. NaCl-Lsg. 3 Stdn. mit fließendem W. (bis zum Ausbleiben der Cl⁻-Rk.) u. endlich mit 2 Liter dest. W. gewaschen. Zur Beseitigung komplizierterer Eiweißstoffe ließ man das Material dann 3 Stdn. mit 400 ml halbgesätt. Kalklg. in Ggw. von Toluol stehen u. wusch hierauf zwecks Neutralisation mit 2% ig. Borsäurelsg., dann 3,5 Stdn. mit Leitungswasser u. endlich mit 3 Liter dest. W. (bis zum Ausbleiben der Ca⁺⁺-Reaktion). Durch 5std. Erwärmen in W. auf 60° (mit Wasserwechsel nach 2 u. 4 Stdn.) sowie 1 std. Waschen mit Leitungswasser u. Spülen mit 2 Liter dest. W. wurden II-Spuren entfernt (Beseitigung von Fettsäuren durch Behandlung mit CCl₄ u. 1std. Extraktion im SOXHLET-Apparat). Das restliche Material wurde 1 Tag an der Luft getrocknet. Ausbeute 1,2 g lufttrockenes I (Feuchtigkeitsgeh. 12,72%). (Биохимия [Biochimia] 14. 97—101. März/April 1949. Moskau, Technol. Inst. der Leichtind.) v. PEZOLD. 4520

Eugene Eisenberg, Gilbert S. Gordan und Henry W. Elliott, *Die Wirkung von Kastration und Testosteron auf die Atmung von Rattenhirn*. Es wird untersucht, inwieweit *Testosteron* (I) auf die intracellulären Oxydationsvorgänge hemmend einwirkt. Die O₂-Aufnahme des Gehirns von kastrierten Ratten (b) liegt wesentlich höher als bei n. (a) u. als bei kastrierten, aber mit I nachbehandelten Tieren (c). Durch I-Zugabe in vitro wird die Atmung der Gehirnzellen in allen 3 Gruppen herabgedrückt, u. zwar bei Gruppe a u. c um 65 bzw. 52% auf subnormale Werte, bei Gruppe b um 22% auf ca. die Norm.

Da das Frisch-Trockenverhältnis (nach CRISMON u. FIELD) sich als konstant erwies, können die Variationen der Atmungsgröße nicht auf ungleichmäßigen Wassergeh. der Hirnsubstanz zurückgeführt werden, sondern sind als reiner I-Effekt zu deuten. — 3 Gruppen männlicher Ratten (a n., b im Alter von 30 Tagen kastrierte, c wie b, danach mit 1 mg I-Propionat pro die subcutan behandelt) werden mit 60 Tagen getötet u. die Atmungsgröße des Gehirns in mm³ O₂ auf 1 mg trockenes Gehirn pro Stde. nach der Meth. von WARBURG bestimmt. Zellsuspension nach POTTER u. ELVEHJEM in KREBS-RINGER-Phosphatpuffer mit 0,2% Glucose als Substrat. Gasphase O₂; Temp. 37,2°; Ablesungen über 3 Stdn.; I-Zusatz (2 mg) bei der Hälfte der Proben nach 90 Minuten. (Science [New York] 109. 337—38. 1/4. 1949. San Francisco, Univ. of California, Med. School.) DYRENFURTH. 4559

H. Ezes, *Die Wirkung von Testosteron bei lokaler Implantation in das Endometrium der Frau.* Anlässlich von 3 Myomektomien bei jungen Frauen implantierte Vf. Testosteronkristalle in die Uterusschleimhaut. Nach einer amenorrhöischen Pause von mehreren Monaten wiesen die Patienten wieder n. Menstruationen auf. Störende Sekundärerscheinungen wurden nicht beobachtet. (Ann. d'Endocrinol. 10. 72—74. 1949.) DYRENFURTH. 4559

Albert Raynaud, *Neue Beobachtungen über die Brustdrüsenanlagen bei Mäuseföten, welche von Müttern abstammen, die während der Trächtigkeit Testosteroninjektionen erhielten.* Die Injektion von Testosteron (I) in das Muttertier bewirkt bei den weiblichen Föten eine Histogenese der Brustdrüsenanlagen in ähnlicher Weise wie bei n. männlichen Föten. Das 2. Paar Anlagen verkümmert bei genügend hoher Dosis I vollkommen. Die normalerweise bei weiblichen Föten am 18. Tage auftretenden Anlagen der Brustwarzen werden nicht ausgebildet. (Ann. d'Endocrinol. 10. 54—62. 1949. Labor. de l'inst. Pasteur à l'inst. du Radium.) DYRENFURTH. 4559

L. Desclin, *Beobachtungen über die Struktur der Ovarien bei mit Prolactin behandelten Ratten.* Untersucht wurde die Wrkg. von Prolactin auf n. u. hypophysektomierte Tiere. Bei beiden Gruppen Hypertrophie einzelner gelber Körper. Hypophysektomierte Ratten, deren Ovarien keine Gelbkörper aufwiesen, zeigen starke Vermehrung des interstitiellen Gewebes. (Ann. d'Endocrinol. 10. 1—18. 1949. Brüssel, Fondation méd. Reine Elisabeth.) DYRENFURTH. 4559

Gilbert-Dreyfus, H. Mamou und Cl. Attal, *Androide Felleibigkeit mit Hirsutismus und primärer Amenorrhoe. Hormonwerte und cytohoronale Erklärung. Lymphocytose des Liquor cerebrospinalis. Wirkungen von Lumbalpunktion und Encephalographie.* Beschreibung einer 39jährigen Patientin ohne Menstruation von zwitterhaftem Habitus. Die Ausscheidung von 17-Kelosteroiden, androgenen Hormonen u. Pregnandiol ist erhöht, von Follikelhormon vermindert. Vaginalabstriche zeigen hinsichtlich der verhornten Zellen keine Kurve, die etwa einen Cyclus andeuten könnte. Nach Lumbalpunktion u. Luftfüllung treten 3 vereinzelte Menstruationen auf, die ohne Wiederholung bleiben. (Ann. d'Endocrinol. 10. 38—43. 1949.) DYRENFURTH. 4559

Georges Schapira, Jean-Claude Dreyfus und Odette Leau, *Über die Biochemie des thyreoidarmen Muskels.* Bei thyreoidektomierten oder mit Aminothiazol behandelten Ratten wird der Geh. der Muskulatur an P u. Häm-in-Fe untersucht. Während der Geh. an P u. in Na-Pyrophosphat lösl. Häm-in-Fe der gleiche blieb wie bei unbehandelten Kontrolltieren, verschwand die mit Na-Pyrophosphat nicht ausziehbare Fraktion des Häm-in-Fe bei aminothiazolbehandelten u. dem größten Teil der thyreoidektomierten Tiere völlig. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 203—05. Febr. 1949.) MARSSON. 4562

W. J. Nesswetha, *Symptomatische zentrogene Polyglobuline und Methylthiouracil.* Bericht über erfolgreiche Methylthiouracil-Behandlung einer zentrogenen Polyglobulie u. Hypertrophie mit Angina pectoris. Das Präp. wirkt offenbar steuernd auf die Bldg. des thyreotropen Hormons u. auf die Erythropoese. (Med. Klin. 44. 840—41. 20/6. 1949. Heigenbrücken 50, Kr. Aschaffenburg.) SCHLOTTMANN. 4562

Walter Czech, *Klinische Beobachtungen bei der Behandlung der Hypertrophie mit Methylthiouracil.* Methylthiouracil ist ein organspezif. Mittel gegen Hypertrophie u. in Dosen von 0,2—0,6 g unschädlich. Um Agranulocytose möglichst zu verhüten, wird Kombination mit anderen Mitteln empfohlen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 635—37. 20/5. 1949. München-Thalkirchen, Med. Privatklinik.) MARSSON. 4562

Paul Schäfer, *Über eine sichere und erfolgreiche Methode der konservativen Kropfbehandlung mit kleinsten Joddosen.* Schon die initiale Schilddrüsenschwellung muß behandelt werden. Der tägliche n. Jodumsatz von 150—200 γ ist bei Defizit zu ergänzen. Die Verabreichung muß täglich individuell unter ärztlicher Kontrolle erfolgen. (Hippokrat. 20. 230—32. 15/5. 1949. Gengenbach, Baden, Krankenhaus.) KUNZMANN. 4562

E. S. Goranson, Die Verhütung einer Insulinhypoglykämie durch dl-Glycerinaldehyd. Bei intravenöser Dauerinfusion von monomerem Glycerinaldehyd (I) (1 g/kg stündlich als 5% ig. Lsg.) tritt (an Hunden, Katzen, Kaninchen u. Ratten) neben einer Red. des Geh. an anorgan. Phosphat im Blut eine Hyperglykämie auf. Wird gleichzeitig Insulin angewandt, so zeigt sich die übliche Hypoglykämie nicht; es wird angenommen, daß ihre Aufhebung durch Umwandlung des Aldehyds (in der Leber) zu Glucose (II) bedingt ist. — Da sowohl I wie II Cu⁺⁺ reduzieren, wird zunächst II durch *Saccharomyces cerevisiae* (30 Min.) vergoren, dann I bestimmt (Fehlingsche Lösung). (Arch. Biochemistry 20. 15—21. Jan. 1949. Toronto, Canada, Univ., Dep. of Physiol.) BAERTICH. 4564

Günther Weitzel, Verzögerungs-Insuline. VI. bespricht die bisherigen Präpp., die als „Depot-Insuline“ infolge Zusatz bas. Substanzen eine verlängerte Wirkungsdauer zeigen. Verb. der Chinolin- u. Acridinreihe, wie z. B. *Surfen* (Bis-2-methyl-4-aminochinoly-6-carbamid) u. *Rivanol* (2-Äthoxy-6.9-diaminoacridin) ergeben Präpp. mit zum Teil sehr hoher Wirkungsverzögerung. Der Mechanismus wird besprochen. Die Weiterentw. der Verzögerungsinsuline verlangt die Schaffung eines sich selbst steuernden Präp., bei welchem der jeweils zur Wrkg. gelangende Hormonanteil von der Höhe des Blutzuckers bestimmt wird. Übersteigt dieser ein bestimmtes Niveau, dann wird so lange wirksames Insulin freigesetzt, bis die Schwellenkonz. wieder erreicht ist. Da die neueren chem. Verss. das Vorliegen einer kleinen wirksamen Gruppe im Gesamtmol. sicherstellen, wird man nach Festlegung des Aufbaus dieser Wirkgruppe die Herst. oral wirksamer Verb. vornehmen können. (Aerztl. Forsch. 3. 167—73. 10/4. 1949. Göttingen, Max-Planck-Ges., Med. Forschungsanst.) BAERTICH. 4564

K. van Asperen, Der Einfluß einiger Neurohormone auf monomolekulare Lecithinfilme. Die Übereinstimmung zwischen künstlicher elektr. Reizung der ortho- u. parasympath. Nerven einerseits u. der pharmakol. Wrkg. von *Adrenalin* (I) u. *Acetylcholin* (II) andererseits hat zur Aufstellung der Theorie geführt, daß die Nervenfasern des autonomen Nervensyst. ihre Wrkg. auf die von ihnen versorgten Organe durch Bldg. dieser Stoffe, die man deshalb *Neurohormone* nennt, ausüben. Um über die Funktion des Acetylcholins bei der Reizübertragung Aufschluß zu erhalten, wird der Einfl., den Acetylcholin auf den Zustand eines monomol. *Lecithin* (III)-Filmes ausübt, untersucht. Der Film dient als (sicher unvollkommenes) Modell einer Nervenmembran. In eine mit dest. W. u. dest. Bzl. gefüllte Glaswanne taucht die Ausflußöffnung einer mit 0,001 mol. Eileithinlg. gefüllten Mikrobürette bis kurz über die Grenzfläche der beiden Fl. ein. Da die Oberfläche der Flüssigkeitsschicht bekannt ist, läßt sich die je *Lecithin*mol. verfügbare Oberfläche berechnen. Die Oberflächenspannung in der Grenzfläche wird mittels Torsionswaage nach der Ring-Abreißmeth. gemessen. Man bestimmt die Verminderung der Grenzflächenspannung bei Zugabe verschied. Mengen III nach vorher erfolgter Zugabe verschied. Stoffe, z. B. II zur Wasserschicht. Die sich so ergebenden Beziehungen zwischen der mol. Oberfläche, d. h. der je III-Mol. zur Verfügung stehenden Oberfläche in Å², u. der Verminderung der Grenzflächenspannung sind in mehreren Schaubildern wiedergegeben. II bewirkt eine deutliche, mit seiner Konz. ansteigende Verminderung der Grenzflächenspannung des III-Filmes, d. h. eine „öffnende“ Wrkg. auf die monomol. Membran. Wird zuerst der III-Film ausgebreitet u. danach II zugefügt, so erleidet die Grenzflächenspannung keine Veränderung. I-HCl hat eine dem II ähnliche, *Ephedrin* nur eine geringe Wirkung. *CaCl₂* ruft eine geringe Verminderung der Grenzflächenspannung hervor. *(CH₃)₄NJ* bewirkt eine viel geringere Verminderung der Grenzflächenspannung als II in entsprechender Konzentration. (Chem. Weekbl. 45. 374—77. 4/6. 1949. Utrecht, Labor. voor Medisch-Veterinaire Chem.) WESLY. 4566

Robert Ammon und Gerd Ohm, Zur Physiologie des Elektrokrampfes. Kommt es hierbei zu einer Änderung des Blutspiegels an Acetylcholin, Cholinesterase und Kalium? Blutproben, die unmittelbar oder 1 Stde. nach dem Elektroshock entnommen wurden, zeigten keine Änderungen des Geh. an *Acetylcholin*, *Cholinesterase* u. *Kalium*. Daraus kann geschlossen werden, daß der Elektrokrampf nicht auf einer Vagusreizung beruht. (Klin. Wschr. 27. 138—40. 15/2. 1949.) EBERLE. 4572

Rudolf Marx und Anneliese Vath, Über experimentelle Untersuchungen mit einer synthetischen heparinartigen Substanz (Polysaccharidschwefelsäureester-Thrombocid) in Hinsicht auf deren Verwendbarkeit als Antikoagulans und Antithromboticum. Vff. untersuchen ein synthet. *Polysaccharidschwefelsäureester*-Präp. (*Thrombocid*) bzgl. seiner gerinnungshemmenden Wrkg. in vivo u. in vitro u. prüfen die Toxizität im Tierversuch. Das Präp. kommt in seiner Wrkg. einem guten Heparinpräp. gleich, wobei die Wrkg. bei intravenöser Injektion länger anhält. Organschäden u. morpholog. Blutveränderungen wurden nicht beobachtet. Die Retraktion des Blutes findet sich länger gehemmt als die Blutgerinnbarkeit. Aus den Verss. an Menschen geht hervor, daß die Dosierung ca. 800 mg/Tag bei

Thrombosen betragen muß, um die Blutgerinnung bei Verteilung auf 4—5 Portionen deutlich verlängert zu halten. (Aerztl. Forsch. 3. 131—39. 25/3. 1949. München, Univ., Patholog. Inst.)

B. Lindemann, *Dissoziationstheorie der osmotischen Hämolyse. Über die osmotische Hämolyse als Strukturproblem.* (Vgl. C. 1950. I. 433.) Die osmot. Hämolyse (I) ist ein Diffusionsvorgang, bei dem das Hämoglobin (II) aus dem kugelförmigen Erythrocyten durch die mechan. intakte Membran diffundiert. Die körnige Strukturzeichnung partiell hämolysierter Erythrocyten ist von der Art des Salzgemisches im Suspensionsmedium abhängig. Die elektronenmikr. Unters. der osmot. I zusammen mit den Befunden der Ultrazentrifugalanalysen von II-Lsgg. u. solchen anderer Proteine ermöglichen die Annahme, daß II in der roten Blutzelle Assoziationskomplexe bildet. Durch die osmot. bedingte Schwellung u. den Salzverlust des Erythrocyten dissoziiert wahrscheinlich II in die diffusible Größe u. diffundiert durch die unter bestimmten Bedingungen für Proteine von der Größe der Serumweißmoll. permeable Membran. Auch die in einer hypertont. Salzlg. auftretende I ist ein Diffusionsvorgang, bei dem II durch die mechan. intakte Membran in die Außenlg. diffundiert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 197—219. 4/3. 1949. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. Georg; Greifswald, Forschungsanstalt Insel Riems.)

B. Lindemann, *Zur Morphologie einer mechanischen Hämolyse. (Über die Hämolyse als Strukturproblem.)* (Vgl. vorst. Ref.) Für die elektronenmikr. Unters. einer mechan. Hämolyse (I) wurde Kaninchencitratblut mit physiol. NaCl-Lsg. verd., zentrifugiert u. das Sediment 30 Min. zerrieben. Nach mehrmaligem Waschen mit 0,9% ig. NaCl-Lsg. wurde das Sediment mit Osmium fixiert. Aus den Unters. hämolysierender Erythrocyten wird angenommen, daß eine mechan. I entgegen der vielfach vertretenen Anschauung neben der nichtosmot. auch eine osmot. Komponente erkennen läßt, wobei allerdings je nach Gewalteinw. die erstgenannte überwiegen kann. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 220—24. 4/3. 1949.)

Adolf Linke und Heinz Steckert, *Die Formelgelreaktion im Plasma und Serum als Teil des „humoralen Blutbildes“.* Bei 129 stationären Patienten wurde in 180 Unters. die Formelgel-Rk. (I) im Plasma u. Serum vergleichend mit der Serumweißzentrifugier-Rk. (II), der Blutkörperchensenkung (III) u. dem Fibrinogen-Spiegel (IV) im Plasma untersucht. Die Plasma-I wurde in 68,8%, die Serum-I in 8,3% der Fälle positiv gefunden. Bei schwach positiver I im Plasma ist die III immer beschleunigt. Bei der stark positiven Schnell-Rk. wurde die III extrem stark beschleunigt gefunden. Eine III mit negativer I zeigt die durch die Anämie bedingte Senkungsbeschleunigung an. Die I im Plasma ist bei negativer Serum-I um so stärker positiv, je höher IV im Blut ist. Tritt zu einem hohen IV noch ein erhöhter Globulinwert, verläuft die I im Plasma schneller u. stärker. Zwischen IV, dem Globulinwert u. der Stärke der I besteht eine lineare Beziehung; zwischen der Höhe des Globulin-Spiegels u. dem Ausfall der I im Serum ist eine lineare Beziehung erst bei hochgradiger Globulinvermehrung festzustellen. Der Chemismus der I wird mit der modernen Kunststoffherst. verglichen. Alle Rkk. des „humoralen Blutbildes“ sind leberspezif. Allgemeinreaktionen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 103—07. 28/1. 1949. Erlangen, Univ., Med. Klinik.)

Heinrich Lippelt und Joachim Nogalski, *Technik und Grundlagen der Kälteagglutination.* Um eine einheitliche Betrachtung der Ergebnisse der Kälteagglutination (I) zu gewährleisten, wurde von Vff. eine Technik ausgearbeitet, die versucht, allen biol. Forderungen zu genügen u. für breite diagnost. Unters. Verwendung finden kann. Auf Grund dieser Technik (Einzelheiten vgl. Original) wird die I als ein physikal.-chem. Mechanismus angesprochen u. nicht als eine Antigen-Antikörper-Rk. im immunbiol. Sinne. Die I nimmt eine Mittelstellung ein zwischen der unspezif. Geldrollenbdg. u. der spezif. Agglutination. Die Kälteagglutinine werden als ein Prod. der Uferzellen des reticuloendothelialen Syst. aufgefaßt. (Klin. Wschr. 27. 196—202. 15/3. 1949. Hamburg, Bernhard-Nocht-Inst., Bakt.-serol. Abt.)

Joachim Nogalski, Klaus Hümmeler und Gerhard Marienberg, *Ergebnisse der Kälteagglutination.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über die Ergebnisse der Kälteagglutination (I) bei ca. 300 Patienten mit über 1000 Unters.; die in der Literatur gefundenen Angaben über erhöhte I bei 50% aller Viruspneumonien (II) konnten bestätigt werden, während bei bakteriellen Infektionen der Luftwege keine Titer über 128 vorhanden sind. Die Rk. ist für II nicht pathognom. u. der negative Ausfall schließt eine Pneumonie viraler Genese aus. Die Erhöhung von I bei Scharlacherkrankungen wird auf einen tox. Leberparenchymschaden zurückgeführt. Während bei Masern u. Keuchhusten keine erhöhten Titer gefunden werden, werden solche bei Mumps u. PFEIFFERSchem Drüsenfieber festgestellt. Die Blutkrankheiten nehmen gegenüber I keine besondere Stellung ein. Im Serum try-

panosomeninfizierter Ratten finden sich Kälteagglutinine, bei Malaria u. Impfmalaria bis zu einem Titer von 512. Bei Lebererkrankungen zeigen sich erhöhte Werte, die mit einer stärkeren Leberparenchymschädigung im Sinne einer Cirrhose einhergehen, wie schwere Fälle von *Hepatitis epidemica* u. *Leberlues*. Erhöhte Werte fanden sich bei *Gonorrhoe*, *Polyarthritits*, *Lymphogranulomatose* u. *Sepsis*. Seruminjektionen beeinflussen die I im Sinne einer Erhöhung der Titerwerte. Es wird gefunden, daß der I jede Spezifität für einen Erreger oder eine Erkrankung fehlt, u. daß keine Beziehung zu einem klin. Einzelsymptom besteht. (Klin. Wschr. 27. 203—07. 15/3. 1949.) BAERTICH. 4574

I. Dunsford, *Anti-P-Agglutinin in der Schwangerschaft. Bericht über zwei Fälle*. Bericht über die zufällige Entdeckung des *Anti-P-Agglutinins* bei 2 Schwangeren. Die serolog. Durchunters. dieser Fälle macht das natürliche Vork. des Agglutinins wahrscheinlich u. läßt es unwahrscheinlich erscheinen, daß ihm eine patholog. Bedeutung zukommt. (Brit. med. J. 1949. I. 15—16. 1/1. Sheffield, Nat. Blood Transfusion Service.) JUNKMANN. 4574

Peter Dahr und Rudolf Manz, *Der Nachweis der Rh-Antikörper während der Schwangerschaft. Seine Bedeutung für Prognose, Prophylaxe und Therapie der fetalen Erythroblastose*. Wenn bei fortlaufender Unters. des Serums der Schwangeren niemals Rh-Antikörper nachgewiesen werden, ist sicher mit einem gesunden Kind zu rechnen. Werden dagegen im 2. u. 3. Monat nur blockierende Rh-Antikörper nachgewiesen, deren Titer schnell ansteigt, dann ist eine hydrop. Totgeburt wahrscheinlich. (Zbl. Gynäkol. 71. 134—52. 1949. Göttingen, Inst. für Blutgruppenforschung.) EBERLE. 4574

Bernard L. Oser, *Die Korrektur der Vitamin A-Absorptionskurven nach Morton und Stubbs in vereinfachter Form*. Vereinfachte Gleichung u. Nomogramm zur Best. der Korrektur von Absorptionsspektren der Fischleberöle, um die durch den Geh. an biol. inakt. Begleitstoffen des Vitamins A bedingte Verzerrung u. Erhöhung der Absorptionskurve in der Nähe des Maximums zu kompensieren. (Analytic. Chem. 21. 529. April 1949. Long Island City, N. Y., Food Res. Laborr., Inc.) METZENER. 4587

E. E. Fitzgerald und E. B. Hughes, *Die mikrobiologische Bestimmung von Aneurin. Eine verbesserte Methode unter Benutzung von Lactobacillus fermenti 36*. (Vgl. JONES u. MORRIS, C. 1950. I. 434.) Unter Benutzung der von CHELDELIN u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 166. [1946.] 779) angegebenen Meth. u. unter Verwendung von *Lactobacillus fermenti 36* als Testorganismus wird ein Verf. zur Best. von Aneurin (I) in pflanzlichen u. tier. Lebensmitteln ausgearbeitet. Dabei wird in einem Extrakt der Probe durch eine modifizierte Sulfitbehandlung nach SCHULTZ u. Mitarbeitern (C. 1943. II. 1973) das I zerstört, dieser so behandelte Extrakt als Ergänzungssubstrat der Standardröhrchen benutzt u. damit die stimulierende oder hemmende Wrkg. anderer Stoffe als I in der Probe ausgeschaltet. Alle Röhrchen enthalten somit dieselbe Menge der Probe; zur Best. wird einmal der nichtbehandelte, zum anderen der mit Sulfit behandelte, mit Standardmengen an I versetzte Extrakt gemessen. Bestimmungen an zahlreichen Lebensmitteln zeigen, daß die Ergebnisse gut reproduzierbar sind u. mit auf chem. Weegemittelten Werten befriedigend übereinstimmen. (Analyst 74. 340—44. Juni 1949. London W 14, Labor. J. Lyons and Co., Ltd.) SCHORMÜLLER. 4587

Alexander Brown, *Glossitis bei Addisonischer perniziöser Anämie. Wirkung synthetischer Vitamine des B-Komplexes*. Es werden 7 Fälle mit ADDISONscher perniziöser Anämie beschrieben, bei denen eine wunde, rote u. roh aussehende Zunge beobachtet wurde. Ein Patient wies außerdem anguläre Stomatitis u. Vascularisation der Cornea auf. Alle Fälle konnten durch einzelne, in reiner Form angewandte Glieder des *Vitamin B-Komplexes* beeinflusst werden. 4 Fälle von Glossitis reagierten auf *Ca-Pantothenat*, je einer auf *Nicotinsäure* (I) u. *Folsäure*. Ein Patient sprach zunächst auf I, dann auf *Riboflavin* (II) an, ein anderer (mit Glossitis, angulärer Stomatitis u. Vascularisation der Cornea) reagierte auf II. Aus den Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß die beschriebenen Epithelveränderungen einem Umbruch in verschied. Stoffwechselsystemen entsprechen, ähnlich dem, wie er für megaloblast. Knochenmark u. für die neurolog. Komplikationen bei perniziöser Anämie kennzeichnend ist. (Brit. med. J. 1949. I. 704—06. 23/4. Glasgow, Univ. and Roy. Infirmary, Muirhead Dep. of Med.) SCHORMÜLLER. 4587

Herbert Begemann, *Das Wesen der perniziösen Anämie*. Kurze Zusammenfassung über die Unters., die zur Klärung u. Reindarst. des *Vitamins B₁₂* führten, das wahrscheinlich mit dem antiperniziösen Prinzip der Leber ident. ist. Erörterung der Wirksamkeit dieses Vitamins, die sich in erster Linie auf Störungen der Thymonucleinsäuresynth. erstreckt u. deren Studium nach Ansicht des Vf. die Pathogenese der perniziösen Anämie in großen Zügen geklärt hat. — Literaturzusammenstellung. (Klin. Wschr. 27. 217—19. 1/4. 1949. Freiburg i. Br., Med. Univ.-Klinik.) SCHORMÜLLER. 4587

Werner Wachs, *Elektrometrische Redoxmessungen an natürlichen Fettantioxydantien*. Beschreibung von App. u. Verff. zur Best. der antioxygenen Aktivität des synthet. α -u. des natürlichen β -, γ - u. δ -Tocopherols durch potentiometr. Titration. Die gefundenen konstitutionsabhängigen Normalpotentiale stehen mit der relativen antioxygenen Aktivität gegenüber Vitamin A-Acetat nicht in unmittelbarer Beziehung, dagegen ist der Verbrauch an Oxydationsmittel (AuCl_3) pro Mol Tocopherol annähernd proportional der Aktivität. (Biochem. Z. 319. 561—70. 1949. Berlin-Dahlem, Inst. für Ernährungs- u. Verpflegungswissensch.) SCHLOTTMANN. 4587

Anton J. Carlson und Frederick Hoelzel, *Der Einfluß der Nahrungszusammensetzung auf ihre Aufnahme im Rattenversuch*. Ratten fressen oft nur den Keimteil ganzer Getreidekörner u. lassen bei genügender Nahrungszufuhr den Stärketeil zurück. Einige Ratten jedoch fressen auch diesen u. lassen nur den harten gelben Teil der Kerne u. die Haut zurück. Auf Grund von eingehenden Verss. kommen Vff. zu dem Schluß, daß das Nahrungsgefüge die Nahrungsaufnahme mehr oder weniger beeinflußt. (Science [New York] 109. 63—64. 21/1. 1949. Chicago, Univ., Dep. of Physiol.) FUHRMANN. 4589

v. Drigalski, *Hygienische Schäden infolge falscher oder mangelhafter Ernährung*. Zusammenfassender Bericht über Ernährungsschäden nach amtlicher Statistik (Vgl. der Bedarfzahlen der amerikanischen Richtlinien mit den in Hessen 1946 ausgebenen Mengen an Calorien, Eiweiß, Fett, Ca u. Vitaminen). Bei den einzelnen Verbraucherkategorien ergaben sich zum Teil bedenkliche Fehlbeträge. Als Folgen der Unterernährung zeigten sich erhebliche Untergewichte, einige geringfügige Avitaminosen (Vitamin A, Rachitis). Jedoch wurde mit Ausnahme von Vitamin B₂ verschiedentlich ein zahlenmäßiges Überangebot an Vitaminen (bes. Vitamin C) festgestellt. Außerdem zeigten sich Ca- u. Eiweißmangelercheinungen (Hypoproteinämie, Ödemie u. Anämien). — Sehr deutlich war die stark verminderte Widerstandsfähigkeit u. Abwehrbereitschaft gegenüber banalen Infektionen u. eine Erhöhung der Säuglingssterblichkeit um das Doppelte. Die akuten spezif. Infektionskrankheiten waren nicht vermehrt, während die Tuberkulose erheblich zunahm u. die Todesfälle anstiegen. Auch die Geschlechtskrankheiten nahmen durch Ernährungsmängel zu (psych. Haltlosigkeit als unmittelbare Folge der Unterernährung). Nach den offiziell gelieferten Nährwerten hätten noch viel schwerere Folgen erwartet werden müssen. Laut Befragung (5,7% der Gesamtbevölkerung der hess. Städte) wurde im allg. mehr Eiweiß aufgenommen, als dem Eiweißminimum entspricht. Die 3—5jährigen erhielten 27% u. die Schwerarbeiter sogar 37% über das Minimum hinaus. Die Ca-Aufnahme war dagegen auch nach dieser Feststellung durchweg ganz unzureichend. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig., Ber. 1. Tag. dtsh. Hygieniker Mikrobiologen 1947 Göttingen 153. 29*—36*. 3/1. 1949. Wiesbaden.)

SCHUEBERT. 4589

—, *Immer wieder die Spurenelemente. Die Ursache von Unklarheiten bei landwirtschaftlichen Untersuchungen*. Wichtigkeit von Spurenelementen für die menschliche u. tier. Ernährung u. die Pflanzenzüchtung, bes. unter Berücksichtigung von Mangelercheinungen u. Nährstoffüberschüssen. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 35. 341—43. 15/6. 1949.) GRIMME. 4589

K. Täufel, *Calcium als Bestandteil der Nahrung*. Nach Hinweis auf die biol. Bedeutung des Ca in der Tier- u. Pflanzenwelt u. die bei Kalkdefizit beim Menschen zu erwartenden Ausfallserscheinungen werden Angaben über das originäre Vork. des Ca in den Lebensmitteln gemacht u. eine Ca-Bilanz bei freier u. bei der jetzigen rationierten Ernährungsweise aufgestellt, wobei die Ca-Zufuhr während des Krieges in den in Mitleidenschaft gezogenen Ländern krit. behandelt wird. Der in Abhängigkeit von Alter, Körperzustand, Arbeitsleistung usw. schwankende Bedarf an Ca, der auf 1,0—2,0 g/Tag geschätzt wird, ist jetzt in Berlin im Grenzfalle nur zu 10—20% gedeckt. Es wird vorgeschlagen, ein mit CaCO_3 angereichertes Mehl (ca. 560 g CaCO_3 /100 kg Mehl) zu Brot zu verbacken; bäckereitechn. macht dies keine Schwierigkeiten. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 9—12. Jan. 1949. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswiss.) TÄUFEL. 4589

K. Täufel, *Der Kalk in unseren Lebensmitteln*. Kurze Zusammenfassung der vorst. referierten Arbeit. (Ernähr. u. Verpfleg. 1. 50. März 1949.) TÄUFEL. 4589

F. Holtz, *Kalkmangel in der Nahrung*. Zusammenstellung der Krankheitsbilder von Ratten, die teilweise jahrelang im Calciumdefizit gehalten werden (Knochenweiche, verringerte Gewichtszunahme, beeinträchtigte Nahrungsausnutzung, struppiges Fell, erhöhte Anfälligkeit, Nervosität der Tiere, verringerte Trächtigkeit u. Lactation, verkürzte Lebensdauer der Weibchen, die geworfen haben). Hinweis auf die Verknüpfung des Ca- mit dem P-Stoffwechsel. Ebenso eindeutige Ausfallserscheinungen sind beim Menschen noch nicht festgestellt worden; es werden aber Osteoporose, Anfälligkeit, Reizbarkeit, schlechte Entw. der Kinder, Osteomalacie usw. mit Calciummangel in Verb. gebracht. Erörterung

aller Faktoren, die bei der Ermittlung des Calciumbedarfes des Menschen zu beachten sind; 1 g Calcium pro Tag liegt vermutlich noch unter der optimalen Menge. Daran gemessen, ist die Calciumzufuhr der deutschen Bevölkerung seit Jahren (1947 in Berlin 0,23—0,38 g) ganz unzulänglich, ebenso das Verhältnis Ca : P (1947 in Berlin 0,3—0,4), das nach SHERMAN für Wachsende 1, für Erwachsene 0,7—0,9 betragen soll. Als Notlsg. wird die Herst. eines mit CaCO₃ angereicherten Brotes empfohlen (0,4% CaCO₃, bezogen auf das verkaufsfertige Brotgewicht). (Ernähr. u. Verpfleg. 1. 48—49. März 1949. Halle, Saale, Univ., Pharmakol. Inst.) TAUFEL. 4589

Karl Dirr und Alfred Ruppert, *Über den Wert der Wuchshesen für die menschliche Ernährung*. 7. Mitt. *Der biologische Wert des Hefeeiweißes*. (6. vgl. C. 1949. II. 814.) Fütterungsvers. an je 10 Ratten mit Fischmehl (I), Berginhefe (II) u. Keratinhefe (III) als Hauptproteinanteil der Diät ergaben: 1. Alle Tiere der Gruppe II starben innerhalb von 40 Tagen. 2. 5 Tiere der Gruppe III u. 6 der Gruppe I überlebten 130 Tage, wobei die der Gruppe III in ihrem Wachstum um ca. 50% zurückblieben. — Der Zusatz von Cystin in Form von Keratinhydrolysat zu Holzzuckeretrockenehefe vermag also ihre biol. Unterwertigkeit nur teilweise auszugleichen. Vff. vermuten Methionin- bzw. Lysinmangel. — Tiere der Gruppe III wiesen starke Lebervergrößerung, die der Gruppe II Leberschäden auf. (Biochem. Z. 319. 515—21. 1949. München, Univ., II. Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 4589

H. W. Bansi, K. Franke und L. Ludwig, *Über den biologischen Wert von Sojaeiweiß*. Unters. an Reconvalescenten u. an Patienten mit lipophiler Dystrophie bestätigen die Vollwertigkeit der Soja als Eiweißnahrung. Das Sojaeiweiß hat denselben Ansatzwert wie das Milch- oder Fleischeiweiß. (Ernähr. u. Verpfleg. 1. 80—83. Juni 1949. Hamburg, Krankenhaus St. Georg.) EBERLE. 4589

Herbert Göpfert, *Zur Problematik der Grundumsatzmessungen*. Vf. beschreibt einen sehr genau arbeitenden, von ihm konstruierten elektr. App. zur Grundumsatzmessung, bei dem die Widerstandsänderung (infolge Temperaturwechsels) eines von der Gasmischung umgebenen Drahtes gemessen wird. Auch ein neuartiges Atemventil zur Kleinhaltung des Totraums wird beschrieben. Es wird diskutiert, ob es zulässig ist, von dem morgendlichen Ruhe-Nüchtern-Wert des Grundumsatzes auf den ganzen Tag zu extrapolieren, u. es wird festgestellt, daß die nächtlichen Senkungen unter das Mittel selten mehr als 10% betragen. Nur bei sehr festem Schlaf wurden Stoffwechselsenkungen bis —20% beobachtet, bei mäßig Unterernährten sogar bis —23%. Der minimale (durchschnittliche) Grundumsatzwert bei Unterernährten (bis 20% Gewichtsabnahme) betrug —15%. Extrem hohe Grundumsätze sind heute selten u. überschreiten selbst bei ausgeprägten thyreotox. Erscheinungen kaum die obere Grenze von +10%. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 480—84. 1949. Bad Nauheim.) MARSSON. 4596

F. Löhle, *Über die physikalische Interpretation der Readschen Formel*. Für die ärztliche Praxis wird statt der READSchen Formel $P = 0,75 (f + 0,74 \Delta) - 72$ die Faustregel $P = 2/3 (\Delta + f) - 72$ (P = Grundumsatzsteigerung in %, Δ = Blutdruckamplitude, f = Pulsfrequenz) vorgeschlagen u. eingehend begründet (Dissertation). (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 158—67. März 1949. Jena, Med. Poliklinik.) SCHLOTTMANN. 4596

K. Mellinghoff, *Magnesiumstoffwechselstörungen bei Inanition*. Bei Hungerkranken ist der Mg-Geh. des Serums durchweg erniedrigt. Nach Einstellung auf n. Kost mit täglich 0,8 g Mg bleibt die Mg-Bilanz negativ. Erst perorale Belastung mit täglich 6 g Mg-Lactat bremst den Mg-Abfluß aus dem Körper u. führt zur Retention; nach Absetzen aber kann die Mg-Bilanz wieder negativ werden. Der hungergeschädigte Körper hat offenbar die Mg-Bindungsfähigkeit weitgehend verloren. — Zufuhr von Mg-Lactat führt häufig zu vermehrter Ca-Ausschwemmung; intravenöse Ca-Gaben können Mg-Retention bewirken. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 475—80. 1949. Göttingen.) SCHLOTTMANN. 4596

A. W. Sacharowa und W. I. Rosengart, *Der Einfluß von Diisopropylfluorophosphat auf die Glykolyse im Muskelgewebe*. An Kaninchenmuskeln durchgeführte Unters. ergaben, daß Diisopropylfluorophosphat (I) die Glykolyse im Muskelgewebe stark hemmt. Die hemmende Wrkg. von I beruht auf einer Störung der Anfangsetappen des glykolyt. Prozesses, die der Bldg. von Hexosediphosphat vorausgehen. Weiter wird festgestellt, daß der Wrkg. von I auf die Glykolyse von der Struktur des gesamten Mol. abhängt; vom Fluorid, das bei der Hydrolyse von I gebildet werden kann, ist sie unabhängig. (Биохимия [Biochimia] 14. 67—69. Jan./Febr. 1949. Leningrad, Allunions-Sanit.-chem. Inst., Biochem. Labor.) V. PEZOLD. 4596

Rudolf Remy und Karl-Heinz Jaeger, *Blutzuckercurven, Glukagoneffekt und Adrenalin-hyperglykämie nach intravenöser Zufuhr von Invert- und Traubenzucker*. Bei Stoffwechselgesunden wird die Blutzucker-Kurve nach intravenöser Invert- u. Traubenzuckerzufuhr verfolgt; Invertzucker verschwindet schneller aus dem Blut, u. zwar zuerst der Trauben-

zuckeranteil. Die initiale Hyperglykämie nach Insulin (Glukagoneffekt) ist bei Invert- u. Traubenzuckervorbehandlung gleich; die Hyperglykämie nach Adrenalin gibt nach Invertzucker höhere Werte als nach Traubenzucker (bessere Leberglykogenbildg.). Gelegentliches Wiederauftreten der Fructose unter Insulin bzw. Traubenzucker bei Invertzuckervorbehandlung läßt auf die Existenz einer „Differenzfructose“ schließen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1007—10. 26/8. 1949. Bielefeld, Städt. Krankenhaus.) MARSSON. 4596

A. Jost und J. Hatey, *Einfluß der Decapitation auf den Glykogengehalt der Leber beim Kaninchenfötus*. Decapitation vermindert den Glykogen-Geh. der Leber um 7—8%; vorherige Einspritzung von gonadotropem Hormon (11-Dehydrocorticosteron oder 11-Dehydrocorticosteronacetat) wirkt nur auf die Testikeln, nicht auf die Kohlenhydrat-Speicherung. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 146—47. Febr. 1949.)

MARSSON. 4596

Friedrich Groegler und Bruno Thraen, *Über Kohlenhydratstoffwechselstörungen bei der lipophilen Dystrophie*. Vff. berichten über Unterss. des Kohlenhydratstoffwechsels bei der lipophilen Dystrophie (I), wobei die Belastungskurven mit Traubenzucker (II), Insulin (III) u. Adrenalin (IV) einen guten Einblick in den Genesungsprozeß geben. Bei der Belastung mit II findet sich am Anfang keinerlei Anstieg des Blutzuckers (V); mit zunehmender Gesundung normalisieren sich die Kurvenbilder. Unter III kommt es zu Beginn von I zu tiefen negativen V-Ausschlägen bis unter 30 mg-%; bei flachem unruhigem Verlauf der V-Kurve werden später Normalwerte erreicht. Den besten Einblick gibt die Belastung mit IV, die zunächst keinen Anstieg von V erkennen läßt; bei späteren Unterss. zeigt sich ein flacher Anstieg von V. Erst nach Monaten stellt sich ein guter Anstieg ein. Da das gesamte Patientenmaterial ein mittleres Alter (25—40 Jahre) aufweist, dürfen altersbedingte Differenzen vernachlässigt werden. Die Resorptionsgeschwindigkeit, getestet mittels subcutaner NaCl-Quaddel, war n. oder nur unwesentlich verlängert. Die Best. von V wurde nach CRECELUS-SEIFERT durchgeführt. (Aerztl. Forsch. 3. 182—84. 10/4. 1949. Göppingen, Zentral-Kliniken, II. Inn. Abt.)

BAERTICH. 4596

H. W. Bansi, *Der Eiweißstoffwechsel bei der lipophilen Dystrophie*. Die negative Bilanz bei der stark verbreiteten lipophilen Dystrophie (infolge überwiegender Kohlenhydraternährung) beruht nicht auf ungenügender Verwertung der zugeführten Aminosäurebausteine, sondern auf einem Zerstörungstoffwechsel der Körperproteine, deren Abbauprodukt nach Desaminierung für die Fettsynth. verwendet werden. Möglicherweise liegt eine fehlerhafte Steuerung durch das Hypophysenwachstumshormon vor. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 465—68. 1949. Hamburg.)

SCHLOTTMANN. 4596

Franz Rausch, *Cystin und Stickstoff-Stoffwechsel*. Cystin (2—3 g täglich) ist völlig unwirksam auf N-Resorption u. N-Retention. Dagegen vermag ein biol. minderwertiges Aminosäuregemisch (ohne Cystin, Tryptophan, Phenylalanin u. Histidin) die N-Resorption rein pflanzlicher Nahrung von 55 auf 85% zu steigern u. die überschüssige N-Ausscheidung von 35 auf 10% zu senken. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 473—75. 1949. Hamburg-Eppendorf. Univ., II. Med. Klinik.)

SCHLOTTMANN. 4596

Elizabeth B. Keller, Julian R. Rachele und Vincent du Vigneaud, *Untersuchung der Methylierung mit Methionin, das durch Deuterium und ¹⁴C in der Methylgruppe gekennzeichnet ist*. Markiertes Methionin wird 4 Tage lang an Ratten verfüttert. Dann werden die Tiere getötet u. das isolierte Cholin u. Kreatin auf ¹⁴C u. Deuterium untersucht. Das Verhältnis von D₂ zu ¹⁴C ist in den Methylgruppen des Cholins u. Kreatins nahezu dasselbe wie in der Methylgruppe des verfütterten Methionins, ein Beweis dafür, daß die Methylgruppe in toto übertragen wird. (J. biol. Chemistry 177. 733—38. Febr. 1949. New York City, Cornell Univ., Med. Coll.)

HEERDT. 4596

G. A. Schamschikowa und A. L. Ioffe, *Die Verwendung von l-Pyrrolidincarbonsäure in der Biosynthese von Glutathion durch tierische Gewebe*. Es wird gezeigt, daß die Glutaminsäure (I) beim früher (Биохимия [Biochimia] 12. [1947.] 437) beschriebenen Prozeß der Biosynth. von Glutathion (II) aus seinen Aminosäurekomponenten in Leberschnitten von Ratten durch l-Pyrrolidincarbonsäure (III) ersetzt werden kann. Bei dem für die II-Bldg. optimalen pH-Wert von 7,4 wird aus III im Mittel genau so viel II synthetisiert wie aus I. Im stärker alkal. Bereich ist die Synth. aus III stärker, im stärker sauren dagegen die aus I. — Bei Verwendung von III als Substrat führt die Zugabe von Brenztraubensäure u. Fumarsäure, den Substraten der Gewebeatmung, zu einer erhöhten II-Synthese. (Биохимия [Biochimia] 14. 74—78. Jan./Febr. 1949. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chemie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Chemie des Stickstoff-Stoffwechsels.)

V. PEZOLD. 4596

K. H. Tietze, *Vergleichende Untersuchungen über den Ablauf der spezifisch-dynamischen Wirkung von Glykokoll und Hefe*. Verabfolgung von 0,227 g Glykokoll/kg Körpergewicht

ergab im Jahre 1940 (bei 25 n. Patienten) einen durchschnittlichen Verbrennungsanstieg auf 18,8% nach 1,3 Stdn., im Jahre 1947 (an 33 n. Personen) einen solchen auf 39,5% nach 0,72 Stunden. Bei Anwendung der N-äquivalenten Menge Hefe (0,554 g/kg) betrug der entsprechende Wert 23,62% nach 0,85 Stdn. (1947). Der Grundumsatz lag 1947 ca. 10% tiefer als 1940. Nach langdauernder eingeschränkter Nahrungszufuhr (vor allem an Eiweiß) tritt also gegenüber der n. Ernährung ein höherer u. rascherer Effekt der spezif.-dynam. Wrkg. ein. *Nährhefe* ist nicht nur chem., sondern auch physiol. als Eiweiß wirksam; der Calorienverbrauch durch die spezif.-dynam. Wrkg. der Hefe liegt bei ca. 60% ihres Gesamtcalorienwertes. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 468—70. 1949. Leipzig)

SCHLOTTMANN. 4596

J. Nöcker, *Stoffwechselversuche zur Beurteilung eiweißreicher Ersatzpräparate für die Behandlung alimentärer Ödeme.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Eiweißarmut der Nahrung zeigt sich, bevor klin. Symptome der Unterernährung auftreten, objektiv in einer Verminderung des Serumeiweißgehaltes. Durchschnittswerte 1939: 7,71% (226 n. Patienten), 1944: 7,24% (90 Fälle), 1946: 6,53% (116). *Nährhefe* ist als hochwertige Eiweißquelle anzusehen; die Resorption beträgt ca. 90%; die biol. Wertigkeit des Hefeeiweißes ist = 70, d. h. 100 g ersetzen 70 g Körpereiw. 50—100 g Hefe täglich werden über Monate gut vertragen. Bei dieser Dosierung stieg in 42 Tagen der durchschnittliche Serumeiweißwert bei 30 Kranken von 5,1 auf 6,26%, d. h. Hefeeiweiß wird vom Körper gut verwertet. Die Armut der Hefe an Lysin ist für die menschliche Ernährung nicht schwerwiegend. Schäden durch den hohen Puringeh. (Gichtanfälle) wurden auch bei täglichem Genuß von 100 g Hefe über mehrere Monate nicht beobachtet. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 471—73. 1949. Leipzig.)

SCHLOTTMANN. 4596

E. Abderhalden, *Physiologisches Praktikum. Teil I: Physiologisch-Chemisches Praktikum.* 8. Aufl. Frankfurt a. M.: Dietrich Steinkopff. 1948. (VIII + 90 S. m. 70 Abb. i. Text.) DM 4.—.

Leslie Earle Arnow, *Introduction to physiological and pathological chemistry, with laboratory experiments.* Introd. by Katharine I. Denford, 3rd ed. St. Louis: C. V. Mosby. 1949. (595 S.) \$ 4.—.

D. Brocq-Rousseau et G. Roussel, *Le sérum normal. Propriétés diastasiques du sérum et des différents éléments du sang.* 3^e série, 1^{re} partie: Diastases hydrolysables, 1 vol. Paris: Vigot Frères, édité. 1949. (377 S.) fr. 1.800.

H. C. Plattner, *Les troubles du métabolisme de l'eau et des électrolytes dans le coma diabétique.* Basel: Benno Schwabe & Co. 1949. (71 S.) Sfr. 6.—.

Kurt Peter Polier, *Über die Bedeutung der Milchsäure in der hormonalen Regulation des Kohlenhydratstoffwechsels.* (23 S., 1 gef. Tab.) 8°. (Maschinenschr.) München, Med. F., Diss. v. 20/1. 1949.

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Peter Marquardt, *Konkurrenzphänomene als Grundlage pharmakologischer Wirkung.* An Hand von Beispielen (Antivitaminen, Chemotherapie der Tuberkulose, Adrenolytica u. vom Adrenalin ableitbare Verbb. sowie Antihistamine) wird die Bedeutung der Theorie der Konkurrenzphänomene als Ursache pharmakodynam. Wirkungen aufgezeigt, ferner die Verflechtung zwischen Biokatalysatoren wie Hormonen, Vitaminen u. Fermenten mit den Pharmaca. (Pharmazie 4. 249—61. Juni 1949. Freiburg i. Br., Univ.)

WUNDERLICH. 4600

Werner Kalow, *Choleresse durch synthetische Mittel.* 1. Mitt. *Quantitativer und qualitativer Effekt des Phenylmethylcarbinols bei der Ratte.* Die Sekretionssteigerung der Galle der Ratte nach Phenylmethylcarbinol betrug durchschnittlich 72%. Die vermehrt ausgeschiedene Galle war etwas wässriger als die n. Galle, ihr Bilirubin-Geh. stärker vermindert als die Konz., an Gallensäuren. Jedoch war die Ausscheidung dieser Gallenbestandteile in der Zeiteinheit vermehrt. Duodenal war die kleinste wirksame Dosis 3 mg/kg; die letale Dosis 10 g/kg; im Dauervers. 3 g/kg ohne Schädigung. Durch akuten Hunger wird die Wrkg. des Phenylmethylcarbinols herabgesetzt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 35—42. 8/1. 1949. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.) KANITZ. 4608

Werner Kalow, *Choleresse durch synthetische Mittel.* 2. Mitt. *Zur vergleichenden Physiologie und Pharmakologie der Gallensekretion.* (1. vgl. vorst. Ref.) Fleischfresser sezernieren nüchtern sehr wenig Galle, Pflanzen- u. Allesfresser dagegen reichlich. Mensch, Ratte, Katze, Hund reagieren auf Tolylmethylcarbinol oder Phenylmethylcarbinol (I) mit Choleresse. Das Kaninchen ist refraktär. Beim Meerschweinchen war die Wrkg. von I unregelmäßig. p-Tolylmethylcarbinol ist das wirksame Prinzip einer Cureumawurzel. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 43—48. 8/1. 1949.)

KANITZ. 4608

S. Buchs, *Über den Mechanismus der Coffeinhyperglykämie.* Die von VI. nach intravenöser Injektion von Coffein (I) (50 mg/kg Ratte) untersuchte Hyperglykämie verläuft zweiphasig: Ein 1. Blutzuckermaximum tritt in der 1. Stde., ein 2. um die 4. Stde. herum auf. Das 1. kommt nur bei intaktem Nebennierenmark zustande, ist entweder emotionell oder durch I bedingt. Nebennierenlose Ratten sterben ca. 2 Stdn. nach intravenöser Gabe

von I selbst in minimaler Dosis (5 mg/kg). Nebennierenextrakt schützt die Tiere vor dem Tode. Doppelseitige Splanchnicusdurchtrennung oder Lähmung des Sympathicus mit *Dihydroergotamin* kann die Höhe der beiden Blutzuckeranstiege manchmal begrenzen, auf keinen Fall aber die Hyperglykämie regelmäßig unterdrücken. Thyroxinverabreichung (Ausschwemmung des Leberglykogens) wirkt wie Nebennierenexstirpation. Hypophyse u. Pankreas sind an der Hyperglykämie durch I nur indirekt beteiligt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 240—50. 4/3. 1949. Buenos Aires, Inst. de Biol. y Med. Exp.)
BAERTICH. 4608

Franz Barfuss und Oskar Eichler, *Periston bei wiederholter Darreichung*. Vff. prüften an ca. 100 Tieren (Kaninchen, Meerschweinchen u. Ratten), ob *Periston* (I) bei übermäßiger Zufuhr im chron. Vers. zu Schädigungen Anlaß gibt. Die Zufuhr von I erfolgte subcutan. I (Mol.-Gew. 25000) wurde in 7,0% ig. RINGER-Lsg., also in doppelter Konz., wie sie bei der Therapie des Menschen, entsprechend dem kolloidosmot. Druck des Blutplasmas, zur Anwendung kommt, verabreicht. Es zeigt sich eine Blockade des reticuloendothelialen Syst., wobei Kongorot langsamer aus dem Blut verschwindet. 50 Stdn. nach einer hohen Dosis ist der größte Teil der Funktion wiederhergestellt, entsprechend der Zeit, in der I im Körper bleibt. Injiziert man bei maximaler Blockade *Staphylokokken*, so zeigt sich trotzdem eine n. Geschwindigkeit der Phagocytose. Histolog. Veränderungen in Milz u. Leber bilden sich in einigen Wochen ohne Residuum zurück. Der Abbau der *Phenylbrenztraubensäure* ist n., der Bilirubingeh. erniedrigt. Dies mag bedingt sein durch eine Störung des Reticuloendothels, die aber nicht als nachteilig aufzufassen ist. Änderungen in der Nebennierenrinde im Sinne erhöhter Aktivität sind als Zeichen der Regulation wegen veränderter Hämodynamik anzusehen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 346—56. 4/3. 1949. Breslau, Univ., Pharmacol. Inst. u. Heidelberg, Chir. Klinik.)
BAERTICH. 4608

Edith Bülbring und France Depierre, *Wirkung synthetischer curareartiger Verbindungen auf den Skelettmuskel und sympathische Ganglien im normalen und denervierten Zustand*. Der Einfl. der curareartig wirkenden Verbb. β -Diäthylaminoäthoxybenzoldiäthylat (I), 1,3-Bis-[β -diäthylaminoäthoxy]-benzoldiäthylat (II) u. 1,2,3-Tri-[β -diäthylaminoäthoxy]-benzoldiäthylat (III) auf den Skelettmuskel u. das sympath. Ganglion im n. u. denervierten Zustand wurde an Katzen u. Ratten untersucht. Auf den n. Skelettmuskel hat III eine starke curareartige Wrkg., gleichviel, ob er durch seinen Nerv gereizt oder intraarteriell mit *Acetylcholin* (IV) behandelt wurde; I wirkt 12—50 mal schwächer. Dieses Wirkverhältnis kehrt sich um auf I:III = 50 (100):1 beim sympath. Ganglion bei Reizung durch den Präganglionnerv oder intraarterielle IV-Injektion. Beim denervierten, mit IV gereizten Skelettmuskel ist das Wirkverhältnis I:III umgekehrt wie beim n. Muskel, aber nur, wenn die Dosen des curareartigen Wirkstoffs klein sind; I wirkt dann wie beim n. sympath. Ganglion, 10—20 mal stärker als III. Hohe I-Dosen wirken sensibilibierend auf den denervierten Muskel; bei steigender Dosis weicht die anfängliche Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit des Muskels einer Steigerung, ein auch beim d-Tubocurarin beobachteter Effekt. I u. d-Tubocurarin zeigen an sich eine Reizwrkg. auf das n. wie auch auf das denervierte Ganglion u. auf den denervierten Muskel. II verursacht eine 50% ig. Hemmung der „echten“ *Cholinesterase* in einer Konz. von 10^{-3} Mol.; I u. III hemmen in dieser Konz. *Cholinesterase* nicht. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 4. 22—28. März 1949. Oxford, Dep. of Pharmacology u. Paris, Inst. Pasteur.) SCHULENBURG. 4608

F. Blittersdorf, *Kasuistischer Beitrag zur Frage der Eleudronallergie*. Beschreibung zweier Fälle von Überempfindlichkeit gegen *Eleudron* (I). Beiden Fällen ist gemeinsam, daß I wie ein *Vollantigen* wirkt. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 106. 60—64. 1/3. 1949. Bonn, Med. Univ.-Klinik.)
BRANDT. 4619

W. R. O. Goslings, *Theoretische Grundlagen für die klinische Anwendung von Penicillin*. Überlegungen, die bei Anwendung von *Penicillin* (I) zu beachten sind: allg. sind kleinere Dosen, über längere Zeit verteilt, wirksamer, doch wird man bei ersten akuten Erkrankungen immer an hohen Dosen festhalten. Es gibt Bakterien mit angeborener I-Resistenz (zum Teil wegen Bldg. von *Penicillinase*, welche das I abbaut) u. in wenigen Fällen solche mit erworbener I-Resistenz. Diese spielt eine geringere Rolle als bei den *Sulfonamiden*. Manchmal werden die immunolog. Verhältnisse verändert u. dadurch Komplikationen vermieden (z. B. Nierenentzündung nach Scharlach). Allg. tox. Erscheinungen werden beim Menschen auch bei höchster Dosierung nicht beobachtet, nur bei Injektion von 50000 Einheiten in das zentrale Nervensyst. traten Krämpfe auf. — Da das im Blut zirkulierende I sehr schnell durch die Nieren ausgeschieden wird, benutzt man bei nicht unmittelbarer Lebensgefahr zur Injektion gern Lsgg. von I in Öl + 4,8% Bienenwachs, wodurch die Wrkg. auf 16—24 Stdn. ausgedehnt wird. Ähnlichen Erfolg

scheinen Injektionen mit Suspensionen unlösl. I-Salze (Fe-, Ag-, Al-Salze) in Öl zu haben. Man versucht auch, durch Zusatz geeigneter Stoffe (*Coronamid* = 4-Carboxyphenyl-methansulfonanilid) die Nierenfunktion zu blockieren, um die Ausscheidung von I zu verzögern. Im allg. sinkt der I-Geh. in den Geweben ebenso schnell wie im Blut. Schwer passierbar für I scheint die Grenze Blut-Liquor, doch könnte die Durchlässigkeit im Krankheitsfall größer sein (Gehirnentzündungen). (Chem. Weekbl. 45. 85—90. 5/2. 1949. Leiden.)

ERXLEBEN. 4619

Günther Altmann, *Über einen Fall von Penicillinheilung bei Gesichtserysipel nach vorausgegangener Sulfonamidschädigung*. Ein durch Sulfonamid-Polyneuritis kompliziertes Gesichtserysipel konnte durch 3tündlich 20000 O.E. (480000 O.E. total) Penicillin innerhalb von 72 Stdn. geheilt werden. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 7. 56—58. 15/7. 1949. Rostock, Univ., Hautklinik.)

LAUBSCHAT. 4619

Willi Dreßler, *Die Wirkung von Penicillin auf intracerebrale Eiterherde*. Bei lokalisierten Hirnabscessen wird von einem Bohrloch im Schädeldach aus nach kleiner Inzision der Dura anpunktiert, der eitrige Inhalt aspiriert, mindestens 150000—200000 O.E. Penicillin injiziert u. einige cm³ Luft eingeblasen. Nach 1—2 Tagen ist der Abszeßinhalt steril. — Bei intracysternalen u. intramuskulären Penicillingaben sind zur Verlangsamung der Nierenausscheidung gleichzeitig Coronamide zu geben. — Direkte lokale Anwendung führt zur besten Ausnutzung des Antibioticums. (Dtsch. med. Wschr. 74. 641—44. 20/5. 1949. Erlangen, Chirurg. Univ., Klinik.)

MARSSON. 4619

R. Arnold, *Behandlung des Lungenabscesses durch pertracheale Penicillinanwendung*. In zwei vergeblich mit Sulfonamiden u. Penicillin (I) parenteral behandelten Fällen von großen, operativ nicht angebaren Lungenabscessen wurde, wie folgt, vorgegangen; Nach vorangegangener Anästhesierung von Rachen u. Kehlkopf mit *Pantocain* wurde eine Gummisonde durch den Kehlkopf in die Trachea eingeführt u. bei leicht gehobenem Oberkörper u. entsprechender Seitenlage 100000 O.E. in 10 cm³ physiol. NaCl-Lsg. gelöstes I appliziert. Der in beiden Fällen schlagartig eintretende Erfolg empfiehlt diese neue Meth. überall da, wo mit parenteraler u. auch mit Sprayapplikation kein Erfolg mehr erzielt werden kann u. ein schlechter Allgemeinzustand ein operatives Eingehen verbietet. (Dtsch. med. Wschr. 74. 678—80. 27/5. 1949. Solingen, Städt. Krankenanstalten.)

LAUBSCHAT. 4619

N. Lubsen, *Grundlagen der klinischen Anwendung von Streptomycin*. Vf. gibt in einem Vortrag eine Übersicht über Möglichkeiten u. Schwierigkeiten der klin. Anwendung des Streptomycins (I). Die Tagesdosis ist von anfangs 2—3 g auf 1 g vermindert worden. Günstige Ergebnisse sind nur bei Tularämie erhalten worden. Bei Infektionen der Urinwege sind die Erfahrungen nur mäßig gut. Hier verdient die Behandlung mit Sulfonamiden oder Mandelsäure den Vorzug, weil diese meist nur dann mißglückt, wenn die Nierenfunktion stark gestört ist, oder wenn örtliche Veränderungen der Urinwege vorliegen (Stein, Verhaltung durch Prostatahypertrophie). Die in solchen Fällen angewandte Behandlung mit I führte zu keinem bleibenden Erfolg, vermutlich, weil die örtlichen Veränderungen die Genesung verhindert haben, obgleich der Urin durch Verabreichung von NaHCO₃ stark alkal. reagiert u. infolge Beschränkung der Diurese meist ca. 1000 γ/cm³ I enthält. Eine an Miliartuberkulose mit Meningitis leidende, mit I behandelte Patientin äußerte nach 13 Monaten keine Klagen; als tox. Rk. hatte sich eine völlige Taubheit entwickelt. Von 48, über 3 Jahre alten Meningitiskranken, die intramuskulär u. intralumbal behandelt worden waren, lebten nach 3 Monaten noch 22. Die übrigen Indikationen sind auf Erkrankungen beschränkt, die einerseits infolge ihrer ersten Beschaffenheit das Wagnis tox. Rkk. gestatten, wobei andererseits eine solche Rk. erwartet werden darf, daß infolge der Empfindlichkeit der Tuberkelbacillen gegen I nach 10—12 Wochen keine weitere Behandlung mehr nötig sein wird. Bei der Behandlung der Nierentuberkulose sind günstige Ergebnisse durch Kombination des I mit Chaulmoograöl erzielt worden. Für die Anwendung des I muß die Forderung nach regelmäßiger Best. der Empfindlichkeit der Mikroorganismen gestellt werden. Ferner müssen Verff. zur Verfügung stehen, mit denen der I-Geh. von Körperfl. bestimmt werden kann. (Chem. Weekbl. 45. 72—74. 29/1. 1949.)

WESLY. 4619

W. Berblinger, *Autopsiebeobachtungen von Meningitisfällen nach lange durchgeführter Streptomycinbehandlung*. Chron. Miliartuberkulose der Lungen wurde binnen 2—4 Monaten durch Streptomycin (I)-Gaben von 30—200 g völlig geheilt. Bei tuberkulöser Leptomeningitis wurden Remissionen mit Lebensverlängerung bis zu 11½ Monaten, in einem Fall sogar völlige Heilung, erzielt. In einigen Fällen wurden die Tuberkelbacillen gegen I resistent, u. manchmal traten bei der Abheilung der entzündlichen Rkk. in der Arterienwand bindegewebige Verdickungen der Intima bis zum Gefäßverschluß u. als Folge davon Erweichungsherde im Gehirn auf; doch werden sich voraussichtlich diese Nebenwirkungen

bei entsprechend gewählter Dosierung vermeiden lassen. Die Meningitis ist möglichst frühzeitig zu diagnostizieren u. die I-Therapie rasch einzuleiten. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 321—23. 1949. Davos.) MARSSON. 4619

José Ferrer-Hombravella, *Streptomycin bei der Behandlung der allgemeinen progressiven Paralyse*. Beschreibung zweier Fälle von progressiver Paralyse, die mit 100 mg *Streptomycin* täglich über 15 Tage behandelt wurden u. bei denen erkennbare Besserung in den verschied. Rkk. festgestellt wurde. (Medicamenta [Madrid] 7. 25. 1/1. 1949. Barcelona, Clinica Medica de la Fac. de Med.) KUNZMANN. 4619

A.-Charles Hollande, *Über kristallisiertes Clitocybin*. Durch Extraktion von auf Kleie-Karotten-Leberautolysat-Nährboden gezüchteter *Clytocybe gigantea* mit verschied. Lösungsmitteln konnte *Clytocybin* (I) großer Reinheit krist. (orthorhomb. Syst.) mit dem F. 77° erhalten werden; es ist leicht lösl. in Ae., A., Aceton u. Wasser. Die Kristalle oxydieren sich an feuchter Luft ziemlich leicht unter Braunfärbung, wobei sie in Ae. schwerer lösl. werden. Ein häufig auftretender gelber Begleitstoff bewirkt mehr oder minder schnelle Umwandlung der Kristalle von I an feuchter Luft in gelbe Öltröpfchen. I zeigt die gleichen bakteriostat. Eig. wie I A u. B. Falls nicht in Lsg. auf 100° erwärmt, wirkt I auf Tuberkelbacillen bakteriostat. u. bakteriolytisch. 200 mg von krist. I töteten bei subcutaner Injektion der wss. Lsg. ein 350 g-Meerschweinchen nicht, u. es trat keine lokale Nekrose auf. — I ist kein Protein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1758—60. 30/5. 1949.) GIBIAN. 4619

I. J. Greenblatt, S. Feldman und J. M. Linder, *Gebrauch von Histamin in einem verzögernden Lösungsmittel bei peripherer Gefäßerkrankung*. Bei Thromboangiitis obliterans, Arteriosclerosis obliterans u. Krampfadergeschwür wurde *Histamin* (als Phosphat, 0,5 mg/cm³) in 3%ig. Lsg. von Bienenwachs (gelb) in Sesamöl als gefäßerweiterndes Mittel erfolgreich angewandt. (J. Amer. med. Assoc. 141. 260—63. 24/9. 1949.) MARSSON. 4623

M. Burstein und J.-L. Parrot, *Erhöhung der Histaminämie beim Hund infolge Injektion einer starken Atropindosis*. Starke intravenöse *Atropin*-Gaben beim Hund haben erhebliche, aber vorübergehende Histaminämie zur Folge, die wahrscheinlich mit der beobachteten Vasodilatation u. der daraus folgenden brüskten Hypotension zusammenhängt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 251—55. Febr. 1949.) MARSSON. 4623

G. V. Anrep, G. S. Barsoum und M. R. Kenawy, *Die pharmakologischen Wirkungen der kristallinen Substanzen von Ammi visnaga L.* Die ägypt. Droge *Khella*, die aus den Früchten der Umbellifere *Ammi visnaga* besteht, enthält *Khellin* (*Dimethoxyethylfuranochromon*) (I) (vgl. C. 1938. I. 1987), *Khellolglucosid* (*Monomethoxyoxymethylfuranochromoglucoosid*) (II) (vgl. C. 1942. I. 359) u. *Visnagin* (*Monomethoxyethylfuranochromon*) (III) (vgl. C. 1941. II. 2566). Für die Inhaltsstoffe werden eine colorimetr. u. eine biol. Bestimmungsmeth. angegeben. Durch Alkali wird I in *Khellinon* (*Dimethoxyacetyl-oxy-cumaron*) (IV) u. III in *Visnaginon* (*Monomethoxyacetyl-oxy-cumaron*) (V) gespalten. II ist medizin. unwirksam, während das *Aglucon* wirksam ist. Die coronargefäßerweiternde Wrkg. von I u. III ist gleich, IV u. V wirken etwas schwächer. I zeigt eine auffallende Wrkg. auf die Bronchien in der isolierten Lunge. I wird schnell resorbiert vom Magen sowie Dünn- u. Dickdarm. Intramuskuläre I-Injektionen führen zu rascher Wrkg., da I sich sehr schnell im Blut anreichert. Die orale Zuführung wirkt langsamer. Im Urin wird I nicht ausgeschieden. II wird im Körper nicht in I verwandelt. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 164—76. März 1949. Kairo.) HERRMANN. 4623

M. M. Bagouri, *Die coronargefäßerweiternde Wirkung der kristallinen Substanzen von Ammi visnaga L.* *Khellin* zeigt eine deutliche Wrkg. auf das isolierte Kaninchenherz (tiefste wirksame Konz. 2 mg/Liter RUNGE-LOCKE-Lsg.). *Khellolglykosid* zeigt selbst bei 100 mg/Liter keine Wirkung. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 177—80. März 1949. Kairo.) HERRMANN. 4623

Jean P. Davis und William G. Lennon, *Vergleich von Paradion und Tridion bei der Behandlung von Epilepsie*. Der Wert von *Tridion* (*Trimethylloxazolidindion*) für die Behandlung von petit mal Epilepsie ist klar erwiesen, wird aber durch tox. Nebenwirkungen beeinträchtigt. Das neue Präp. *Paradion* (ABBOTT & Co.) (*Dimethyläthylloxazolidindion*) ist etwa ebenso wirksam bei der Behandlung von petit mal, verursacht aber weniger Photophobie u. Neutropenie. Der hypnot. Effekt ist dagegen etwas größer. (J. Pediatrics 34. 273—78. März 1949. Boston, Mass.) EBERLE. 4628

G. Destunis und Sophia Hilliges, *Toxische Myelo-Radiculo-Neuritis nach einer akuten kombinierten Phosphor-Thallium-Vergiftung*. Bericht über die seltene Kombination einer Phosphor-Thallium-Vergiftung mit Paraplegie der unteren Extremitäten (tox. Myelo-Radiculo-Neuritis), Leukonychia u. Alopecia. (Psychiatrie, Neurol. med. Psychol. 1 28—29. Jan./Febr. 1949. Berlin.) HOHENSEE. 4650

Gerhard Rühl, *Gedanken zum Silicoseproblem*. Gegenüberstellung der verschied. Thesen über Genese, Charakter, Prophylaxe u. Therapie der *Silicose*. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 110—17. 1/2. 1949. Gütersloh.) LAUBSCHAT. 4671

Karl Humperdinck und Alfons Abler, *Untersuchungen des roten Blutbildes bei chronischer Einwirkung von Benzol und Benzolhomologen unter besonderer Berücksichtigung des Erythrocytendurchmessers*. Neben der schädigenden Wrkg. auf das leukopoet. Syst. führen Lösungsmittelgemische von Bzl. u. Benzolhomologen, wie sie im Tiefdruck verwandt werden, zu einer mäßigen Anämie hyperchromen Charakters. Ihr Nachw. kann als frühdiagnost. wertvolles Material betrachtet werden. Auf Grund von hämatolog. Unters. von Tiefdruckern wird bes. eine geringgradige Vergrößerung des mittleren Erythrocytendurchmessers u. eine Rechtsverschiebung der PRICE-JONES-Kurve bereits im früheren Stadium festgestellt. Die Leukocytenwerte zeigen bei den untersuchten Fällen keine Besonderheiten im Sinne einer starken Verminderung oder Vermehrung. (Aerztl. Forsch. 3. 117—20. 10/3. 1949. Stuttgart/Tübingen, Arbeitsmedizin. Inst.) BAERTICH. 4671

G. W. S. Andrews and J. Miller, *Penicillin*. London: Harrap. 1949. (160 S. m. Abb.) 7 s. 6 d.

Gail Monroe Daek, *Food poisoning*, rev. ed. Chicago: University of Chicago Press. 1949. (195 S.) \$ 3,75.

Chester Scott Keefer, *The uses of penicillin and streptomycin*. Lawrence: Univ. of Can. Press. 1949. (72 S.) \$ 2,—.

Wolfgang Kulsers, *Leitfaden der Strahlentherapie der Hautkrankheiten*. Mit einer Einführung in die allgemeine Strahlentherapie. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. 1948. (174 S. m. 24 Abb.) DM 7,80.

John C. Krantz Jr. and C. Jelleff Carr, *The pharmacologic principles of medical practice*. Baltimore: Williams & Wilkins. 1949. (980 S.) \$ 10,—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Walter Deckenbrock, *Das neue Schwedische Arzneibuch*. (*Svenska Farmakopén 1946*). (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89. 422—24. 10/6. 1949. Lüdinghausen/Westf.) E. BRANDT. 4754

Wolfgang Schaal, *Neue Metalle in der Chirurgie und ihre Verwendung*. *Tantal, Vitium* (Zus. unbekannt), *Stainless-Steel* (18—20% Cr, 8—10% Ni u. 60—70% Fe mit kleinen Mengen von Kohle, Mg, Si u. S) u. *Inconel* (80% Ni, 13% Cr u. 7% Fe) verhalten sich im lebenden Gewebe annähernd gleich reaktionslos. Die Gewebe werden in ihrer Struktur kaum verändert. (Aerztl. Forsch. 3. Arbeits- u. Problemler. 69—70. 10/3. 1949. Ulm/Donau.) BAERTICH. 4798

Bodo-Heinz Wiebeck, *Tantal bei der Schädeldachplastik*. *Ta* eignet sich bes. für Schädeldachplastiken infolge seiner Festigkeit, die der von Stahl entspricht; es ist äußerst dehnbar. *Ta* ist völlig indifferent gegenüber Körpergewebe u. Körpersäften. Es wird nur von HF angegriffen u. oxydiert sich nicht an der Luft. (Aerztl. Forsch. 3. Arbeits- u. Problemler. 71—72. 10/3. 1949. Offenbach/Main, Stadtkrankenhaus, Chirurg. Klinik.) BAERTICH. 4798

Hermann Eichhorn, *Ein Beitrag zur Silberzinngußfüllung*. Vorteile u. Ausführung der Silberzinngußfüllung in der Zahnpraxis. (Zahnärztl. Welt 4. 97—98. 25/2. 1949. Konstanz/Bodensee.) KUNZMANN. 4798

K. Scheurkogel, *Technische Darstellung von Penicillin*. Für die jetzt in Delft ausgeführte Darst. des *Penicillins* (I) wird eine mit lösl., N₂ enthaltenden Stoffen versetzte Lsg. von Kohlenhydraten als Nährlsg. verwendet, die sterilisiert u. mit Schimmelsporen geimpft wird. Nach 2—4tägiger Entw. u. Umwandlung des Schimmels in I wird die I enthaltende Lsg. vom Ungelösten filtriert. Man extrahiert das I aus dem Filtrat durch Schütteln mit einem in W. unlösl. organ. Lösungsm. u. aus diesem wieder mit Hilfe einer neutralen Pufferlösung. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Arbeitsweisen erhält man eine konz. Lsg., aus der man das I unmittelbar kristallisieren kann. Man kann die Lsg. auch gefrieren u. das Eis unter vermindertem Druck sublimieren lassen. (Chem. Weekbl. 45. 69—72. 29/1. 1949.) WESLY. 4810

Vodol Co., Chicago, Ill., übert. von: Abraham Taub, New York, N. Y., V. St. A., *Verbandsgaze* versieht man mit einem weichen, gelartigen Belag mit einer trockenen, nichtklebrigen Oberfläche, die zur Heilung offener Wunden erforderlichen Arzneien aufnehmen fähig ist u. sich in wss. Mitteln leicht verteilt u. aus 50—90% eines aliphat. Polyoxyalkohols, 0,5—25% einer wasserlösl. alkylierten Cellulose, 3—20% Mineralöl (I), 0,0005—2% eines Phosphatids als Verteilungsmittel für I u. 1—25% W. besteht. — Man dispergiert 150 (Teile) Oxyäthylcellulose (II) in 750 W., versetzt mit 900 Triäthylenglykol (III), dampft im Vakuum unter Rühren bei ca. 100° 450 W. ab, vermischt langsam 6 ölfreie Maisölphosphatide mit 75 auf 100° erhitztem I, gibt das I-Phosphatidgemisch zu dem II—III-Wassergemisch u. verrührt bei 90—100°. Nach dem Abkühlen erhält

man ein halbfestes, als Salbengrundlage geeignetes pastenförmiges Gel, das auf das Gewebe aufgebracht u. zwecks Herst. eines nichtklebrigen Films einer Oberflächentrocknung unterworfen wird. Vor dem Auftragen auf das Gewebe wird die Salbengrundlage mit den geeigneten Medikamenten versehen. Z. B. erhitzt man 956 der oben beschriebenen Salbengrundlage auf ca. 90°, verrührt mit 20 J u. 24 gepulvertem NaJ, bis das J gelöst ist u. läßt erkalten. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 464 755 vom 9/7. 1946, ausg. 15/3. 1949.)

ROJCK. 4795

Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriker, Södertälje, Schweden (Erfinder: J. R. Dahlbom), Herstellung von Diphenylmethoxyessigsäuren und deren Estern. Man setzt Halogenessigsäuren oder deren Ester mit Benzhydrol (I) um, oder kondensiert Glykolsäureester ebenfalls mit I oder setzt Glykolsäureester mit Diphenylmethylhalogeniden um. Z. B. werden 50 g I in 225 cm³ Toluol gelöst u. 5,75 g pulverisiertes Na zugefügt; am anderen Tage wird das Gemisch nach Zusatz von 42 g Bromessigsäureäthylester 7 Std. am Rückflußkühler gekocht. Nach Abtrennung des Toluols u. des gebildeten NaBr wird im Vakuum destilliert. Man erhält reinen *Diphenylmethoxyessigsäureäthylester*, Kp._{0,002} 105 bis 115°. In analoger Weise erhält man *p.p'*-Tetramethyldiaminodiphenylmethoxyessigsäureäthylester, Kp._{0,001} 100—110°, u. *p*-Methoxydiphenylmethoxyessigsäureäthylester, Kp._{0,002} 110—120°, aus *p.p'*-Tetramethyldiaminodiphenylcarbinol bzw. *p*-Methoxydiphenylcarbinol. Weiter wird die Herst. von *Diphenylmethoxyessigsäure*, F. 74—75°, *Diphenylmethoxyessigsäurediäthylaminoäthylester*, Kp._{0,002} 160°, *Hydrochlorid*, F. 143 bis 144° u. von *p*-Nitrodiphenylmethoxyessigsäureäthylester, Kp._{0,002} 120—125° beschrieben. Die Verbb. sollen als *Heilmittel* mit *spasmolyt. Wrkg.* dienen. (Schwed. P. 124 738 vom 6/6. 1947, ausg. 26/4. 1949.)

J. SCHMIDT. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von basischen Amidin der 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäure. Man behandelt 1-[2'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -diäthylaminoäthylamid (II) mit einem äthylierenden Mittel, z. B. *Äthylbromid* (III). Zu diesem Zweck kann man z. B. das aus 6 (Teilen) II, 1 fein zerriebenem NaNH₂ in 22 Toluol durch Erhitzen am Rückflußkühler bis zum Aufhören der NH₃-Entw. erhaltene Gemisch nach Abkühlen mit 4,4 III u. 17 absol. Toluol einige Zeit am Rückflußkühler kochen, nach dem Erkalten 100 W. zusetzen, die Schichten im Scheidetrichter trennen, die Toluollsg. mehrere Male mit W. waschen, die vereinigten sauren Lsgg. alkal. stellen u. ausäthern u. erhält aus dem Ätherextrakt 1-[2'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -diäthylaminoäthyl-äthylamid, Kp._{0,22} 144—147°, *Hydrochlorid*, F. 128—129°. Analog erhält man: aus 1-Phenylcyclohexan-1-carbonsäure- β -diäthylaminoäthylamid u. III 1-Phenylcyclohexan-1-carbonsäure- β -diäthylaminoäthyl-äthylamid, Kp._{0,28} 149—151°, *Hydrochlorid* F. 118—120°; aus 1-[3'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -diäthylaminoäthylamid u. Methyljodid 1-[3'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -diäthylaminoäthyl-methylamid, Kp._{0,3} 147—152°, *Hydrochlorid* F. 101—102°; aus 1-Phenylcyclohexan-1-carbonsäure- β -dimethylaminoäthylamid u. III 1-Phenylcyclohexan-1-carbonsäure- β -dimethylaminoäthyl-äthylamid, Kp._{0,15} 125—130°, *Hydrochlorid* F. 176—178°; aus 1-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure- β -dimethylaminoäthylamid u. *n*-Butylchlorid 1-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure- β -dimethylaminoäthyl-*n*-butylamid, Kp._{0,15} 127 bis 128°, *Hydrochlorid* F. 189—190°. Die bas. Amide dienen als *Therapeutica*. (Schwz. PP. 258 781—258 785, sämtlich vom 9/5. 1947, ausg. 16/5. 1949. Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 253 121.)

STARGARD. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-[2'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -diäthylaminoäthyl-ester (I) erhält man verfahrensgemäß, wenn man einen reaktionsfähigen Ester des 1-[4'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -oxyäthyl-esters, z. B. den Halogenwasserstoff-, H₂SO₄- oder einen Arylsulfonester, mit Diäthylamin (II) umsetzt. Führt man z. B. 40,8 (Teile) 1-[4'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure mit SOCl₂ in üblicher Weise in das Säurechlorid über, setzt dieses mit 16 Äthylchlorhydrin in 150 Pyridin um, gießt das Gemisch in W., stellt es kongosauer, äthert aus, wäscht u. trocknet die Ätherlsg., dest. Ac. ab, fraktioniert den Rückstand im Vakuum u. setzt 27 des so erhaltenen 1-[4'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthyl-esters mit 15 II in der Wärme um, nimmt das Reaktionsgemisch in verd. HCl auf, äthert aus u. isoliert aus der wss. Lsg. den bas. Ester durch Zugabe von K₂CO₃, so erhält man I nach Ausäthern u. Dest. des Ätherrückstandes im Vakuum in Form einer farblosen Fl. vom Kp._{0,03} 113—115°, *Hydrochlorid*, F. 167—168°, die *therapeut. Verwendung* finden soll. (Schwz. P. 250 770 vom 20/3. 1944, ausg. 1/7. 1948.)

STARGARD. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Basische Ester von 1-Arylcycloalkyl-1-carbonsäuren. Man setzt einen reaktionsfähigen Ester des 1-[2'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -oxäthylesters mit *Diäthylamin* (II) um. So erhält man durch Erhitzen von 28,2 (Teilen) 1-[2'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthylester (aus 1-[2'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäurechlorid u. Äthylchlorhydrin) mit 14,6

II, Lösen des Gemisches in verd. HCl, Entfernen von neutralen Anteilen durch Ausäthern, aus der wss. Lsg. bei Zusatz von NH_3 u. Aufnahme des abgeschiedenen Esters in Ae. u. übliches Aufarbeiten des Ätherextrakts I-[2'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,03}$ 134—136°, Hydrochlorid F. 136—137°. Analog entsteht: aus I-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthylester u. II 1-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,15}$ 150—155°, Hydrochlorid F. 134—136°; aus I-[3',4'-Dimethylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthylester (III) u. Morpholin I-[3',4'-Dimethylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -morpholinoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,05}$ 162—164°, Hydrochlorid F. 156—157°; aus III u. Piperidin (IV) I-[3',4'-Dimethylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -piperidinoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,3}$ 156—158°, Hydrochlorid F. 167—169°; aus I-[2'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthylester u. Dimethylamin der I-[2'-Methylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -dimethylaminoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,3}$ 125—128°, Hydrochlorid F. 161 bis 163°; aus III u. II der I-[3',4'-Dimethylphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,05}$ 126—128°, Hydrochlorid F. 170—171°; aus I-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthylester u. IV der I-Phenylcyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -piperidinoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,15}$ 135—136°; aus I-[4'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthylester u. II der I-[4'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,04}$ 150—152°, Hydrochlorid F. 141—142°; aus I-[3'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- β -chloräthylester u. II der I-[3'-Methoxyphenyl]-cyclopentan-1-carbonsäure- $[\beta$ -diäthylaminoäthyl]-ester, $\text{Kp.}_{0,1}$ 148—150°, Hydrochlorid F. 143—144°. — *Therapeutica.* (Schwz. PP. 258 196—258 199, 258 200—258 204; sämtlich vom 20/3. 1944, ausg. 16/4. 1949. Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 250 770; vgl. vorst. Ref.)

STARGARD. 4807

Aktiebolaget Astra, Apotekarnes Kemiska Fabriker, Södertälje, Schweden (Erfinder: R. Dahlbom, T. Ekstrand, J. Laudon und B. Sjögren), Herstellung von Benzolsulfonamidverbindungen. Man bringt Benzolsulfonamide, die in p-Stellung eine NH_2 -Gruppe tragen oder eine in eine NH_2 -Gruppe überführbare Gruppe aufweisen, mit Triphenylmethan-Verbb. zur Rk., wobei diese entweder mit dem p-Substituenten oder mit der Sulfonamidgruppe reagiert. Die neuen Verbb. zeichnen sich durch antibakterielle Wrkg. gegen Tuberkelbazillen aus. Z. B. kondensiert man Triphenylmethylchlorid (I) mit Sulfanilamid-Na zu Triphenylmethylsulfanilamid, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, F. 214—215°. Aus I u. Sulfanilamidothiazol-Na erhält man Triphenylmethylsulfanilamidothiazol, $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$, F. 160 bis 161°. Analog herstellbar sind: Triphenylmethylmethylsulfanilamid; Triphenylmethylphenylsulfanilamid; Triphenylmethylpyridylsulfanilamid; ferner 3-Dimethylaminotriphenylmethylsulfanilamidiodithiazol, $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$, F. 170° (unter Zers.); 3-Dimethylaminotriphenylmethylsulfanilamid; 2,4'-Bis-[dimethylamino]-triphenylmethylsulfanilamid; 4,4',4''-Trimethoxytriphenylmethylsulfanilamid, Triphenylmethylacetylsulfanilamid, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$, F. 254—255°; N_1 -Methylacetylsulfanilamidotriphenylmethan, $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$; Acetylsulfanilamido-4-triphenylmethan, $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$, F. 259 bis 260°; 4,4'-Bis-[dimethylamino]-4'-acetylsulfanilylaminotriphenylmethan; u. 4,4'-Bis-[dimethylamino]-4'-acetylsulfanilylaminotriphenylmethan. Man kann ganz allg. nach diesem Verf. Verbb. der Zus. $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Y}$ herstellen. Hierin bedeuten: X = Nitro-, Diazo- oder eine oder mehrere NH_2 -Gruppen (auch substituiert durch acycl., isocycl. oder heterocycl. Reste), oder eine oder mehrere Azogruppen mit isocycl. oder heterocycl. Substituenten, u. Y eine Amidogruppe, die auch acycl., isocycl. oder heterocycl. Substituenten tragen kann. Hierbei enthalten X oder Y oder beide einen Triphenylmethanrest. Die Prodd. können auch als Farbstoffe dienen. (Schwed. P. 124 739 vom 16/2. 1943, ausg. 26/4. 1949.)

J. SCHMIDT. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., Albert Frederick Crowther, Francis Henry Swindin Curd, James Allan Hendry and Leslie Leslie Rose, England, Herstellung von Biguanidderivaten der allg. Formel $\text{RR}'\text{N}-\text{C}(\text{:}\overset{2}{\text{N}}\text{X})-\overset{3}{\text{N}}\text{H}-\text{C}(\text{:}\overset{4}{\text{N}}\text{Y})-\overset{5}{\text{N}}\text{R}'\text{R}''$, in der R u. R' je einen KW-stoffrest, R'' u. R''' Wasserstoff oder einen KW-stoffrest; X oder Y Wasserstoff u. Y oder X Wasserstoff oder Alkyl; mindestens 2 der Gruppen X, Y, R, R', R'' u. R''' Wasserstoff bedeuten u. worin eine, mehrere oder alle übrigen dieser Gruppen nicht-saure Substituenten enthalten können. Man setzt ein Guanidin $\text{RR}'\text{N}-\text{C}(\text{:}\text{NX})-\text{NH}_2$ mit einem S-substituierten Isothioharnstoff $\text{Alkyl}-\text{S}-\text{C}(\text{:}\text{NY})-\text{NR}'\text{R}''$ oder mit einem Thioharnstoff $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{NR}'\text{R}''$ in Ggw. eines Entschwefelungsmittels unter Erhitzen u. vorzugsweise Verwendung von Lösungsmitteln oder Verdünnungsmitteln um. — Die Prodd. sind *Chemotherapeutica*, bes. gegen Malaria. Die beste Wrkg. zeigen Verbb., in denen einer der Substituenten R u. R'' Wasserstoff u. der andere ein durch mindestens ein zum benachbarten N-Atom in m- oder p-Stellung befindliches Halogenatom substituiertes Phenylrest ist. X Wasserstoff oder Alkyl bedeutet u. R', Y u. R''' für Alkyl-

reste bzw. H-Atome stehen, die zusammen mehr als 1 u. weniger als 8 C-Atome enthalten (vorausgesetzt, daß mindestens einer von den 3 Substituenten H ist). Entsprechende Bedingungen können auch für R' u. R''', Y u. R, X, R'' gelten. — Angaben über Ausgangsstoffe u. ihre Herstellung. — Die Prodd. sind starke Basen u. bilden mit anorgan. u. organ. Säuren beständige, in vielen Fällen wasserlös. Salze. — Z. B. erhitzt man 11,8 (Teile) *Isopropylthioharnstoff* (IV), 17,5 C₂H₅J u. 40 A. ½ Stde. unter Rückfluß, isoliert durch Eindampfen einen viscosen Sirup, der hauptsächlich aus *S-Äthyl-N-isopropylisothioharnstoffhydrojodid* besteht, erhitzt dieses Prod. mit 18,5 *p-Chlorphenylguanidin* (I) u. 80 A. 16 Stdn. unter Rückfluß, verjagt A., macht alkal., extrahiert die Base mit Ae., behandelt den Auszug mit 5% ig. Essigsäure, alkalisiert mit NaOH, extrahiert wieder mit Ae. u. isoliert durch Eindampfen, Auflösen in Aceton u. Ansäuern das *Acetat* (V) von *N₁-p-Chlorphenyl-N₅-isopropyl-B.* (II) (B. = Biguanid), F. 185°. — Aus I u. *S-Benzyl-N-isopropylisothioharnstoffhydrochlorid* (III) das *Hydrochlorid* von II, F. 244 bis 245°. III, F. 147—148°, aus IV u. *Benzylchlorid*; freie Base, F. 67—68°. — Aus I u. *S-isopropyl-N-isopropylisothioharnstoffhydrobromid* (VI) ein Prod., das mit Essigsäure V ergibt, VI, F. 135—136°, aus IV u. *Isopropylbromid*. — Aus *Phenylguanidincarbonat* u. VI *N₁-Phenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 235—236°. — Aus I u. *S-Äthyl-N-äthylisothioharnstoffhydrobromid* (F. 78—79°; aus *Äthylbromid* u. *N-Äthylthioharnstoff*) ein Prod., das bei weiterer Behandlung *N₁-p-Chlorphenyl-N₅-äthyl-B.-acetat*, F. 160—161°, ergibt. — Von I u. *S-Äthyl-N-isopropylisothioharnstoffhydrobromid* (VII) (F. 126—128°; Rk. von *Äthylbromid* u. IV) gelangt man zum *Acetat* von *N₁-p-Chlorphenyl-N₅-isopropyl-B.*, F. 185°. — In analoger Weise: *N₁-p-Chlorphenyl-N₅-n-propyl-B.*, F. 58,5—60°. — *N₁-p-Chlorphenyl-N₅-äthyl-B.*, F. 99—101°. — *Hydrochlorid* von *N₁-p-Bromphenyl-N₅-isopropyl-B.*, F. 246°. — *N₁-m-Chlorphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 232°. — *N₁-p-Jodphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 239°. — *N₁-p-Bromphenyl-N₅-äthyl-B.-hydrochlorid*, F. 233—234°. — *N₁-3,5-Dichlorphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 239 bis 240°. — *N₁-3,4-Dichlorphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 244—245°. — *N₁-p-Bromphenyl-N₅-n-propyl-B.-hydrochlorid*, F. 221—222°. — *N₁-p-Bromphenyl-N₅-sek.-butyl-B.-hydrochlorid*, F. 255—256°. — *N₁-3,4,5-Trichlorphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 254—255°. — *N₁-3-Chlor-4-bromphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 237°. — *N₁-3-Chlor-4-jodphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 219°. — *N₁-4-Chlor-3-methylphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 243—245°. — *N₁-3-Chlor-4-methylphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 256°. — *N₁-m-Bromphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 225°. — *N₁-3,4-Dibromphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 240°. — *N₁-4-Jod-3-bromphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 236°. — *N₁-3,4-Dichlor-4-bromphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 244—245°. — *N₁-m-Jodphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 246°. — *N₁-4-Chlor-3-bromphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 239°. — *N₁-4-Chlor-3-jodphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 239°. — *N₁-3,4-Dijodphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 237°. — *N₁-4-Brom-3-jodphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 239°. — *N₁-p-Jodphenyl-N₅-methyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 236—237°. — *N₁-p-Chlorphenyl-N₅-methyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*. — *N₁-p-Bromphenyl-N₅-methyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 257°. — *N₁-3-Chlor-4-bromphenyl-N₅-äthyl-B.-hydrochlorid*, F. 217°. — *N₁-3-Chlor-4-jodphenyl-N₅-äthyl-B.-hydrochlorid*, F. 226—227°. — *N₁-3-Chlor-4-jodphenyl-N₅-n-propyl-B.-hydrochlorid*, F. 225°. — *N₁-m-Chlorphenyl-N₅-n-propyl-B.-hydrochlorid*, F. 194—195°. — *N₁-p-Jodphenyl-N₅-äthyl-B.-hydrochlorid*, F. 239—240°. — *N₁-p-Jodphenyl-N₅-n-propyl-B.-hydrochlorid*, F. 222—224°. — *N₁-p-Jodphenyl-N₅-n-butyl-B.-hydrochlorid*, F. 207°. — *N₁-4-Chlor-3-jodphenyl-N₅-äthyl-B.-hydrochlorid*, F. 197—198°. — *N₁-3-Chlor-4-bromphenyl-N₅-methyl-N₅-n-propyl-B.-hydrochlorid*, F. 234°. — *N₁-3-Chlor-4-bromphenyl-N₅-methyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 244°. — *N₁-3-Chlor-4-jodphenyl-N₅-methyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 231°. — Aus *p-Athoxyphenylguanidin* u. VII *N₁-p-Athoxyphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 240°. — I wird mit IV in Ggw. von PbO u. A. 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Gemisch aufgearbeitet u. mit Eisessig behandelt, wobei V anfällt. — Aus *p-Methoxyphenylguanidin* mit IV in Ggw. von HgO, dann HCl *N₁-p-Methoxyphenyl-N₅-isopropyl-B.-hydrochlorid*, F. 231°. — Aus *Isopropylguanidinsulfat* (IX) mit *N-p-Chlorphenylthioharnstoff* (VIII) bei längerer Behandlung mit HgO eine harzige M., die in Bzl. gelöst wird. Man extrahiert mit 7% ig. HCl, klärt den Auszug mit Kohle, gibt NH₄Cl u. überschüssiges CuSO₄ zu, macht stark alkal., extrahiert den Cu-Biguanidkomplex mit Bzl., wäscht die Lsg. mit W., dann HCl, isoliert die saure Schicht, versetzt sie mit Na₂S, bis kein CuS mehr ausfällt, filtriert, macht das Filtrat alkal., nimmt das sich abscheidende Öl in Bzl. auf, trocknet, dampft ein, löst den Rückstand in Äthylacetat, macht mit Eisessig eben lackmussauer. Es fällt V aus. — Aus VIII u. I in Ggw. von PbO *N₁-N₅-Di-(p-chlorphenyl)-B.-hydrochlorid*, F. 250°. — Aus *Isopropylguanidinsulfat* u. *N-p-Chlorphenyl-N₁-methylthioharnstoff* (F. 147°, aus *p-Chlorphenylisothiocyanat* u. Me-

thylamin) ein *Biquanid*, das in sein *Dihydrochloridmonohydrat*, F. 166—168°, u. sein *Pikrat*, F. 171—172°, übergeführt werden kann. — In analoger Weise: *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₂-äthyl-*N*₅-isopropyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 174—176°. — *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₂-methyl-*N*₅-äthyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 175—177°. — *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₂-methyl-*N*₅-methyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 177—179°. — *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₂-äthyl-*N*₅-äthyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 175—177°. — *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₂-äthyl-*N*₅-methyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 174°. — *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₂-methyl-*N*₅-*n*-propyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 177—179°. — *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₂-äthyl-*N*₅-*n*-propyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 175—177°. — *N*₁-*p*-Bromphenyl-*N*₂-methyl-*N*₅-isopropyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 182—184°. — *N*₁-*p*-Bromphenyl-*N*₂-äthyl-*N*₅-isopropyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 180°. — *N*₁-*p*-Jodphenyl-*N*₂-methyl-*N*₅-isopropyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 212—214°. — *N*₁-*p*-Jodphenyl-*N*₂-äthyl-*N*₅-isopropyl-*B.*; *Hydrochlorid*, F. 219—220°. — *N,N*-Dimethylguanidin wird mit A., in dem Na aufgelöst ist, versetzt; nach 4 Std. Rühren gibt man bei n. Temp. allmählich VIII u. HgO zu. Aufarbeitung zu *N*₁-*p*-Chlorphenyl-*N*₅-*N*₅-dimethyl-*B.*, F. 165—166°. — In analoger Weise *N*₁-*p*-Jodphenyl-, *N*₁-*p*-Chlorphenyl-, *N*₁-*p*-Bromphenyl-*N*₅-methyl-*N*₅-isopropyl-*B.*; *N*₁-*p*-Chlorphenyl- u. *N*₁-3-Chlor-4-bromphenyl-*N*₅-methyl-*N*₅-*n*-propyl-*B.*; *N*₁-3-Chlor-4-bromphenyl- u. *N*₁-3-Chlor-4-jodphenyl-*N*₅-methyl-*N*₅-isopropyl-*B.* — Aus IX u. *N*-*p*-Chlorphenyl-*S*-methylisothioharnstoff V (in Abwesenheit eines Entschwefelungsmittels). (F. P. 941 323 vom 29/1. 1947, ausg. 7/1. 1949. E. Prior. 25/1. 1946.)

DONLE, 4807

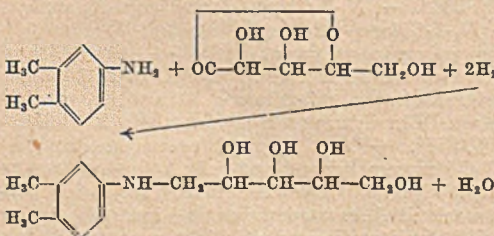
F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: F. Bergel, A. L. Morrison, M. Königstein, A. R. Moss und H. Rinderknecht), *Herstellung von therapeutisch wirksamen Gallensäurederivaten*. Man verestert *Ketogallensäuren* oder deren reaktionsfähige Deriv. (*Halogenverbb.* oder *Salze*) mit bas. Alkoholen mit einem tert. N-Atom, das auch einem Ringsyst. angehören kann. Z. B. wird Dehydrocholsäure mit SOCl₂ in Bzl. in das Dehydrocholsäurechlorid übergeführt u. dieses mit Diäthylaminoäthanol bei 100° verestert zu *Diäthylaminoäthyldehydrocholat*, F. 194—195°. Weitere Beispiele beschreiben die Herst. von *Diäthylaminopropyldehydrocholat*, F. 181°, *β*-*Piperidin*äthyldehydrocholat, F. 177°, *β*-*Morpholin*äthyldehydrocholat, F. 183°. (Schwed. P. 124 930 vom 14/1. 1946, ausg. 17/5. 1949. E. Prior. 24/1. 1945.)

J. SCHMIDT, 4807

Ortho Pharmaceutical Corp. und William Oroschnik, V. St. A., *Herstellung von Produkten mit Vitamin A-Wirkung*. *α*-Äthynyl-*β*-jonol (II) wird durch Umsetzung von *β*-Jonon (I) mit CaC₂ oder Li₂C₂ u. Hydrolyse des Prod. gewonnen. — Z. B. rührt man fl. NH₃ bei -40°, leitet C₂H₂ in raschem Strom ein, gibt gleichzeitig Ca-Späne zu, rührt bei -60° während 20 Min. weiter, fügt nun in mäßigem C₂H₂-Strom bei -60 bis -70° 192 g I innerhalb 3 Std. zu u. versetzt mit 150 g NH₄-Acetat, läßt die Temp., um NH₃ zu verjagen, auf -5° steigen, gibt dabei 600 g Ae., dann nach u. nach 300 g kaltes W. u. bei 10° 50% ig. Essigsäure bis zur lackmussauren Rk. zu, läßt die M. stehen, isoliert aus der äther. Schicht durch Zusetzen von NaHCO₃, Trocknen über MgSO₄, Dest. usw. II. Trennung von unverändertem I durch Behandlung mit Semicarbazid. — II, Kp. 99 bis 100°, F. ca. 15°. — Ein weiteres Beispiel. (F. P. 941 861 vom 29/8. 1946, ausg. 24/1. 1949. A. Priorr. 11/9. 1945 u. 19/3. 1946.)

DONLE, 4809

Hoffmann-La Roche Inc. und Heinz M. Wuest, V. St. A., *Herstellung sekundärer Polyoxyalkylarylamine* der allg. Formel R-NH-CH₂-(CHOH)_n-CH₂OH, in der R einen arom. Rest der Benzol- oder Naphthalinreihe, der substituiert sein kann, u. n. eine ganze Zahl von 2—5 bedeuten. Man hydriert ein Lacton einer Aldonsäure u. ein prim. arom. Amin in einem organ. Lösungsm. bei Anwesenheit eines Edelmetallkatalysators mit mindestens 100 at H₂ u. unterhalb 100°, z. B.:



Das Amin kann durch eine Verbr. ersetzt werden, die unter den Hydrierbedingungen ein Amin bildet. Es entsteht kein Zuckeralkohol während der Reaktion. — Man wählt im allg. Lactone von Aldonsäuren, die mindestens 4 C-Atome enthalten, wie *Ribono*-, *Glucono*-, *Xylono*-, *Galactonolacton*.

Die Hydrierung wird in Ggw. von Pt- oder Pd-Oxyd, z. B. bei p_H 8—11 (Zusatz von Ätzalkali) u. gegebenenfalls

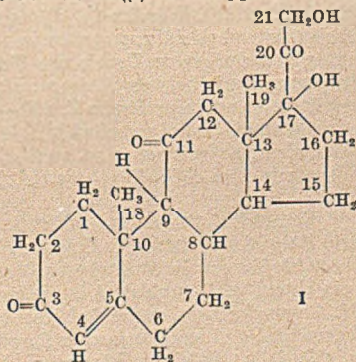
von 10% W., ausgeführt. Die Amidldg. soll vermieden werden. — Z. B. mischt man eine Lsg. von 875 g d-*Ribonolacton* (III) in 5 Liter 98% ig. A. mit 730 g 1,2-Dimethyl-4-aminobenzol (I), gibt 150 cm³ n-NaOH, dann in einem mit Glas ausgekleideten Autoklaven 50 g ADAM-Katalysator u. 290 cm³ W. zu, hydriert unter Rühren bei 135 at (1 Tag bei 30° u. 1 Tag bei 75°), löst das halbfeste Reaktionsgemisch unter Erwärmen mit 2 Liter 98% ig.

A., filtriert in Ggw. von CO_2 u. krist. aus dem Filtrat 1,2-Dimethyl-4-d-ribitylamino-benzol (IV), F. 142°. — Aus d-Glucono- δ -lacton (II) u. I 1,2-Dimethyl-4-d-sorbitylamino-benzol, F. 134,5—135,5°. — Aus II u. p-Toluidin 1-Methyl-4-d-sorbitylamino-benzol, F. 123°. — Aus III u. 1,2-Dimethyl-4-nitrobenzol IV. — Aus III u. 1,2-Dimethyl-4-amino-5-carb-äthoxyaminobenzol 1,2-Dimethyl-4-ribitylamino-5-carbäthoxyaminobenzol. F. 169°. — Zwischenprodd. für die Synth. von Flavinen (z. B. d-Riboflavin). (F. P. 941 179 vom 20/3. 1946, ausg. 4/1. 1949. A. Prior. 15/12. 1944.) DONLE. 4809

Research Corp., New York, N. Y., übert. von: Roger J. Williams, Corvallis, Oregon, V. St. A., Pantothensäuresynthesen. Durch Erhitzen von niedrigmol. Alkylestern von β -Alanin (I) mit α -Oxybutyro-, α -Oxyvalero- u. anderen Lactonen u. Verseifung des Reaktionsprod. mit Na_2CO_3 -Lsg. erhält man freie Pantothensäure. Man erhitzt z. B. 100 mg α -Oxy- β -methyl- γ -butyrolacton mit 500 mg I 1½ Stdn. auf 30° u. hydrolysiert das Reaktionsprod. mit $0,3\text{nNa}_2\text{CO}_3$ zu $\text{HOCH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CONH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$. Mit α -Oxy- γ -n-valerolacton, Kp. 0,025, 130°, verläuft diese Rk. innerhalb von 24 Stunden. Die Darst. der Lactone wird ausführlich beschrieben. (A. P. 2 462 449 vom 3/4. 1939, ausg. 22/2. 1949.) KALIX. 4809

Distillation Products Inc., Leonard Weisler und Kenneth C. D. Hickman, V. St. A., Herstellung von Substanzen mit erhöhter Vitamin-E-Wirkung. Man führt in die 5-Stellung von γ -Tocopherol (I) nach üblichen Verf. eine Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppe u. bes. eine Halogenalkylgruppe, wie Chlormethyl, ein. Z. B. wird I mit einer 40% ig. wss. Lsg. von Formaldehyd in Ggw. von HCl behandelt. Die dabei zunächst in 5-Stellung eintretende Chlormethylgruppe wird zur Methylgruppe red., u. es entsteht das hochwirksame α -Tocopherol (II). — Z. B. werden 3,3 g eines Tocopherolkonzentrats, das durch Molekulardest. von Sojabohnenöl gewonnen wurde, in 75 cm³ Ae. gelöst; dann gibt man 0,4 g Paraformaldehyd u. 0,4 g ZnCl_2 zu u. leitet durch die Suspension bei n. Temp. 15 Min. lang einen kräftigen HCl-Strom. Man läßt über Nacht stehen, wäscht mit W., trocknet, dampft ein, red. in A. mit Zn-Hg-Amalgam u. konz. HCl, dest. das Öl im Vakuum. Aus der zweiten Fraktion wird mit Bernsteinsäureanhydrid u. Pyridin saures II-Succinat isoliert. — Die Ausgangsstoffe benutzten Konzentrate werden durch Hochvakuumdest., Molekulardest., selektive Adsorption, Extraktion usw. hergestellt. — Weitere Beispiele. (F. P. 941 628 vom 23/4. 1946, ausg. 17/1. 1949. A. Prior. 23/4. u. 4/12. 1945.) DONLE. 4809

Merck & Co., Inc. und Lewis Hastings Sarett, V. St. A., Herstellung neuer Verbindungen der Cyclopentanodimethylpolyhydrophenanthrenreihe, die als Zwischenprodd. für die Synth. des Nebennierenrindenhormons $\Delta^{4,5,3,11,20}$ -Triketo-17(β)-21-dioxypregnen (I) wichtig sind. Man behandelt eine Verb. der Cyclopentanoperhydrophenanthrenreihe, die in 17-Stellung einen Substituenten, z. B. der Zus. $-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$ hat, mit Substanzen, die die prim. NH_2 -Gruppe in eine OH-Gruppe umzuwandeln vermögen (salpetrige Säure, N-Oxyde usw.), so daß ein Reaktionsgemisch entsteht, das sich aus Cyclopentanoperhydrophenanthrenen mit den Resten $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $=\text{CH}-\text{CH}_3$ u. oder $-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ zusammensetzt usw. — Es können insgesamt z. B. folgende Stufen durchlaufen werden: 3-Oxy-11-ketobisnorcholansäure \rightarrow 3-Acyloxy-11-ketobisnorcholansäure \rightarrow Säurechlorid \rightarrow Azid \rightarrow 3-Acyloxy-11-keto-20-aminopregnen \rightarrow Gemisch aus $\Delta^{17,20}$ -3-Acyloxy-11-ketopregnen (II), $\Delta^{20,21}$ -3-Acyloxy-11-ketopregnen u. 3-Acyloxy-11-keto-20-oxypregnen (der Anteil an II kann durch Behandlung mit einem arom. Sulfonylhalogenid u. dann mit einer die Sulfonsäurebestandteile abspaltenden Base erhöht werden). Ozonisierung des Gemisches, Zers. des Ozonids zu 3-Acyloxy-11,17-diketoätiöcholan (III) u. 3-Acyloxy-11-keto-17-formylätiöcholan (IV). Oxydation von IV zu 3-Acyloxy-11-ketoätiöcholansäure. Hydrolyse von III zu 3-Oxy-11,17-diketoätiöcholan; hieraus mit Acetylen 3,17-Dioxy-11-ketopregnen-(20), Hydrierung zu $\Delta^{20,21}$ -3,17-Dioxy-11-ketopregnen, Acylierung zu $\Delta^{20,21}$ -3-Acyloxy-17-oxy-11-ketopregnen, Halogenierung zu $\Delta^{17,20}$ -3-Acyloxy-11-keto-21-halogenpregnen, Acylierung zu $\Delta^{17,20}$ -3,21-Diacyloxy-11-ketopregnen, Hydrolyse zu $\Delta^{17,20}$ -3,21-Dioxy-11-ketopregnen, Veresterung zum 21-Monoester, Oxydation zu $\Delta^{17,20}$ -3,11-Diketo-21-acyloxypregnen, Hydrolyse zu $\Delta^{17,20}$ -3,11-Diketo-21-oxypregnen, Acylierung zu $\Delta^{17,20}$ -3,11-Diketo-21-acyloxypregnen, Hydroxylierung zu 3,11-Diketo-17(β)-20,21-trioxypregnen, Acylierung zu 3,11-Diketo-17(β)-oxy-20,21-diacyloxypregnen, Bromierung zu 3,11-Diketo-4-brom-17(β)-oxy-20,21-diacyloxypregnen, Abspaltung von HBr zu $\Delta^{4,5,3,11}$ -Diketo-17(β)-oxy-20, 21-dia-



cyloxypregnen, Hydrolyse zu $\Delta^{4,5}$ -3,11-Diketo-17 (β), 20, 21-trioxypregnen, partielle Acylierung zu $\Delta^{4,5}$ -3,11-Diketo-17 (β)-20-dioxy-21-acyloxypregnen, Oxydation zu einem Gemisch von $\Delta^{4,5}$ -3,11,20-Triketo-17 (β)-oxy-21-acyloxypregnen (IV) u. $\Delta^{4,5}$ -3,11,17-Triketo-androsten. IV wird isoliert u. zu I hydrolysiert. — Der Acylrest in 3-Stellung ist meist Acetyl. — In einem Beispiel sind u. a. genannt: 3(α)-Acetoxy-11-keto-20-aminopregnen, $\Delta^{17,20}$ -3(α)-Acetoxy-11-ketopregnen, $\Delta^{20,21}$ -3(α)-Acetoxy-11-ketopregnen, 3(α)-Acetoxy-11-keto-20-oxypregnen, $\Delta^{17,20}$ -3(α)-Oxy-11-ketopregnen, $\Delta^{20,21}$ -3(α)-Oxy-11-ketopregnen, 3(α)-Oxy-11-keto-20-oxypregnen, 3(α)-Oxy-11-keto-20-aminopregnen, 3(α)-Acetoxy-11-ketoätiocolansäure, 3(α)-Acetoxy-11,17-diketoätiocolan, 3(α)-Oxy-11,17-diketoätiocolan, F. 187 bis 188°. Aus dieser Verb. durch Oxydation mit CrO_3 3,11,17-Triketoätiocolan, F. 134 bis 135°. (F. P. 942 260 vom 24/2. 1947, ausg. 3/2. 1949. A. Priorr. 14/7. 1945 u. 23/2. 1946.)

DONLE. 4809

Eli Lilly and Co., übert. von: Otto K. Behrens, Reuben G. Jones und Joseph W. Corse, Indianapolis, Ind., V. St. A., *N-Phenylacetylierte Aminoalkohole und Äther* von den Zuss. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{OH}$ oder $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{OCH}_3$, von denen die ersteren verestert sein können, erhält man durch Phenacetylieren von Alkanolaminen, Alkyläthern oder deren Acyloxyderivaten. Die Reaktionsprodd. dienen als Zusätze zu Unterwasserkulturen von Schimmelarten zwecks Erhöhung der *Penicillin*-Ausbeuten. Man kann z. B. ein Gemisch aus 328 g Phenylelessigsäureäthylester (I) u. 132 g Äthanolamin auf 150° erhitzen, bis kein A. mehr übergeht (ca. 2 Stdn.), den restlichen A. im Vakuum (< 20 mm Hg-Säule) bei 140–150° abtreiben, den Rückstand durch Umpfalten aus alkoh. Lsg. mit Ae. reinigen u. erhält *Phenylelessigsäure- β -oxäthylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OH}$, F. 61–62°. Analog entsteht: *Phenylelessigsäure- β -methoxyäthylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$, klare Fl., aus β -Methoxyäthylamin u. Phenylacetylchlorid; *Phenylelessigsäure- β -oxybutylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, F. 57–59°, aus I u. β -Oxybutylamin; *Phenylelessigsäure- β -oxypropylamid*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$, F. 80–81°, aus I u. β -Oxypropylamin; der *Phenylelessigsäureester* des *Phenylelessigsäure- β -oxäthylamids*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 85°, aus Phenylelessigsäure u. Äthanolamin als KHCO_3 -unlös. Rückstand. (A. P. 2 463 942 vom 24/8. 1945, ausg. 8/3. 1949.)

STARFARD. 4811

Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: Ralph Mazingo, Elizabeth, und Karl Folkers, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von α -Acetamido- β , β -dimethylacrylsäure* (I). *Dimethylacrylsäure* bildet mit Hg-Acetat eine Additionsverbindung, aus der man durch Bromieren in wss. NaBr-Lsg. zur α -Brom- β -methoxyisovaleriansäure gelangt, die sich durch Behandeln mit wss. NH_4OH in die α -Amino- β -methoxyisovaleriansäure (F. 265° [Zers.]) überführen läßt. Werden 24 (g) dieser Säure mit 47 wasserfreiem Na-Acetat u. 200 (cm^3) Essigsäureanhydrid zusammen in 500 W. gelöst, 20 Min. auf dem Dampfbad erwärmt, unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft, mit 44 konz. HCl versetzt, der Rückstand mit heißem Aceton aufgenommen u. vom NaCl abfiltriert, so krist. aus der erkalteten Lsg. reine I vom F. 200–201° (Zers.) aus. — Verestert man I mit einem Alkyl- oder Aralkylalkohol u. behandelt den Ester mit H_2S in Ggw. eines Alkali- oder Erdalkali-alkoholats, so gelangt man zum *dl-Penicillamin*, einem ersten Zwischenprod. auf dem Wege zur *Penicillin*-Synthese. (A. P. 2 460 708 vom 22/3. 1946, ausg. 1/2. 1949.)

GANZLIN. 4811

Centre National de la Recherche Scientifique (Erfinder: Charles Rivière, Maurice Thely und Gabriel Gautron), Frankreich, *Extraktion und Reinigung von organischen und mineralischen Stoffen aus ihren Lösungen*. Man bringt die Lsg. eines Stoffes C in einem Lösungsm. L_1 mit einem in L_1 unlös. Adsorptionsmittel A in Berührung, trennt die mit C beladene M. A von der Lsg., entwickelt gegebenenfalls das Chromatogramm u. isoliert nun C unter Vermeidung einer Elution, dadurch, daß man die adsorbierenden Eigg. von A zerstört u. allenfalls C in einem Lösungsm. L_2 löst. Aus der neuen Lsg. wird C durch Eindampfen, Fällen u. dgl. gewonnen. Die Zerstörung der adsorbierenden Eigg. von A geschieht durch ein beliebiges Mittel: z. B. durch Aufslg. in einem Lösungsm., durch Umwandlung in eine nicht adsorbierende Substanz auf chem. oder physikal. Wege (pH -Änderung u. dergleichen). Beispiele für A sind: Hydroxyde von Al, Fe usw., Sulfide von Mn, Ni, Co, Ag, Phosphate von Fe, Ca, Ba, Carbonate von Ca u. Ba, wasserunlös. organ. Säuren (Laurin-, Campher-, Benzoesäure), Celluloseacetat, Nitrocellulose, Naphthalin u. a. mehr. — Beispiele für die Extraktion u. Reinigung von *Penicillin* u. *Clitocybin*. (F. P. 941 558 vom 7/2. 1947, ausg. 14/1. 1949.)

DONLE. 4811

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., übert. von: Moses Wolf Goldberg, Upper Montclair, und Sidney Teitel, Rutherford, N. J., V. St. A., *Darstellung von Penicillinmetallsalzen*. Die Rk. wird in einem wasserfreien organ. Lösungsm. mit Alkali- oder Erdalkalialkylmalonat, Alkylacetoacetat oder Acetylaceton vorgenommen. Als Lösungsmittel z. B. Butylacetat, als Reagens Na- oder Ca-Diäthylmalonat, gelöst in Diäthyl-

malonat. In 20 Einzelbeispielen werden ausführliche Arbeitsvorschriften gegeben. (A. P. 2 459 315 vom 19/7. 1945, ausg. 18/1. 1949.) SCHINDLER. 4811

Merck & Co., Inc. und Robert Lawrence Peck, V. St. A., *Herstellung antibiotischer Substanzen*. Salze von *Streptomycin* (I), z. B. das Hydrochlorid, werden in Ggw. eines Edelmetallkatalysators hydriert. Dabei entstehen die entsprechenden Salze von *Dihydrostreptomycin* (II). Sie zeichnen sich durch bessere Beständigkeit in Ggw. von mit Carbonylgruppen reagierenden Substanzen aus, haben ca. die gleiche antibiot. Wrkg. wie die entsprechenden I-Verbb. u. können klin. angewendet werden. — Man red. ca. 50 mg $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die in 10 cm^3 W. suspendiert sind, mit H_2 , fügt 48 mg I-Hydrochlorid hinzu u. schüttelt $1\frac{1}{2}$ Stdn., während welcher Zeit 1 Mol H_2 aufgenommen wird. Dann filtriert man, läßt das Filtrat einfrieren, trocknet es in gefrorenem Zustand bei vermindertem Druck. II-Hydrochlorid, weißes Pulver, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -88,7^\circ$ ($c = 1\%$ in W.); Wirksamkeit: 762 Einheiten/mg. Wahrscheinliche Bruttoformel von II: $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{O}_{12}\text{N}_7$. — *Helianthinsalz*, $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{O}_{12}\text{N}_7 \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2$. — *Hydrochlorid*, $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{O}_{12}\text{N}_7 \cdot 3\text{HCl}$. — *Sulfat*, $(\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{O}_{12}\text{N}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -78^\circ$ (1,5% in Wasser). — Weitere Beispiele. (F. P. 941 519 vom 15/2. 1947, ausg. 13/1. 1949. A. Prior. 15/2. 1946.) DONLE. 4811

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Keene P. Dimick, Redwood City, Gordon Alderton, Albany, James C. Lewis, Berkeley, Calif., Howard D. Lightbody und Harry L. Ferold, Chicago, Ill., V. St. A., *Extraktion und Reinigung von Subtilin* (I). Ausgewachsene Kulturen von *Bac. subtilis*, *Micrococcus conglomeratus*, *Staphylococcus aureus* oder *Streptococcus faecalis* werden zunächst mit 65—75% ig. A. extrahiert, der filtrierte Extrakt konz. u. dann mit 95% ig. A. gewaschen. Anschließend folgt die Reinigung durch Waschen mit Essigsäure (1%) u. NaCl (1%) enthaltendem 85% ig. A. u. die Extraktion mittels Acetatlösung. Nach Vakuumindampfen bleibt I als amorphes, weißes Pulver. Einzelheiten der Arbeitsweise im Original. (A. P. 2 459 139 vom 26/9. 1947, ausg. 18/1. 1949.) SCHINDLER. 4811

G. A. Buchheister, *Vorschriftenbuch für Drogisten. Die Herstellung der gebräuchlichen Verkaufsartikel*. 14., neubearb. Aufl. v. Georg Ottersbach. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (X + 869 S.) = Buchheister: *Handbuch d. Drogisten-Praxis*. Bd. 2. DM 37,50.

Thomas S. Glithens, *Drug plants of Africa*. Philadelphia: Univ. of Pa. Press. (132 S.) \$ 2,25.

Glenn L. Jenkins and others, *Quantitative pharmaceutical chemistry*. 3rd ed. London: Mc Graw-Hill. 1949. (531 S. m. Abb.) 28 s. 6 d.

G. Analyse. Laboratorium.

G. Gorbach, *Über eine Spritzpipette*. Es wird eine Mikrospritzpipette beschrieben. Man füllt von oben her mittels eines Capillartrichters die Fl. in die Blase u. setzt den Spritzball auf. Durch Neigen der Pipette kann man die Fl. aus der Blase bis zu jeder gewünschten Marke des Meßrohres einfließen lassen. Die Einteilung des Vol. erfordert wenige Sek. u. ist weitaus leichter als das Dosieren mit den gebräuchlichen Pipetten. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 183—84. 1/4. 1949. Graz, TH, Inst. für biochem. Technol. u. Lebensmittelchem.) WESLY. 5014

Jacques Brefort, *Photoelektrisch registrierende Thermowaage zum Studium chemischer Reaktionen durch die Methode der kontinuierlichen Wägung*. Zur Unters. der Gewichtsänderungen eines Syst. in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter oder in bestimmter Weise sich ändernder Temp. bis zu 600° benutzt Vf. folgende Einrichtung: Die zu untersuchende Probe wird an einem Arm einer Waage in einem elektr. Ofen aufgehängt. Die Temp. des Ofens wird durch einen Flüssigkeitswiderstand mit dem Programmregler eingestellt. Der Programmregler besteht aus einem durch ein Thermolement im Ofen gesteuerten elektr. Temperaturregler, dessen Einstellung mit dem Ganggewicht einer Pendeluhr gekoppelt ist. Am zweiten Arm der Waage hängt ein Blech, das sich in den Strahlengang zwischen einer Lampe u. einer Photozelle einschiebt, so daß der Photostrom der Zelle die Änderung der Waagestellung angibt. Der Photostrom wird über ein Spiegelgalvanometer photograph. registriert. Bei Erreichung der Höchsttemp. schaltet sich der Ofen automat. ab. — Die Einrichtung wird benutzt, um die therm. Zers. von Natriumalaun zu untersuchen; die Existenzbereiche des Hexahydrats u. des Dihydrats sind gut erkennbar; die Aufheizgeschwindigkeit war $60^\circ/\text{Stunde}$. (Bull. Soc. chim. France. Mém. [5] 16. 524—28. Mai/Juni 1949. Poitiers, Fac. des Sci., Labor. de Chim. minérale.) L. LORENZ. 5022

G. Delarouze, *Neuer Schnellextraktionsapparat*. Beschreibung u. Abb. eines Schnellextraktionsapp., in dem an Stelle einer Filterhülse ein Tampon aus Glaswolle, auf dem die Substanz ruht, verwendet wird. (Ann. Falsificat. Fraudes 42. 175. April/Juni 1949.) KUNZMANN. 5034

A. N. Hoffmann, J. B. Montgomery und J. K. Moore, *Untersuchungen über die Bewegung im Schüttelautoklaven*. Vff. berichten über systemat. Verss. an einer Schüttelapp-üblicher Bauart, die durchgeführt wurden, um die wichtigsten Faktoren, welche das Durchschütteln des Inhalts beeinflussen, festzustellen. Verwendet wurde als Reaktor ein liegendes zylindr. Glasgefäß, also kein Autoklav, dessen Durchmesser u. Länge u. dementsprechend Inhalt von 200—800 cm³ variiert wurde u. in welches durch einen seitlichen an der Zylinderwand angebrachten Stutzen, H₂ aus einer Meßbürette zugeführt werden konnte. Das Reaktionsgefäß lag auf einem Wagen. Der Antriebsmotor des Wagens konnte auf verschied. Geschwindigkeiten eingestellt werden u. so mit 10—200 Hin- u. Herbewegungen je Min. arbeiten. Die Beurteilung über den Grad der Bewegung u. des Schüttel-effekts stützten sich mehr auf die gemessene Hydriergeschwindigkeit von Nitrobenzol in Eisessig, als auf visuelle Beobachtungen. Die das Reaktionsgefäß am meisten beeinflussenden Faktoren waren, wie in 6 graph. Darst. der Versuchsergebnisse gezeigt wird, die Schüttelgeschwindigkeit, die Laufstrecke u. das Vol. des Reaktionsgefäßes bei gegebenem Verhältnis von Länge zu Durchmesser. Die bei diesen Verss. unter den günstigsten Bedingungen erhaltene Hydriergeschwindigkeit war annähernd 3½ mal so groß als jene, die bei einer typ. Schaukelbewegung erzielt wird. (Ind. Engng. Chem. 41. 1683—85. Aug. 1949. Wilmington 99, Del., Hercules Exper. Stat., Hercules Powder Co.) DIETL. 5036

John M. Diehl und Isaac Hart, *Vakuumdestillationskolonnenkopf*. Es wird eine leicht herzustellende App. zur fraktionierten Vakuumdest. beschrieben, die mittels eines durch ein Solenoid period. sich öffnenden Ventils eine genaue Regelung des Rückflußverhältnisses u. eine sichere Messung der Dampftemp. ermöglicht, wobei der nicht fraktionierte Anteil sehr gering ist. Druckschwankungen im Kondensatausflußrohr infolge der Arbeit des Ventils werden durch Anbringung eines Loches am oberen Ende des durch den ganzen Kühler reichenden, hohlen Ventilstieles vermieden. Ein Rohrsyst. mit 3 Hähnen dient zur Auswechslung der Vorlagen ohne Abschaltung des Vakuums. (Analytic. Chem. 21. 530—31. April 1949. Cleveland, O., Nat. Advis. Comm. for Aeronautics, Lewis Flight Propulsion Laborr.) METZNER. 5038

J. P. E. Human und John A. Mills, *Verbesserter Rückflußkopf*. Ein durch den Kühler einer Vakuumfraktionierkolonne geführtes langstieliges Ventil ermöglicht durch seine Einstellung, jedes Verhältnis zwischen Rückfluß- u. Kondensatausflußmenge festzulegen vom vollständigen Rückfluß bis zur vollständigen Entnahme. Infolge gleichmäßiger Gestaltung der Flächen von Ventilstitze u. einer Spitze, von der der Rückfluß abtropft, kann man durch Zählung der gleichgroßen Tropfen das Verhältnis bestimmen. Die Einrichtung ist auch für Stoffe, die bei gewöhnlicher Temp. fest sind, brauchbar, da der Teilmechanismus im Gebiet der Dampftemp. liegt. Ein mit Hilfskühler versehener Seitenschluß dient dem Druckausgleich von Unterschieden, die durch das Ventil verursacht sind. (Analytic. Chem. 21. 538. April 1949. Adelaide, S. A., Univ.)

METZNER. 5038

A. I. Schattenstein, Je. A. Israilewitsch und N. I. Ladyshnikowa, *Zur Methodik der Viscositätsmessung von komprimierten Gasen*. Beschreibung eines Viscosimeters mit automat. Einstellung einer bestimmten Flüssigkeitssäule, bei welchem bei beliebiger Füllung zu Beginn der Ablesung der Ausflußzeit eine konstante Höhe der Flüssigkeitssäule erhalten bleibt. Die damit gemessenen Viscositätswerte von fl. Ammoniak nähern sich am meisten den Werten von PLANK u. HUNT. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 497—99. April 1949. Physikal.-chem. Karpow-Inst.) LETTAG. 5040

Otto Scherbaum, *Neue Beobachtungen über den Anwendungsbereich einer einfachen Mikromethode zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten*. Die Anwendbarkeit u. die Fehlergrenzen eines einfachen Mikroverf. zur Best. der D. von Fl. werden geprüft. Das Verf. besteht darin, daß man aus einer senkrecht stehenden Capillaren von bekanntem Durchmesser eine Fl. von unbekannter D. gegen eine Vergleichs-Fl. von bekannter D. ausfließen läßt u. die Fließgeschwindigkeit (Umschichtung) zwischen 2 festen Punkten mit einer Stoppuhr feststellt. Diese Fließgeschwindigkeit ist vom Unterschied der Dichten abhängig. Nach einer von CAP (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. [1947.] 195) abgeleiteten Formel läßt sich die fragliche D. der einen Fl. leicht berechnen. Die Unters. zeigen, daß der Anwendungsbereich des Verf. hauptsächlich von der Temp. abhängt, u. daß sich einwandfreie Ergebnisse nur innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches ergeben, der aber für biol. Unters. oder zur allg. Unterrichtung ausreicht. Eine Viscositätsmessung oder -berechnung läßt sich mit Hilfe des Verf. nicht ausführen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 123—31. 1/4. 1949. Wien, Univ., Pflanzenphysiol. Inst.) WESLY. 5042

Maurice Francon, *Neuartige Vorrichtung zur Erzeugung von Phasenkontrastbildern mit einem gewöhnlichen Mikroskop*. Kurze Beschreibung eines Phasenkontrast-Mikroskop-

systemes. Die den Phasenkontrast erzeugende gläserne Halbkugel enthält in ihrer Mitte das Phasenkontrastplättchen u. wird zwischen Objektiv u. Kondensator eines gewöhnlichen Mikroskopes eingesetzt. Die Benutzung der Vorr. für Beobachtungen mit gestreutem u. direktem Licht wird beschrieben, u. die opt. Fehler werden besprochen. Als besonderer Vorteil wird u. a. hervorgehoben, daß die Meth. die Benutzung gewöhnlicher Mikroskope ohne Eingriffe in deren opt. Aufbau ermöglicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 183—85. 18/7. 1949.) REUSSE. 5056

L. V. Foster, *Mikroskopoptik*. Unterss. im UV-Spektr. werden durch achromat. Mikroskopobjektive erleichtert. Es gibt brechende sphär. u. asphär. Systeme, die synthet. oder natürliche Kristalle mit hoher Durchlässigkeit im UV benutzen, sphär. u. asphär. reflektierende Systeme, bei denen das UV-Licht kein opt. Material zu durchsetzen hat u. eine Kombination von beiden. Der Entwicklungsstand der Lichtquellen u. der Regelung der benutzten Strahlung ist noch unbefriedigend. Das Phasenkontrastverf. wird auch bei UV-Systemen verwandt werden. Bildwandler werden in steigendem Maße bei der Infrarot- u. UV-Mikroskopie angewandt. Einige UV-Mikrographien sind wiedergegeben. (Analytic. Chem. 21. 432—36. April 1949. Rochester, N. Y., Bausch u. Lomb Optical Co.) LINDBERG. 5056

Marshall D. Earle und Jean A. Minkin, *Kurzer Bericht über eine neue Methode zur Herstellung von Schnitten synthetischer Fasern mit dem Ultramikrotom für Beobachtungen im Elektronenmikroskop*. Das Ultramikrotom ist ein Gerät zur Herst. so feiner Schnitte, daß diese für Beobachtungen im Elektronenmikroskop geeignet sind. Dabei rotiert ein feines Stahlmesser mit 60 000 U/min, während die Probe in einem Spannfutter befestigt u. durch einen Motor regelbarer Geschwindigkeit in das Messer geführt wird. Schnitte von Kunststofffasern werden mit diesem Gerät so hergestellt, daß die einzelnen Fäden nach Aufspaltung im Vakuum mit einem Au-Film bedampft u. in ein niedrigschm. Paraffin eingebettet werden. Von dieser M. werden feinste Schnitte mit dem Ultramikrotom wie oben beschrieben hergestellt. (J. Franklin Inst. 247. 407—08. April 1949.) REUSSE. 5058

R. Bowling Barnes und Robert C. Gore, *Infrarotspektroskopie*. Zusammenfassender Bericht über die Bedeutung u. Entw. der Infrarotspektroanalyse. Entw. der App. u. bes. Einzelteile. Verwendung bes. in der Erdöl- u. in der Industrie für synthet. Gummi für qualitative u. quantitative Untersuchungen. — 302 Schriftumszitate. (Analytic. Chem. 21. 7—12. Jan. 1949.) BÖRSIG. 5063

Fritz Rössler, *Wirksamkeit der Spalte von Doppelmonochromatoren*. Theoret. Überlegungen über die Wirksamkeit der Spalte von Monochromatoren unter Berücksichtigung der Trennung von Wellenlängen- u. Ortsabhängigkeit u. Übertragung der Betrachtungen auf Doppelmonochromatoren. Besprechung des Verf. der Spaltvariation zur Trennung von Linien u. Kontinuum, sowie der Bedingungen für die Spaltweiten, die bei sauberer Messung von Linien in einem Spektr. einzuhalten sind. (Z. Physik 125. 427—50. 1949.) KLEVER. 5063

Walter Dziobek, *Über den Einfluß des Umfeldes auf die Sichtbarkeitsschwelle bei photometrischen Messungen*. Vf. bestätigt durch Verss. die Beobachtung von PFUND, daß bei photometr. Messungen ein helles Umfeld höhere Genauigkeiten gestattet als ein dunkles. Es wird ein Photometer mit einem LUMMER-BRODHUN-Würfel verwendet, an dessen Tubus seitlich eine Lampe angebracht ist, die mittels Blenden die Helligkeit des Umfeldes zu verändern gestattet. Die Helligkeit der photometr. Felder betrug ungefähr 2 asb, die des Umfeldes bis zu 20 Apostilb. Der mittlere Fehler als Empfindlichkeitskriterium aus 10 Messungen wurde bei dunklem Umfeld mit 0,13% gefunden, bei hellem Umfeld mit 0,09%. Das Empfindlichkeitsmaximum wurde erhalten, wenn die Umfeldhelligkeit das Fünffache der Helligkeit des Meßfeldes betrug. Die Versuchsergebnisse stehen in gutem Einklang mit den Feststellungen von EGGERT über die Abhängigkeit des Bildkontrastes von der Umfeldbeleuchtung. (Sci. Ind. photogr. [2] 20. 167—69. Mai 1949. Physikal.-techn. Reichsanstalt.) W. GÜNTHER. 5064

—, *Gasanalyse durch Absorption*. Zusammenfassende Darst. der gebräuchlichen Gasanalyseverf. mit Hilfe des ORSAT-App. u. Beschreibung der möglichen Fehlerquellen. (J. Inst. Petrol. 35. 353—62. Mai 1949.) ECKSTEIN. 5086

R. R. Baldwin, *Ein genaues Verfahren zur Bestimmung von Kohlendioxyd in Gasen*. Das vom Vf. beschriebene Verf. zur Best. von CO₂ in strömenden Gasen arbeitet in 2 Stufen. In der ersten wird das Gas durch eine Vakuumpumpe aus dem zur Aufnahme der Probe bestimmten Kolben durch ein zur Capillare ausgezogenes Rohr sehr langsam durch eine mit fl. Luft gekühlte Falle geleitet. Nach vollständiger Kondensation wird die Falle mit einer zweiten Vorr. verbunden, das kondensierte CO₂ im Vakuum einer TÖPLER-Pumpe verdampft u. wie bei einem MACLEOD-Manometer sein Dampfdruck gemessen. Bei Ausführung von Doppelbestimmungen läßt sich eine Best. innerhalb von ca. 20 Min.

durchführen. Bei geringem CO_2 -Geh. läßt sich eine Genauigkeit von ca. 0,001% des gesamten Gasvol. erreichen, die bei hohem CO_2 -Geh. auf 0,25% zurückgeht. Das bes. für die Unters. von Rauchgasen geeignete Verf. ist übersichtlich u. leicht ausführbar. (J. chem. Soc. [London] 1949. 720—23. März. Hull, Univ. Coll.) HENTSCHEL 5086

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Rodolphe Viallard, *Die Analyse von schwerem Wasser mit hohem Gehalt an Deuteriumoxyd durch densimetrische Methoden*. Zusammenfassender Bericht. 1. Pykometr. Best.: Kurze Beschreibung der Technik; Genauigkeit der Dichtebest. 10^{-6} , der Gehaltsbest. 10^{-5} . 2. Schwimmermethode. Eingehende Beschreibung der Meth. von RICHARDS (Änderung der Temp. der Fl., bis sich ein kalibrierter Schwimmer im Gleichgewicht befindet). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 265—71. Mai/Juni 1949. Paris, Faculté des Sciences, Labor. de Chimie Physique, Commissariat à l'Énergie atomique.)

L. LORENZ 5110

R. F. Milton, *Titrimetrische Bestimmung von Fluor*. „*Chrome Azuro S*“, ein von der GEIGY-Gesellschaft hergestellter Farbstoff, eignet sich wegen seines scharfen Umschlagspunktes als Indicator für die titrimetr. Fluor-Best. u. hat für kleinste Mengen dieses Elementes in Luft, Böden, Wässern, Knochen, Zähnen, Nahrungsmitteln, pflanzlichen Prodd., Blut u. Harn zuverlässige Werte ergeben. Er hat eine ähnliche Zus. wie der von MILTON u. Mitarbeitern (Analyst 72. [1947.] 43) als Indicator vorgeschlagene Farbstoff „*Solochrome Brilliant Blue B.S.*“ (Na-Salz der Sulfodichloroxydimethylfuchsindicarbonsäure), der jedoch nicht mehr im Handel erhältlich ist. (Analyst 74. 54. Jan. 1949.)

KÖNIG 5110

Dénes Kőszegi, *Maßanalytische Bestimmung von Schwefelsäure und Salpetersäure nebeneinander*. Die gewöhnlich angewendete u. im Original näher beschriebene Bariumhydroxymeth. gibt zu niedrige Werte. Für techn. Zwecke dennoch brauchbar, versagt sie jedoch bei unbekanntem organ. Substanzen zur genauen Best. des Schwefel- u. Stickstoff-Geh., die bisher nur auf gravimetr. Wege möglich ist. Die neue Meth. besteht darin, den BaSO_4 -Nd. nicht mit gelöstem, sondern einer BaCO_3 -Suspension zu fällen, wodurch sich die festen BaCO_3 -Teilchen in BaSO_4 umwandeln, ohne Säure mitzureißen. Die durch die Wrkg. der Salpetersäure in Lsg. gebrachten äquivalenten Ba-Ionen können mit überschüssiger $0,1n\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. gefällt werden, deren unverbrauchter Anteil jodometr. bestimmbar ist. Gesamtmenge beider Säuren wird in einer besonderen Einwaage durch Titration mit $0,1n$ Alkalilauge festgestellt. Fällung mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. nur in neutralem, alkal. oder fallsweise schwach essigsauerm Medium. 1 Äquivalent $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ entspricht 0,666 Ba-Ionen. Nach dem schnell auszuführenden Verf. können außer HNO_3 neben H_2SO_4 alle die Säuren bestimmt werden, deren Ba-Salze in W. lösl. sind. Meth. liefert sehr genaue Resultate. Die prakt. Ausführung u. eine tabellar. Zusammenstellung von Versuchsdaten sind im Original angegeben. (Z. analyt. Chem. 129. 218—22. 1949.)

KÖNIG 5110

H. Holness und G. Mattock, *Abscheidung von Phosphorsäure in der qualitativen Analyse*. Die Abscheidung störender PO_4^{3-} -Ionen im Filtrat der H_2S -Gruppe erfolgt in Anlehnung an die Methoden von REILLY u. O'BRIEN (C. 1943. II. 151) u. SCHOELLER (C. 1945. II. 266) als Zirkonium-Tannin-Komplex in ganz schwach HCl-haltiger Lösung. Das Verf. gestattet eine schnelle sowie vollständige Entfernung der Phosphorsäure u. vermeidet die näher beschriebenen Nachteile der gebräuchlichen Verff. mit Hilfe von Zinn- oder Zirkonchlorid bzw. -nitrat. Erforderliche Reagenzien: 8% ig. wss. ZrCl_4 -Lsg. oder 7% ig. wss. $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg., 1% ig. Tanninlsg. u. 1% ig. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ in 0,5n HCl. Ein Überschuß von Tannin wird als Zinn-Tannin-Komplex u. überschüssiges Zinn durch H_2S ausgeschieden. Phosphatmengen bis zu 0,7 g stören bei diesem Verf. nicht die Best. von Kationen der III. u. IV. Analysengruppen. — Genaue Ausführungsvorschrift u. Belegdaten. (Analyst 74. 43—46. Jan. 1949.)

KÖNIG 5110

R. Fischer und T. Langhammer, *Zur Gutzeitschen Arsenprobe*. Die GUTZEITSche As-Probe wird einer genauen Prüfung unterzogen. Wenn man TiCl_3 als Red.- u. H_2O_2 als Oxydationsmittel verwendet, wird die Eindeutigkeit der Probe wesentlich erhöht, so daß As u. Sb (Se, Te) neben H_3PO_3 , S (H_2S) u. P einwandfrei nachgewiesen werden können. Die Probe wird mit NaOH u. Al versetzt: entsteht auf einem HgBr_2 -Papier, das sich auf einem PREGLSchen Mikrofilter in einem Reagensglas befindet, ein Fleck, so wird damit As(III) angezeigt. Man läßt ausreagieren, filtriert, säuert an, versetzt mit H_2O_2 zur Oxydation der H_3PO_3 zu H_3PO_4 , schaltet ein $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ -Papier zur H_2S -Bindung ein, versetzt mit Zn u. H_2SO_4 ; Sb (sowie Se u. Te) erzeugen einen Fleck. Entsteht kein Fleck, so erhitzt man mit TiCl_3 , wobei As(V) zu As(III) red. wird, versetzt mit NaOH u. Al, wobei AsH_3 entsteht, läßt ausreagieren, säuert an, versetzt mit H_2O_2 , schaltet ein

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ -Papier ein, versetzt mit Zn u. H_2SO_4 ; es entsteht SbH_3 . Wenn die Probe negativ verläuft, kann in der ursprünglichen Probe mit Zn u. H_2SO_4 die H_3PO_3 als Fleck erkannt werden. — Elementarer P neben As u. Sb. Man schließt die Probe in AgNO_3 -Papier ein; schaltet H_2S durch Pb-Papier aus u. erkennt P an der Dunkelfärbung des AgNO_3 -Papiers. Dann führt man As(V) durch TiCl_3 in As(III) über, erwärmt, versetzt mit Al u. NaOH; es entsteht AsH_3 , läßt ausreagieren, filtriert u. versetzt mit Zn u. H_2SO_4 ; es bildet sich SbH_3 . (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 203—07. 1/4. 1949. Graz, Univ., Pharmakognost. Inst.) WESLY. 5110

D. A. Lambie, *Die Bestimmung kleiner Mengen von Arsenik nach Abscheidung als Sulfid*. Zur Best. von As_2O_3 in Mengen bis zu 1 mg wird As in üblicher Weise als Sulfid gefällt, der Nd. auf kleinem Filter mit H_2S gesätt. verd. HCl (1 : 50) u. dann zweimal mit kaltem W. ausgewaschen. Filter mit Nd. werden in das Fällungsgefäß zurückgegeben, 10 cm^3 0,1n Jodlsg. zugesetzt, unter Umrühren auf 50—60° erwärmt, dann die Lsg. durch ein frisches Filter im gleichen Trichter in einen 50 cm^3 -Meßkolben filtriert. Der Filterrückstand wird mit 10 cm^3 n. Na-Bicarbonatlsg. u. mit kaltem W. nachgewaschen u. diese Waschwässer dem ersten Filtrat zugefügt, dann der Meßkolben aufgefüllt. Mit 5 cm^3 dieser Lsg. wird nach der Vorschrift von MILTON u. DUFFIELD (C. 1943. II. 934) der Geh. an As colorimetr. nach Zusatz einer Molybdänschwefelsäuremischung im Absolutcolorimeter bestimmt. Es ist zweckmäßig, die Messung erst nach einer bestimmten Zeit (10 Min.) nach der Farbldg. vorzunehmen. Die Analysendaten zeigen sehr gute Übereinstimmung mit der Theorie. (Analyst 74. 260—61. April 1949.) KÖNIG. 5110

Johannes Blome, *Zur gewichtsanalytischen Alkalibestimmung als Alkalisulfat*. Um die Schwierigkeiten, die bei der gewichtsanalyt. Alkali-Best. als Alkalisulfat dadurch entstehen, daß es schwer ist, ohne Verlust pyrosulfatfreies Alkalisulfat zu erhalten, schlägt Vt. die titrimetr. Ermittlung des gebildeten Pyrosulfats nach einmaligem Erhitzen u. dadurch erzielten vollkommenen Entfernung der H_2SO_4 vor. — Beleganalysen im Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 88. 202—03. Juli 1949. Jena, Univ., Inst. für Pharmazie u. Lebensmittelchemie.) KERN. 5110

Georg Lockemann, *Über die Bildung von basischem Calciumcarbonat ($\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$) beim Glühen des Carbonats*. Das Verh. von Calciumoxalat u. -carbonat im Temperaturbereich von 300 u. 800° mit je 100° Abstand wird bestimmt. Ausgangsprod. ist in üblicher Weise gefälltes u. bis zum konstanten Gewicht bei 105° getrocknetes Calciumoxalat $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nach Verlust von Kristallwasser u. CO-Abgabe unterhalb von 500° bildet sich ein bis 600° beständiges Carbonat, das bei höherem Erhitzen einen Teil seines CO_2 abgibt; der bei etwas unter 700° völlig beständig bleibende Rückstand entspricht seiner Zus. nach dem bas. Carbonat $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$ oder Mischkristallen von CaO u. CaCO_3 . Ob es sich um eine einheitliche Verb. oder nur um ein Gemisch handelt, bedarf noch der Aufklärung. Nach weiterer Abgabe von wenig CO_2 um 800° erfolgt erst bei 1000° nach 2std. Erhitzen völliger Zerfall in CaO u. CO_2 . Tabellar. u. graph. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse im Original. Nach gleichen Verss. von DUVAL (C. 1947. 1394) fehlt sonderbarerweise die Beobachtung einer Zwischenstufe zwischen CaCO_3 u. CaO. (Z. analyt. Chem. 129. 213—17. 1949.) KÖNIG. 5110

R. S. Ingols und P. E. Murray, *Harnstoffhydrolyse zur Fällung von Calciumoxalat*. Wenn man eine Ca-haltige Lsg. erst mit HCl bis pH 1 ansäuert, dann gesätt. NH_4 -Oxalatlsg. u. danach Harnstoff (I) in fester Form oder frisch gelöst zusetzt, muß die Lsg. zunächst klar bleiben. Beim Erwärmen steigt infolge der I-Hydrolyse der pH -Wert, so daß nach ca. 15 Min. pH 5,0, kentlich am Methylrotumschlag, erreicht u. damit die Calciumoxalat (II)-Fällung vollständig wird. Infolge der grobkristallinen Form ist sie leicht filtrierbar u. in Ggw. von Mg- oder Al-Ionen weniger durch Mg- oder Al-Oxalat bzw. bei Ggw. von SO_4 -Ionen durch überschüssige Oxalsäure verunreinigt als der feinpulverige Nd. bei Fällung aus NH_3 -Lösung. Durch doppelte Fällung kann der durch Mg- oder SO_4 -Ionen verursachte Fehler, durch Zusatz von Tartration u. 30 Min. langes Stehenlassen zwecks Komplexldg. die Al-Oxalatausscheidung vermieden werden. Das II wird mit heißer H_2SO_4 gelöst u. sofort mit Permanganat titriert. (Analytic. Chem. 21. 525—27. April 1949. Atlanta, Ga., Georgia School of Technol., State Engineering Exper. Station.) METZENER. 5110

G. H. Osborn, *Die elektrolytische Bestimmung von Cadmium in schwefelsauren oder perchlorsauren Lösungen*. Die gebräuchlichen Bestimmungsmethoden für die elektrolyt. Abscheidung von Cd werden krit. behandelt. Da keines dieser Verf. zufriedenstellend arbeitet, wird eine Abänderung vorgeschlagen, die genaue quantitative Ergebnisse liefert. Das Verf. gestattet eine vollkommene Trennung von Ni, Zn u. Cu. Bi wird, wenn anwesend, mit ausgefällt, doch ist dieses Element eine seltene Verunreinigung. Es werden genaue Angaben zur Ausführung des Verf. gemacht. (Metallurgia [Manchester] 40. 111—13. Juni 1949. Poole, Dorset.) STEIN. 5110

G. S. Smith, *Spektrochemische Untersuchung von Legierungen*. Die üblichen spektrochem. Unters. von Legierungen erfordern Standardlegierungen mit genauen Gehh. u. etwa gleicher Zus. u. Herstellungsart wie die zu prüfende Legierung. Diese Forderungen sind vielfach im Betriebe nur schwer zu erfüllen. Es werden daher die Vorschläge untersucht, die ein Lösen der Legierung vorsehen u. die Funken- oder Lichtbogenbldg. mit dieser oder dem Verdampfungsrückstand der Lsg. vornehmen. Diese Methoden bieten außerdem noch den Vorteil, daß man von der Gefügebildg. der Legierung unabhängig ist u. Durchschnittsgeh. bekommt. Eingegangen wird auf das von GUSYATSKAYA u. RUSANOV entwickelte Verf. zur Best. kleiner B-Gehh. in Al, Al-Mg- u. Mg-Legierungen u. die Meth. von EFENDIEV zur Ermittlung von Spurenelementen, wie In, Ga, Pb, Cu, Zn, Ag, Co u. Mo in Legierungen u. Erzen, wie Pyrit, Chalkopyrit, Zinkblende oder Kobaltit, sowie Böden u. Wässern. Bei den Verss. wurde eine „Fulgurator“ genannte Vorr. benutzt, die aus einem zylindr. Glasbehälter besteht, der mit der zu untersuchenden Lsg. gefüllt ist. In diese ist bis zur Oberfläche der Fl. eine zylindr. Graphitelektrode eingetaucht, der von unten her Strom zugeführt wird. Die Gegenelektrode besteht aus einem zugespitzten Graphitstäbchen. Zur Stromerzeugung dient ein Funkengenerator nach FEUSSNER. (Metal Ind. [London] 75. 267—68. 30/9. 1949.) GEISSLER. 5280

Jacques Aubry und **Gilbert Turpin**, *Bestimmung des freien Quarzes in den lothringischen Eisenmineralien*. Man entfernt CaCO_3 , MgCO_3 u. einen Teil des FeCO_3 durch Behandlung mit einer Pufferlsg. von $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ (p_H 2,5), nimmt den Rückstand 3mal nacheinander mit einer sd. 20% ig. Na_2S -Lsg. auf (die nur die nicht aus Quarz bestehenden Silicatstoffe löst), filtert durch einen Alundumtiegel u. löst die nicht in Sulfide übergegangenen Fe-Oxyde u. die nicht in koll. Lsg. übergegangenen Sulfide in $\text{HCl} + \text{HNO}_3$. Der Rückstand besteht aus durchscheinenden, farblosen Stücken mit schneckenlinienförmigen Sprüngen. Das Verf. führte zu reproduzierbaren Ergebnissen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 2030—31. 27/6. 1949.) WESLY. 5290

J. Baron, *Über die Bestimmung des Eisens in den Eisenerzen des Lothringer Beckens*. Zur Lsg. der wichtigen Aufgabe, das Fe u. bes. den kleinen, ungelöst bleibenden Teil restlos in Lsg. zu bringen, schlägt Vf. folgende Arbeitsweise vor: 2,5 g trockenes Mineral werden nach 2std. Einw. der lösenden Stoffe zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird 1 Stde. auf eine Temp. erhitzt, die, damit die SiO_2 sich mit dem Fe nicht „wieder verbindet“, keinesfalls 125° überschreiten darf, u. mit $20 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ u. 100 cm^3 kochendem W. aufgenommen. Man kocht die Lsg. 3 Min., filtriert, sammelt das Filtrat, wäscht das Unlösliche abwechselnd mit verd. warmer HCl u. sd. W., trocknet, glüht u. wägt. Der als „ SiO_2 “ bezeichnete u. infolge Verunreinigung durch Al u. Fe meist 1—2% zu hoch gefundene Rückstand wird mit Alkalicarbonat im Pt-Tiegel einige Min. bei Rotglut geschmolzen, in W. aufgenommen, mit HCl behandelt, zur Trockne verdampft, wobei wiederum eine Temp. von 125° nicht überschritten werden darf, mit HCl u. sd. W. aufgenommen u. filtriert. Die Lsg. enthält das vom SiO_2 eingeschlossene Al u. Fe. Durch Zusatz von Bromwasser, NH_4Cl u. NH_3 werden $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt, in HCl gelöst u. mit dem ersten Filtrat vom SiO_2 -Rückstand vereinigt. Eine weitere Fehlerquelle besteht in der Absorption des Fe durch Pt bei der Temp. der schm. Alkalicarbonate. Zur Beschränkung des hierdurch verursachten Fehlers auf ein Mindestmaß wird empfohlen, die Pt-Tiegel nur für die Alkalischmelze der SiO_2 -Rückstände zu verwenden u. häufig mit geschmolzenem $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, das Eisenspuren löst, zu reinigen. Auch ist dafür zu sorgen, daß die SiO_2 -Rückstände so wenig wie möglich Fe enthalten. Die eigentliche Fe-Best. führt Vf. in der bekannten Weise aus (Red. des Fe^{+++} in der Siedehitze mit SnCl_2 , wobei die Hauptmenge mit konz., die letzten Reste mit verd. Lsg. red. werden, Zerstörung des geringen SnCl_2 -Überschusses mit HgCl_2). Da die Best. des Fe^{++} mit KMnO_4 in Ggw. von viel HCl falsche u. nur bei sehr starker Verdünnung, die die Erkennung des Endpunktes erschwert, richtige Werte ergibt, zieht Vf. die Verwendung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder K_2CrO_4 u. Diphenylamin S als Indicator vor. Die dadurch gewonnenen Vorteile bestehen darin, daß die Titrierfl. als konz. Urslg. hergestellt werden kann, sich mehrere Monate lang hält u. zur Fe-Best. in n. HCl -Lsg. verwendbar ist. (Chim. analytique 31. 29—30. Febr. 1949. Nancy, Ecole Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines; Labor. d'Analyses des Minerais de Fer.) WESLY. 5290

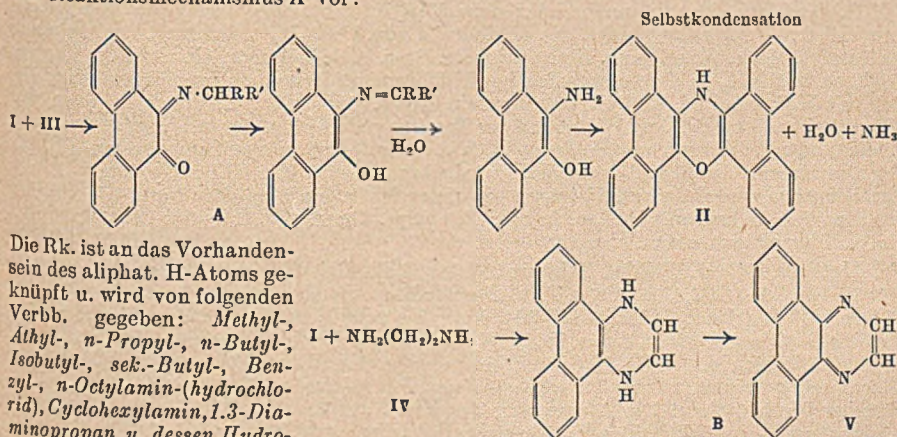
b) Organische Verbindungen.

Marcel Renard, *Die Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen*. Übersicht über die wichtigsten mikroanalyt. Methoden zur direkten Best. von O in organ. Verbindungen. (Ind. chim. belge 14. 109—12. 1949.) KELLER. 5352

W. Schöniger, *Notiz zur Verwendung von Kohlensäureschnee für die Stickstoffbestimmung nach Dumas-Pregl*. Für die Mikro-N-Best. wird das erforderliche CO_2 aus Kohlensäure-

schnee, der sich in einem DEWAR-Gefäß befindet, entwickelt. Dieses wird mit einem einfach durchbohrten Gummistöpsel verschlossen, in welchem ein T-Rohr engen Kalibers aus dickwandigem Glas eingesetzt ist. Die eine Seite des T-Rohres ist zu einer haarfeinen, 100–200 mm langen Capillare ausgezogen; an der anderen Seite ist ein Hahn angeschmolzen. Zur Einstellung der Capillare wird nun das mit Kohlensäureschnee gefüllte DEWAR-Gefäß an ein offenes Hg-Manometer angeschlossen. Ist der angezeigte Überdruck höher als 20 mm, so verkürzt man die Capillare, bis sie gerade für den geforderten Überdruck stauend wirkt. Nach zweistündigem Stehen ist das entwickelte CO_2 luftfrei. Eine 500 cm^3 Kohlensäureschnee fassende Thermosflasche reicht je nach der Güte des Vakuums des Gefäßes für 2–3 Tage. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 201–02. 1/4. 1949. Graz, Univ., Medizin.-chem. Inst.) WESLY. 5352

Alexander Schönberg und William Ibrahim Awad, *Ein Nachweis für die >CH-NH₂-Gruppe*. Der charakterist. u. empfindliche Nachw. für Verb. des Typs $\text{RR}'\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ (I) u. deren Salze (R, R' = H, Alkyl, Aryl) beruht auf der Bldg. von „Phenanthroxazin“ (Tetraenzophenoxazin, II), das beim Erwärmen dieser Verb. mit Phenanthrenchinonimin (III) in alkoh. Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl entsteht. II ist in niedrigsd. organ. Lösungsmitteln unlösl., bildet charakterist. Kristalle u. löst sich in konz. H_2SO_4 mit indigoblauer Farbe, die noch in einer Konz. von 1 mg pro $300 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ erkennbar ist. Vff. schlagen den Reaktionsmechanismus A vor:



Die Rk. ist an das Vorhandensein des aliphat. H-Atoms geknüpft u. wird von folgenden Verb. gegeben: Methyl-, Alkyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, Benzyl-, n-Octylamin-(hydrochlorid), Cyclohexylamin, 1,3-Diaminopropan u. dessen Hydrochlorid, Putrescin- u. Cadaverindihydrochlorid, Sperminetetrahydrochlorid, Glykokoll (VI), dl-Alanin, Cystein, Cystin, Asparaginsäure, dl-Threonin, d-Glutaminsäure, dl-Valin, l-Histidinhydrochlorid, Leucin (synthet.), dl-Isoleucin, dl-Norleucin, Glucosamin, l(+)-Lysin- u. l(+)-Argininmonohydrochlorid, β-Phenylalanin, l(-)-Tyrosin, Glutathion, dl-Tryptophan, Thyroxin-Na, Insulin. Als einzige Ausnahme wurde IV gefunden, das nach B reagiert (vgl. MASON, 1889 u. früher). Im Gegensatz zur Ninhydrin-Rk., die auch z. B. von NH_3 , KCN u. Anilin gegeben wird, fällt der Nachw. bei NH_2 -Gruppen, an deren Nachbar-kohlenstoffatom kein H-Atom mehr verfügbar ist, negativ aus.

Versuche: Beispielfür positiven Nachw.: 0,2 g VI, 0,2 g III, 0,2 g NH_4Cl , 10 cm^3 96% ig. A. u. 5 cm^3 W. werden 15 Min. unter Rückfluß erhitzt u. heiß filtriert, der Rückstand wird mit heißem A. u. W. gewaschen. Rotbrauner Rückstand, gibt mit H_2SO_4 indigoblaue Färbung. Aus Nitrobenzol charakterist. Kristalle von II, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ON}$, F. $>310^\circ$. — Unter gleichen Bedingungen geben III u. IV Phenanthradiazin (V), F. 180° (aus A.), lösl. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe; aus III u. Phenylhydrazin erhält man Phenanthrenchinonphenylhydrazon, F. 165° . (J. chem. Soc. [London] 1949. 766–67. März Kairo, Fuad I. Univ.) K. F. MÜLLER. 5400

L. Rosenthaler, *Weitere Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen*. 1. Nachw. von Halogen in organ. Halogenverb. mit Hg- oder Pb-Acetat (I bzw. II), $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ reagieren bereits in der Kälte mit wss. I-Lsg., während bei Jodoform erhitzt werden muß. Unter energischeren Bedingungen reagiert auch II. — 2. Bei der Acrolein-Rk., dem Nachw. der Milchsäure durch Überführung in Acetaldehyd u. dem der Mandelsäure in Benzaldehyd ist sirupförmige Phosphorsäure der H_2SO_4 vorzuziehen. — 3. Erweiterung der Jodoform-Reaktion. Da die Geruchs-Rk. oft zu falschen Angaben führt, wird vorgeschlagen, ohne Isolierung des Jodoforms nach dem Erwärmen mit alkal. Hypojoditlsg. wenig Resorcin zuzusetzen, so daß die bekannte Rotfärbung auftritt. — 4. Neue Farb-Rkk. von Phenolen mit Hypohalogeniten. Orcin: Mit Hypochlorit meist über lila-blutrot. Hydrochinon: Mit

den 3 Hypohalogeniten vor der Braunfärbung eine sehr rasch vorübergehende Grünfärbung. *Pyrogallol*: Mit Hypojodit erst blutrot, dann rotbraun. *Phloroglucin*: Mit Hypochlorit Gelbfärbung, die allmählich verschwindet. *Adrenalin*: Nach der mit Hypojodit eintretenden Rotfärbung grüne Fluorescenz. — 5. Beim Erhitzen mit *ammoniakal. Ag-Lsg.* nach TOLLENS unter den gleichen Bedingungen, bei denen Benzaldehyd u. Salicylaldehyd reduzieren, reagiert *Vanillin* nicht. — 6. Mit *Hg-Chlorid* gibt eine wss. Lsg. von *Thio-uracil* (III) eine Fällung aus Nadeln. Beim Erwärmen von 0,5 g III mit 20 cm³ alkal. Cu-Lsg. entsteht eine grüne Lsg., die allmählich einen weißen Nd. abscheidet. Beim Erhitzen von 0,5 g III mit 20 cm³ alkal. Cu-Lsg. u. 0,05 g Glucose scheidet sich kein Kupferoxydul ab, sondern es tritt später ein weißer kristallin. Nd. auf. (Pharmac. Acta Helveticae 24. 134—85. Mai 1949. Istanbul, Univ., Galen. Inst.) NEUWALD. 5400

Horst Böhme, Über die quantitative Bestimmung von Senfölen. Die Meth. beruht auf der Rk. der *Senföle* (I) mit H₂O₂ in alkal. Lsg. gemäß: $R \cdot N : C : S + H_2O_2 \rightarrow R \cdot N : C : O + S + H_2O$; $S + 3 H_2O_2 + 2 OH' \rightarrow SO_4'' + 4 H_2O$. 0,1 g I werden in 10 ml 96%ig. A. gelöst, mit n. Lauge u. 10% ig. H₂O₂ im berechneten Überschuß versetzt u. 1/2 Stde. am Rückfluß erhitzt. Dann wird der A. abdest. u. im Rückstand nach Verdünnen mit W. u. Ansäuern mit HClSO₄'' als BaSO₄ bestimmt. *Rhodanide* (II) bilden unter denselben Bedingungen Disulfide: $RSCN + OH' \rightarrow RSH + OCN'$; $2 RSH + H_2O_2 \rightarrow R \cdot S - S \cdot R + 2 H_2O$. Die Meth. ist zur annähernden quantitativen Best. eines Gemisches von I u. II anwendbar. — Es gelang nicht, die Umsetzung von I mit H₂O₂ in alkal. Lsg. zu einer maßanalyt. Meth. auszubauen. Eine acidimetr. Best. ist jedoch möglich, wenn die I durch Erhitzen mit NH₃ in die entsprechenden Thioharnstoffderiv. übergeführt werden, die sich mit H₂O₂ in alkal. Medium entschweifeln lassen. Dabei wird die durch Erhitzen mit NH₃ erhaltene Lsg. auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft u. der in W. aufgenommene Rückstand mit der berechneten Menge H₂O₂ u. einer abgemessenen Laugenmenge 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen; dann wird überschüssige 0,1n HCl zugegeben u. gegen Methylorange zurücktitriert. II zeigen bei dieser Meth. ein ähnliches Verh. wie bei der direkten Behandlung mit H₂O₂ u. Lauge. (Z. analyt. Chem. 129. 129—35. 1949. Marburg, Univ., Pharmazeut.-chem. Inst.) K. F. MÜLLER. 5400

Henry B. Bull, J. Wilfried Hahn und Victor H. Baptist, Filtrierpapierchromatographie. Für die von CONSDEN, GORDON u. MARTIN eingeführte Papierchromatographie der Aminosäuren (vgl. Biochem. J. 38. [1944.] 224) wird eine neue Versuchsanordnung beschrieben, die eine Best. von *Arginin, Serin, Valin, Glutaminsäure, Leucin, Threonin, Alanin u. Lysin* in einem Bereich von 0,67—13,5 γ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 8,82\%$ pro Einzelbest. gestattet, während *Asparaginsäure, Phenylalanin, Methionin u. Glykokoll* zu niedrige Werte liefern. Die Anwendung der Meth. auf ein Gemisch der erstgenannten Aminosäuren ist möglich. Das Papierchromatogramm von 0,0135 cm³ der auf ein p_H von 5—7 gebachten Aminosäurelsg. wird auf 7,2 mm breiten u. 60 cm langen Papierstreifen (quantitatives Filtrierpapier Nr. 507 von SCHLEICHER & SCHUELL) mit Hilfe einer 80% ig. wss. Phenollsg. innerhalb 48 Stdn. entwickelt, 2 Min. bei 90° getrocknet u. mit einer Lsg. von 0,40 g Ninhydrin, 10 g Phenol u. 90 g n-Butanol besprengt. Die Lichtdurchlässigkeit wird längs des Papierstreifens bei 570 m μ alle 5 mm lichtelekt. gemessen. Die prozentuale Lichtdurchlässigkeit des Papierstreifens, bezogen auf einen Blindvers., wird in Abhängigkeit vom Abstand auf semilogarithm. Papier aufgetragen. Die Flächen der erhaltenen Kurvenabschnitte sind innerhalb des oben angegebenen Bereichs der Aminosäuremenge proportional. (J. Amer. chem. Soc. 71. 550—53. Febr. 1949. Chicago, Ill., Northwestern Univ., Med. School, Chem. Dep.) K. F. MÜLLER. 5400

Nydia Goetz-Luthy, Trennung von primären, sekundären und tertiären Aminen durch chromatographische Adsorptionsanalyse. Die Trennung kleiner Mengen von *2-Amino-, 2-Methylamino- u. 2-Dimethylaminochinolin*, die sich als Amin-Imine anomal verhalten, gelang nur durch Adsorption aus Petrolätherlsg. an aktiviertem Al₂O₃ u. Eluieren des tert. u. sek. Amins nacheinander mit Aceton-PÄe. u. der prim. Verb. mit Äthylalkoholzusatz. Die Zonen wurden durch ihre Fluorescenz im Hg-Bogenlicht sichtbar gemacht u. auch photographiert. Das Fortschreiten der Zonen war auch an der lokalen Temperaturerhöhung erkennbar. (J. chem. Educat. 26. 271—72. Mai 1949. Stanford, Calif., Stanford Univ.) BLUMRICH. 5400

c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

E. Pedley, Colorimetrische Schnellverfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Alkaloiden und ähnlichen Verbindungen. Es wird versucht, kleine Mengen von Alkaloiden in biol. Stoffen durch Fällung als Silicomolybdänsäurekomplexe u. Red. zu Molybdänblau, das colorimetr. bestimmt werden kann, zu ermitteln. Auf Grund der unspezif. Art des Nd. ist das Verf. nur begrenzt anwendbar; wenn keine Störung durch Nichtalkaloide

erfolgt, hat es jedoch einigen Wert. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34, 228. 1/4. 1949. Preston, Home Office Labor. [Orig.: engl.] WESLY. 5670)

Robert N. Feinstein, *Abänderung des Biuretverfahrens zur Proteinbestimmung*. Bei Anwendung der Biuretmeth. von ROBINSON u. HOGDEN (C. 1941. I. 412) zur Best. der Serumproteine auf homogenisierte Gewebe, Enzympräpp. u. ähnliche Materialien macht häufig eine Trübung der zu messenden Farblsg. die Best. ungenau. Es wird vermutet, daß sie lipoiden Charakter hat. Zur Abhilfe werden die Röhrenchen mit der in üblicher Weise entwickelten Farbe mit Eis gekühlt, wodurch die fettige Trübung koaguliert u. zusammen mit überschüssigem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ abfiltriert werden kann. Der vom Papier adsorbierte Anteil der Farbe kann gemäß einer Standardkurve berücksichtigt werden. (Analytic. Chem. 21. 534. April 1949. Chicago, Ill., Univ.) METZENER. 5692

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

E. Balzer und P. Schulte, *Vergleichende Untersuchungen zur quantitativen Bilirubinbestimmung im Serum unter Berücksichtigung der direkten Reaktion*. Experimenteller Vgl. der Bilirubinbest. nach HIJMANS VAN DEN BERGH u. nach JENDRASSIK-CLEGHORN ergibt die Überlegenheit der letzteren Methode. Diese wird von Vff. durch Zusatz von $0,1 \text{ cm}^3$ $\frac{3}{4}$ gesätt. Na-Acetat-Lsg. zum Reaktionsgemisch abgeändert, um die häufig auftretende Trübung durch ausfallendes Serumweiß zu verhüten. Mit diesem Verf. wird gefunden, daß der Bilirubinindex (direkt: indirekt; nach 5 Min.) normalerweise kleiner, beim anhepat. Ikterus wesentlich kleiner, beim hepat. Ikterus größer als 1 ist. (Dtsch. Arch. klin. Med. 194. 550—61. 1949. Münster/Westf., Univ., Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 5727

St. Sandkühler, *Eine einfache Probe zum Nachweis von Bence-Jones-Protein*. Zur Probe auf BENCE-JONES-Protein wird der Harn nur im oberen Teil erhitzt u. zeigt im positiven Fall unter der sd. Zone einen Trübungsring. Verdünnung mit 0,9% ig. NaCl-Lsg. macht diesen stärker; Zusatz von 1 Tropfen PANDY-Reagens pro cm^3 vor dem Erhitzen steigert die Empfindlichkeit der „Ringprobe“. (Dtsch. med. Wschr. 74. 976—77. 12/8. 1949. Heidelberg, Ludolf-Krehl-Klinik, Med. Univ.-Klinik.) MARSSON. 5732

G. Vollmer, *Mikromethode zur Bestimmung der Jodzahl der Leberfettsäuren*. Die Meth. besteht in 3maliger Heißextraktion mit 96% ig. A., Verseifung, Einwägen von 3—5 mg Fettsäuren in Mikrojodzahlkölbchen (10 cm^3 Inhalt), Jodmonobromideinw. nach HANUS (vgl. Z. Unters. Nahr. u. Genußmittel 4. [1901.] 913) u. Titration mit Thiosulfat in der CONWAY-Bürette. Wichtig ist rasches Arbeiten in CO_2 -Atmosphäre. An Ratten erhaltene Resultate zeigen, daß nach langer cholinarmer Diät (2—12 Monate) die JZZ. der Leberfettsäuren um 20—30 Einheiten höher sind als bei täglicher Zufuhr von 20 mg Cholinhydrochlorid, u. daß die Wrkg. des Cholinmangels von der Art der verführten Fette (Schweineschmalz, Cocosfett mit 25% Sonnenblumenölzusatz oder gehärtetes Cocosfett) unabhängig ist. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 26—27. Juni 1949. Basel, Univ., Med. Klinik.) HELLMANN. 5756

G. E. Turfitt, *Mikrochemische Verfahren in der forensischen Toxikologie mit besonderer Bezugnahme auf die Barbiturate*. Alle klin. wichtigen, handelsüblichen Barbiturate lassen sich durch folgende, einfache Schnellverf. kennzeichnen: 1. Reinigung des Stoffes, 2. Vorläufige Kennzeichnung als Barbituratverb., 3. Farb-Rkk., 4. Kristallprobe, 5. Mikro-Mischschmelzpunkt. — Die eine oder andere Probe kann fortfallen, wenn der Stoff auch ohne sie erkannt werden kann. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34, 228. 1/4. 1949. London, Metropolitan Police, Labor. [Orig.: engl.] WESLY. 5764)

Walther Gerlach und Elso Riedl, *Die chemische Emissions-Spektralanalyse*. Teil 3: Tabellen zur qualitativen Analyse. 3., unveränd. Aufl. Leipzig: J. A. Barth, 1949. (IX, 154 S.) DM 10,50.

Fritz Löwe, *Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners*. 5., neubearb. Aufl. Dresden, Leipzig: Steinkopff, 1949. (XVI + 323 S. m. 94 Abb. u. 4 Spekttrauf.) 8° = Technische Fortschrittsberichte: Bd. 6. DM 10,50.

Roy Kenneth McAlpine and Byron Avery Soule, *Fundamentals of qualitative chemical analysis*. New York: Van Nostrand, 1949. (382 S.) \$ 3,50.

W. Selb und K. Ruthardt, *Chemische Spektralanalyse*. Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung im chemischen Laboratorium. 4. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1949. (VII + 173 S. m. 106 Abb.) DM 16,50.

Paul Klingner und Walter Koch, *Beiträge zur metallkundlichen Analyse*. Düsseldorf: Verlag Stahl Eisen m. b. H. 1949. Format DIN B 5 (104 Seiten mit 88 Abb. u. 13 Zahlentaf.). Ganzleinen DM 15,—. Das Buch gibt eine Zusammenfassung über die Entwicklungsarbeiten zur Feststellung der Zus. einzelner Phasen in legierten und unlegierten Stählen durch die Unters. elektrochem. isolierter Gefügebestandteile unter Zuhilfenahme der Mikro- u. Spektralanalyse, des Mikroskops u. Übermikroskops sowie der Röntgenkamera. Es wird dabei die Richtung gewiesen, in der die metallkundliche Analyse entwickelt werden muß, um ihre Anwendung in Eisenhütten- u. Stahlwerken zu fördern. HÖGEL. 5060

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Shelby A. Miller, *Filtration*. Übersicht über Literatur der Theorie, der App. u. der Verf. des Filtrierens bes. aus den Jahren 1946—47. — 73 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 25—27. 14/1. 1948. Lawrence, Kans., Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5830

H. Hausen, *Einfluß des Lewisschen Koeffizienten auf das Ausfrieren von Dämpfen aus Gas-Dampf-Gemischen*. Bei Abkühlung unter den Gefrierpunkt scheiden sich nach HILZ (C. 1941. I. 414) die Dämpfe bei turbulenter Strömung an der gekühlten Rohroberfläche als ziemlich glatte, feste Reifschicht aus; bei laminarer Strömung fällt im ganzen Rohrquerschnitt Schnee aus. Vf. zeigt, daß die physikal. Eig. des Stoffpaares die Art des Ausschleudens beeinflussen. Dieses läßt sich weitgehend durch den LEWISSchen Koeff. erklären (LEWISScher Koeff. $\epsilon = (\alpha/\gamma\sigma cp)$; α Wärmeübergangszahl, γ spezif. Gewicht, σ Stoffaustauschzahl). ϵ läßt sich deuten als Verhältnis der Geschwindigkeit von Wärme- u. Stoffaustausch. Bei reiner Turbulenz ist $\epsilon = 1$, bei laminarer Strömung nahe dem Verhältnis a/D aus Temperaturleitzahl u. Diffusionszahl. Vers. bestätigen weitgehend die theoret. Folgerungen. Zur vollständigen Erklärung müßte aber die Theorie noch vervollkommenet, u. es müßten noch andere Gesetze, z. B. das der Kristallisation, herangezogen werden. (Angew. Chem., Ausg. B 20. 177—82. Juli 1948. Höllriegelskreuth b. München.) LINDBERG. 5850

Joseph C. Elgin, *Lösungsmittelextraktion*. Literaturübersicht 1946—47 über Theorie u. Praxis der Extraktion von Fl. mit fl. Lösungsmitteln. — 86 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 40. 53—56. 14/1. 1948. Princeton, N. J., Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5860

Emil Kirschbaum, *Wirkung, Druckverlust und Flüssigkeitsinhalt von Rektifizierböden aus Porzellan mit Pilzlocken*. Mitt. von Ergebnissen u. Beschreibung von Vers. zur Feststellung der Rektifizierwirksamkeit von Böden aus Porzellan mit 2 Arten von Porzellanpilzlocken. Bei Einhaltung zweckmäßiger Abmessung der einzelnen Konstruktionsteile wurden gute Ergebnisse erzielt. (Chemie-Ing. Techn. 21. 61—63. Febr. 1949. Karlsruhe.) GERHARD GÜNTHER. 5864

Edward G. Scheibel und Charles F. Montross, *Optimaler Einlaufboden bei der Mehrstoff-Destillation*. Die bisher in der Literatur gegebenen Vorschriften zur Berechnung des Einlaufbodens in Rektifizierkolonnen für Mehrstoffgemische beruhen auf einer Übertragung der Verhältnisse für Zweistoffgemische. Sie können, wie gezeigt wird, aber zu wesentlichen Fehlern Anlaß geben. Hier wird die Zus. der Schlüsselkomponenten im Zulauf angegeben u. in einfacher linearer Beziehung zu den verwendeten Rücklaufverhältnissen gefunden. Eine weitere Bedingungsgleichung gibt den optimalen Einlaufboden. Die experimentellen Nachmessungen ergaben gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieses empir. Näherungsverfahrens. (Ind. Engng. Chem. 40. 1398—1401. Aug. 1948. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn.) STAGE. 5864

M. Déribéré, *Trocknung einiger chemischer Stoffe durch Infrarotstrahlung*. Das Wesen der Trocknung durch Infrarotstrahlung mit besonderen Lampen wurde früher veröffentlicht (Ind. chimique, Okt. 1945). Das Verf. wird angewandt zur Trocknung von wasserhaltigem Be_2O_3 , gefällter SiO_2 , gefällteter Ammoniumparawolframat, Ultramarin, Farbstoffpulver, wobei sich zeigt, daß eine grobe, makrokristalline Struktur günstiger für die Trocknung ist als eine feine zusammenhängende Paste. Auch krist. Verb. lassen sich durch Infrarotstrahlung trocknen, z. B. krist. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, FeSO_4 , CuSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ u. $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$. (Ind. chimique 35. 191. Okt. 1948.) WESLY. 5870

Marcel Gallai-Hatchard, *Chem., England, Brechen von Schaum, Hochofenschlacke und anderen Schmelzen in Stücke verwendbarer Größe*. Ein Behälter weist einen Boden aus porösem Material auf. Durch diesen Boden läßt man zunächst W. in das Gefäß eintreten, bis der Boden vollständig mit W. gesätt. ist. Nun gießt man die Schlackenschmelze in den Behälter, welche beim Gießen eine Anfangsschaumschicht am Boden bildet. Man drückt weiter W. durch den porösen Boden, um die Schaumbildg. der Schmelze zu vervollständigen. Nun wird die Zuführung von W. unterbrochen, die schaumige Schicht wird fest u. kühlt auf dem Boden langsam ab. Während die festgewordene Schaumschicht aber noch genügend Hitze enthält, wird erneut W. eingeführt, so daß die Schaumschicht nunmehr einer plötzlichen Abkühlung u. Zusammenziehung ausgesetzt ist, wodurch sie in einzelne Stücke zerspringt. (A. P. 2 460 742 vom 3/6. 1947, ausg. 1/2. 1949. E. Prior. 18/4. 1946.) BEWERSDORF. 5825

John E. Johnson, vertreten durch Ethel H. Johnson, Morristown, N. J., V. St. A., *Behandlung von Flüssigkeiten mit Gasen*. Zur feinen Verteilung von Gas (Luft, CO_2 , H_2) in Fl. (wobei größere Blasen aus der Fl. abgetrennt u. erneut in einer Größe von $1/32$ in.

in sie eingeführt werden) wird eine Anzahl von Flüssigkeitsstrahlen durch eine Schicht des zu verteilenden Gases hindurch unter Blasenbildung in eine (durch einen Propeller langsam durch ein Sieb entführte) Flüssigkeitsmenge geworfen. Die gesiebte Fl. wird nach Abtrennung von den nach oben steigenden größeren Blasen abgeführt. — Vorr., 7 Zeichnungen. (A. P. 2 463 975 vom 11/4. 1945, ausg. 8/3. 1949.) B. SCHMIDT. 5827

Solvay & Cie., Brüssel, Belgien (Erfinder: R. Bertheaux), *Abscheiden von kristallisierbaren Salzen aus Lösungen*. Man leitet die Lsgg. durch eine senkrechte Kammer von unten nach oben, wobei die sich abscheidenden Salze als Kristallisationspunkte für weitere Abscheidungen dienen. Die geklärte Lsg. wird oben abgezogen u. unten wieder eingeleitet. Unten kann ferner ein Fällungsmittel zugeführt werden. In den Ausführungsbeispielen wird die Fällung von SO₄-Ionen aus Fabrik-Abwässern, die Herst. von krist. Soda aus NaOH u. CO₂ u. die gleichzeitige Fällung von Ca- u. Mg-Ionen beschrieben. — 7 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 809 vom 25/5. 1944, ausg. 10/5. 1949. Belg. Prior. 31/7. 1943.) J. SCHMIDT. 5829

Koefoed-Hauberg-Marstrand & Helweg Aktieselskabet Titan, Dänemark, *Kontinuierlich filtrierender Separator*. — Zeichnungen. (F. P. 941 742 vom 14/1. 1947, ausg. 19/1. 1949. E. Prior. 16/1. 1946.) DONLE. 5829

Southwick Walbridge Briggs, V. St. A., *Filter, besonders für Öle*. Das Filtrierelement befindet sich in einem zylindr. Behälter u. besteht im wesentlichen aus übereinander liegenden, um eine zentrale Leitung angeordneten Scheiben, deren Oberflächen teils ausgehöhlt, teils vollständig sind. — Apparative Einzelheiten, Zeichnungen. (F. P. 941 208 vom 22/1. 1947, ausg. 5/1. 1949. A. Prior. 11/9. 1944.) DONLE. 5831

Herbert Hans Greger, V. St. A., *Herstellung von Adsorbentien für Filtermassen und dergleichen*, gek. durch die Vermengung adsorbierender Stoffe mit einem Bindemittel, das einen später wieder entfernbaren organ. Bestandteil enthält u. sich aus einem sauren Al-Phosphat u. dem Salz einer starken organ. Säure mit einem Metall der 2. Gruppe des period. Syst. zusammensetzt. Das Adsorptionsmaterial, wie Bauxit, wird — zur Entfernung von Tonerde usw. — mit W. gewaschen, dann getrocknet u. gesiebt. Nun mischt man es mit dem Bindemittel, formt es u. erhitzt die frischen oder luftgetrockneten Presslinge bis auf ca. 480°. — Bes. eignen sich koll. Lsgg. von Mono- bis Sesqui- u. Di-Al-Phosphat; ferner Ca-, Mg- oder Zn-Salze von Oxal-, Malein-, Malon-, Weinsäure. Ein brauchbares Gemisch wird z. B. aus ca. 10 (Teilen) koll. Lsg. von Al(H₂PO₄)₃ u. 3,5—4 reinem Ca-Oxalat gewonnen; die Präpp. lassen sich auch in fester, lagerungsfähiger Form herstellen. Sie bewahren sich auch als Bindemittel für Al-, Mg-Hydrat, Aktivkohle, Glaswolle, Asbest u. a. m. u. liefern feste Agglomerate mit kommunizierenden Poren. — Der organ. Säurerest wird durch „Vulkanisation“ bei ziemlich hoher Temp. vertrieben. — Beispiele. (F. P. 941 209 vom 22/1. 1947, ausg. 5/1. 1949. A. Prior. 19/9. 1944.) DONLE. 5831

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Elmer R. Kanhofer, Riverside, Ill., V. St. A., *Durchführen chemischer Vorgänge unter Mischen und Trennen der Reaktionsprodukte*. Die reagierenden Stoffe werden fl. emulsionsartig durcheinandergewirbelt u. die Reaktionsprodd. durch Zentrifugieren nach der Schwere getrennt. Das Verf. wird z. B. beim Alkylieren von KW-stoffen, bei der Behandlung von Isoparaffin mit Olefinen in Anwesenheit von Mineralsäuren angewendet. Zur Durchführung dient ein senkrechter zylindr. Behälter mit einem Rotationskörper, der unten mit Mischflügeln u. oben mit Schaufeln zum Zentrifugieren versehen ist. Die schweren Bestandteile, wie Säuren, fließen an der Behälterwand abwärts zur Wiederverwendung. Die Mischung ist mit einer Kühlvorr. versehen. (A. P. 2 460 987 vom 23/2. 1945, ausg. 8/2. 1949.) HOLM. 5839

Standard Oil Development Co., übert. von: John B. Holtzclaw, Roselle, N. Y., V. St. A., *Verhinderung des Ansetzens von Reif an Kühlschlangen usw.* Die Oberflächen der Kühlröhren in Kühlschränken werden mit einer Paste bestrichen, die aus farblosen Mineralölen (I) mit einer Sayboltviscosität von 55'', ferner aus wasserunlös. Seifen, korrosionsverhindernden Mitteln u. gefrierpunktniedrigenden Stoffen besteht. Ein solches Gemisch enthält z. B. 72,5 I, 8,7 Ölsäure, 1,6 Stearinsäure, 2,8 Ca(OH)₂ gefällt, 13 wasserfreies CaCl₂, 0,7 NaNO₂ u. 0,7 Wasser. Wenn die Paste nicht in Kühlschränken für Nahrungsmittel angewandt wird, kann I durch irgendein reines Schmieröl ersetzt werden. Im allg. enthalten die Pasten 60—80% I, 5—12% Seifen u. statt CaCl₂, ZnCl₂, MgCl₂ oder Glykole als Zusätze, die den Gefrierpunkt herabsetzen. (A. P. 2 462 970 vom 28/10. 1944, ausg. 1/3. 1949.) KALIX. 5851

Usines de Melle (Erfinder: Maurice Malçon und Maurice Mention), V. St. A., *Zerlegung flüssiger ternärer Gemische* aus einem Verdünnungsmittel C (z. B. W.), einem Stoff oder einer Stoffgruppe B, die lösl. in C sind, u. einem Stoff (oder einer Stoffgruppe) A, der in C wenig lösl. ist, aber dank der einigenden Wrkg. von B in erheblicher Menge vor-

handen ist, oder in C auch lösl. ist, sich aber gegenüber Extraktionsmitteln wie ein wenig lösl. Stoff verhält. Ein solches Gemisch wird zunächst durch Extraktion mit einem Lösungsm. S von dem Stoff A befreit u. der Extrakt mit C selbst extrahiert, wodurch B entfernt wird. Der von A befreite u. B u. C enthaltende Rückstand der ersten Extraktion kann seinerseits, gegebenenfalls nach Entfernung der noch vorhandenen Mengen an S, mit einem Lösungsm. T behandelt werden; dabei fällt ein Extrakt an, in dem die Gesamtmenge an B sich befindet, während als Rückstand mit T vermengtes C verbleibt. S u. T können ident. sein, usw. Man kann sich im Gegenstrom arbeitender Extraktionsbatterien bedienen. — Beispiele für die Trennung von aliphat. Säuren u. Teer aus pyrogenet. Spaltprodd. von Holz (S = Äthylacetat; T = Äthylacetat); Isolierung von Furfurool aus wss., beim Kochen von Pentosen mit H₂SO₄ anfallenden Lsgg. (S u. T = Butyron); Aufarbeitung der bei der Celluloseverzuckerung mit konz. Ameisensäure entstehenden wss. Lsg. auf Ameisensäure (A; Extraktionsmittel S = Ae.) u. Zucker (B). — Vorrichtung. (F. P. 942 096 vom 10/5. 1943, ausg. 28/1. 1949.) DONLE. 5861

Heinrich Blasius, Wärmelchre. Physikal. Grundlagen vom techn. Standpunkt. 5. Aufl. Hamburg: Boysen u. Maasch. 1949. (VIII, 294 S.) DM 11,50.

Werner Matz, Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik. Frankfurt a. M.; Dietrich Steinkopf. 1949. (XVI, 356 S.) DM 26,—.

Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry. 4th ed. Vol. 9: Oils, Fatty — Pituitary Body. London, New York and Toronto: Longmans, Green and Co. 1949. (VIII + 671 S.) s 80,—.

III. Elektrotechnik.

A. W. Pfefferl, *Generatoren für die dielektrische Erhitzung mittels Hochfrequenz*. Nach Darlegung der allg. Grundlagen der Hochfrequenztechnik wird als Beispiel ein Hochfrequenzgenerator eingehend beschrieben. Als Anwendungsbeispiele werden die Holz-trocknung, die Verwendung in der Kunststoffindustrie zum Verschweißen bei der Herstellung von Kunststoffkonfektion u. in der Kautschukindustrie zum Vulkanisieren genannt. Für höhere Leistungen stehen auch größere Modelle zur Verfügung. — 12 Abbildungen. (Kunststoffe 39. 86—89. April 1949. München, Fa. Rohde & Schwarz, Labor.)

OVERBECK. 5966

Erika Alpers und Theodor Gast, *Dielektrische Untersuchungen an Kunststoffen mit Hilfe von Kraftwirkungen*. Vff. beschreiben, wie Dielektrizitätskonstante u. dielekt. Verlustfaktor in einem weiten Frequenzbereich mit variabler Temp. ohne Wechsel der App. an sehr kleinen Proben (5—7 mm Durchmesser) bestimmt werden können. Die Methoden erlauben grundsätzlich, den zeitlichen Verlauf der dielekt. Größen aufzuzeichnen oder ihren Zusammenhang mit Frequenz u. Temp. mit Hilfe von Linienschreibern festzuhalten. Preßstoffe auf der Grundlage von härtenden Harzen zeigen eine Frequenzabhängigkeit der DE., die von Temp. u. Verarbeitungsvorgang abhängig ist. Anwendbarkeit der Kraftwirkungsmeth. für DE. u. ($\tan \delta$ bei sehr hohen Frequenzen ($\nu > 10^8$) im Augenblick noch schwierig, im Zentimeterwellenbereich grundsätzlich möglich. Erste Meßergebnisse werden mitgeteilt. (Kunststoffe 38. 230—32. Nov. 1948.) ROESLER. 5976

—, *Elektrische Isoliermaterialien. Ein Überblick über die Herstellung in Walthamstow*. Überblick über das Fabrikationsprogramm der „MICANITE & INSULATORS CO. (Walthamstow)“ u. die Herstellungsverf. natürlicher u. synthet. Isolierstoffe. Folgende Materialien u. deren Eigg. werden besprochen: Naturglimmer, Mikanit (Verbundstoff aus Glimmer u. Isolierlacken), geschichtete Isolierpapiere (Paxolin) u. Preßharze (Panilax) auf Phenol-u. Anilinformaldehydbasis. (Electrician 143. 113—18. 8/7. 1949.) A. ENGEL. 5976

—, *Ein neues Dielektrikum für höchste Frequenzen*. Kurzer Bericht über die Herst.-Eigg. u. Verwendbarkeit des aus dem Polyäthylen entwickelten Dielektrikums Polytetrafluoräthylen. (Elektron Wiss. Techn. 3. 370. Sept. 1949.) NIRMIZ. 5976

Corning Glass Works und Oscar Kenneth Johansson, V. St. A., *Herstellung wärmebeständiger Isoliermassen*, bes. in Form von biegsamen Filmen, Bändern u. dgl. Man löst eine Organo-Si-Verb. (A), deren Strukturelemente der durchschnittlichen Formel $RSiO_{3/2}$ entsprechen (R ist ein einwertiger, an Si durch Si-C-Bindungen geknüpfter KW-stoffrest), u. einen Celluloseäther (B) in einer die beiden Stoffe lösenden Fl. oder mischt A u. B miteinander. Unter den Celluloseäthern bevorzugt man *Äthylcellulose* (I) mit 2,25—2,75 C₂H₅-Gruppen pro Anhydroglucoseeinheit; auch *Propyl-, Butyl-, Benzyl-, Äthylbenzylcellulose* sind brauchbar, vorausgesetzt, daß sie sich in aromat. KW-stoffen völlig lösen. — Die Organo-Si-Verbb. $RSiO_{3/2}$ entstehen bei der Hydrolyse u. Kondensation aus Verb. $RSiX_3$, worin X Halogen oder eine andere hydrolysierbare Gruppe bedeutet. — Die polymeren oder copolymeren Kondensate können nach Verdampfung des Lösungsm. von neuem, u. zwar zu unlösl. u. unschmelzbaren Prodd., kondensiert werden. Die Menge I soll 15 bis

60% betragen. — Z. B. wird Methyltriäthoxysilan mit dem Doppelten der theoret. Menge W. (3 Moll.) bei n. Temp. in Ggw. einer Spur HCl verseift. Beim Trocknen entsteht ein nicht klebendes Harz, das brüchige Filme liefert. Mischt man es dagegen mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an I, so entsteht ein homogenes Prod., das, als Film auf Glas aufgetragen, nach 12std. Erhitzen auf 180° noch nicht bricht. — Weitere Beispiele. — Verwendung in elektr. Geräten. (F. P. 941 162 vom 18/2. 1946, ausg. 4/1. 1949. A. Prior. 28/2. 1945.)
DONLE. 5977

Mycalex Co. Ltd. und Albert William Henry Wedlock, England, *Herstellung glimmerhaltiger Isoliermittel*. Man mischt zerkleinerten Glimmer mit einer oder mehreren Verbb. von B u. mit PbO, komprimiert das Gemisch kalt, trocknet die erhaltenen Blöcke kalt, erhitzt sie schrittweise in einem Ofen, zerkleinert, siebt die Fritte, mischt sie mit weiteren Mengen Glimmer u. erhitzt bzw. formt die erhaltene Masse. Geeignete glasige oder verglasbare B-Verbb. sind Metallborate, B(OH)₃, B-Silicate, deren F. unterhalb der Temp., bei der die Glimmersubstanz (Phlogopit, Muskovit u. dgl.) Efflorescenz erfährt, liegt. Für manche Zwecke werden noch 1—4% Kryolith zugegeben. (F. P. 941 868 vom 9/10. 1946, ausg. 24/1. 1949. E. Prior. 11/10. 1945.)
DONLE. 5977

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., V. St. A., übert. von: **Erich Eduard Loening**, Harrow, England, *Photographische Herstellung von Metallreliefs*. Auf einer leitenden Unterlage befindet sich eine hydrophobe, säurelös. Schicht u. darüber eine lichtempfindliche Schicht, aus der ein Auswaschrelief hergestellt werden kann. Nach Aufkopieren der Vorlage wird in der üblichen Weise das Relief erzeugt, die Unterschicht, die z. B. aus Schellack oder Phenolformaldehydharz besteht, an den freigelegten Stellen mit 90—95% ig. Milchsäure weggeätzt u. an diesen Stellen galvan. ein Cu-Nd. erzeugt. Die Schichten können dann entfernt u. das Cu-Relief leicht von der Unterlage abgezogen werden. Das Verf. dient bes. zur Herst. von feinen Cu-Netz widerständen. (A. P. 2 459 129 vom 30/11. 1944, ausg. 11/1. 1949. E. Prior. 9/12. 1943.)
KALIX. 5981

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: **Cornelis Frederiek Veenemans und Robert Loosjes**, Eindhoven, Holland, *Oxydkathoden*. <10, bes. 1—5 μ dicke, bes. wirksame Emissionsschichten auf Oxydkathoden für kurze Belastungen bis zu >1 Amp/cm² in *Entladungsröhren*, die zur Erregung, Verstärkung oder zum Empfang von Oscillationen, entsprechend Kurzwellen von λ <10, bes. <1 m dienen, werden hergestellt, indem ein tragender Kathodenkörper aus Ni dünn mit Cu beschichtet, dieses durch Erhitzen an Luft oberflächlich oxydiert u. dann ein Behälter mit Ba- u. Sr-Azid (Ba: Sr = 50:50 bis 80:20) durch Hochfrequenzheizung gesprengt wird, so daß die Azide sich zers. u. die entstehenden Metalle auf die Cu-Oxydschicht aufdampfen u. sich hier in die Oxyde umwandeln. Schließlich wird die Kathode nach Bldg. von Carbonaten an feuchter Luft in die Entladungsröhre eingebaut u. durch Erhitzen unter gleichzeitiger Zers. der Carbonate wieder zu Oxyden entgast. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 463 727 vom 26/2. 1947, ausg. 8/3. 1949. Belg. Prior. 12/12. 1944.)
B. SCHMIDT. 5987

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande (Erfinder: **W. A. Roovers, F. Prakke, O. L. van Steenis und I. de Jong**), *Elektronenentladungsröhre*. Die Röhre ist gek. durch eine Ausbuchtung, die dazu dient, die richtige Stellung der Röhre zu den Anschlüssen in der Fassung kenntlich zu machen. Diese Ausbuchtung wird nun mit einer leichter als Glas schm. *Glaser* gefüllt. Hierdurch wird eine Schwächung der Röhrenwandung durch die Ausbuchtung vermieden. — 2 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 755 vom 8/10. 1947, ausg. 26/4. 1949. Holl. Prior. 11/10. 1946.)
J. SCHMIDT. 5989

Egyesült Izzólampa és Villamosági Részvénytársaság, Uypest, Ungarn (Erfinder: **T. Millner**), *Mehrfach spirallig aufgewickelte Metalldrähte für Heizelemente in elektrischen Entladungsröhren*. Man wickelt einen W-Draht mit einer Metallseele von ca. 0,073 mm zunächst in einem Rechtsgang mit einem Windungsdurchmesser von ca. 37 mm, dann mit einer 2. Wicklung im Linksdraht, zerschneidet ihn in Stücke von ca. 40 mm u. versieht sie durch Aufbrennen mit einem Isolationsüberzug aus Al₂O₃ (40 mg je Stückchen). Hierzu wird eine Suspension von Al₂O₃ in Nitrocellulose verwendet. Nach dem Trocknen werden die Doppelspiralen in einem inerten Gas bei ca. 1500—2000° geglüht. Der Ausfall durch zu kurze Spiralen ist bei dieser Arbeitsweise bes. gering. (Schwed. P. 124 944 vom 15/5. 1943, ausg. 17/5. 1949. Ung. Prior. 9/6. 1942.)
J. SCHMIDT. 5989

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, übert. von: **Ferdinand Anne Kröger und Jan Bors**, *Leuchtschicht*. Ein Gemisch aus MgO, TiO₂ u. einem Mn-Aktivator wird langsam auf 400 bis 600° erhitzt u. 10—20 Stdn. auf dieser Temp. in einer oxydierenden Atmosphäre gehalten. Ein solches Gemisch wird hergestellt, indem man 80 g MgO in 600 cm³ HCl löst, die im Liter 121,5 g TiO₂ enthält, dann 0,7 cm³ einer Mn-Salzlsg. zugibt, die 200 g MnO im Liter enthält u. die Lsg. schließlich ammoniakal. macht. Sie wird dann zur Trockne verdampft, der Rückstand zunächst auf 500° zur Vertreibung von NH₄Cl erhitzt, dann

auf schwache Rotglut, um Cl restlos zu entfernen, u. schließlich noch kurze Zeit auf 1200°. Die M. wird dann abgekühlt, fein gemahlen u. in einer O₂-Atmosphäre 15 Stdn. auf 560° erhitzt. (Holl. P. 62 462, ausg. 15/2. 1949.) KALIX. 5989

Fides Gesellschaft für die Verwaltung und Verwertung von gewerblichen Schutzrechten m. b. H., Berlin, Deutschland (Erfinder: W. Herrmann und P. Werner), *Elektrolytkondensator*. Die Anode ist mit einer Oxydschicht aus dem Anodenmaterial (bei Al-Anoden aus Al₂O₃) oder auch mit verschiedenartigen Oxydschichten überzogen, die als Elektrolyt-träger dienen. Darüber wird nun eine sehr dünne, ca. 0,001 mm starke Metallschicht aus dem gleichen Metall wie die Anode oder auch aus einem anderen Metall mit „Ventil-wrk.“, wie Ti, Ta, Mg, bes. durch Aufdampfen, angebracht. Die Anode soll mindestens 0,02 mm, die Oxydschicht nicht unter 0,04 mm stark sein. Die Anode kann auch aus einem nicht metall. Leiter (wie Kohle, aus „Aquadag“ oder „Hydrocollag“ hergestellt) bestehen. Die Kondensatoren werden nach Aufbringen der dünnen Metallschicht abgekühlt u. gerollt, nachdem vorher die Stromzuführungen in an sich bekannter Weise angebracht sind. Die Kondensatoren zeichnen sich durch hohe Kapazität je Volumeneinheit aus. — 3 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 846 vom 5/10. 1943, ausg. 10/5. 1949. D. Prior. 15/10. 1942.) J. SCHMIDT. 5991

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Willem Christiaan van Geel und Ludovicus Augustinus Lambertus Esseling, Eindhoven, Holland, *Selenzelle*. Eine in wenigen μ Stärke mit Zn oder Cd beschichtete Grundplatte aus Fe wird mit einer 0,1 mm dicken Se-Schicht versehen. Beim Anwärmen zur Umwandlung des Se in seine leitende, graue, krist. Modifikation bei 200° durchläuft man einen gefährlichen Bereich von 115—150°, in dem das Se sich zum Teil vorübergehend verflüssigt u. dadurch leicht seinen Zusammenhalt u. seine spätere gute Leitfähigkeit einbüßt. Zur Verhütung der Auflockerung wird das Se mit einer 0,5 mm starken Schutzschicht von Polymethacrylester, der sich später bei 200° verflüchtigt, oder von Chlorkautschuk, der nach erfolgter Umwandlung durch Auflsg. in Toluol wieder entfernt wird, abgedeckt. Bei 200° wird dann nach der Umwandlung, die einige Stdn. dauern kann, durch Besprühen des Se mit Pyridin, Anilin oder Toluidin (bes. bei Geh. des Se an Ti- oder Zn-Chlorid, Bi-Jodid oder AlBr₃ zur Steigerung der Leitfähigkeit) die Bldg. der Blockierschicht veranlaßt. Zum Schluß wird die Gegenelektrode aus Sn-, Bi- oder Cd-Spritzguß aufgebracht. — Die Schutzschicht kann auch zugleich Blockierschicht sein, wenn sie in einer Dicke von einigen $\frac{1}{10} \mu$ aus SiO₂ besteht. — Bei 10 Sek. Behandlung der ursprünglichen Se-Schicht mit 0,5% ig. wss. KOH oder Lsgg. von K₂S in A. bildet sich oberflächlich die graue Modifikation aus, die dann zugleich Schutzschicht u. Blockierschicht ist. (A. P. 2 468 003 vom 18/9. 1945, ausg. 19/4. 1949. Holl. Prior. 24/7. 1941.) } B. SCHMIDT. 5991

Radio Corp. of America, New York, N. Y., übert. von: Mauroy J. Stateman, Brooklyn, N. Y., *Selengleichrichter*. Zur Herst. einer Sperrschicht auf der Se-Oberfläche wird statt des bisher üblichen Auftragens von Lacken eine dünne Schicht eines organ. *Polyselenids von Cd, Sn, Pb, Ag, Au, Cu oder Zn* erzeugt, indem man das Se in der Lsg. eines Salzes des betreffenden Metalls mit Zusatz von wasserlös. Alkoholen, Ketonen, Aldehyden, Phenolen oder Säuren u. dem betreffenden Metall als Anode elektrolysiert. Auf dieser Sperrschicht wird die Gegenelektrode angebracht; die Sperrspannung der Schicht beträgt ca. 100 Volt. (A. P. 2 459 848 vom 17/7. 1945, ausg. 25/1. 1949.) KALIX. 5991

Lorain Products Corp., übert. von: Walter P. Krok, Lorain, O., V. St. A., *Selengleichrichter*. Zur Erhöhung der Sperrspannung der Se-Oberfläche wird diese mit HCl behandelt, u. zwar durch Eintauchen in verd. HCl oder durch Besprühen mit konz. HCl. Dann wird auf der so vorbereiteten Oberfläche die Gegenelektrode angebracht. (A. P. 2 459 886 vom 2/11. 1945, ausg. 25/1. 1949.) KALIX. 5991

Austin V. Eastman, *Fundamentals of vacuum tubes*. 3rd ed. London: McGraw-Hill. 1949. (644 S. m. Diagr.) s 47.—

Wilfried Meyer und Erwin Weise, *Halbleiter-Werkstoffe und -Widerstände*. Teil 1: Technische Halbleiterwiderstände. Von Erwin Weise. Leipzig: J. A. Barth. 1949. (VI, 92 S.) DM 0,40.

IV. Wasser. Abwasser.

Jan Just, *Poliomyelitis — und die allgemein angewandten Wasserreinigungsverfahren*. Literaturübersicht über die Bekämpfung des *Poliomyelitis-Virus* in Trinkwasser. (Gaz. Woda Techn. sanit. 23. 44—47. Febr. 1949.) FREYTAG. 6014

A. T. Palin, *Chlordioxyd bei der Wasserreinigung*. Auszug aus dem Originalbericht über die erzielten Versuchsergebnisse. Eigg. u. Darst. des ClO₂ werden mitgeteilt; dabei werden die Wirkungen von ClO₂ u. Chlorwasser einander gegenübergestellt. Ein

allg. Vorteil des ClO_2 gegenüber Cl_2 ist daraus nicht erkennbar. J. Inst. Water Engr. 2. 61. 1948. Ref. nach Gas- u. Wasserfach 90. 306. 30/6. 1949. BÖRSIG. 6018

E. García-Fernández, *Die chemischen Reaktionen des freien Schwefels und des gebundenen Schwefels. Anwendung auf den Nachweis des freien Schwefels in gewissen französischen Mineralwässern.* Die wenigen bekannten Verff. zum Nachw. von freiem, elementarem, in einem organ. Lösungsm. gelösten S (S_8) werden aufgeführt. Zum Nachw. von freiem, koll. S neben Sulfiden in Mineralwässern dient das nachst. Verf.: Man schüttelt in einer Br-Flasche ein S-Hydrosol kräftig mit einem organ. Lösungsm. (Trichloräthylen), das den koll. Zustand des S aufhebt u. eine Emulsion bildet. Der S flockt aus, löst sich, setzt sich ab u. kann nach Verdampfen des Lösungsm. mit einer der Rkk. des freien, elementaren, festen S (Verbrennung zu SO_2 ; Oxydation zu SO_4^{2-} ; Überführung mit konz. KOH in S^{2-} u. Zugabe von K-Nitroprussiat) nachgewiesen werden. Mit Hilfe dieses Verf. wird die Ggw. von S in koll. Suspension in gewissen französ. Mineralwässern bewiesen. Im Gegensatz zu thermodynam. Überlegungen, auf Grund deren die Ggw. des S in den Wässern mit einem p_H -Wert von 8–9 u. einer Temp. von 70–80° bezweifelt wird, wird gezeigt, daß der freie koll. S eine gewisse chem. Trägheit aufweist, die dem rhomb. S nicht eigen ist. Die thermodynam. Grundsätze können nicht auf koll. S angewandt werden; dieser wird sogar bei p_H 14 u. bei 95° umgewandelt. Der koll. S besitzt außer den durch Solvatisierung fixierten Ionen der dispergierenden Lsg. andere durch Adsorption fixierte Ionen; diese verleihen ihm eine negative Ladung. Diese Eig. zeigt der rhomb. S auch in feinverteilter Form nicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 430–33. Mai/Juni 1949. Toulouse, Fac. de Méd. et de Pharm., Labor. de Chim.) WESLY. 6066

Hotstream Heater Co., Cleveland, übert. von: Clarence H. Morrow, Shaker Heights, O., V. St. A., *Wasserenthärter.* Ein in einen Teilstrom einer Wasserleitung eingeschaltetes, in seiner Durchflußmenge einstellbares Gerät enthält über einem den Zu- u. Abfluß abdeckenden Sieb granuliertes krist. Phosphat oder Metaphosphat, das zwar nach Lsg. im durchströmenden W. zur Gel-Bldg. neigt, aber bei der vorgesehenen Gestaltung der Strömungswege doch fortgespült wird u. nach Vermischung mit dem Hauptstrom in Leitungen u. Ventilen Näd. von Ca- u. Mg-Salz u. Rost verhütet. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 462 886 vom 14/5. 1945, ausg. 1/3. 1949.) B. SCHMIDT. 6017

Foster D. Snell, Inc., übert. von: Foster Dee Snell und Rebecca L. Shapiro, New York, N. Y., V. St. A., *Wassersterilisator.* Durch ein einfaches, flaches, in der Brusttasche tragbares Gerät zum Reinigen von Trinkwasser von Bakterien wird das W. unmittelbar mit dem Mund eingesaugt. Der Behälter besteht aus einem mit Ag kein galvan. Element bildenden Stoff von gleicher oder geringerer Lösungstension als Ag, z. B., Ag; Phenolaldehydharz; Styrol; Melaminaldehydharz, u. enthält eine mit Ag beschichtete, körnige M. von 15–50-, bes. 20–30-Maschensiebgröße, z. B. polymerisiertes Vinylacetat, Harnstoff/Formaldehyd- oder ein Alkydharz. Diese M., die in W. unlösl., aber für W. durchlässig sein soll, wird in SnCl_2 -Lsg. eingetaucht, gewaschen u. in eine ammoniakal. AgNO_3 -Lsg. mit Geh. an NaOH eingetaucht. Darauf wird das Salz mit Zucker, bes. Dextrose, unter Bldg. einer oligodynam. wirkenden Ag-Schicht über einer Sn-Schicht auf der körnigen M. reduziert. Der Ag-Geh. der M. ist 0,2–1, bes. 0,2–0,4%. Die Kontaktzeit zwischen W. u. Ag im Gerät ist 15 Sek. bis 1 Minute. Angaben über Wirksamkeit derartiger Filter gegen stark mit *Colibakterien* verseuchtes Wasser. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 463 327 vom 3/4. 1943, ausg. 1/3. 1949.) B. SCHMIDT. 6019

Dearborn Chemical Co., Chicago, Ill., übert. von: Lewis O. Gunderson, Park Ridge, Ill., V. St. A., *Schaumverhütungsmittel für Kesselspeisewasser.* Dem W. werden organ., hydrophobe, oberflächenakt. u. unverseifbare Verb. zugesetzt, deren Moll. eine oder mehrere gerade oder verzweigte, gesätt. oder ungesätt. KW-stoffketten mit 12–16 C-Atomen besitzen, an die, gegebenenfalls zu mehreren an einer einzigen Kette, polare Gruppen, bes. NH_2 -Gruppen, gebunden sind. Diese Verb. besitzen die allg. Formeln $\text{R}_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OCR}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{OCR}_1$ oder: $\text{R}_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{OCR}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OCR}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OCR}_4) \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{OCR}_5) \cdot \text{OCR}_6$, in denen R_1 – R_6 die obengenannten KW-stoffketten bedeuten. Beispiele hierfür sind Ester aus Butter-, Palmitin- u. Ricinusölsäure mit 3 Mol Äthanoläthylendiamin, z. B. *Ricinoldipalmitatesteramid von Äthanoläthylendiamin*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH} \cdot (\text{OOC}_{16}\text{H}_{31}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COO} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{OOC}_{16}\text{H}_{31}) \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$. Verb. dieser Art können noch einmal, z. B. mit Cetyl bromid (I), zur Rk. gebracht werden, so daß an den NH -Gruppen für $\text{HC}_{16}\text{H}_{33}$ eintritt, oder mit Palmitoylbromid (II), so daß die Verb. statt $\text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{COC}_{16}\text{H}_{31}$ Gruppen enthalten. Ebenso kann man die Reaktionsprodd. aus den genannten Estern u. Äthylendiamin nochmals partiell mit I, II, Heptylbromid (III) u. Heptoylbromid (IV) reagieren

lassen oder Gemische aus Ricinusöl-Di- u. Tripalmitat zuerst mit Diäthylentriamin, Triäthylentetramin oder Hexaäthylenheptamin u. die entstandenen Reaktionsprodd. (Esteramide) mit I, II, III, IV oder Acetylbromid oder Isooctylbromid. Auf 1 Million Teile W. verwendet man 50 Teile dieser Verbb. (A. P. 2 461 730 vom 12/9. 1942, ausg. 15/2. 1949.)

KALIX. 6021

Blaw-Knox-Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Allen S. Smith, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Entgiftung von cyanidhaltigen Abwässern*. Den Fil. wird soviel NH_3 zugesetzt, wie den vorhandenen CN-Ionen entspricht, u. bei stark alkal. Lsgg. noch soviel H_2SO_4 , daß Neutralität eintritt, damit weder HCN noch NH_3 entweichen. Dann wird bei 90–100° Luft durchgeblasen, wobei die Rk. über verschied. Zwischenstufen wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft: $2\text{NaCN} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Der entweichende NH_3 wird aufgefangen u. zur Herst. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ benutzt, das den Lsgg. gegebenenfalls zugesetzt werden muß. (A. P. 2 459 464 vom 6/11. 1945, ausg. 18/1. 1949.)

KALIX. 6043

V. Anorganische Industrie.

Minerals Separation North American Corp., New York, N. Y., übert. von: James B. Duke, Lakeland, Fla., V. St. A., *Anreicherung von Phosphat in Phosphatmineralien*. Zuerst wird durch Flotation mit einem Anionen liefernden Stoff, wie Fischölfettsäuren, Ölsäure, Harzsäuren usw., ein SiO_2 -freies Konzentrat hergestellt. Dieses wird mit einer Mineralsäure, wie HCl, gemischt u. soweit getrocknet, bis die Hauptmenge an W., Säure u. Flotationsmittel entfernt ist. Der Rückstand wird dann einer weiteren Flotation mit einem Mineralöl, wie Kerosin, unterworfen, wobei ein hochprozentiges Konzentrat erhalten wird. Der Rückstand davon wird schließlich einer nochmaligen Flotation mit einem Kationen gebenden Stoff, wie Octadecylaminacetat unterzogen u. das dabei erhaltene Phosphatkonzentrat mit den obengenannten vereinigt. — Nach einer weiteren Ausbildg. des Verf. wird während der sauren Behandlung des Materials Luft in großen Mengen durchgeblasen, bis sich kein Schaum mehr bildet. Dieser enthält einen Teil des Phosphats, das daraus in der üblichen Weise abgetrennt wird. — Die Verf. stellen eine Verbesserung des Verf. von CRAGO (A. P. 2293640) dar. (A. PP. 2 461 813 vom 14/11. 1945 u. 2 461 817 vom 8/12. 1945, beide ausg. 15/2. 1949.)

KALIX. 6103

Fernando F. Schwartz, Santiago, Chile, *Kolloides As_2S_3* [z. B. aus $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ u. H_2CO] ist sehr empfindlich gegen Elektrolyte, die es leicht ausflocken. Als einziges wirksames Schutzkoll. wurde koll. S (aus NH_4 -Polysulfid u. H_2CO in Ggw. von NH_4 -Caseinat) gefunden. Um eine unbegrenzt haltbare, auch schwachen Elektrolyten (z. B. Seewasser) gegenüber stabile koll. As_2S_3 -Lsg. zu erhalten, werden z. B. 10 kg NH_4 -Polysulfid (als wss. Lsg. mit 30% S) mit 10 kg NH_4 -Caseinat (als wss. Lsg. mit 12% Casein) vermischt. Diese Mischung wird unter starkem Rühren mit 30% ig. H_2CO -Lsg. versetzt, bis alles NH_4 durch Bldg. von Hexamethyltetramin gebunden ist. Der so gewonnene koll. S wird mit der gleichen Menge $(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_4$ vermischt u. mit der zur Bindung der NH_4 erforderlichen Menge 30% ig. H_2CO -Lsg. verrührt. (A. P. 2 473 110 vom 15/9. 1947, ausg. 14/6. 1949.)

SCHREINER. 6105

U. S. A. Atomic Energy Commission, übert. von: **Hermann J. Schlesinger**, Chicago, Ill., und **Herbert C. Brown**, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von Alkaliborhydriden*. Aus Alkalialkoxyden u. Borhydriden entstehen in 90% Ausbeute *Alkaliborhydride* nach der Gleichung $3\text{MeOR} + 2\text{B}_2\text{H}_6 = 3\text{MeBH}_4 + \text{B}(\text{OR})_3$, in der Me ein Na- oder Li-Atom, u. R eine Methyl-, Äthyl-, Butyl-, Lauryl-, Allyl- oder Propargylgruppe bedeutet. Die Rk. verläuft bei Temp. bis zu 85° in der angegebenen Weise; damit sie nicht explosionsartig eintritt, ist es jedoch zweckmäßig, sie bei Temp. unter 0° einzuleiten. Man bringt z. B. in ein geschlossenes Gefäß mit Rührer 0,19 g NaOCH_3 , verdrängt daraus die Luft mit N_2 , kühlt mit fl. N_2 auf -195° ab u. leitet 65,5 cm³ fl. oder gasförmiges B_2H_6 ein. Die Rk. beginnt, wenn die Temp. auf -80° gestiegen ist u. erreicht allmählich $+25^\circ$. Die gasförmigen Nebenprodd. werden dauernd abgesaugt u. aus dem Reaktionsprod. der Borsäureester abdestilliert. — Unter den gleichen Bedingungen entstehen Alkaliborhydride aus Tetralkoxyboraten u. Diboran nach der Gleichung: $3\text{MeB}(\text{OR})_4 + 2\text{B}_2\text{H}_6 = 3\text{MeBH}_4 + 4\text{B}(\text{OR})_3$, in der Me ein Li-, Na- oder K-Atom u. R eine Methyl-, Propyl-, Äthyl-, Butyl-, Allyl- oder Methallylgruppe bedeutet. Aus 0,5017 g Na-Tetramethoxyborat u. 54 cm³ B_2H_6 entsteht NaBH_4 in 85% Ausbeute. (A. PP. 2 461 662 vom 9/1. 1945 u. 2 461 663 vom 11/1. 1945, beide ausg. 15/2. 1949.)

KALIX. 6107

Shawinigan Chemicals Ltd., Charles Kaufmann und Ronald H. Hall, Canada, *Herstellung von Ruß* durch therm. Zers. von Acetylen, Äthylen u. anderen Gasen. Man führt das Gas in den oberen Teil eines geeigneten Reaktionsbehälters ein u. zerlegt es dort in seine Elemente. Ruß u. Restgas werden durch den Boden entfernt. Die Dimensionen

des Behälters u. der Gaszuleitung, die Zuführungsgeschwindigkeit u. ihre Konstanz, die Verweilzeit des Rußes in der Reaktionskammer, die Natur des Gases usw. werden so aufeinander abgestimmt, daß der Ruß optimale Werte für Flüssigkeitsabsorption u. Formstabilität (Rigidität) zeigt (A.R.-Wert). — Beispiele, Zeichnungen usw. (F. P. 941 596 vom 1/4. 1946, ausg. 14/1. 1949. Can. Prior. 11/5. 1943.) DONLE. 6109

Socony Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: E. Kinney und Everett Gorin, Dallas, Tex., V. St. A., *Rußfabrikation aus Methylenchlorid*. Bei sehr kurzer Erhitzung auf 900—1200° gibt *Methylenchlorid* quantitativ C u. HCl. Zur prakt. Ausführung dieser Rk. wird es mit Hilfe von geschmolzenen, auf die Zers. nicht katalyt. wirkenden Salzen, wie KCl + CuCl oder PbCl₂ + CuCl, auf 600° vorgewärmt u. dann in eine auf 1000° erhitze Reaktionszone eingeleitet, worauf die Rk. von selbst weiterläuft. Das Reaktionsgemisch wird durch ein Glasfilter zur Abscheidung von C geleitet u. dann zur Erwarmung der abgekühlten Salzschnmelze benutzt. (A. P. 2 458 996 vom 11/2. 1946, ausg. 11/1. 1949.) KALLX. 6109

Cie. de Produits Chimiques & Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Frankreich, *Herstellung von Al-Hydrat und Na₃PO₄ aus natürlichem Al-Phosphat*, gek. durch die Kombination mit der beim Aufschluß von Bauxit üblichen Anwendung des BAYER-Verfahrens. — Z. B. behandelt man 230 kg Al-Phosphat (28,3% Al₂O₃, 31,2% P₂O₅ u. 10% CaO) während 4 Stdn. bei 95° mit 2 m³ einer aus dem BAYER-Verf. stammenden, zers. Na-Aluminatlsg., die pro Liter 57,8 g Al₂O₃ u. 130,2 g kaust. Na₂O enthält, filtriert rasch in der Wärme u. isoliert aus dem Filtrat beim Abkühlen 310 kg Na₃PO₄·12H₂O in Kristallform. Die Mutterlauge, die pro Liter 114,2 g Al₂O₃, 119,6 g Na₂O (kaust.), 1,1 g SiO₂ u. 2 g P₂O₅ umfaßt, wird in das BAYER-Verf. zurückgeführt, wo sie die übliche Zers. erfährt. Dabei fallen 100 kg Al₂O₃·3H₂O an. Die Rest-Fl. wird von neuem zum Aufschluß von Al-Phosphat verwendet. — Erfolgt der Aufschluß im Autoklaven bei ca. 150°, so wird Si als unlösl. Si-Aluminat eliminiert. — Man kann auch mit frischer NaOH, wie sie zur Ergänzung der BAYER-Laugen dient, aufschließen. (F. P. 941 220 vom 5/2. 1947, ausg. 5/1. 1949.) DONLE. 6135

Soc. Nouvelle des Établissements Silvestre (Erfinder: J. Vesco und H. Perret), Frankreich, *Herstellung von Cu-Acetat* durch Behandlung von Cu mit einer NH₄-Acetatlg. in Ggw. von Luft, dad. gek., daß man das Cu period. der Einw. von O₂ oder einem O₂-haltigen Gas aussetzt, u. zwar in Abwesenheit der NH₄-Acetatlg. selbst. — Beispiel. (F. P. 941 567 vom 11/2. 1947, ausg. 14/1. 1949.) DONLE. 6141

Henry Seymour Colton, Shaker Heights, O., Robert W. Frischmuth, University Heights, O., und Raymond L. Knowles, Bronxville, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Kaliumwolframat*. Eine angeschlammte, feinteilige Mischung von Scheelit (CaWO₄) u. Feldspat (K₂O·Al₂O₃·6SiO₂) wird im Autoklaven bei ca. 600° F u. ca. 1000 lbs./sq.in. druckerhitzt u. danach mit W. ausgelaugt. Der Rückstand besteht aus Ca-Al-Silicat, während die Lsg. das K₂WO₄ enthält. Durch ähnliche Doppelumsetzung kann aus Phosphatmineralien [Ca₃(PO₄)₂] u. Feldspat oder Bruchglas (Na-Ca-Silicat) eine K₂PO₄- oder Na₂PO₄-Lsg., aus Feldspat u. Gips eine K₂SO₄-Lsg. gewonnen werden. (A. P. 2 473 703 vom 5/5. 1941 u. 17/11. 1947, ausg. 21/6. 1949.) SCHREINER. 6141

Metal Hydrides Inc., übert. von: Peter P. Alexander, Beverley, Mass., V. St. A., *Herstellung der Nitride von Titan, Tantal und Zirkonium*. Die Oxyde, Chloride oder Jodide von Ti, Ta oder Zr werden in einer He-Atmosphäre mit 5 lbs./sq.in. Druck durch metall. Ca, Ba, Sr oder Mg oder die Hydride dieser Metalle zu feinverteiltem Ti, Ta oder Zr reduziert. Vorzugsweise wird dazu CaH₂ in möglichst geringem Überschuß verwendet, wobei z. B. folgende Rk. eintritt: TiO₂ + 2CaH₂ = Ti + 2CaO + 2H₂. Dann wird N₂ oder NH₃ in das Gefäß eingelassen u. die Temp. soweit gesteigert, daß eine Nitrurierung der Elemente nach folgender Gleichung eintritt: 2Ti + 2NH₃ = 2TiN + 3H₂. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, gemahlen u. das Oxyd mit verd. Säure ausgelaugt. Beschreibung der verwendeten App., 3 Abbildungen. (A. PP. 2 461 018, 2 461 019 u. 2 461 020 vom 2/3. 1945, ausg. 8/2. 1949.) KALLX. 6141

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Ignace Joseph Krehma, Wilmington, Del., V. St. A., *Trennung von TiCl₄ und FeCl₃ durch Destillation*. Aus einem Gemisch von TiCl₄ u. FeCl₃ wird durch Einleiten von auf 180—300° überhitztem TiCl₄-Dampf reines TiCl₄ gewonnen, während das FeCl₃ mit nur 0,1—0,2% TiCl₄ als trockenes Pulver im Destillationsgefäß zurückbleibt, ohne mit überzugehen u. die Leitungen zu verstopfen. Die Dampfzufuhr muß dabei so geregelt werden, daß die abtretenden TiCl₄-Dämpfe eine Temp. von 140—160° haben. Das Verf. ist auch zur Trennung von TiCl₄ von SnCl₄, SiCl₄, ZrCl₄, CrCl₃ u. TiBr₄ unter entsprechender Anpassung der Destillationstemp. geeignet. (A. P. 2 463 396 vom 26/6. 1946, ausg. 1/3. 1949.) KALLX. 6141

Soc. Générale Métallurgique de Hoboken, Belgien, *Trennung von Nb und Ta aus ihren gemischten Oxyden* durch Red., dann Chlorierung in einer Reihe von wiederholten Operationen, wobei jedesmal ca. 20% Nb eliminiert werden. Man erhitzt die zuvor gefällten Mischoxyde in H_2 auf ca. 900° , kühlt auf $400-500^\circ$ ab, vertreibt H_2 durch ein neutrales Gas, chloriert einige Stunden. Nach viermaliger Wiederholung ist das kondensierte $NbCl_5$ frei von Ta. Ausbeute an Nb: 60%. (F. P. 941 943 vom 18/2. 1947, ausg. 25/1. 1949.)

DONLE. 6141

Soc. Générale Métallurgique de Hoboken, Belgien, *Trennung von Nb und Ta sowie allgemein von Metallen der 5. Gruppe des periodischen Systems, die als Pentoxyde in Mischoxyden enthalten sind*. Nb wird selektiv bei $600-800^\circ$ in das Nitrid NbN übergeführt ($3Nb_2O_5 + 10NH_3 = 6NbN + 15H_2O + 2N_2$), dieses mit einem Halogenierungsmittel behandelt ($2NbN + 5Cl_2 = 2NbCl_5 + N_2$) u. das flüchtige Nb-Halogenid dest. u. kondensiert. Um Neben-Rkk. zu vermeiden, soll man das Halogenierungsmittel (Cl_2) mit einem inerten Gas (N_2 ; N_2 -haltigen Abgas der Chlorierung) verdünnen. — Beispiele. (F. P. 941 944 vom 18/2. 1947, ausg. 25/1. 1949.)

DONLE. 6141

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Eastman Kodak Co., übert. von: Kuan-Han Sun, Rochester, N. Y., V. St. A., *Fluoridgläser* mit $n_D > 1,4$ u. ABBÉ-Zahlen (v) um 95 erschmilzt man aus Ansätzen, die 10—30 (Mol-%) MgF_2 (I), 1—25 CaF_2 (V), SrF_2 (II) oder BaF_2 (VI) bzw. deren Gemische, 0 bis 3 LaF_3 (VII), CeF_3 (VIII) oder ThF_4 (IX), 20—55 PbF_2 (III), 25—45 AlF_3 (IV) u. 0—10 BeF_2 enthalten. Als Beispiele sind u. a. folgende Ansätze angeführt: 9,1 (Gewichts-%) I, 18,4 II, 53,9 III u. 18,6 IV; 3,6 I, 0,3 V, 2,1 VI, 72,8 III, 1,2 VII, 1,2 VIII, 1,8 IX u. 17 IV; 9,9 I, 0,4 V, 19,9 II, 2,8 VI, 38,8 III, 1,6 VII, 1,6 VIII, 2,4 IX u. 22,6 IV. Diese Ansätze werden bei 950° in einer abgedeckten Pt-Wanne geschmolzen u. können Zusätze von 10—20% NH_4HF_2 enthalten, um flockige Oxyd-Ndd. zu beseitigen. (A. P. 2 466 509 vom 9/8. 1946, ausg. 5/4. 1949.)

STARGARD. 6171

Eastman Kodak Co., übert. von: Kuan-Han Sun und Thomas E. Callear, Rochester, N. Y., V. St. A., *Boratgläser für optische Zwecke* mit großer Widerstandsfähigkeit gegen die Einw. von Feuchtigkeit u. gegen das Entglasen erschmilzt man aus Ansätzen, die 6,5—9 (Gewichts-%) BeO , 15—19 CaO , 19—44 La_2O_3 , 34—53 B_2O_3 enthalten. Ein Ansatz aus 9 BeO , 19 CaO , 19 La_2O_3 u. 53 B_2O_3 liefert ein Glas mit $n_D = 1,6273$, u. ein Gemisch aus 6,7 BeO , 15,1 CaO , 43,8 La_2O_3 u. 34,4 B_2O_3 ein Glas mit $n_D = 1,706$. Man schm. in Pt-Schalen, rührt die Schmelze 40 Min. bei 1150° mit einem Pt-Rührer, gießt sie in eine auf 600° angeheizte Stahlform u. kühlt langsam auf n. Temp. ab. Der Geh. an den genannten 4 Oxyden soll bei Zusatz anderer Glasbildner mindestens 80% betragen. (A. P. 2 466 510 vom 9/8. 1946, ausg. 5/4. 1949.)

STARGARD. 6171

Corning Glass Works und William Houston Armistead, V. St. A., *Herstellung optischer Gläser mit einem Brechungsindex von mindestens 1,635*. Sie enthalten z. B. 5—40% SiO_2 , 5—40% B_2O_3 , 2—15% BeO u. 10—60% CaO u./oder SrO , wobei der Gesamtgeh. an zweiwertigen Oxyden zwischen 55 u. 80% liegen soll. Gläser mit $n > 1,67$ enthalten vorzugsweise 10—20% SiO_2 , 10—20% B_2O_3 , 3—8% BeO , 10—60% CaO u./oder SrO u. 3—8% ZrO_2 (Gesamtgeh. zweiwertiger Oxyde 57—77%). Als zweiwertige Oxyde kommen nur solche in Betracht, die die Gläser nicht färben: PbO , BeO , MgO , CaO , ZnO , SrO , CdO u. BaO . Weiterhin können TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 u. ThO_2 zugesetzt werden; ZrO_2 ist geeignet, weil es n erhöht, ohne den Dispersionsindex wesentlich zu vermindern. Al_2O_3 u. Alkalioxyde sind ungeeignet. Sb_2O_3 u. Bi_2O_3 sind bis zu 20% brauchbar. — Die Gläser sollen zusammen mit Flintgläsern in anomalen achromat., opt. Systemen verwendet werden. (F. P. 941 882 vom 27/11. 1946, ausg. 24/1. 1949. A. Prior. 27/5. 1946.)

DONLE. 6171

Minnesota Mining & Manufacturing Co., übert. von: Edward P. Davis und Harry Heltzer, St. Paul, Minn., V. St. A., *Herstellung von Glasperlen unter Verwendung von Kohlepulver*. In einem Mischer werden 1000 (Gewichtsteile) Bruchglasstückchen aus Fensterglas (gesiebt auf Sieb Nr. 30 zur Herst. von Perlen von 25—35 mm) u. 2 Ruß 5 Min. trocken gut miteinander vermischt. $7\frac{1}{2}$ W. werden unter 5 Min. langer Weitermischung absatzweise zugefügt. Die Glassteilchen werden nun mit einem dünnen Film von feuchtem Ruß bedeckt. Es werden 180 feine Holzkohle unter Weitermischung dazugegeben. Bezweckt man eine ununterbrochene Herst. von Glasperlen, so werden laufend 14 lbs/Std. der fertigen Mischung durch einen schmalen Drehrohfen hindurchgeschickt, dessen Innenseite zwecks besseren Hindurchrollens der Mischungstückchen mit einer glatten Stahlplatte, die kleine Höcker aufweist, belegt ist. Der Ofen befindet sich in Umdrehung von 6 R.P.M. Durch elektr. Beheizung ist in der Glasrußmischung ca. eine Temp. von 900° geschaffen. Die Holzkohle wird entzündet u. dadurch ist für eine Glühschicht gesorgt,

in der die Glasteilchen verteilt sind. Die noch weichen Glasperlen fallen nach Verlassen des Ofens in einen mit W. gefüllten Behälter. Zur Reinigung einer großen Menge solcher Glasperlen von noch anhaftendem Ruß werden 1000 (Gewichtsteile) derselben zusammen mit 850 W., 16 Trinatriumphosphat, 0,2 Ammoniumchlorid, 0,3 Seife u. 1 Kiefernöl in einen Mischer gebracht, Dampf eingelassen u. 5 Min. kräftig gemischt. Die Lsg. wird abgossen u. die Perlen unter Weitermischen noch 12mal mit heißem W. nachgespült. Sodann wird wiederum frische Reinigungslg. zugegeben u. ca. ½ Stde. gemischt, bis die Perlen rein sind. Auch diese Lsg. wird abgossen u. 4 mal mit kaltem W. nachgespült. Die Perlen werden dann aus dem Mischer entfernt u. mit heißer Luft getrocknet. (A. P. 2 460 977 vom 29/8. 1945, ausg. 8/2. 1949.)

BEWERSDORF. 6181

Theodore K. Zagwyn, Waltham, und Peter R. Kosting, Belmont, Mass., V. St. A., Herstellung von Quarzgegenständen. Quarzröhren, die bei Temperaturmessungen in fl. Stahl von 2800—3100° F eingetaucht werden, werden nach ihrer Fertigstellung 5—30 Min. auf 2500—2750° F erhitzt u. dann auf 1800° F abgekühlt, ehe sie in den fl. Stahl gebracht werden. Diese Wärmebehandlung erhöht ihre Lebensdauer. (A. P. 2 459 209 vom 28/5. 1945, ausg. 18/1. 1949.)

KALIX. 6205

Aktiebolaget Svenska Fläktfabriken, Stockholm (Erfinder: G. V. Öholm), Entwässern von technischen Massen, besonders Tonen. Man leitet durch die MM. einen Gleichstrom, wobei das W. zum negativen Pol wandert. Es wird immer nur kurze Zeit Strom hindurchgeleitet u. die am positiven Pol wasserfrei oder wasserarm gewordene Schicht durch Abschneiden oder Abschälen entfernt u. erst dann erneut Gleichstrom hindurchgeleitet. (Schwed. P. 124 923 vom 2/5. 1946, ausg. 10/5. 1949.)

J. SCHMIDT 6217

J. Rutle, Røyken, Norwegen, Herabsetzung des Wassergehaltes in Zementrohmschlamm (I). Man vermischt den I mit einem die Viscosität herabsetzenden Mittel. Hierzu dienen Prodd., die man erhält aus Torf oder Sumpferde durch Behandeln mit hochkonz. starkem Alkali u. Liegenlassen unter Luftzutritt bei ca. 20—40°, bis die Pflanzenteile in ihnen weitgehend aufgespalten sind. Durch Zusatz dieses Mittels wird der Wassergeh. des I von ca. 25—34% auf ca. 12—15% gesenkt. (Schwed. P. 124 798 vom 14/5. 1947, ausg. 26/4. 1949. Norw. Prior. 15/5. 1946.)

J. SCHMIDT 6223

Cuthbert Leslie Haddon, Newark-on-Trent, England, Feingipsherstellung. 0,04 Gewichts-% Handelskeratin wird einem < 80-Maschensieb gemahlenem Gips als Verzögerer zugegeben. Das Gemenge wird mit W. zu einem dicken Breiangepastet. Die M. wird 2 Stdn. im Autoklaven unter Röhren zwischen 125 u. 160°, bes. auf 138°, erhitzt, danach filtriert u. getrocknet. Das erhaltene Prod. besteht aus Hemihydrat-Kristallen (I) bis zu 150 µ in der Länge u. 30—40 µ in der Breite. An Stelle von Keratin können auch Leim, Pepsin, Peptone, Eiweiß u. Casein, in Alkali gelöst, Verwendung finden. Von bes. Wrkg. für die Umsetzung zu I im Autoklaven sind nach A. P. 2 460 267 als Verzögerungszusätze wasserlösl. Salze von Fettsäuren mit nur einer Carboxylgruppe (z. B. Palmitin- oder Linolensäure). Der Zusatz darf nie höher als 0,1 Gewichts-% vom Gips sein. (A. P. 2 460 266 u. 2 460 267, beide vom 4/11. 1944, ausg. 1/2. 1949, beide E. Prior. 17/12. 1942.)

BEWERSDORF. 6227

Materials Engineering Corp., Chicago, Ill., übert. von: Vilas E. Watts, Evanston, Ill., V. St. A., Leichter Zuschlagstoff für wäßrige Binder, z. B. für Portlandzement, Gips, Leim, Dextrin, Stärke, wasserlösl. Kunstharze usw. Die üblichen leichten, lufthaltigen Zuschlagstoffe mit schwammiger Zellstruktur weisen verschied. Nachteile auf (trennen sich leicht vom Gemisch u. schwimmen obenauf, saugen viel W. auf, die Zellstruktur bricht leicht zusammen, wodurch die D. ansteigt). Diese Nachteile werden vermieden, wenn 1 cb.ft der leichten, lufthaltigen Teilchen mit 0,05—0,15 lbs eines lufttrockenen, staubfeinen, gut wasserlösl. Alkalisalzes des in aliph. KW-stoffen unlösl. Anteils eines Nadelholzharzes eingestäubt werden. — Herst. des Alkaliresinats: Nadelholz wird mit Bzl. extrahiert, vom Extrakt zunächst Bzl. u. anschließend Terpentin u. Öl abdestilliert. Der harzige Rückstand wird mit PAe. oder Gasolin extrahiert, das verbleibende, unlösl. dunkle Harz (F. 115—125°; SZ. ca. 100; Methoxylgeh. ca. 3—6%) mit NaOH oder KOH (10—12 Gewichts-%, auf Harz berechnet) zu einem gut wasserlösl. Resinat verseift, das getrocknet u. feinst pulverisiert wird. — Herst. des leichten Zuschlagstoffes: Geeignetes Mineralpulver (bes. Vermiculit) wird durch Erhitzen auf 1800—2200° F aufgebläht u. durch Windsichtung von größeren Teilchen befreit. Der noch 500—1200° F heiße Staub wird mittels Luft bis auf 100—200° F gekühlt, d. h. bis unter den F. des nunmehr in genau dosierter Menge (bes. 0,1 lbs/cbft) zuzumischenden Alkaliresinats. Die feinen Resinatteilchen sollen frei sein u. ohne selbst zusammenzukleben die Oberflächen der aufgeblähten Vermiculitteilchen bedecken. — Verwendung des leichten Zuschlagstoffes: 100 lbs Portlandzement werden mit 14 gal W. verrührt. In den Brei werden 4 cbft des mit Alkaliresinat eingestäubten, aufgeblähten Vermiculitpulvers eingerührt u. gut vermischt,

bis eine gleichmäßige, noch rührbare Konsistenz erzielt ist. Die M. wird dann in Formen gegossen oder zu monolith. Fußböden, Wänden, Decken usw. verarbeitet. (A. P. 2 463 927 vom 11/7. 1946, ausg. 8/3. 1949.)
SCHREINER. 6229

Micromatic Hone Corp., Detroit, Mich. (Erfinder: **W. E. Hartzell**), V. St. A., *Schleifmittel*. Es besteht aus den eigentlichen Schleifkörnern (SiC , Al_2O_3), einem Bindemittel, das die Hohlräume zwischen den Schleifkörnern nur teilweise ausfüllt (Ton), u. einem Füllstoff, bes. *Gelatine* (I), die in fl. Form so zum Tränken verwendet wird, daß sie alle Poren ausfüllt. Vorzugsweise nimmt man das Tränken mit wss. I-Lsg. bei ca. 60° im Vakuum vor. Anschließend wird I getrocknet u. gehärtet, z. B. durch CH_2O oder Säuren. Durch diese Ausfüllung der Poren wird bei Anwendung der Schleifmittel ein Eindringen von vom Werkstück abgelösten Metallteilchen in die Zwischenräume zwischen Schleifkörnern u. Bindemittel verhindert. — 3 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 921 vom 9/3. 1945, ausg. 10/5. 1949. A. Prior. 9/3. 1944.)
J. SCHMIDT. 6239

Behr Manning Corp. und **Nicholas E. Oglesby**, V. St. A., *Herstellung von Schleifkörpern (Schleifpapier, Schleifscheiben usw.)*. Auf einer biegsamen Unterlage sind die Körner durch ein organ. Bindemittel (Kunstharz, tier. Leim) befestigt, das Verankerungs- u. Überzugschichten für die Körner enthält. Mindestens eine Schicht wird durch einen nennenswerten Anteil (35—55 Vol.-% eines inerten, nicht absorbierenden u. nicht-faserigen Füllmittels (CaCO_3 u. dgl.) modifiziert. Dieses soll so fein verteilt sein, daß beim Durchgang durch ein Sieb von 107 Maschen/cm (53μ) nicht mehr als 35 Gewichts-% zurückbleiben u. die passierenden Teilchen eine Größe von $5,5$ — 40μ haben. Tier. Leim kann durch Gerbung feuchtigkeitsfest gemacht werden. — Beispiele, Zeichnungen. (F. P. 941 695 vom 4/7. 1946, ausg. 18/1. 1949. A. Prior. 30/12. 1941.)
DONLE. 6239

W. E. Barr and **Victor J. Anhorn**, Scientific and industrial glass blowing and laboratory techniques. Pittsburgh, Pa.: Instruments Publishing Co. 1949. (VIII, 388 S.) § 6,—.

Robert Dralle, Die Glasfabrikation. 2 Vol. 2nd ed. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (1505 S.) § 47,50.

E. McCamly Belknap, Milk glass. Introd. by **George S. McKeearin**. New York: Crown. 1949. (341 S.) § 5,—.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

P. G. Naidin, *Das Düngungssystem bei der Grasfutterbau-Saatfolge*. Vf. weist auf die Wichtigkeit der gleichzeitigen, zweckentsprechenden Bodenbearbeitung u. vor allem des günstigen Wasserhaushaltes hin u. bespricht die Erfolge von N-, P- u. K-Düngung. In günstigen Fällen läßt sich der Ernteertrag verdoppeln oder gar verdreifachen. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 7. Nr. 1. 62—71. Jan. 1949.)

LEUTWEIN. 6304

E. G. Williams, *Phosphatfixierung*. Besprochen werden die biol., physikal. u. chem. P_2O_5 -Fixierung. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 35. 531—35. 21/9. 1949. Aberdeen. Macaulay Inst. for Soil Res.)

GRIMME. 6304

Yves Coic und **Marcel Coppenet**, *Manganmangel in den Humusböden der Bretagne*. In humusreichen Böden der Bretagne wurde vielfach das Gelbwerden von Weizen u. Hafer beobachtet. Die Unters. haben gezeigt, daß die Erscheinung teilweise auf Manganmangel zurückzuführen ist. Der Unterschied im pH -Wert um 0,2 hatte zur Folge, daß der Geh. des Bodens an lösl. Mn sich ca. um die Hälfte verringerte. Bei einem pH -Wert $> 6,5$ traten in 3 Feldverss. Manganmangelerscheinungen auf, u. zwar dann, wenn der Geh. an lösl. Mn im Boden unter $0,1 \text{ mg}/100 \text{ g}$ u. in der jungen Pflanze unter $2,5 \text{ mg}/100 \text{ g}$ lag. Anwendung von 25—50 kg MnSO_4 brachte die chlorot. Erscheinungen zum Verschwinden (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1379—81. 25/4. 1949.)

RABIUS. 6304

—, *Farmbedarf, in Neu-Seeland. Versuche unter Feldbedingungen*. Bericht über großangelegte Felddüngungsverss., bei denen vor allem auf die Einstellung der richtigen Boden-Rk. Rücksicht genommen wurde. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 35. 537—38. 21/9. 1949.)

GRIMME. 6304

Chevelly, *Neue Methoden der Unkrautbekämpfung*. Durch Unkraut wird der Ertrag unserer Getreideflächen um rund 10% verringert. Besprochen werden die neuesten Unkrautvernichter nach Art der synthet. Heteroauxine. Bei der Unkrautvernichtung spielen aber auch systemat. Düngungsmaßnahmen für die Kulturpflanzen eine große Rolle. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 35. 530. 21/9. 1949.)

GRIMME. 6312

E. R. Purvis und **W. J. Hanna**, *Elektroschnelldialyse von Böden in verdünnter Borsäurelösung*. Zum Zwecke der Verminderung des Zeitfaktors bei der Elektrodialyse von Böden wurde eine aus Kunststoff (Lucite) bestehende Zelle mit Filterpapier als Membranmaterial (Abb.) verwendet u. damit Böden mit bekannter Kationenaustauschfähigkeit

geprüft. Wird an Stelle von dest. W. eine 0,05n Borsäure verwendet, so wird die Austauschgeschwindigkeit der Kationen derart gesteigert, daß innerhalb von 20 Min. quantitative Werte ohne Änderung der Dialysierlsg. erhalten werden. (Soil Sei. 67, 46—52. Jan. 1949. N. J. Agric. Expt. Sta., Rutgers Univ.) SCHEFELE. 6324

Marcel Broux, Frankreich, *Düngemittel*. Der Carbonatschlamm (I) der Zuckerfabriken wird aus der Filterpresse in Dekantierbecken geleitet, getrocknet, zerkleinert, gesiebt, gegebenenfalls mit 2—5% Bentonit usw. sowie anderen Düngemitteln gemischt. — Beispiel: 6% Bentonit, 2% Insekticid, 65% I, 6,5% Ammoniumnitrat, 5% CaHPO₄, 5,5% KNO₃, 10% pflanzliche Stoffe. (F. P. 942 085 vom 9/7. 1942, ausg. 28/1. 1949.) DONLE. 6291

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Maurice Bouvier und Jean Motte), Frankreich, *Insekticide*, bestehend aus den niedrigen Alkylestern von Ortho-, Pyro- u. Metaphosphorsäuren u. Ortho-, Meta- u. Pyrothiophosphorsäuren. Sie können einzeln oder im Gemisch untereinander verwendet u. in Lösungsmitteln oder staubförmigen, inerten oder akt. Stoffen verteilt werden. — Z. B. löst man 0,5 (Teile) *Triäthylphosphat* in 1000 W., gibt gegebenenfalls 0,5—2 eines Netzmittels zu u. bestäubt mit der Lsg. Pflanzen, die von Blattläusen befallen sind. — Weitere Beispiele für die Anwendung von *Äthylmetaphosphat*, *Diäthylorthophosphat*, *Äthylmetathiophosphat* usw. (F. P. 941 533 vom 3/2. 1947, ausg. 13/1. 1949.) DONLE. 6313

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln*, die auch bei niedrigen Temp. hochwirksam sind. Man bereitet Lsgg. oder Suspensionen, die außer *Dinitro-o-kresol*, bes. *3,5-Dinitro-2-methylphenol* (I), auch sein *NH₃-Salz* (40—80 Gewichts-%) enthalten. — Z. B. werden 28 (Teile) I, 46 I-NH₃-Salz u. 26 Kieselgur gründlich zermahlen u. 0,14 des Gemisches in 100 W. von 3° dispergiert. Beim Aufstäuben des Mittels auf Obstbäume werden Blattläuseier vollkommen vernichtet. (F. P. 941 470 vom 12/2. 1947, ausg. 12/1. 1949. Holl. Prior. 20/2. 1946.) DONLE. 6313

* **I. R. Geigy Akt.-Ges.**, *Schädlingsbekämpfungs- und Desinfektionsmittel* stellen arom. A. von α,β -ungesätt. Carbonsäuren dar, die man durch Acylierung von N-Alkylarylaminen bei erhöhter Temp. gewinnt. Auf diese Weise werden z. B. dargestellt: *N-Äthyl-o-crotonoluidid*, Kp.₁₃ 153—155°; *N- β,β -Trimethyl-o-acrytoluidid*, Kp.₁₂ 145—150°; *N-Äthyl-m-crotonoluidid*, Kp.₁₁ 157—160°; *N- β,β -Trimethyl-o-chloracrylanilid*, Kp. 168 bis 172°; *N- β,β -Trimethyl-p-acrytoluidid*, Kp.₁₂ 152—155°; *N-Methyl-o-chlorcrotonanilid*, Kp.₁₃ 169—173°; *N-Äthyl-p-crotonoluidid*, Kp.₁₁ 159—163°; *N-Methyl-o-crotonoluidid*, Kp.₁₃ 144—148°; *N-Methyl-p-crotonoluidid*, Kp.₁₂ 153—158°; β,β -*Dimethyl-N-äthyl-o-acrytoluidid*, Kp.₁₂ 150—152°; *p-Isomer* hiervon: Kp.₁₁ 160—163°; *m-Isomer*: Kp.₁₁ 155—158°; *N- α,β,β -Tetramethyl-o-acrytoluidid*, Kp.₁₂ 148—150°; *p-Isomer* hiervon: Kp.₁₂ 153—157°; *a, β,β -Trimethyl-N-äthyl-o-acrytoluidid*, Kp.₁₂ 152—156°; *m-Isomer* hiervon: Kp.₁₂ 153 bis 157°; β,β -*Dimethyl-N-isopropyl-o-acrytoluidid*, Kp._{0,4} 116—119°; *N-Isopropyl-o-crotonoluidid*, Kp.₁₁ 150—152°; *N-Äthyl-p-bromcrotonanilid*, Kp._{0,1} 127—130°; *N-Äthyl-3,4-dichlorcrotonanilid*, Kp._{0,1} 138—141°; *N-Äthyl-2-chlor-7-methylcrotonanilid*, Kp._{0,4} 118—121°; *N-Methyl-p-crotonanilid*, Kp._{0,1} 135—140°; *N-Äthyl-o-crotonanilid*, Kp._{0,15} 133—138°; *N-Äthyl-p-crotonphenetidid*, Kp._{0,1} 143—147°; *N-Isoamyl-o-crotonoluidid*, Kp._{0,1} 134—138°; β,β -*Dimethyl-N-äthyl-p-bromacrylanilid*, Kp._{0,1} 121—126°, das *m-Chloranilid* hiervon: Kp._{0,05} 114—116°, das *3,4-Dichloranilid*, Kp._{0,05} 123—126°, das *2-Chlor-6-methylanilid*, Kp._{0,05} 117—118°; β,β -*Dimethyl-N-äthyl-o-acrylanilid*, Kp._{0,2} 126—130°; das *N-Methyl-p-anilid*, Kp._{0,1} 134—138°, das *N-Äthyl-p-phenetidid*, Kp._{0,2} 143—148°; α,β,β -*Trimethyl-N-äthyl-m-chloracrylanilid*, Kp._{0,05} 121—125°, das *p-Bromanilid*, Kp._{0,1} 121—126°, das *o-Anilid*, Kp.₁₁ 168—174°, das *p-Phenetidid*, Kp._{0,1} 139—143°; *N- α,β,β -Tetramethyl-p-acrylanilid*, Kp._{0,1} 130—135° (E. P. 615 137, ausg. 3/1. 1949.) KALIX. 6313

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Michael Sveda, Cleveland, O., V. St. A., *Herstellung von DDT*. Um das bei der Herst. von DDT anfallende Gemisch (I) (F.55—95° gleitend) von 2,2-Bis-[p-chlorphenyl]-1,1,1-trichloräthan (II), F. 107—108°, u. 2-[p-Chlorphenyl]-2-[o-chlorphenyl]-1,1,1-trichloräthan (III), F. 73 bis 74°, in Prodd. mit möglichst hohem Geh. an II, das stärker tox. gegen die Schadinsekten u. weniger tox. gegen Menschen ist als III, d. h. in Prodd. mit möglichst hohem F., besser E. (>90°) überzuführen, behandelt man I mit H₂SO₄ von 99—104,5 Gewichts-%, um zumindest einen Teil des III in Sulfonsäuren überzuführen, die dann leicht ausgewaschen werden können. Man kann auch so verfahren, daß man Chlorbenzol (IV) mit Chloral in Ggw. von H₂SO₄ (<99% ig.) kondensiert, nach beendeter Kondensation die Säurekonz. auf 99—104,5% erhöht u. das Prod. mit W. auswäscht. Bei Verwendung von 100% ig. H₂SO₄ arbeitet man bei 30—40° mit 102% ig. H₂SO₄ bei 15—20°. Die Isolierung des vorwiegend aus II bestehenden Reaktionsprod. kann auch durch Extraktion mit IV oder CCl₄

erfolgen. Man kann z. B. 70 g I (E. 88°) mit 140 g 100% ig. H₂SO₄ bei 31—36° 1 Stde. verrühren, das Gemisch in Eis gießen, filtrieren, mit heißem W. waschen u. erhält man Vakuumtrocknung 59,5 g (= 85% Ausbeute) eines Prod. vom E. 97,1°. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 463 653 vom 27/6. 1945. ausg. 8/3. 1949.) STARGARD. 6313

Giovan-Battista-Riccardo de Domenico und Michelangelo de Domenico, Frankreich, *Insekticide*. Man stellt Präpp. her, die bei der Verbrennung äußerst verd. Dämpfe von Kontaktinsekticiden in der Luft erzeugen. Zugemischt werden bei n. Temp. fl. Stoffe, die auf die Insekticide lösend wirken u. sehr geringen Dampfdruck haben; ihr Kp. soll nahe dem der Insekticide liegen. Genannt sind Ester, wie Phthalsäuredimethylester, -diäthylester; Alkohole, wie Benzylcarbinol; Phenole, wie Safrol, Isoeugenol, Carvacrol; Säuren, wie Öl-, Ricinolsäure; Glycerinderivv., wie Diacetin; Glykolderivv., wie Butyl-diäthylenglykol; Naphthalinderivv., wie Tetrahydronaphthalin; Diphenylmethanderivv., wie p-Methyldiphenylmethan; Biphenylderivv., wie Methylbiphenyl; Diphenylalkane, wie Diphenyläthan; Pflanzen-, Tier-, Mineralöle, z. B. Sesam-, Soja-, Erdnuß-, Fisch-, Vaselineöl usw. — Z. B. knetet man 7 (Teile) Pektin, 180 W., 7 Kohle, 5 rohes *Dichlordiphenyltrichloräthan*, 8 o-Phthalsäurediäthylester, 0,1 Malachitgrün u. 73 Holzmehl zusammen, führt die M. in Strangform über, usw. — Spezif. Mittel gegen Stechmücken. (F. P. 941 529 vom 10/1. 1947. ausg. 13/1. 1949.) DONLE. 6313

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Ingenuin Hechenbleikner**, Stamford, Conn., V. St. A., *Insekticide*, bestehend aus Triphenylmethylbutyläther (I) in einem Lösungsm. aus 65% Aceton u. 35% W., oder aus 1-Naphthylmethyltetradecyläther (II) in einem Lösungsm. gleicher Zusammensetzung. I wird aus Triphenylmethylchlorid u. Butanol in Ggw. von metall. Na, II aus Tetradecylalkohol u. metall. Na in Bzl. mit Naphthylmethylchlorid erhalten. Beide Stoffe haben in Verdünnung 1:1000 100% ig. Wirkung. (A. PP. 2 459 525 u. 2 459 526 vom 31/5. 1940. ausg. 18/1. 1949.) SCHINDLER. 6313

Swift & Co., Chicago, Ill., übert. von: **Owen T. Coffin und David J. Raden**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Nicotinhaltiges Insekticid*, bestehend aus 0,5—5% Nicotin u. β,β-Dichloräthyläther in Mengen von 25—100% des Nicotins. Der Rest sind inerte Trägerstoffe. Die Kombination beider Chemikalien zeigt einen erheblich gesteigerten Nutzeffekt. (A. P. 2 459 138 vom 22/11. 1944. ausg. 18/1. 1949.) SCHINDLER. 6313

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Kenneth G. Nolan**, South Norwalk, **Russell L. Morgan**, Old Greenwich, und **John H. Fletscher**, Riverside, Conn., V. St. A., *Fungicides Mittel gegen Citrusfruchtschädlinge*, bestehend aus einer wss. wachshaltigen Emulsion von 2-Aminopyridin oder dessen Salzen (Formiat, Acetat, Sulfat, Hydrochlorid, Phosphat oder Borat). (A. P. 2 460 710 vom 31/1. 1947. ausg. 1/2. 1949.) SCHINDLER. 6313

Henri Brunel, Paris, *Herstellung kolloidaler Schwefellösungen*. 1 kg Schwefelpulver wird in 10 kg Äthylendiamin gelöst. Die Lsg. wird zu $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{50}$ in W. gebracht u. das Gemisch mit der berechneten Menge HCl langsam unter Rühren neutralisiert. Die erhaltene koll. S-Lsg. ist bes. geeignet für antikryptogam. Behandlungen. (A. P. 2 458 764 vom 26/12. 1945. ausg. 11/1. 1949. F. Prior. 3/5. 1945.) SCHINDLER. 6313

F. E. Myers & Bro. Co., übert. von: **Warren M. Spreng**, *Spritzvorrichtung zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen*. Die Länge des Spritzrohres u. der Durchmesser der Spritzdüse können während des Gebrauchs ohne Abstellung des Flüssigkeitsstroms variiert werden, u. die Inneneinrichtung des Rohres ist so beschaffen, daß keine Turbulenz der Fl. eintritt, sondern gerader Durchfluß erfolgt. (A. P. 2 460 545 vom 15/6. 1940. ausg. 1/2. 1949.) KALIX. 6313

E. Blanck, Einführung in die genetische Bodenlehre als selbständige Naturwissenschaft und ihre Grundlagen. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 1949. (420 S.) DM 22,—.

Rudolf Krepmp, Pflanzenschutztechnik auf alten und neuen Wegen. Köln u. Opladen: Westdeutscher Verl. 1949. (91 S.) 8° = Agrarwissenschaft und Agrarpolitik. H. 8. DM 9,60.

Fritz Steiniger, Einführung in die praktische Bekämpfung der Haus- und Gesundheitsschädlinge. Hannover: M. u. T. Schaper. 1948. (175 S. m. 46 Abb.) DM 6,—.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Pierre Nicolas, *Formsand für Magnesium-Guß*. Der Feuchtigkeitsgeh. von Mg-Formsand ist so niedrig wie möglich zu wählen, da fl. Mg sowohl mit freiem wie an koll. Tone gebundenem W. reagiert. Der Tonbinderanteil darf daher nicht höher sein, als zur Erreichung ausreichender Festigkeit notwendig ist. Da Trockenformen Schwindungsrisse verursachen, wird Naßguß angewandt, jedoch eine Schutzatmosphäre durch S geschaffen bzw. durch Borsäurezusatz zum Formsand eine oberflächliche Schutzhaut gebildet.

Man verwendet einen Formsand mit 9—12% Tonbinderanteil u. einer Körnung von ca. 100 AFA. (AMERICAN FOUNDRYMEN'S ASSOCIATION), dem 4% S u. 0,25% Borsäure zugesetzt werden. (Fonderie 1949. 1456. Jan. 1949.) KRÄMER. 6382

Paul Reichardt, *Der Einfluß des Gichtdurchmessers auf das Verhalten des Feingutes im Hochofen.* (Stahl u. Eisen 69. 503—08. 21/7. 1949. Buderich, Bez. Düsseldorf.) HABEL. 6400

Gabriel Joly, *Abschreckproben für Grauguß.* Die Probe muß dem Si-Geh. des Rinneneisens angepaßt werden. Für Si-Gehh. zwischen 1,3 u. 2,5% wird ein Keil in Kokille gegossen, speziell für die hohen Si-Gehalte. Liegt Si zwischen 1,2 u. 2,2%, wird eine rechteckige Probe 20 × 50 mm in Sand gegen eine Kokille von 100 mm Stärke gegossen. Bei 0,9—2,0% Si ändern sich die Maße auf 30 × 75 mm Stärke bzw. bei 0,8—1,8% Si auf 40 × 100 u. 200 mm Stärke. Beim Vgl. verschied. Abschreckproben ist zu beachten, daß C, Mn, P u. S für die einzelnen Proben innerhalb bestimmter Grenzen liegen müssen. Oxydiertes Eisen hat größere Schrecktiefe; Vgl. kann durch Al-Desoxydation der Probe angestellt werden. Geimpftes Eisen hat kleinere Schrecktiefen als seiner Analyse entspricht. Mit steigender Gießtemp. wird die Abschreckung stärker, mit steigender Kokillentemp. die Schrecktiefe kleiner. (Fonderie 1949. 1713—14. Aug.) KRÄMER. 6402

— *Einfluß der Ausleertemperatur auf die Eigenschaften von perlitischem Grauguß.* Bericht des Untersuchungsausschusses T. S. 18 des INST. OF BRITISH FOUNDRYMEN. Es wurde die Annahme gemacht, daß die Abkühlung eines Probestabes so gleichmäßig vor sich geht, daß eine Messung der Zeit, die bis zum Ausleeren verstreicht, ein Maß für die Ausleertemp. ist. Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit wurde vorher kurvenmäßig festgelegt. An unlegierten Stäben von 50 bzw. 20 mm Durchmesser fällt Härte u. Zugfestigkeit ab, wenn unterhalb 800° ausgeleert wird, an legierten 50 mm-Stäben fällt die Härte, die Zugfestigkeit bleibt unbeeinflusst. Unters. über die Verwindung von Gußstücken ergaben, daß nur gleiche Stücke vergleichbare Ergebnisse zeigen. In leichten Stücken mit verschied. Wandstärken nehmen Verwindung u. innere Spannung bei Steigerung der Ausleertemp. ab, bei Abkühlung in der Form zu. Die Best. der Abkühlungsgeschwindigkeit im Probestab ist für verschied. Höhenlagen im Stab, für Mittel- u. Randzone, in Abhängigkeit von der Gießtemp., von der Stärke der Ölsandformwand u. der Sandart durchgeführt worden. — Diskussion. (Foundry Trade J. 87. 201—09. 18/8. 237—45. 25/8. 1949.) KRÄMER. 6402

M. M. Hallet und P. D. Wing, *Spannungsfreiglühen von legiertem Gußeisen.* In niedriglegierten Sandguß- oder Schleudergußstücken aus Grauguß kann über 80% der Spannungen durch einstd. Glühen bei 600° abgebaut werden. Dies ist nicht mit Änderung des Gefüges oder Abfall der Festigkeitseigg. verbunden. Hochlegiertes, Gußeisen des Ni-Resist-Typs oder mit 33% Cr muß auf 650° erhitzt werden, um ausreichenden Abfall der Gußspannungen zu erreichen. Die Eigg. eines Gußeisens mit 33% Cr werden nicht, die Zugfestigkeit von Ni-Resist jedoch um 10% herabgesetzt. Die Höhe der ursprünglichen Spannung hat keinen vorherrschenden Einfl. auf die verbleibende bei gegebener Temp., vielmehr zeigt es sich, daß der prozentuale Spannungsabbau um so höher ist, je höher die Ausgangsspannung war. Dies ist bes. ausgeprägt bei hochlegiertem Gußeisen in niedrigen u. mittleren Temperaturbereichen. Erhöhung der Glühzeit bei 450° vermindert die Spannungen, die Geschwindigkeit ist jedoch klein. Natürliche, mehrmonatige Alterung führt zu einem Abfall von 10%. Erhitzung auf höhere Temp. ist also längerem Lagern unbedingt vorzuziehen. (Foundry Trade J. 87. 177—83. 11/8. 1949.) KRÄMER. 6404

J. E. Hurst, *Der Zusatz von Wolfram zu Gußeisen.* Wegen des hohen F. von W u. Fe-W ist das Legieren mit Gußeisen sehr schwierig. Wie bei anderen Elementen mit hohem F. ist ein Legieren möglich durch Zumischen von W-Oxyd mit Calciumsilicid. Durch Zugeben von geschmolzenen Schnellarbeitsstahlabfällen werden nicht nur W, sondern auch die anderen Elemente des Stahles in das Gußeisen eingebracht. Bemerkenswert ist neben der erhöhten mechan. Festigkeit die Erhöhung des Elastizitätsmoduls mit steigendem W-Gehalt. (Metallurgia [Manchester] 40. 101—02. Juni 1949.) STEIN. 6404

S. W. Palmer, *Einfluß der Erhitzungsgeschwindigkeit beim Temperprozeß.* Innerhalb gewisser Grenzen sind die entstehenden Temperkohleknoten um so weniger zahlreich u. um so größer, je schneller erhitzt wird. Die Grenzen, innerhalb derer eine Beeinflussung der Zahl der Temperkohleknoten stattfindet, konnten nicht mit Bestimmtheit ermittelt werden. Eine Aufheizgeschwindigkeit von 10°/Stde. (45 Stdn. für Erhitzung von 500 auf 930—1000°) ergab zahlreiche kleine, eine solche von 40—70°/Stde. weniger u. größere Knoten; die zahlreichen kleinen sind relativ kompakt, während die großen mehr flockig sind. Der Vers. zeigte, daß langsame Erhitzung im Bereich von 400—600° oder vorheriges Halten in diesem Temperaturbereich kleine Temperkohleknoten ergibt. Langsames Er-

hitzen im Bereich von 600—1000° hat diese Wrkg. nicht. Bei weißem Temperguß hat die Anzahl der Knoten nur geringen Einfl. auf die mechan. Eigg., vorausgesetzt, daß die Graphitisation vollständig ist. Schwarzer Temperguß zeigt bei Vorliegen weniger, großer Temperkohleknoten kleineren Festigkeit u. Dehnung als gleicher Guß mit zahlreichen kleinen Knoten. Dies gilt bes., wenn große Knoten durch unvollkommene Sekundärgraphitisation in stark perlit. Grundmasse vorliegen. Obwohl Perlit größere Festigkeiten erwarten ließe, scheint der entgegengesetzte Einfl. verästelter, großer Knoten vorzuherrschen. — Schrifttum. Diskussion. (Foundry Trade J. 87. 107—18. 28/7. 1949; 139—48. 4/8. 187—88. 195. 11/8. 1949.) KRÄMER. 6406

G. Vennerholm und H. N. Bogart, *Einfluß der Schlackenführung auf den Temperprozeß*. Im Elektroofen erschmolzener Temperguß mit 2,35—2,45 (%) C, 0,35—0,45 Mn, 1,35 bis 1,45 Si, 0,04 maximal Cr, 0,08 maximal P u. 0,08 maximal S durchlief folgenden Temperprozeß: auf 815° aufheizen, 2 Stdn. halten, Temp. auf 955° steigern, 13 Stdn. halten, Guß aus Ofen entfernen u. an Luft auf 650° abkühlen, wieder auf 750° erhitzen, 10 Stdn. halten u. mit einer Geschwindigkeit von 14°/Stde. auf 650° abkühlen, dann mit 28°/Stde. auf 595° abkühlen. Bei Erreichen dieser Temp. werden die Gußstücke an Luft abgekühlt oder in W. abgeschreckt. Enthielt die Schlacke 25—35% FeO, mußten alle Stücke den Prozeß zweimal durchlaufen. Schwarze bis dunkelgrüne Schlacke (23 bis 25% FeO) ergab 50% fertiggetemperten Guß. Dunkelgrüne Schlacke (18—23% FeO) ergab 25% gut getemperten Guß; 75% waren gerade noch annehmbar. Helle Schlacke (bis zu 18% FeO) ergab 100% gut getemperten Guß. Die Schlacke wurde daraufhin nach dem Einschmelzen u. Abschlacken durch eine neue aus 4 (Teilen) Sand, 1 Kalk u. ½ pulverisiertem Fe-Mn ersetzt. Die Zus. liegt bei 10 (%) MnO, 15 FeO, 60 SiO₂, 15 CaO. Steigt FeO, wird Kalk zugesetzt. (Amer. Foundryman 15. Nr. 4. 96—98. April 1949.)

KRÄMER. 6406

—, *Schwarzkerntemperguß — Erzeugung und Eigenschaften*. Für die Graphitisierung des Schwarzkerntemporgusses ist folgende Zus. am geeignetsten: 2,4—2,7 (%) C, 0,7—1,1 Si, 0,25—0,4 Mn, maximal 0,1 S, maximal 0,1 P. Der Si-Geh. soll so niedrig sein, daß prim. Graphit nicht ausgeschieden wird. Die Glühung erfolgt bei 870—920°, wobei sich der C in Form kleiner Graphitnester abscheidet. Die mechan. Werte wurden ständig verbessert, die Marke „Permatite“ erreicht 30—33 kg/mm² Streckgrenze, 47—55 kg/mm² Festigkeit, 6—8% Dehnung, 90° Biegewinkel, 160—175 Brinellhärte. Das Material läßt sich gut bearbeiten. Ferner werden behandelt die Herst. u. Prüfung. (Metallurgia [Manchester] 39. 247—52. März 1949.)

STEIN. 6406

—, *Der Bessemer Prozeß, einige Gesichtspunkte beim Studium praktischer Verhältnisse*. Bericht der BRITISH IRON AND STEEL RESEARCH ASSOC. über eine stärkere Anwendung des Windfrischverfahrens. In CORBY erreicht man bei niedriger Badtiefe im Konverter u. starker Kühlung mit Erz oder Sinter einen niedrigen N₂-Geh. von 0,008—0,018%. Im seitlich blasenden Konverter lassen sich N₂-Gehh. von 0,004—0,008% genau u. zuverlässig auch bei höheren Temp. erreichen. Behandelt werden das Duplizieren, O₂ im Wind u. das PERRIN-Verfahren. (Metallurgia [Manchester] 40. 150—54. Juli 1949.)

STEIN. 6408

Josef Klärting, *Die Manganwirtschaft im Thomasstahlwerk*. Es werden Möglichkeiten zur Einsparung von Mn bei der Thomasstahlerzeugung untersucht. (Stahl u. Eisen 69. 691—95. 29/9. 1949. Kohlscheid b. Aachen.)

HABEL. 6408

Gerhard Gille und Jacob Willems, *Temperatur- und Flammenmessung beim Windfrischverfahren*. Es wird eine Temperaturmeßeinrichtung beschrieben, die den Temperaturverlauf von Thomasschmelzen zu messen gestattet. Bei kaltgeführten Thomasschmelzen treten Haltezeiten bei 1500° auf. Anfangstemp. unter 1200° führen zu starkem Auswurf. Der bekannte P₁₀-Wert wird in eine klare Beziehung zur Temp. der Schmelze gebracht. Die gleichzeitige Messung der Badtemp. u. der Strahlung der Konverterflamme ergibt einen Zusammenhang zwischen der Temp. der Schmelze beim Strahlungsmaximum u. ihrer Endtemperatur. Die metallurg. Bedeutung des Strahlungsmaximums wird besprochen. (Stahl u. Eisen 69. 759—62. 27/10. 1949. Duisburg-Hamborn.)

HABEL. 6408

Jacob Willems, Gerhard Gille und Heinz Höfges, *Beobachtungen zum Reaktionsablauf gegen Ende des Windfrischens mit Hilfe von Temperatur- und Flammenmessung*. Die Temp. der Schmelze übt auf die Fe- u. P-Verschlackung einen maßgebenden Einfl. aus, der dahin geht, daß mit steigender Temp. die Fe-Verbrennung gefördert, die P-Verschlackung verlangsamt wird. Dieser Tatsache muß bei der Endpunktsbest. von Thomasschmelzen mit Strahlungsmessern Rechnung getragen werden. Zudem tritt das bekannte Strahlungsmaximum gegen Ende des Blasens bei unterschiedlicher Schmelztemp. auch bei verschied. P-Gehh. in der Schmelze auf. Unter Berücksichtigung dieser beiden Tatsachen läßt sich mit Temp.- u. Strahlungsmessungen eine rein objektive Endpunktsbest. durchführen. (Stahl u. Eisen 69. 762—64. 27/10. 1949. Duisburg-Hamborn.)

HABEL. 6408

Dietrich Fastje, *Bau und Betrieb der Krupp-Rennanlage in Watenstedt*. Ausführliche Beschreibung der Rennanlage, der Vorbereitung der Einsatzstoffe, der Arbeitsweise des Rennverf., der Betriebserfahrungen, bes. mit dem Ofenfutter, u. der Entwicklungsaussichten. (Stahl u. Eisen 69. 319—25. 12/5. 1949. Hannover.) **HABEL. 6408**

—, *Oxydation von Elektrostahlschmelzen durch Sauerstoff*. Da O_2 , an Stelle von Erz verwendet, den C-Geh. schneller auf 0,15% u. darunter bringt, hat sich das Verf. für Elektrostahl eingeführt. Im bas. Elektroofen entfernt O_2 den C, kontrolliert die Badtemp. u. schm. Schrott. O_2 (300—900 m³/Stde.) wird durch ein ungekühltes Rohr unter die Schlackendecke oder mittels eines wassergekühlten Rohrs unter hohem Druck durch die Schlacke eingeführt. An sauren 2—15 t-Öfen zeigten Verss., daß die saure Schlacke das Rohr mit einer Schutzschicht umgibt, wodurch man auf kleinere Drücke zurückgehen konnte. Für 2—6 t-Öfen sind Mengen von 180—240 m³/Stde. bei Drücken von 0,02 bis 0,03 kg/cm² üblich. Der Rohrdurchmesser beträgt 18 mm. Die Qualität des Gusses wird nicht nachteilig beeinflusst. Auch im sauren Ofen steigt die Schmelzleistung. Wird O_2 oberhalb des Temperaturbereichs von 1560—1590° eingeführt, wird neben C außerdem Si u. Mn abgebrannt. Schwierigkeiten macht nur die dickfl. Schlacke, welche bei niedriggeköhlten Stählen nach dem schnellen Temperaturanstieg des Bades auftritt. Durch Zusatz von Kalkstein wird die Viscosität der Schlacke herabgesetzt. (Amer. Foundryman 15. 102. April 1949.) **KRÄMER. 6408**

B. A. Lawson, *Einfluß der Enddesoxydation auf die Schlagzähigkeit von Stahlguß bei tiefen Temperaturen*. Es wurde eine Unters. über die Pfannendesoxydation von saurem SIEMENS-MARTIN-Stahl mit dem Zweck durchgeführt, Gußstücke mit guter Zähigkeit bei stat. Beanspruchung u. gleichbleibender Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temp. zu erzeugen. Bei Stählen mit 0,4—0,5% C ergab die Verwendung einer Mischung von 1,8 kg/t Ca-Mn-Si u. 1,35 kg/t Fe-C-Ti zufriedenstellende Ergebnisse gegenüber dem früher üblichen Zusatz von 1,8 kg/t Fe-C-Ti. Auf Grund des feineren Kornes lag die Kerbschlagzähigkeit bei 70° F (20° C) um 7%, bei -20° F (-30° C) um 300% höher als früher. Bei Stählen mit 0,2—0,3% C wurden 1,8 kg/t Ca-Mn-Si u. 1,8 kg/t Fe-C-Ti gegenüber dem alten Verf. des Fe-Si-Zusatzes im Ofen angewendet. Bei 70° F (20° C) lag die Kerbschlagzähigkeit um 11%, bei -20° F (-30° C) um 100% höher. In beiden Fällen hatte der Ca-Mn-Si-Zusatz eine Steigerung der Laufeigg. des Stahls zur Folge. (Foundry 77. Nr. 4. 74—77. 179. 180. April 1949. Attica, Ind., Harrisons Steel Castings Co.) **KRÄMER. 6408**

Franz Wever, *Zur Frage der Stahlhärtung, besonders zur Kinetik der Umwandlungen*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten des KAISER WILHELM-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG zur Umwandlungskinetik der Stähle. Erkenntnisse für die Zwischenstufenvergütung. (Stahl u. Eisen 69. 664—70. 15/9. 1949. Düsseldorf, Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) **HABEL. 6408**

Helmut Neerfeld und Karl Mathieu, *Zum Mechanismus der γ/α -Umwandlung des Eisens*. Bei Zerreißverss. an austenit. Drähten, die unter dem Einfl. der dabei auftretenden hohen Verformungen umgewandelt wurden, stellte sich eine von der bisher für α -Eisen bekannten [1 1 0]-Textur abweichende [2 1 0]-Textur ein. Bei einer vergleichenden Betrachtung aller bisher beschriebenen u. experimentell beobachteten Umwandlungsmechanismen ergibt sich, daß sich der neu beobachtete Orientierungszusammenhang dadurch auszeichnet, daß dabei die Summe der von den Atomen zurückgelegten Wege am kleinsten ist, daß bes. bei der Umwandlung unter Zug nur eine kleine Vergrößerung der Atomabstände in der Kraftrichtung eintritt, u. daß die seitliche Bewegung der Atome ebenfalls sehr gering ist. Neben dem bereits früher erkannten Einfl. des Legierungsgeh. bestimmt der Spannungszustand, unter dem die Umwandlung eingeleitet wird, den wirklich stattfindenden Mechanismus. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 69—73. Jan./Febr. 1949; Metal Treatment 16. 77—81. 89. 1949. Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) **HABEL. 6410**

Anton Pomp und Alfred Krisch, *Zug- und Kerbschlagversuche an Chrom-Nickel-Molybdän-, Chrom-Molybdän- und Chrom-Vanadin-Stählen in der Wärme und Kälte*. Zugverss. an Proben aus Schmiedestücken aus vergütetem Cr-Ni-Mo-, Cr-Mo- u. Cr-V-Stahl zeigten für Streckgrenze u. Zugfestigkeit kaum einen Unterschied zwischen Längs- u. Tangentialrichtung, während bei der Dehnung u. bes. der Einschnürung die Tangentialproben zurückstanden. Noch mehr war dies bei der Kerbschlagzähigkeit zu erkennen. Zugverss. an Tangentialproben bei Temp. von -50 bis +600° zeigten eine sehr gleichmäßige Änderung der Eigg. mit der Temp., so daß es möglich erscheint, Zugfestigkeit u. Streckgrenze für alle Temp. anzugeben, sobald die Werte für eine Temp. vorliegen. Auch für Dehnung u. Einschnürung kann dies für die Temp. bis 400° geschehen, während bei höheren Temp. größere Streuungen eintreten. Bei 300° wurde vielfach ein Höchstwert für die Zugfestigkeit, dagegen nicht für die Streckgrenze, u. ein Mindestwert für die Dehnung u. Einschnürung beobachtet. Kerbschlagverss. an Tangentialproben bei +50

bis +200° zeigten kaum einen Temperatureinfluß. Von +50 bis -50° ergab sich allg. ein Abfall der Kerbschlagzähigkeit, wobei sich keine Gesetzmäßigkeit finden ließ, welche Stücke einen stärkeren u. welche einen schwächeren Abfall zeigen, da sich hier offenbar die Art der Verschmiedung u. der Erschmelzung zusätzlich auswirkten. Die Zugfestigkeit wirkte sich nur gering dahin aus, daß mit der höheren Zugfestigkeit die niedrigere Kerbschlagzähigkeit verbunden ist. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 323—28. Sept./Okt. 1949. Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABELL. 6410

Peter Bardenheuer und Wilhelm Anton Fischer, Die mechanischen Eigenschaften von titanlegierten Blechen nach Luftabkühlung aus der Walzhitze. Im Lichtbogenofen wurden 3 Stähle mit steigenden Ti-Gehh. von ca. 0,4—1,2% u. gleichem C-Geh. von ca. 0,10% hergestellt u. daraus bei verschied. Walztemp. Bleche mit 20 u. 12 mm Dicke gewalzt. Eine weitere Schmelze mit gleichem C-Geh. u. mit ca. 0,6% Ti wurde im SIEMENS-MARTIN-Ofen gemacht u. daraus ebenfalls Bleche hergestellt. Von diesen Blechen wurden die mechan. Eigg. bei Zimmertemp. u. bei 350 u. 500° ermittelt. Ebenfalls wurde ihre Dauerstandfestigkeit bei 500° geprüft. Die günstigsten mechan. Eigg. u. die besten Werte der Dauerstandfestigkeit wurden bei der Schmelze aus dem Lichtbogenofen mit 0,09 (%) C, 0,30 Si, 0,58 Mn u. 0,66 Ti festgestellt. Trotz dieser guten mechan. Eigg. kommt eine Verwendung Ti-legierter Bleche erst dann in Frage, wenn es gelingt, sie ohne Fehler herzustellen. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 313—22. Sept./Okt. 1949. Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABELL. 6410

R. S. Lajeunesse, Stand der Gewinnung von Nichteisenmetallen in Frankreich. Es wird ein Überblick gegeben über den Anfall von Al-Schrott u. die Produktion u. den Verbrauch von Al, Mg, Sb, Cd, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, Sn u. Zn. (Metal Ind. [London] 75. 342—43. 14/10. 1949.) GEISSLER. 6420

H. Kostron, Über die Zellenunterteilung dendritischer Gußkörner. Während Korngrenzen einzelne Körner, also Gebiete verschied. Orientierung, voneinander trennen, sind Zellen-zentren in dendrit. erstarrtem Guß die Trennlinien zwischen benachbarten Seitenästen desselben Dendriten. Wie die Korngrenzen, schließen auch die Zellengrenzen Flächen maximaler Konz. u. Orte ein, an denen aus der dort erstarrten Restschmelze vorzugsweise intermetall. Verbb. abgeschieden sind. Da diese von wesentlichem Einfl. auf die technolog. Eigg. sowohl der Gußlegierungen als auch der daraus hergestellten Knetwerkstoffe sind, ist neben der Korngröße auch die Zellengröße von Bedeutung. Es werden die Möglichkeiten zur Berechnung der Zellengrößen erörtert. In gewissen Al-Legierungen treten neben Zellen- u. Korngrenzen auch ebene restschmelzfreie Flächen auf, die Bereiche verschied. Kristallorientierungen trennen u. als Zwillings Ebenen gedeutet werden. An zahlreichen Legierungsbeispielen werden die mit dem Zellenaufbau des Gußgefüges in Zusammenhang stehenden Fragen erörtert u. besondere Ausbildungsformen dendrit. Gefüges gezeigt. (Z. Metallkunde 40. 321—32. Sept. 1949. Hannover, Vereinigte Leichtmetallwerke GmbH., Labor.) GEISSLER. 6420

Gerhard Schikorr, Über den Angriff von Zink durch heißes Leitungswasser. Bericht wird über die Korrosion von Blechen aus Hüttenzink in 70° warmem Leitungswasser verschied. Herkunft bei Versuchsdauern bis zu einem Jahr. Untersucht wurde der Einfl. der Art des W., der Einwirkungsbedingungen u. der Blechdicke auf die Lebensdauer der Bleche. Auf die Bedeutung der Carbonathärte für die Schutzschichtbildg. wird hingewiesen. (Z. Metallkunde 40. 344—48. Sept. 1949.) GEISSLER. 6426

Dietrich Evers, Die Entwismitierung nach dem Kroll-Betterton-Verfahren. Erörterung der Verss. von KROLL, BETTERTON u. LEBEDEF, nach denen es gelang, raffiniertes Pb durch Zusatz von Ca u. Mg einzeln oder in Kombination bis auf 0,02% zu entwismitieren. An Hand eigener Erfahrungen konnte Vf. eine weitere Vervollkommnung des KROLL-BRETERTON-Verf. aufzeigen, durch die eine weitere Herabdrückung des Bi-Geh. bis auf unter 0,01% ermöglicht wurde. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 129—33. Mai 1949. Hagen.) GEISSLER. 6430

J. Neill Greenwood und J. H. Cole, Der Einfluß von Calcium auf die Dehngeschwindigkeit von Blei. (Vgl. C. 1949. II. 1122.) Schon geringe Zusätze von Ca (über 0,005%) erhöhen den Widerstand gegen Dehnung. Eine Pb-Legierung mit 0,05% Ca hat bei einer Belastung von 0,5 kg/mm² nur eine Dehngeschwindigkeit von 1% im Jahr. Durch Abschrecken von 300° wird das Ca in fester Lsg. erhalten, wodurch eine weitere Verbesserung erreicht wird, nämlich eine Dehngeschwindigkeit von 0,2% in 4 Jahren. Die Schwierigkeiten des Legierens des Pb mit Ca werden besprochen. (Metallurgia [Manchester] 39. 241—45. März 1949. Melbourne, Univ., u. Maribyrnong Defence Res. and Industrial Labor.) STEIN. 6480

G. Halfter, Beitrag zur Prüfung der Stähle nach dem Funkenbild. Bei Betrachtung des Funkenbildes durch ein Gelbfilter lassen sich noch 0,3% Cr durch ein Blaufilter Mo-Geh. besser erkennen als ohne Filter. (Arch. Metallkunde 3. 149—50. April 1949.)

PETERSEN. 6480

K. J. B. Wolfe und I. R. Robinson, *Der Einfluß metallischer Ausscheidungen auf die Schnittleistung von Schnellarbeitsstählen. Verwendung von Mikroröntgenbildern.* Die Prüfung von vergütetem Schnellarbeitsstahl mit den üblichen Ätzverf. zeigt im allg. nicht die vorhandenen Ausscheidungen in dem ferrit. Gefügebestandteil dieser Stähle. Durch Mikroaufnahme von Röntgenbildern, die von 0,001—0,003 in (0,025—0,075 mm) dicken Schlifflin aufgenommen werden, können diese Ausscheidungen gut erkannt werden. Das Verf. wird beschrieben u. die Ergebnisse an Hand zahlreicher Beispiele erläutert. — Literatur. (Iron Coal Trades Rev. 158. 337—45. 18/2. 1949.) G. RICHTER. 6484

—, *Hartlöten im Salzbad.* Eine kleine Menge des Hartlotes in Form von Draht, Streifen oder Körnchen wird in der Nähe der Lötstelle angebracht u. das Ganze in einem Salzbad erhitzt. Die Zus. von Hartloten, ihre FF. u. Löttemp. werden angegeben. Cyanidbäder sind im Temperaturbereich von 650—950° verwendbar, sie haben bei Stahl den Nachteil, daß sich eine dünne harte Schicht bildet, die die Bearbeitung erschwert. (Metallurgia [Manchester] 39. 257—59. März 1949.) STEIN. 6504

D. Hadfield, *Induktives Hartlöten permanenter Magnete.* Wegen der schwierigen Bearbeitung der neuen Dauermagnetlegierungen auf der Basis Al-Ni-Co-Cu-Fe erfolgt das Verbinden mit andern Teilen durch Hartlöten mit Ag u. Erhitzen mit hochfrequenten Strömen. Das Flußmittel aus Borax-Al-Bronze hat einen F. von 500° u. soll die Bldg. von Al₂O₃ auf der Oberfläche der 9% Al enthaltenden Magnetlegierung verhindern. (Metallurgia [Manchester] 40. 165—66. Juli 1949. Sheffield, Wm. Jessop & Sons, Ltd.) STEIN. 6504

Harujio Sekiguchi, Seiichi Ando, Kazuo Hotha und Yoshikazu Morivaki, *Der Einfluß von Arsen auf die Schweißbarkeit von Stählen.* Die Aufhärtung der Übergangszone wächst mit zunehmendem As-Geh. bei Schweißungen von Stählen mit niedrigem C-Geh., sinkt aber bei Cr-Mo- u. Si-Mn-Cr-Stählen, so daß bei diesen die Neigung zu Schweißrisen geringer wird. An dem Beispiel der Hammerschweißung wird diese Erscheinung darauf zurückgeführt, daß sich bei niedriggekohlten Stählen in den Korngrenzen des Ferrits ein Oxydfilm bildet, der bei Gehh. über 0,38% As die Schweißbarkeit herabsetzt. (Weld. J. 28. 53—54. Jan. 1949. Japan, Nagoya Univ.) G. RICHTER. 6506

F. R. Pattison, *Plattierte Stahlbleche.* Beschrieben werden die verschied. Verf., um Stahlbleche mit korrosions- oder hitzebeständigem Material zu plattieren. Am häufigsten wird das Plattieren durch Aufschweißen der verschied. Lagen unter Druck ausgeführt. Die Oberflächen werden sorgfältig gereinigt, bei rostfreiem Stahl wird das Stahlblech vorher elektrolyt. vernickelt, die Pakete außen verschweißt u. dann ausgewalzt. Dadurch erreicht man ein festes Haften des plattierten Materials auf dem Stahlblech. (Metallurgia [Manchester] 39. 269—71. März 1949.) STEIN. 6516

—, *Nickelplattierter Stahl.* Bemerkungen zur Herst., Verarbeitung u. Verwendung von Ni-plattierten Stahlgegenständen. (Sheet Metal Ind. 26. 1894—96. Sept. 1949.) HARBEL. 6516

E. E. Halls, *Plattieren und Beizen von Beryllium-Kupfer-Legierungen.* Cu-Be-Legierungen mit 1,90—2,25 (%) Be, 0,25—0,75 Co, 0,05—0,15 Si wurden gleichzeitig mit Cu, Messing, Phosphorbronze, Aluminiumbronze u. Neusilber auf Korrosionsbeständigkeit untersucht, wobei sie sich als sehr widerstandsfähig erwiesen. Um ein besseres Aussehen zu erreichen u. den Kontaktwiderstand zu verringern, ist ein Plattieren erforderlich. Es wird das elektrolyt. Plattieren mit Sn, Ni, Ag, Au u. Cu beschrieben. Das Weichglühen wird bei 800° durchgeführt mit nachfolgendem Abschrecken in Wasser. Die Ausscheidungshärtung wird erzielt durch mehrstd. Erhitzen auf 300—320° mit nachfolgender Luftabkühlung oder Abschrecken in Wasser. Zur Entfernung des Zunders u. zur Reinigung der Oberfläche vor dem elektrolyt. Plattieren werden verschied. Beizmittel angegeben. (Metallurgia [Manchester] 39. 181—86. Febr. 1949.) STEIN. 6516

Heinrich Arend und Heinz W. Dettner, *Warum und wann Hartverchromung?* Überblick über die Vorteile u. Anwendungsmöglichkeit. — Schrifttumsangaben. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 235—37. 12/5. 1949. Mülheim/Ruhr bzw. Duisburg.) HARBEL. 6518

Rolf Haarmann, *Der heutige Stand des Beizens und des Feuerverzinkens.* Die Feuerverzinkung ist durch die Fortschritte der galvan. Verzinkung nicht verdrängt worden, da jene für die Herst. dicker Schichten zweckmäßiger ist. Von den vielen Vorbehandlungsarten hat sich für die Feuerverzinkung das Beizen in H₂SO₄ mit Sparbeizzusätzen am besten bewährt. Aufarbeitung der Beizen ist wichtig. Durch schlechte Flußmitteldecken auf dem Bade entstehen erhebliche Zn-Verluste. Abschrecken der verzinkten Teile muß vermieden werden, wenn sie nennenswerte Hartzinkschichten aufweisen. Cu im Zn-Bade in geringen Mengen ist unschädlich, Al u. Cd unerwünscht. C u. Si steigern die Lösungsgeschwindigkeit des Fe. (Stahl u. Eisen 69. 734—39. 13/10. 1949. Mülheim/Ruhr.) MARKHOFF. 6522

Samuel S. Johnston, *Elektrolytische Verzinnung*. Allg. Überblick, bes. Vgl. zwischen sauren u. alkal. Elektrolyten, therm. Nachbehandlung u. Eigg. der Sn-Schichten. — Schrifttum. (Sheet Metal Ind. 26. 1962—64. Sept. 1949. Weirton Steel Co., USA.)

MARKHOFF. 6524

Pierre Tyvaert, *Oberflächenbehandlung von Temperguß*. Für Schlüssel wurde im Labor. folgendes Verf. entwickelt: die mit Trichloräthylen entfetteten u. in HCl gebeizten Schlüssel wurden in einem Al-Behälter bei Raumtemp. in folgende Lsg. 30 Min. getaucht: 0,5 g Zinnchlorid, 3 g Cyankali, 1 g kaust. Soda, 1000 cm³ Wasser. Anschließend erfolgte Reinigung in fließendem W. u. Trocknung. Die Übertragung des Verf. in die Produktion macht Unterteilung in folgende Arbeitsgänge notwendig: 1. Entfettung in alkal. Lsg. mit Wasserreinigung oder Entfettung in einem Cl-haltigen Lösungsm. mit Lufttrocknung. 2. Beizung, 3. Reinigung, 4. Verzinnung, 5. Reinigung, 6. Trocknung. Einzelheiten der Arbeitsgänge u. Vorr. werden beschrieben. (Fonderie 1949. 1626—27. Juni.)

KRÄMER. 6524

L. Whitby, *Schutzüberzüge von Magnesiumlegierungen durch Selensäure-Dichromat-Lösungen*. Durch Eintauchen von Mg-Legierungen in wss. Lsgg. von SeO₂ erhält man ziemlich korrosionsfeste Schutzüberzüge. Die Oberfläche wird aber so angegriffen, daß die Dauerfestigkeit stark abnimmt. Am günstigsten ist eine Lsg. mit 7,5% Na₂Cr₂O₇ u. 3% SeO₂. Die Überzüge sind korrosionsfester, bilden einen besseren Untergrund für Anstriche als aus SeO₂ allein. Die Dauerfestigkeit wird nicht beeinträchtigt. Die Überzüge sind geruchlos. (Metallurgia [Manchester] 39. 233—40. März 1949.)

STEIN. 6528

H. Kalpers, *Verbesserte Bonder-Technik*. Überblick über das Schnellbondern, bei dem die Überzugsbildg. durch Nitratzusätze zum Phosphatierungsbad beschleunigt wird, das Kaltbondern bei n. Temp. u. die Anwendung des Bonders nicht nur zur Erhöhung des Korrosionswiderstandes, sondern auch zur Erleichterung der spanlosen Formgebung von Stahl, bes. des Ziehens. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 143—45. 31/3. 1949. Refrath.)

HABBEL. 6532

R. Dubrisay, *Untersuchungen über die Korrosion von Metallen durch organische Flüssigkeiten*. Es wird der Einfl. von Fettsäuren, von Alkoholen u. Aldehyden u. von chlorierten Lösungsmitteln auf die Metalle untersucht. Gegen Fettsäuren sind Ni, Messing u. Al am beständigsten. Pb u. Al werden von Methylalkohol unter Bldg. von lösl. Methylat stark angegriffen. Al u. Ni sind gegen chlorierte Lösungsmittel sehr beständig. Es wird eine mögliche Erklärung für die Unbeständigkeit von Zn, Fe, Cu gegen CCl₄ gegeben. (Chim. Peintures 12. 35—36. Jan. 1949.)

J. FISCHER. 6538

W. H. J. Vernon, *Korrosion von Metallen. Mikrobiologische Faktoren bei der unterirdischen Korrosion*. Die beobachtete Korrosion tritt bei Gußeisen in Form einer „Graphitisation“ auf, u. zwar unter Ausschluß von Sauerstoff. Unter diesen Umständen ist die Korrosion nur bei Ggw. von Bakterien (*vibro desulfuricans*) u. Sulfat möglich. Die Bldg. von H₂S ist wahrscheinlich. Vf. geht noch auf andere Korrosionserscheinungen bei Metallen ein: Einw. von O₂ (EVANS-Elemente), Ribldg. durch Alterung bei Messing, Korrosionsermüdung, Metallaustausch (graphit. Korrosion). (Chem. Age 60. 355—57. 5/3. 1949.)

J. FISCHER. 6538

—, *Vorübergehender Schutz von Metallen*. Als brauchbare Methoden für die Behandlung von Materialien für die Verschiffung in die Tropen haben sich drei Arten von Schutzfilmen bewährt: Hartfilmüberzüge aus z. B. Wollfettbitumen gelöst in Trichloräthylenkohlenternaphtha, Weichfilmüberzüge aus Schmierfett, das bei 100° angewendet wird u. Ölüberzüge aus Mineralölen geeigneter Konsistenz mit Inhibitoren. Das Auftragen geschieht durch Tauchen oder Spritzen. (Iron Coal Trades Rev. 158. 413—14. 25/2. 1949.)

J. FISCHER. 6538

Pluro Inc. und René Planiol, V. St. A., *Reduktion von Metalloxyden*, bes. von Fe-Oxyden, zu metallurg. verwendbarem Eisen. Metalloxyde, die unterhalb ca. 900° mit H₂ red. werden können (z. B. auch Cu-, Ni-, Co-Oxyde), werden so fein gepulvert, daß ihre durchschnittliche Teilchengröße weniger als 100 μ u. vorwiegend ca. 5 μ beträgt. Das staubförmige Mineral passiert dann im Gleichstrom mit einem reduzierenden Gas eine heiße Reduktionszone. Es ist vorteilhaft, das Metalloxyd vor der Vermischung mit dem Gas so weit zu erhitzen, daß es die gesamte, für die Red. erforderliche Wärme liefern kann. Die Dispersion fließt glatt durch die Zone, ohne daß sich der Oxydstaub anhängt, u. läßt, wenn gewünscht, eine Red. bis zum reinen Metall zu, dessen Teilchengröße ca. derjenigen des Oxyds entspricht. — Im Falle der Aufarbeitung von Fe-Oxyden oder -Mineralien geht die Vorerhitzung auf mindestens 900°, muß aber unterhalb 1550—1600° (F. von Fe₂O₃) gehalten werden. Vorerhitzungsgrad von Oxyd u. oder reduzierendem Gas u. Metalloxyd-gasöl werden so gewählt, daß die Reaktionsprodd. die Reduktionszone bei einer oberhalb 500° liegenden Temp. verlassen. Um die Fließfähigkeit der Oxyde zu verbessern,

kann man nicht reduzierende Hilfsgase, wie N_2 , Ar, He, oder leicht oxydierende Gase zuleiten. Diese verhindern auch eine vorzeitige Red. der hoherhitzten Oxyde zu Metall, das sonst nicht als Pulver, sondern in kompakter Form anfallen würde. Das reduzierende Gas (H_2 , CO) muß im Überschuß vorhanden sein. — Man kann auch eine partielle Red. durchführen, z. B. von Hämatit zu Magnetit. — Beschreibung u. Zeichnung einer einfachen Vorrichtung. (F. P. 941 412 vom 6/2. 1947, ausg. 11/1. 1949. A. Prior. 27/6. 1945.)

DONLE. 6381

Chromium Mining & Smelting Corp. Ltd., Canada, und **Frederick Joseph Griffiths**, V. St. A., *Behandlung von Stahl, besonders Entfernun von Kohle und Schwefel*. Zu der im Ofen über dem geschmolzenen Stahl befindlichen u. mit ihm in Berührung stehenden Schmelze aus Ca- u. Fe-Oxyd gibt man ein exotherm. reagierendes Gemisch aus einem Reduktionsmittel (außer C), z. B. Si oder Al, vorzugsweise zusammen mit einem Oxydationsmittel, nämlich einem Alkalichlorat oder -nitrat, um eine Modifizierung der oberen Schmelze u. eine Rk. zwischen dem im Stahl befindlichen C u. dem Fe-Oxyd zu erzwingen. Das Gemisch soll sich entzünden u. dabei eine beträchtliche Wärmemenge entwickeln. Sehr geeignet ist ein Gemisch aus Ferrosilicium u. $NaNO_3$, z. B. folgender Zus.: 145 (Teile) $NaNO_3$, u. 1000 Ferrosilicium mit 57% Si. (F. P. 941 651 vom 29/5. 1946, ausg. 18/1. 1949. A. Prior. 22/10. 1945.)

DONLE. 6409

Alloy Research Corp. und **Donald Leonard Loveless**, V. St. A., *Herstellung rostfreier Cr-Ni-Stähle mit geringem C-Gehalt*. Man schm. im elektr. Ofen mit Kohleelektroden eine Charge, die sich hauptsächlich aus einem Cr-Mineral (z. B. ca. 51% Cr_2O_3), Abfällen von gewöhnlichem Stahl u. von rostfreiem Stahl zusammensetzt, u. oxydiert die eine beträchtliche Menge Ni-Oxyd enthaltende M. derart, daß das entstehende Bad reich an Cr u. Fe bei geringem C-Geh. ist u. aufschwimmende Schlacken (mit Cr- u. Ni-Oxyden) aufweist. Dann gibt man zur Schlacke ein C-armes, Si-haltiges Mittel, wie zerkleinertes Ferrosilicium, zur Gewinnung von Cr u. Ni als Metalle aus ihren Oxyden. Das Cr-Mineral wird an den Seiten, die Abfälle aus gewöhnlichem Stahl werden auf dem Boden, das oxydierende Material in der Mitte u. die Abfälle aus rostfreiem Stahl über dem Cr-Mineral angeordnet. Am Ende der Schmelze kann man, während das geschmolzene Gut im Sieden gehalten wird, neue Mengen an Cr-Mineral zuführen (ebenso während des eigentlichen Schmelzvorganges). C-Geh. des Bades <0,03%. (F. P. 941 403 vom 5/2. 1947, ausg. 11/1. 1949. A. Prior. 18/2. 1946.)

DONLE. 6411

United Chemical & Metallurgical Works, Ltd. (Spolek Pro Chemickou a Hutni Vyroba), Prag, übert. von: **Albert Regner**, Praha-Smichov, Tschechoslowakei, *Herstellung von Aluminium-Silicium-Legierungen mit <0,5% Fe*. Der geschmolzenen Legierung setzt man Mn, Co oder Cr in Mengen von 0,5–2 (%) zu, kühlt dann langsam auf eine kurz über der eutekt. Temp. liegende Temp. ab u. trennt den festen Fe-haltigen Anteil von der <0,5 Fe enthaltenden Schmelze. Beispiel: Eine im elektr. Lichtbogenofen erzeugte Schmelze mit 30,5 Si u. 1,3 Fe wurde langsam auf 588° (11° über der eutekt. Temp.) abgekühlt u. bei dieser Temp. unter Druck filtriert. Das Filtrat enthielt 13,6 Si u. 0,9 Fe. Durch Abkühlen u. Filtrieren bei 579° erhielt man ein Filtrat mit 11,6 Si u. 0,75 Fe. Nach Zusatz der (bezogen auf das Fe) 3fachen Menge Mn erhielt man beim Arbeiten bei 588° ein Filtrat mit 13,5 Si, 0,48 Fe u. 0,38 Mn, bei 579° ein Filtrat mit 11,6 Si, 0,36 Fe u. 0,28 Mn. — Durch die Zusätze von Mn usw. werden gleichzeitig das Korrosionsverh. u. die mechan. Eigg. verbessert. (A. P. 2 464 610 vom 26/6. 1946, ausg. 15/3. 1949. Tschech. Prior. 8/7. 1940.)

GEISSLER. 6443

Magnesium Electron Ltd. bzw. **J. Stone & Co. Ltd.**, **Alfred John Murphy** und **Ronald James Malcolm Payne**, England, *Flußmittel für die Erschmelzung von Mg-Ce-Legierungen*. Die zum Schutz des geschmolzenen Mg vor Oxydation dienenden Mittel enthalten hauptsächlich $CaCl_2$ mit Zusätzen von Erdalkali- u. Alkalihalogeniden, aber kein Mg-Salz. Der F. wird durch Zugabe von CaF_2 u. KCl geregelt u. kann bei ca. 625° liegen. (F. P. 941 136 vom 16/1. 1946, ausg. 3/1. 1949. E. Prior. 11/7. 1944.)

DONLE. 6445

Jean Joseph Listrat, Frankreich, *Direkte Gewinnung von metallischem Sb aus schwefelhaltigen Mineralien in einem einzigen metallurgischen Gang*. Anstatt die gesamte M. an Sb_2S_3 allmählich auf die Temp. zu erhitzen, bei der die Dissoziation in die Elemente hinreichend schnell vor sich geht, begnügt man sich damit, sie zunächst auf Schmelztemp. zu erhitzen, dann ohne weitere äußere Wärmezufuhr heiße Luft in berechneter Menge u. bei zuvor bestimmter Temp. einzublasen. An den Berührungsstellen zwischen der heißen Luft u. der Schmelze tritt nun infolge der exotherm. Rk. beträchtliche Temperaturerhöhung auf. Dabei geht eine Dissoziation des nicht direkt mit O_2 in Berührung befindlichen Anteils des Sb_2O_3 u. eine Bldg. von Oxyd vor sich, das seinerseits wieder mit dem Sulfid reagiert. In beiden Fällen entsteht freies Metall. Die überschüssige Wärme wird durch Erhaltung des Schmelzzustandes u. die Red. des Sb_2O_3 zum Oxyd absorbiert. Die Verflüchtigung

von Sb_2S_3 wird auf ein Minimum herabgesetzt. (F. P. 941 870 vom 30/10. 1946, ausg. 24/1. 1949.) DONLE. 6449

Tacoma Powdered Metals Co., Inc., Tacoma, Wash., übert. von: Robert D. Pike, Pittsburgh, Pa., und Jacob Schoder, Portland, Oregon, V. St. A., *Herstellung von Elektrolyt-eisen* in körniger, spröder Form unter Verwendung unlösl. Anoden in einer Zelle ohne Diaphragma. Als Elektrolyt dient eine $FeCl_2$ -Lsg. mit 10–12% Fe (Arbeitstemp. 30–35°, kathod. Stromdichte ca. 5,35 Amp/dm²). Wenn der $FeCl_3$ -Geh. der Lsg. auf 0,75–1,8% angestiegen ist (entsprechend einem p_H von 1,2–1,5), wird ein Teil des Elektrolyten abgezogen u. auf Alteisen (Späne, Preßkörper) so lange zur Einw. gebracht, bis der $FeCl_3$ -Geh. auf <0,05% gesunken ist (entsprechend einem p_H von 2,0–2,15). Der regenerierte Elektrolyt geht in die Zelle zurück, in der so viel Lsg. belassen wurde, daß der $FeCl_3$ -Geh. der Mischung ca. 0,4% beträgt. — Infolge des H_2 -Geh. ist das Elektrolyteisen so spröde, daß es sich leicht zu Pulver zerkleinern läßt, das bes. zur Herst. poröser Gegenstände auf metallkeram. Wege geeignet ist. — Zeichnung. (A. P. 2 464 889 vom 19/3. 1945, ausg. 22/3. 1949.) GEISSLER. 6475

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Theodore D. McKinley, Avondale, Pa., V. St. A., *Herstellung von festen Sinterkörpern aus reinem Bor*. Aus durch Red. von BBr_3 mit H_2 bei 700–1000° erhaltenem B-Pulver wird ein Preßkörper hergestellt, den man auf einer Unterlage aus BeO bei 1800–2200° unter Fernhaltung von O_2 u. N_2 in H_2 bei n. oder vermindertem Druck sintert. Die Formkörper sind frei von B-Oxyd u. metall. Verunreinigungen, die bei der n. Herst. aus den Resten der zur Red. verwendeten Metalle stammen. (A. P. 2 463 404 vom 2/3. 1945, ausg. 1/3. 1949.)

GEISSLER. 6475

California Research Corp., San Francisco, übert. von: John M. Stockely, San Rafael, und George M. Cook, Berkeley, Calif., V. St. A., *Sichtbarmachen von Metallfehlern*. Die zu prüfende Metalloberfläche wird mit einem Gemisch aus einem öllösl. Emulgiermittel (5–15% des Na-Salzes einer öllösl. Petroleumsulfonsäure), einem wasserlösl. Emulgiermittel (5–15% des Na-Salzes einer wasserlösl. Petroleumsulfonsäure), einem Mineralöl geringer Viscosität (70–90% Kerosin) u. einem lichtreflektierenden Farbstoff (0,25 bis 1,5% Rhodamin) behandelt. Nach dem Abspülen des Gemisches zeichnen sich die Metallfehler (Risse oder andere Fehler) durch Anfärbung ab. (A. P. 2 478 951 vom 23/5. 1944, ausg. 16/8 1949.) MARKHOFF. 6481

Socony Vacuum Oil Co., New York, übert. von: Frank G. Brockman, Woodburg, und John W. Wescott, Chatsworth, N. J., V. St. A., *Herstellung extrem dünner Metallbänder*. Nachdem Ni auf eine Cu-Folie bis zu einer Dicke von $0,1 \mu$ niedergeschlagen ist, wird die plattierte Folie zu einem Band von gewünschter Länge u. Breite geschnitten. Das Band wird an einen Platinrahmen gelötet, der dann in eine Lsg. von Alkalicyaniden getaucht wird. Hierbei wird die Cu-Folie von dem Ni-Überzug gelöst, so daß Bänder von einer Dicke von $0,1 \mu$ erhalten werden. (A. P. 2 469 947 vom 13/4. 1944, ausg. 10/5. 1949.)

KISTENMACHER. 6491

Artemas F. Holden, V. St. A., *Härtung von Stahlstücken* durch Behandlung mit N_2 bei 482–649°. Man erhitzt ein Bad aus Salzen, z. B. aus 15–30 (%) KCl , 20–50 $NaCN$, 15–30 Na_2CO_3 , 2–10 NaF , auf diesen Temperaturbereich im geschlossenen Gefäß, taucht die Stücke ein, wobei man Blasen eines Gases durch das Bad leitet oder in ihm entstehen läßt, die bei Badtemp. N_2 entwickeln können, z. B. wasserfreies NH_3 . Die Behandlung, die ca. 10 Stdn. dauert, eignet sich bes. für „Nitralloy“-Stahl (0,38–0,45 [%] C, 0,4 bis 0,7 Mn, 0,95–1,35 Al, 1,4–1,8 Cr u. 0,3–0,45 Mo). (F. P. 941 118 vom 14/11. 1945, ausg. 3/1. 1949. A. Prior. 13/8. 1943.) DONLE. 6493

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Harold E. Cartier, White Bear, Minn., V. St. A., *Verfahren zur selbsttätigen Regelung der Auf- oder Entkohlung von Stahlwerkstücken*. Außer dem Werkstück wird in den Ofen ein Probekörper gleicher Zus. eingebracht, der hängend an einem außerhalb des Ofens befindlichen Waagebalken befestigt ist. Die mit der Aufkohlung oder Entkohlung verbundene Gewichtszunahme bzw. -verminderung des Probekörpers wird zur selbsttätigen Regelung der Zus. des eingeleiteten Ofengases benutzt. Zu diesem Zwecke ist die Zunge der Waage als elektr. Kontaktarm ausgebildet, der bei einem Ausschlag nach der einen oder anderen Seite je einen Stromkreis schließt, durch den über Elektromagnete entweder der Zustrom eines C-reichen Ofengasbestandteiles erhöht bzw. gedrosselt oder der Gang des Gasgenerators entsprechend beeinflußt wird. Das Verf. ermöglicht eine genaue, von sonstigen Faktoren unabhängige Einstellung des gewünschten Aufkohlungs- oder Entkohlungsgrades. (A. P. 2 459 618 vom 5/7. 1947, ausg. 18/1. 1949.) WURZ. 6493

R. K. Le Blond Machine Tool Co., übert. von: Albert L. Hartley und Adolph H. Davis, Cincinnati, O., V. St. A., *Autogene Oberflächenhärtung von Zahnrädern*. Mittels einer den Umrissen einer Zahnücke entsprechend gestalteten Brennerhärtevorrr. werden gleichzeitig

sowohl die einander zugekehrten Flanken benachbarter Zähne als auch der verbindende Zahngrund gehärtet u. die Außenflanken dieser Zähne durch Wasserbrasen gekühlt, so daß eine von den Zahnspitzen über den Zahngrund verlaufende ununterbrochene Härtezone entsteht, die infolge ihrer Spannungsfreiheit die bei einzelgehärteten Zähnen üblichen Ermüdungsbrüche ausschließt. (A. P. 2 461 734 vom 8/12. 1945, ausg. 15/2. 1949.)

WÜBZ. 6493

Ciba Akt.-Ges., Schweiz, *Entfernung von Metalloxyden oder -salzen von den Oberflächen von Schwermetallen oder ihren Legierungen (Fe, Cu, Ag, Messing usw.)*, die alkalibeständig sind, durch Behandlung mit alkal. Lsgg. von arom. Oxyverb., die mindestens 2 benachbarte OH-Gruppen enthalten, vorzugsweise in Ggw. von Reduktionsmitteln, die die Ferri- zur Ferrostufe reduzieren. Die Oxyde oder Salze werden dabei in wasserlös. Komplexsalze verwandelt u. die Metalloberflächen gebeizt, ohne daß die Metalle oder Legierungen prakt. angegriffen werden. Geeignete Oxyverb. sind Brenzcatechin, Protocatechusäure, Gallussäure, Quercetin, Tannin, Ellagsäure, Holzextrakte, Spaltprod. des Lignins, Verseifungsprod. von Tannin, Sumachextrakt, Galläpfeln usw. Als Reduktionsmittel werden Alkalihydrosulfite oder -hypophosphite verwendet. Auch Alkalien, Erdalkalien, NH₃, Amine, Carbonate, Bicarbonate, Alkalisulfide, -silicate können anwesend sein. Man arbeitet bei n. Temp. oder erhöhter Temp., z. B. bei 100°. — Wendet man die Mittel in Pastenform an, so setzt man Dickungsmittel (Agar-Agar, Stärke, Dextrin usw.), gegebenenfalls auch höhermol. Alkohole oder Sulfitrestlauge, zu. Diese Meth. bewährt sich bes. für die Entrostung von Metallkonstruktionen (Brücken, Kränen u. dgl.) an freier Luft. — Z. B. bringt man Fe-Rohre mit starker Rostschicht (0,5 mm) bei n. Temp. in ein alkal. Bad aus 5000 (Teilen) W., 200 Volumenteilen 30% ig. NaOH, 200 Brenzcatechin u. 50 Na-Hydrosulfit u. läßt sie 5–24 Stdn. verschlossen stehen. Die Oxydschicht ist dann bis auf Spuren verschwunden. Das Brenzcatechin kann durch Ansäuern wiedergewonnen werden. (F. P. 941 433 vom 8/2. 1947, ausg. 11/1. 1949. Schwz. Priorr. 8/2. 1946 u. 14/1. 1947.)

DONLE. 6513

Comp. de Produits Chimiques & Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue (Erfinder: Jean Alfred Odier), Frankreich, *Polieren und Glänzendmachen von Metallen und Legierungen, besonders von Al*, durch Behandlung als Anoden in elektrolyt. Bädern. Das eigentliche Polierbad hat ca. folgende Zus.: 1,5 (%) kristallin. B(OH)₃, 3 kristallin. Oxalsäure, 40–90 H₂PO₄ (85% ig), W. bis zu 50. Man arbeitet bei 20–90°, zweckmäßig unter Röhren, u. bei Stromdichten von 4,5–200 Amp/dm² (Behandlungsdauer: 10 Min. bis einige Sek.). Der Zusatz eines Schwermetalls, z. B. Pb (0,5–2 g/Liter, als PbO) ist vorteilhaft. — Das Verf. eignet sich auch für Fe, Cu, Ni usw. u. ihre Legierungen. (F. P. 941 238 vom 18/9. 1946, ausg. 5/1. 1949.)

DONLE. 6515

Standard Oil Development Co., John C. Zimmer und Ejnar W. Carlson, V. St. A., *Korrosionsschutzmittel, besonders für Flugzeugmotore usw.*, bestehend aus einer Erdölfraktion, einer verseifbaren oder versiften Substanz u. 0,1–5% eines oberhalb ca. 120° sd. Amins der allg. Zus. HOR–N(R')(R''), in der R eine aliph. KW-stoffgruppe, R' Wasserstoff, einen aliph. oder arom. Rest u. R'' einen aliph. oder arom. Rest bedeuten. R' u. R'' können Substituenten, wie OH, NH₂, Cl usw., enthalten. Geeignete Amine sind Diäthylaminoäthanol (I), p-tert.-Amylphenylmonoäthanolamin usw. — Z. B. verwendet man ein Coastalöl (Viscosität: ca. 65 Sek. Saybolt bei 93°) mit 15% eines Gemisches aus acajousulfonsaurem Na usw. u. 2% I. — Versuchsergebnisse sind tabellar. zusammengestellt. (F. P. 941 131 vom 11/1. 1946, ausg. 3/1. 1949. A. Prior. 29/6. 1940.)

DONLE. 6539

Hans Grote und Ernst Welebrodt, *Technisches Fachwörterbuch. Stahl- und Eisenbau und verwandte Industrien*. Englisch-deutsch, deutsch-englisch. Hrsg. vom Wirtschaftsverband Stahl- und Eisenbau. Bielefeld: Ellers. 1949. (XII, 192, 191 S.) 8°. DM 16,—.

F. Johnson, *Metal Working and Heat Treatment Manual*. 3 vols. London: Paul Elek. 1949. Vols. I and II, 17 s. 6 d.; Vol. III, s 21,—.

James Osborn Lord, *Alloy systems: an introductory text*. London: Pitman. 1949. (380 S. m. Diagr.) s 40,—.

C. L. Mantell, *Tin, Its Mining, Production, Technology and Applications*. 2nd ed. New York: Reinhold Pub. Corp. 1949. (573 S. m. Abb., Taf. u. Karten.) \$ 10,—.

C. H. Semmens, *Engineering Metals and their Alloys*. New York: Macmillan Co. 1949. (913 S. m. Abb. u. Taf.) \$ 7,50.

E. G. Stanford, *The creep of metals and alloys*. London: Temple Pr. 1949. (162 S. m. Diagr.) s 15,—.

IX. Organische Industrie.

Lester G. Lundsted, *Die Hydrierung von Natriumbicarbonat zu Natriumformiat*. In Anlehnung an die Arbeit von PREDIG u. CARTER (Ber. dtsh. chem. Ges. 47. [1914.] 541) über die Hydrierung von KHCO₃ mit Pd-Schwarz zu K-Formiat wurden vom Vf. Vers. mit 13 modernen Hydrierungskatalysatoren an 5% ig. wss. Lsgg. von NaHCO₃ durch-

geführt (ca. 130 at Anfangs-H₂-Druck, 200°, 4 g Katalysator auf 600 cm³ Lsg.). Von diesen besaßen *Cu-Cr-Oxyd*, *Fe-Chromit* u. *Mn-Chromit* keine Aktivität für die Bldg. von Na-Formiat (I); *Cu-Ni*, RUFFERT-*Ni-Pillen* u. RUFFERT-*Ni* (II) gaben Ausbeuten von über 50%. Mit II wurden weitere Verss. unter Änderung von Temp., H₂-Druck, Katalysatormenge u. Reaktionsdauer ausgeführt, wobei sich ergab, daß steigende Temp., Katalysatormenge, Reaktionszeit u. H₂-Druck die I-Ausbeute erhöhen. Unter den günstigsten Bedingungen (4 g Katalysator, 200°, 1 Stde. Reaktionszeit, ca. 200 at H₂-Druck) wurden damit Ausbeuten an I bis zu 78% erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 323—24. Jan. 1949. Wyandotte Chemicals Corp., Res. Labor.) ROTTER. 6600

P. C. Condit und R. L. Haynor, *Thermische Zersetzung von Nitroxylol und Nitrobenzol über Molybdänsulfid*. Die therm. Zers. arom. Nitroverb. erfolgte in einer röhrenförmigen Hochdruckhydrierbombe aus Chromvanadinstahl unter einem Anfangsdruck, der zwischen 17—100 atü schwankte. Wurde rasch erhitzt, so zers. sich die arom. Mononitroverb. mit explosiver Heftigkeit. Die Temp. hängen von der Probemenge, aber auch von der Ausstattung der Versuchsanst. ab. Die minimale Zersetzungstemp. von Nitrobenzol wurde zu rund 356°, die von Nitroxylol zu 308° gefunden. Sie ist im wesentlichen unabhängig vom Druck u. gleich bei Anwendung von Wasserstoff oder Methan als Füllgas. Sie wird auch nicht durch die Anwesenheit verschied. Stähle beeinflusst. Längeres Erhitzen von Nitroxylol bei Temp. unter der Zersetzungstemp. verursacht Verharzung. Nitrobenzol ist unter solchen Verhältnissen stabiler. Bei Ggw. von 5—15% Dinitroverb. wird die Zersetzungstemp. von Nitroxylol schwach erniedrigt. Die Anwesenheit von 25% Xylidinen führte zu einer Erniedrigung der Zersetzungstemp. von Nitroxylol u. ein gleicher Betrag von Anilin verhindert die explosive Zers. von Nitrobenzol. Gemische der beiden Nitroverb., die mehr als 25% der entsprechenden Amine enthalten, verharzen bei Erhitzen. Bei Anwesenheit von Wasserstoff als Füllgas u. einem Zusatz von Molybdänsulfid auf Aktivkohle wird die Zersetzungstemp. von Nitroxylol merklich erniedrigt als Ergebnis einer anfänglichen exothermen Hydrierung. Aktivkohle allein ist ohne jeden Einfluß. Wird Nitroxylol allein längere Zeit unter seiner Zersetzungstemp. erhitzt, so wird ein großer Teil zu einem dunklen Harz umgewandelt, während Nitrobenzol bei einer solchen Behandlung nur schwach angegriffen wird. (Ind. Engng. Chem. 41. 1700—04. Aug. 1949. Richmond, Calif., California Res. Corp.) DIETL. 6600

P. C. Condit, *Niederdruckhydrierung von Nitroxylol und Nitrobenzol*. Im Anschluß an die im vorst. Ref. beschriebenen Verss. wurde gezeigt, daß sowohl Nitrobenzol als auch Nitroxylol in Ggw. von Molybdänsulfid auf Aktivkohle kontinuierlich u. schon bei Atmosphärendruck zu den entsprechenden Aminen red. werden können. Die Hydrierung von Nitrobenzol wird verbessert durch Ansteigen des Drucks auf 28—35 atü, die optimale Temp. liegt über 300°; zweckmäßig wird mit einem großen Wasserstoffüberschuß gearbeitet. Unter diesen Bedingungen konnten stündliche Durchsatzgeschwindigkeiten von 1,5 Vol. je Vol. Katalysator angewendet werden; der Katalysator blieb dabei stabil. Unter den gleichen Bedingungen kommt es bei Nitroxylol zu einer schwachen therm. Zers., u. der Katalysator bekommt einen Überzug von teerigem Material, welches sich durch Kondensation der Amine mit dem Nitroxylol bildet. Einzelverss. zeigten, daß der Katalysator wenigstens bis 230° u. bis 200 atü akt. ist. Bei nahezu vollkommener Umsetzung wurden durchschnittliche Ausbeuten von über 93% erhalten. Mitunter war die Hydrierung fast quantitativ. (Ind. Engng. Chem. 41. 1704—09. Aug. 1949. Richmond, Calif., California Res. Corp.) DIETL. 6600

W. M. Bruner und L. T. Sherwood jr., *Diglykolsäure*. Diglykolsäure (HOOC·CH₂·O·CH₂·COOH) wird neuerdings im Großmaßstab hergestellt u. als wasserfreie Säure in den Handel gebracht. Die Säure, die bei 25° ein Monohydrat bildet u. von der auch ein Anhydrid existiert, ist etwas stärker als Essigsäure u. schwächer als Oxalsäure. Von den Salzen verdient die niedrige Löslichkeit der sauren Na- u. K-Salze im Vgl. zu der freien Säure u. den Neutralsalzen bemerkt zu werden. Die höheren Ester sind sehr gute Weichmacher für verschied. Harze (Polyvinylchlorid). Schließlich wäre noch auf die Giftigkeit der Methyl- u. Äthylester hinzuweisen, deren Dämpfe zu Augentrübung führen. Sie können nur bei entsprechenden Vorsichtsmaßregeln benutzt werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 1653—56. Aug. 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Ammonia Dep.) DIETL. 6600

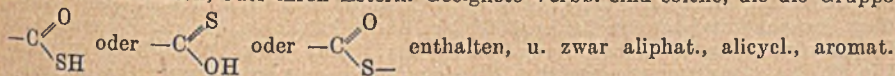
H. D. Brown und R. M. Hixon, *Dampfphasenhydrierung von Furfural zu Furfurylalkohol*. Zur kontinuierlichen Hydrierung von Furfural zu Furfurylalkohol in der Dampfphase wird ein Dampfgemisch von Furfural u. Wasserstoff bei Atmosphärendruck über einen durch Calcium stabilisierten Kupferchromitkatalysator bei 100—140° geleitet. Nach einmaligem Durchgang wurden bis zu 95% ig. Ausbeuten an wasserhellem Furfurylalkohol erhalten. Das hauptsächlichste Nebenprod. war 2-Methylfuran. Die Ausbeuten an diesem

Prod. wachsen mit Ansteigen der Reaktionstemperatur. Im Laboratoriumsmaßstab war der Katalysator noch akt., nachdem bereits 68 g Furfurol je g Katalysator hydriert worden waren. Vf. gibt eine genaue Vorschrift für die Herst. des Ca-haltigen Kupferchromitkatalysators, der entweder auf Aktivkohle oder Glasperlen als Träger aufgebracht wurde. (Ind. Engng. Chem. 41. 1382—85. Juli 1949. Ames, Iowa, Iowa State Coll.) DIETL. 6600

Usines de Melle (Erfinder: Henri Martin Guinot und André Valet), Frankreich, *Herstellung von Olefinen und Diolefinen* durch katalyt. Wasserabspaltung aus den entsprechenden Alkoholen oder aus cycl. Äthern; gek. durch die Verwendung von BPO_4 als Katalysator. Die Rk. kann bei verhältnismäßig niedriger Temp. (250—350°) durchgeführt werden u. führt nur zu geringen Mengen an Nebenprodukten. — Z. B. leitet man über 12 kg BPO_4 bei 350° pro Stde. 8,7 kg *Methyltetrahydrofuran*, das dabei zu 40% in *Piperylen* übergeführt wird. — Aus *Butylalkohol Butylen*; aus *Butylenglykol-(1.3) Butadien* usw. (F. P. 942 088 vom 30/7. 1942, ausg. 28/1. 1949.) DONLE. 520

Donau Chemie Akt.-Ges., Wien, Oesterreich (Erfinder: O. Fruhwirth), *Herstellung von Perchloräthylen (I)* durch therm. Zers. von CCl_4 bei 500—1000°, wobei in Ggw. einer Verb. gearbeitet wird, die das freierwundene Cl_2 bindet. Bevorzugt werden ungesätt. KW-Stoffe oder deren Cl-Verbb. verwendet, bes. solche, die hierbei I bilden. Z. B. führt man die Zers. von CCl_4 in Ggw. von *Tetrachloräthan* bei ca. 600° durch. Man kann die Rk. auch durch Einführung der Reaktionskomponenten in eine Flamme, bes. eine durch die Verbrennung von CH_4 mit Cl_2 erzeugte, durchführen. — Beispiele. (Schwed. P. 124 811 vom 17/12. 1943, ausg. 10/5. 1949. D. Prior. 18/12. 1942.) J. SCHMIDT. 520

Ciba Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung primärer Alkohole* durch Umsetzung feinverteilter, mit Wasserstoff beladener Metalle mit Thiocarbonsäuren, die mehr als 2 C-Atome enthalten, oder ihren Estern. Geeignete Verb. sind solche, die die Gruppe



oder heterocycl. Thiocarbonsäuren u. ihre S-Ester. Substituenten, wie KW-stoffreste, OH-, COOH-, Aminogruppen, können vorhanden sein. Die Thiocarbonsäure(ester)-Gruppe kann an ein prim., sek. oder tert. C-Atom gebunden sein. Ester, wie Methyl- oder Benzylester, haben gegenüber den freien Thiosäuren den Vorteil größerer Stabilität. Als Metalle bewähren sich mit H_2 beladene RANEY-Legierungen. Man kann in Ggw. von fast oder ganz wasserfreien Lösungsmitteln arbeiten. — Das Verf. ermöglicht es, aus Carbonsäuren über die entsprechenden Thioverb. prim. Alkohole zu gewinnen. So lassen sich *Palmitinsäure* in *Cetylalkohol*; *Benzoesäure* in *Benzylalkohol*; *Pentaacetylgluconsäure* in *Pentaacetylsorbit*; *3 β -Acetoxyätiolcholansäure* in *3 β -Acetoxyätiolcholanylmethanol* umwandeln. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß in neutralem Medium red. werden kann, wobei empfindliche oder leicht reduzierbare Substituenten unverändert bleiben. Pyridincarbonsäuren können zu Oxymethylpyridinen red. werden. Aus Aminocarbonsäuren lassen sich Aminoalkohole herstellen; aus Acylaminocarbonsäuren entstehen je nach dem Acylrest Aminoalkohole mit freien oder acylierten NH_2 -Gruppen. So wird die Carbonylgruppe abgespalten, die Benzoylgruppe dagegen nicht. Opt.-akt. Aminosäuren ergeben opt.-akt. Aminoalkohole. Im Falle der Polycarbonsäuren ist es möglich, nur solche Carboxylgruppen, die entsprechenden S enthalten, zu reduzieren u. somit Oxy-carbonsäuren herzustellen. — Z. B. gibt man in eine gut verrührte Suspension von 5 (Teilen) frisch bereitetem RANEY-Ni in 100 Methanol nach u. nach 1 *Thiopalmitsäure*, filtriert nach einigen Stdn. den Katalysator ab, wäscht nach, dampft zur Trockne, nimmt in einem Gemisch von PAe. u. Bzl. (1:1) auf, adsorbiert an Al_2O_3 u. eluiert mit Gemischen aus Bzl. u. Ae. bzw. Ae. u. Methanol. Reiner *Cetylalkohol*, F. 46—47,5°. — Aus *Thiobenzoesäure* *Benzylalkohol*. — Aus *Thiopalmitsäure-S-methylester* oder *-S-benzylester* (F. 50—51°) *Cetylalkohol*. — Aus *Thiobenzoesäure-S-methylester* *Benzylalkohol*. — Aus *Thionicotinsäure-S-methylester* (Kp.₁₇ 124°; hergestellt aus *Nicotinsäurechlorid* u. *Methylmercaptan*) *3 β -Acetoxyätiolcholanylmethanol*, F. 141—142°. — Aus Δ^5 -*3 β -Acetoxyätiolcholansäure-S-methylester*, F. 158—159°; hergestellt aus *3 β -Acetoxyätiolcholansäurechlorid* u. *Methylmercaptan*) *3 β -Acetoxyätiolcholanylmethanol*, F. 141—142°. — Aus Δ^5 -*3 β -Acetoxyätiolcholansäure-S-methylester*, F. 183—184°, Δ^5 -*3 β -Acetoxyätiolcholansäure-(17)-methanol*, F. 157—158°. — Aus *Pentaacetylgluconsäure-S-methylester* (F. 92—93°; aus *Pentaacetylgluconsäurechlorid* u. *Methylmercaptan* in Ggw. von Pyridin) *Pentaacetylsorbit*, dann mit Essigsäureanhydrid *Hexaacetylsorbit*, F. 100°. — Aus *Acetylthioleolanolsäure-S-methylester* (F. 167—168°; hergestellt aus *Acetylleolanolsäurechlorid* u. *Methylmercaptan* in Ggw. von Triämylamin) *Monoacetylerythrodioleol*, F. 238,5—239°, das zu *Erythrodioleol* diacetyliert werden kann. — Aus dem aus *Thapsiasäuremonomethylesterchlorid* u. *Methyl-*

mercaptan) arhaltenen geschwefelten Ester vom F. 52—53° 16-Oxyhexadecansäure-methylester, F. 54—55°. — Aus Benzoylaminothioessigsäure-S-methylester (F. 119,5 bis 121,5°; aus Benzoylaminoessigsäurechlorid u. Methylmercaptan in Pyridin) ein viscoses gelbliches Öl, das mit Phenylisocyanat *N*-Benzoylaminoäthylalkoholphenylurethan, F. 197°, gibt. — Aus *N*-Thiocarbobenzoxy-*d*-alanin (F. 49—50°; aus Carbobenzoxy-*d*(—)-alanin u. Methylmercaptan) *d*(—)-Alaninhydrochlorid. Läßt man es über Nacht mit *p*-Brombenzoylchlorid in Pyridin stehen, so bildet sich das *O,N*-Di-*p*-brombenzoylderiv., F. 155°. (F. P. 941 335 vom 30/1. 1947, ausg. 7/1. 1949. Schwz. Priorr. 6/2. u. 30/4. 1946 u. 14/1. 1947.)

DONLE, 560

Distillers Co. Ltd., Edinburgh, Großbritannien (Erfinder: E. J. Gasson, F. E. Salt und D. C. Quin), Herstellung von Vinyläthern. Man setzt Alkohole mit C_2H_2 in Ggw. eines Katalysators um. Dieser wird hergestellt durch Behandlung eines Alkalialkoholates mit C_2H_2 in Ggw. eines vollständig verätherten mehrwertigen Alkohols. Das C_2H_2 wird so lange eingeleitet, bis eine dunkle Lsg. entsteht, worauf der Alkoholüberschuß abdest. wird. Die Verätherung der Alkohole erfolgt zwischen 130° u. dem Kp. des verätherten Alkoholes, jedoch nicht höher als 200°. Die Verätherung von A. zu Vinyläther erfolgt bei 145—150°. Ein Alkoholüberschuß muß vermieden werden, um Neben-Rkk. zurückzudrängen. Als Lösungsm. für den Katalysator kann z. B. Diäthylenglykoläthylbutyläther dienen. Als Ausgangsalkohol für die Herst. von *tert*-Butylvinyläther wird *tert*-Butanol verwendet. Die Beispiele erläutern weiterhin die Herst. von Diäthylenglykolmonobutylvinyläther, *tert*-Butylvinyläther, *n*-Butylvinyläther, Kp. 90—93°, u. Cyclohexylvinyläther. (Schwed. P. 124 997 vom 25/5. 1947, ausg. 24/5. 1949. E. Priorr. 29/8. 1946 u. 16/7. 1947.)

J. SCHMIDT, 560

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, Schweden (Erfinder: B. O. P. Möllerstedt), Katalytische Herstellung von Acetaldehyd. Man leitet C_2H_2 u. Wasserdampf über Phosphatkatalysatoren bei ca. 300°, bes. über Aktivkohle, die mit Phosphorsäure (I) getränkt ist. Zur Aufrechterhaltung der Kontaktaktivität wird kontinuierlich oder period. I in die Reaktionskammer eingeführt. Man kann auch den vorgewärmten Gasen etwas I beimischen, wodurch die Lebensdauer des Katalysators von ca. 20 auf ca. 80 Tage verlängert wird. Man kann auch einen Katalysator aus Aktivkohle mit Zinkphosphat verwenden u. die Synth. bei ca. 250° durchführen. (Schwed. P. 124 669 vom 12/7. 1946, ausg. 19/4. 1949.)

J. SCHMIDT, 660

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, Schweden (Erfinder: H. F. A. Topsøe und A. Nielsen), Katalytische Kondensation, Hydratisierung oder Dehydratisierung. Als Katalysatoren werden Phosphate, bes. von Zn u. Cd, niedergeschlagen auf Glaswolle, bes. aus schwerschmelzbarem Glas, verwendet. Die Katalysatoren zeichnen sich durch hohe Wirksamkeit u. langanhaltende Aktivität aus. In den Beispielen wird die Hydratisierung von C_2H_2 mit Wasserdampf zu Acetaldehyd bei 350° über Zn-Phosphat auf Glaswolle (Ausbeute über 95%), die Dehydratisierung von Acetaldehyd zu Crotonaldehyd bei 360° über dem gleichen Kontakt (Ausbeute über 90%) u. die Umwandlung von Formamidampfen bei 520° über Cd-Phosphat auf Glaswolle zu HCN (Ausbeute 85%) beschrieben. Die Kontakte eignen sich auch für die Kondensation von Essigsäure mit C_2H_2 zu Vinylacetat. (Schwd. P. 124 737 vom 5/8. 1946, ausg. 26/4. 1949.)

J. SCHMIDT, 660

Shell Development Co., Seaver A. Ballard und Vernon E. Haury, V. St. A., Herstellung von Isophoron (I) und Homologen. Aceton (II) kondensiert sich in Ggw. einer verd., wss. Ätzalkalilsg. oberhalb 130°, wenn man für einen innigen Kontakt sorgt, zu I, ohne daß größere Mengen an unerwünschten Nebenprodd. von höherem Kp. entstehen. Da II wesentlich unterhalb 130° bei n. Druck sd., wird unter so höherem Druck gearbeitet, daß das Reaktionsgemisch nicht zum Sieden kommt. Im Gemisch existieren 2 Phasen, u. zwar eine wss. Katalysatorphase u. eine organ. Phase. Während der Rk. setzt sich nicht die Gesamtmenge II zu I oder niedrigeren bzw. höheren Kondensationsprodd. um. W. ist in der Mehrzahl der Prodd. nicht bes. lösl. mit II aber völlig mischbar. Aus der organ. Phase, die hauptsächlich aus II besteht u. daher das Reaktionswasser leicht aufnimmt, wird dieses dadurch entfernt, daß man aus der Reaktionszone laufend einen Teil der organ. Phase abzieht. Hinreichend lösl. ist W. in Ketonen mit 3—5 C-Atomen. Die Konz. der wss. Katalysatorphase wird konstant gehalten u. nötigenfalls durch Zufuhr von W. reguliert. — Für die Entstehung der ungesätt., alicarbocycl. Ketone (Isophoron, Homoisophoron) ist Voraussetzung, daß an jedes α -C-Atom des Ketons mindestens 1 H-Atom gebunden ist. Diese Bedingung erfüllen II, Methyläthyl-, Methylpropyl-, Diäthyl- u. Methylisopropylketon. — Die obere Temperaturgrenze ist durch die krit. Temp. des Ketons festgelegt (255° bei II). — Die in die Sammelvorr. abfließende organ. Phase enthält vielerlei Bestandteile, z. B. im Falle des II unverändertes II, Mesityloxyd (III).

Diacetonalkohol (IV), I, *Phoron* u. höhere Produkte. Bei *Methyläthylketon* können 4 strukturisomere *Homoisophorone* vorliegen, abgesehen von den ster. u. opt. Isomeren. Die kontinuierlich abziehende organ. Schicht kann durch fraktionierende Dest. zerlegt, manche ihrer Bestandteile können selektiv wieder in das Keton umgelagert werden, z. B. III u. IV in II. — Beispiele, Vorrichtungen (F. P. 941 124 vom 28/12. 1945, ausg. 3/1. 1949. A. Prior. 28/1. 1943.) DONLE 710

Usines de Melle (Erfinder: **Henri Martin Guinot**), Frankreich, *Herstellung wasserfreier Ameisensäure*, dad. gek., daß man die Dest. ihrer verd., wss. Lsgg. in zwei aufeinanderfolgenden, interkommunizierenden u. austauschbaren Phasen vornimmt, von denen die eine die zuvor auf die Konz. des azeotrop. Gemisches von maximalem Kp. gebrachte Säure weiter auf 85—95% konzentrieren soll. Dies geschieht in Ggw. einer bemessenen Menge Schleppmittel (Ameisensäurebutyl- u. -amylester) u. unter Rückführung nicht nur des Schleppmittels, sondern auch einer Menge W., das aus dem dekantierten bin. Gemisch stammt. Die zweite Phase besteht in einer einfachen Dest. in Abwesenheit von Schleppmittel u. soll die wasserfreie Säure aus dem 85—95% ig. Prod. ergeben; als Rückstand bleibt das azeotrop. Wasser-Ameisensäuregemisch von maximalem Kp., das erneut der azeotrop. Dest. zugeführt wird. — Beispiele, Zeichnung. (F. P. 942 067 vom 4/4. 1941, ausg. 28/1. 1949.) DONLE 810

Atlantic Research Associates, Inc., Newtonville, Mass., übert. von: **Francis Clarke Atwood**, Newton, Mass., V. St. A., *Herstellung von Alkylacrylaten*. Man verdampft Lactate im Gemisch mit Acetanhydrid oder α -Acetoxypropionate zweckmäßig in Ggw. eines hochsd. Ols, z. B. bei 150—275° u. unter 2—25 lbs Druck am besten durch Versprühen gegen erhitzte Metalloberflächen u. führt die Lactatdämpfe nach Abtrennung von nichtverdampften Anteilen in die eigentliche Pyrolysekammer, wo sie bei 450—700° unter Bldg. von Acrylaten gerackert werden. Auf diese Weise wird das Ausgangsgemisch in dem Vorhitzer schlagartig ohne die Zwischenstufe des Siedens u. ohne Koksabscheidung verdampft, u. die Verluste durch Zers. betragen höchstens 4%. (A. P. 2 464 364 vom 11/3. 1943, ausg. 15/3. 1949.) STARGARD 810

Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A. (Erfinder: **J. F. Hyde**), *Zerlegung von organischen Siliciumverbindungen*. Organ. Si-Verbb., die aus Gemischen verschied. Verbb. des Typs R_n-Si-Y_{4-n} ($n = 1, 2$ oder 3 ; $R =$ einwertiger KW-stoffrest u. $Y = H, OH, Halogen, Alkoxy, Aryloxy$ oder NH_2 -Gruppe) bestehen, werden zerlegt, indem man sie zunächst einer Hydrolyse unterwirft u. dann mit prakt. wasserfreiem Alkali behandelt. Hierbei wird die Alkalimenge so begrenzt, daß nur die am leichtesten in Alkalisalze überführbaren Verbb. angegriffen werden. Diese werden dann von den nicht angegriffenen Verbb., z. B. durch Dest., abgetrennt. Z. B. werden Monoorganosiliciumverbb. auf diese Weise von Di- u. oder Polyorganosiliciumverbb. getrennt. — Ausführliche Beispiele. (Schwed. P. 124 961 vom 31/7. 1946, ausg. 17/5/ 1949. A. Prior. 15/11. 1945.) J. SCHMIDT 950

* **N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.**, *Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowie von ihren Halogen- oder Alkylderivaten*. Substituierte Phenole, arom. Carbonsäuren, Ketone, Polyketone oder Peroxyde mit derselben Zahl von C-Atomen wie das Ausgangsmaterial werden durch partielle Oxydation mit einem Halogenwasserstoff, vorzugsweise HBr, in guter Ausbeute erhalten. Man leitet z. B. ein Gemisch aus $30\text{ cm}^3 C_6H_5CH_3$, $30\text{ cm}^3 O_2$, $30\text{ cm}^3 N_2$ u. $15\text{ cm}^3 HBr$ bei n. Druck u. 201° mit einer Kontaktzeit von 3 Min. durch ein Pyrexrohr u. erhält dabei $C_6H_5CH_2OH$ in einer Ausbeute von 91,3%. (Holl. P. 62 757, ausg. 15/4. 1949.) KALIX 1010

* **Geo A. Baker** und **Wm. Hunter**, *Aralkylketone und Carbinole* können durch Oxydation von $C_6H_5-C_2H_5$ oder ähnlichen Verbb. bei 120—150° u. 50—100 lbs/sq.in. O_2 -Druck in Ggw. von Mn- oder Co-Acetat erhalten werden. (E. P. 616 330, ausg. 19/1. 1949.) KALIX 1060

Purdue Research Foundation, West Lafayette, Ind., übert. von: **Earl T. McBee**, La Fayette, und **Park A. Wiseman**, West Lafayette, Ind., V. St. A., *1,2-Dichlorfluorcykloalkene* erhält man aus ungesätt. Cl-substituierten cycl. KW-stoffen, die noch mindestens eine Doppelbindung enthalten, wie Perchlorcyclobuten, -butadien, -penten, -pentadien, -hexen, -hexadien, Perchloronaphthalin, Pentachlorbenzotrifluorid, Pentachlor-(pentafluoräthyl)-benzol, Tetrachlor-bis-(trifluormethyl)-benzol u. a., durch Behandeln mit SbF_5 . Die Rk. ist zweckmäßig in einem Glasgefäß oder Ni-Autoklaven durchzuführen. — 300 (g) Hexachlorbenzol u. 1000 SbF_5 bilden bei Raumtemp. zunächst eine blaue Komplexverbb. die anfangs 2 Stdn. lang auf ca. 100° erhitzt wird. Nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers der durch einen mittels Trockeneis zu kühlenden Trap abgeschlossen wird, erhöht man die Temp. langsam auf 200° u. behält diese Temp. bis zur Beendigung der Rk. bei. Durch Wasserdampfdest. des Trap- u. Kolbeninhalts erhält man 274 (g) einer farblosen Fl.,

die zur Entfernung von Sb-Salzen mit einer wss. HCl-Lsg. gewaschen, dann mittels CaCl₂ getrocknet u. rektifiziert wird. Die danach verbliebenen 260 Fl. ergeben bei der Dest. 126,5 reines 1,2-Dichloroctafluorocyclohexen, Kp.₇₄₈ 111–113°. — Aus Hexachlorcyclopentadien erhält man auf analoge Weise 1,2-Dichlorhexafluorocyclopenten, Kp.₇₄₃ 88 bis 89°. (A. P. 2 459 783 vom 30/11. 1945, ausg. 25/1. 1949.) GANZLIN. 1810

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

A. Geake, *Die Adsorption zweier Küpenfarbstoffe Caledon Red BN und Caledon Jade Green durch Baumwolle*. Untersucht wird das Adsorptionsgleichgewicht von Caledon Jade Green (16.17-Dimethoxybenzanthron) u. von Caledon Red BN (1,2-Anthrachinonnaphthacridon) durch gereinigte Baumwolle aus den alkal. Lsgg. der entsprechenden Leukoverbindungen. Die Versuchsergebnisse werden eingehend diskutiert u. die benutzten App. u. Vorr. beschrieben. (J. Textile Inst. 40. T 57–87. Jan. 1949.) P. ECKERT. 7002

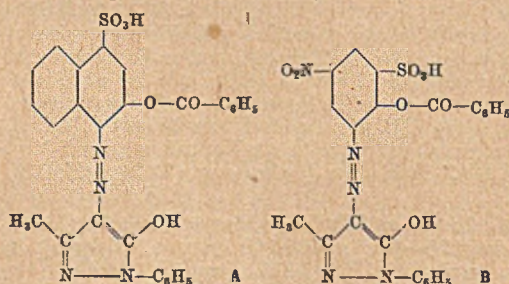
—, *Voraussage bezüglich des Verhaltens der Farbstoffe*. Kurze, sehr allg. gehaltene Ausführungen zur Färbetheorie unter bes. Hinweis auf Affinität u. Diffusionskoeffizienten. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 101. 202. 25/2. 1949.) P. ECKERT. 7002

—, *Verwendung von Cyclohexylamin für textile Zwecke*. Cyclohexylamin (I) fördert in Verb. mit NaHSO₃ das Ziehvermögen für Acetat-, (Nylon)Küpen- u. Azofarbstoffe. I ist eine starke Base, besitzt eine stark quellende Wrkg. für Celluloseacetatseide u. ist gleichzeitig ein ausgezeichnetes Lösungsm. für alle Arten von Farbstoffen. I verleiht Celluloseacetat Affinität für Farbstoffe, die unter n. Bedingungen nicht gegeben ist. Verss. wurden mit Acetat-, Direkt-, Echtsäure-, Säure-, Neutral- u. Chromfarbstoffen durchgeführt. An Hand einiger Beispiele wird die Verwendung des I in der Färberei behandelt. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 102. 45–47. 15/7. 1949.) P. ECKERT. 7006

Werner Popp, *Über Anilinschwarz*. 1. Mitt. Es wird zuerst ein Überblick über die Entw. der Anilinschwarzfärberei gegeben u. dann die heute in jeder Druckerei gebräuchlichen Verff. zum Färben u. Bedrucken mit Anilinschwarz beschrieben. Bei den im Verlauf der Ausführungen angeführten Vorschriften handelt es sich um in der Praxis bewährte. (Textil-Praxis 4. 518–19. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7022

Scholl, *Wie bedruckt man vorteilhaft Wirkwaren?* Prakt. Hinweise. (Textil-Praxis 4. 503. Okt. 1949.) P. ECKERT. 7022

Ciba Soc. An., Basel, Schweiz (Erfinder: F. Felix, A. Heckendorn und W. Widmer), *Herstellung von echten Färbungen auf Faserstoffen mittels Monoazofarbstoffen*. Man färbt Wolle mit Lsgg., die gleichzeitig Farbstoff u. chromabgebende Mittel enthalten. Als Farbstoffe werden Monoazofarbstoffe verwendet, die die Atomgruppierung Y—O—R₁—N=N—R₂—O—Z aufweisen (O—Y u. O—Z = benachbart zur N=N-Gruppe sitzende, über O gebundene Acylgruppen; Z kann auch = H, bes. aber Benzyl- oder Butyrylrest; R₁ u. R₂ = organ. Reste, bes. Benzol-, Naphthalin- u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolonreste). Weiterhin soll in der Gruppe R₁—N=N—R₂ nur eine SO₃H-Gruppe enthalten sein. Bes. geeignet sind Farbstoffe der Zus. A u. B. Nach einem Ausführungsbeispiel wird Wolle mit einem aus diazotiertem 5-Nitro-4-chlor-2-amino-1-oxybenzol u. 1-Oxynaphthalin-5-sulfonsäure erhaltlichen, mit



Benzoylchlorid acylierten Farbstoff grünlich-blau gefärbt. — Tabellar. Zusammenstellung weiterer Azofarbstoffe u. Acylierungsmittel. (Schwed. P. 124 808 vom 27.2. 1947, ausg. 10/5. 1949. Schwz. Priorr. 27/2. 1946 u. 24/1. 1947.) J. SCHMIDT. 7021

Copeman Laboratories Co. and Harley Y. Jennings, V. St. A., *Färben von Textilien, wie Musselin*. Man löst eine wasserunlös. Harzsubstanz u. einen öllösl. Farbstoff in einem flüchtigen organ. Lösungsm., stellt mit W. eine verhältnismäßig feine Öl-in-Wasseremulsion her, in der die feinen Tröpfchen des Lösungsm., welche das Harz u. den Farbstoff enthalten, die disperse Phase bilden u. wobei die Lsg. eine solche Konsistenz hat, daß die Fl. in die Capillarräume der Textilware eindringen kann; dann behandelt man das Gewebe mit der Emulsion u. verdampft das Lösungsm., worauf Harz u. Farbstoff als dünner Film auf den einzelnen Fasern zurückbleiben. Die Konsistenz kann so gering sein, daß die Zwischenräume im Gewebe offen bleiben, aber Harz u. Farbstoff dennoch in die

u. dgl. — 3-Amino-6-methylphenyl-(4'-methylphenyl)- bzw. 3-Amino-4-methylphenyl-(4'-methylphenyl)- bzw. 3-Aminophenyl-(xylyl)- bzw. 3-Aminophenyl-(4'-methylphenyl)- bzw. 3-Amino-4-chlorphenyl-(4'-methylphenyl)-disulfimid → III; gelb auf b. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(4'-chlorphenyl)-disulfimid (X) → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IX); rötlichgelb. — 4-Aminophenyl-(4'-chlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Aminophenyl-(4'-chlorphenyl)-disulfimid → 1-(4'-Methylphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; rötlichgelb. — 3-Amino-6-methylphenyl-(naphthyl-1')-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-6-methylphenyl-(2'.4'-dichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Aminophenyl-(2'.5'-dichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(phenyl)-disulfimid (VII) → II; gelb. — VII → 1-(2'.5'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; gelb. — 3-Amino-4-methylphenyl-(phenyl)-disulfimid → III; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(2'.4'.5'-trichlorphenyl)-disulfimid (VIII) → 1-(3'-Chlorphenyl)-3-carbäthoxy-5-pyrazolon; gelb. — VIII → 1-(3'-Chlorphenyl)-3-carbamido-5-pyrazolon; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(naphthyl-1')-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(2'.5'-dichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Aminophenyl-(3'.4'-dichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Aminophenyl-(2'.4'.5'-trichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(2'.4'.5'-trichlorphenyl)-disulfimid → IX; rötlichgelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(naphthyl-2')-disulfimid → II; gelb. — 3-Aminophenyl-(tetrahydronaphthyl-5'- u. -6')-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(tetrahydronaphthyl-5'- u. -6')-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-6-chlorphenyl-(4'.5'-dichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(2'.4'-dichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 2-Aminophenyl-(3'.4'-dichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 2-Aminophenyl-(2'.4'.5'-trichlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 2-Amino-4-chlorphenyl-(4'-chlorphenyl)-disulfimid → II; gelb. — 3-Amino-4-chlorphenyl-(3'.4'-dichlorphenyl)-disulfimid (XI) → II; gelb. — X → 1.3-Diphenyl-5-pyrazolon; rötlichgelb. — X → 1-(3'-Chlorphenyl)-3-phenyl-5-pyrazolon; gelb. — X → 1-(Naphthyl-2')-3-methyl-5-pyrazolon; gelb. — XI → 1-(3'-Sulfamidophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; gelb. — XI → 1-(4'-Nitrophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon; gelb. (F. P. 941 336 vom 30/1. 1947, ausg. 7/1. 1949. Schwz. Prior. 31/1. 1946.)

DONLE. 7053

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Anthrachinonfarbstoff der Zus. Z. Man erhält ihn durch Rk. von 1-Amino-4-methoxyanthrachinon (I) mit einer den Säurerest des 1-Benzoylamino-4-(4'-carboxyphenylamino)-anthrachinons (II) abgebenden Verbindung. So kann man z. B. ein Gemisch aus 7,6 (kg) II u. 200 o-Dichlorbenzol bei 100° mit 2,3 SOCl₂ versetzen, 1 Stde. bei 250° rühren, zum Gemisch 4,2 I zugeben, weitere 4 Stdn. bei 180° rühren, nach Abkühlen auf 100° das Gemisch mit A. verdünnen, den Farbstoff abfiltrieren u. mit A. u. heißem W. waschen. Er färbt *Baumwolle* aus dunkelblauerer Küpe violettbraun. (Schwz. P. 250 073 vom 6/11. 1940, ausg. 1/6. 1948.)

STARGARD. 7059

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Anthrachinonfarbstoffe. Man setzt 4-Aminoanthrachinon-2.1-benzacridon (I) mit einer den Säurerest des 1-Benzoylamino-4-[4'-carboxyphenylamino]-anthrachinons (II) abgebenden Verb. um. Verrührt man z. B. 6,8 (kg) II in 200 Trichlorbenzol mit 2,8 SOCl₂ bei 100°, erhitzt das Gemisch 1 Stde. auf 150°, gibt 5 I zu u. rührt 4 Stdn. bei 180°, so erhält man nach dem Verdünnen des abgekühlten Reaktionsgemisches mit A. einen Farbstoff A, der *Baumwolle* (B) aus dunkelblauerer Küpe blaugrau färbt. Die analoge Rk. von I mit dem Chlorid des 1-Benzoylamino-4-[3'-carboxyphenylamino]-anthrachinons liefert einen Farbstoff, der B aus dunkelblauerer Küpe blau färbt. (Schwz. P. P. 258 766 u. 258 767, beide vom 6/11. 1940, beide ausg. 1/6. 1949. Beide Zus. zu Schwz. P. 250 073; vgl. vorst. Ref.)

STARGARD. 7059

Hans Robert Steinbauer, Der Anilindruck. 2., neubearb. Aufl. Frankfurt a. M.: Polygraph Verl. 1949. (104 S. m. Abb., mehr. Taf.) 8° = Polygraphische Bücherei. DM 6,00.

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

Harold Simmons Booth, Elisha Frederick Pollard und Mahlon Jacob Rentschler, *Reaktionen in inerten geschmolzenen Substanzen. Herstellung von Blanc fixe aus Baryten.* Es wird ein Verf. zur Herst. von *Blanc fixe* in großtechn. Maßstabe beschrieben. Einzelheiten hierüber finden sich im Original. Das nach diesem Verf. hergestellte *Blanc fixe* besitzt

ein außerordentlich niedriges Schüttgewicht, u. zwar beträgt es nur ungefähr die Hälfte von dem in üblicher Weise hergestellten. Das Pigment eignet sich u. a. auch für medizin. Röntgenuntersuchungen. (Ind. Engng. Chem. 40. 1981. Okt. 1948.) DIETL. 7090

—, Ein neues Pigment: *Bleitianat*. A. E. JACOBSEN u. J. RINSE zeigten, daß Anstriche mit Bleitianat sehr lange ihre Elastizität behalten u. 8—10 Jahre der Bewitterungsstandhalten. Sie besitzen eine 100%ig. Überlegenheit den Bleiweißanstrichen gegenüber. Herst. des Pigmentes durch Erhitzen äquivalenter Mengen von PbO u. TiO₂ auf zunächst 500—700° zur chem. Rk., dann auf 750—900°, um die anstrichtechn. Eig. zu entwickeln; gegebenenfalls auch Überschuß von PbO, das dann mit H₂SO₄ in Sulfat umgewandelt wird. Letzteres Pigment ist lichtbeständiger. (Paint Technology, Jan. 1948; referiert nach Lack- u. Farben-Chem. [Zofingen] 2. 64—65. März 1948.) WILBORN. 7090

K. Würth, *Chemische Probleme der Ölmalerei*. Vf. weist auf die werkgerechte Maltechnik der alten Meister hin, die ihr Material genau kannten. Vorteile der lasierenden Technik für die Haltbarkeit. Der Verwendung der Kunstharze in der Kunstmalerei steht Vf. noch skept. gegenüber, da Erfahrungen über längere Zeit noch nicht vorliegen. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 110—12. Juli 1949.) WILBORN. 7106

Alfred Wright, *Die chemische Zusammensetzung des Schellacks*. Farbstoffe: Die vom Vf. isolierte Laccainsäure ist eine zweibas. Säure mit dem F. 179,5°, die in rhomb. Plättchen kristallisiert. Die Elementaranalyse läßt sowohl die Formel: C₁₆H₁₂O₉ (R. E. SCHMIDT) als auch die Formel C₂₀H₁₄O₁₀ (DIMROTH u. GOLDSCHMIDT) zu. Offenbar handelt es sich um ein vollständig substituiertes Oxyanthrachinonderivat. Erythrolaccin ist wahrscheinlich 1.3.5.7-Tetraoxy-2-methylantrachinon. Wachs. Aus Baisakhi-Körner-Lack isolierte Vf. 87,2% alkohollösl. Ester (oder ein Gemisch), 11,5% alkohollösl. Ester (oder ein Gemisch) u. 1,3% KW-stoffe. Wahrscheinlich sind mehr als ein Ester, ein Alkohol u. eine Säure anwesend. Die Tachardiacerin-Säure ist offenbar mit der Cerotinsäure ident., Tachardiacerol mit Cerylalkohol. Laccerol hat die Formel C₃₄H₇₀O. Von Aleuritinsäure wurden 38% festgestellt. Schellack ist wahrscheinlich ein Isogel oder eine feste Lsg. von ring- u. kettenförmigen Säuren u. intermol. Estern u. wahrscheinlich Lactiden u. Lactonen. (Paint Manufact. 19. 151—55. Mai 1949.) WILBORN. 7142

F. G. Smith, Toronto, Canada, *Pigment*. Es besteht aus hexagonalem ZnO als Grundelement, das daneben in fester Lsg. MnO zur Erzielung rötlicher u. CoO zur Erzielung grünlicher Töne enthält. Darüber hinaus werden als farbverschiebende Zusätze bis 20% MgO oder bis 30% CdO, beide ebenfalls feste Lsgg. mit dem ZnO bildend, zugegeben. Hierbei dient CdO vorwiegend zur Einstellung rötlicher Töne bis zum Orange, während MgO den Farbton zwischen Grün u. Blaugrün verschiebt. Vorteilhaft sind diese Einstellzusätze bes. deshalb, weil sie keine neue Phase im Pigment bilden, daher sich nicht absondern oder besonderen Verwitterungen unterliegen. Die Farbtöne sind also sehr dauerhaft. — Beispiele. (Schwed. P. 124 947 vom 22/7. 1946, ausg. 17/5. 1949. A. Prior. 23/7. 1945.) J. SCHMIDT. 7091

Universal Oil Products Co., Chicago, V. St. A., *Dehydratisierung von Ricinusöl (I)*. Man erhitzt I auf 200—325°, bes. auf 250—300° bei red. Druck (<50 mm, bes. <30 mm Hg) in Ggw. eines inerten Lösungsm. (Gasölfraction aus pennsylvan. Erdöl), das niedriger sd. als das Dehydratisierungsprod., jedoch während der Wasserabspaltung in fl. Phase verbleibt, mit einem Katalysator, der durch Calcinieren einer Mischung aus einer Phosphorsäure (H₃PO₄) mit einem adsorbierenden silicathaltigen Stoff (*Kieselgur*) bis zur Bldg. von *Silicophosphat* (vgl. A. P. 1993513, C. 1935. II. 3338) hergestellt wurde. Zweckmäßig von *Silicophosphat* ein ein das I vollständig in fl. Phase enthaltenden Strom in Kontakt mit dem Katalysator durch eine erhitzte Reaktionszone, dann in eine Trennungszone, die unter Vakuum u. bei einer solchen Temp. gehalten wird, daß das W. verdampft. Beispiel: Eine aus Kieselgur u. H₃PO₄ hergestellte Katalysatormischung (ca. 60% P₂O₅) wird 10 Stdn. auf 450° erhitzt, bis der Geh. an freiem P₂O₅ 4,4% beträgt. 100 (Gewichtsteile) davon bringt man in ein mit SiO₂-Blättchen gefülltes Reaktionsrohr aus rostfreiem Stahl in einen elektr. Ofen mit einem elektr. Vorerhitzer, erhitzt auf 275° bei 30 mm Hg u. leitet 1000 I mit einer Raumgeschwindigkeit von 1 je Stde. hindurch, wobei 89 dehydratisiertes I u. nach Spülen mit N₂-Gas weitere 1,9 + 1,3% erhalten wurden. In einer Tabelle sind SZ., AZ., Dien-Zahl, VZ., JZ., n_D, Viscosität u. D. angegeben. Die Wasserabspaltung betrug 90%. Durch Glühen an der Luft wird der Katalysator regeneriert u. enthält dann 1,7% freies u. 51,1% Gesamt-P₂O₅. — Weiteres Beispiel mit Tabelle der Eig. des erhaltenen Prod.; Verwendung für *Anstrichmittel*, *Überzugsmassen* u. *Firnisse*. (Schwz. P. 258 592 vom 22/10. 1946, ausg. 16/5. 1949. A. Prior. 26/5. 1943.) KRAUSS. 7097

Dow Chemical Co., übert. von: Earl D. Morris und Gerald A. Griess, Midland, Mich., V. St. A., *Lackharz*. Die üblicherweise verwendeten Lackharze werden mit 20—80% Sty-

rol oder α -Methylstyrol oder seinen Deriv. gemischt u. 48 Stdn. lang in Ggw. eines üblichen Peroxydkatalysators auf über 150° erhitzt. Die erhaltenen Polymerisationsprodd. sind in aliph. Lösungsmitteln lösl. u. können in Verb. mit trocknenden Ölen zur Herst. von Lacken u. Firnissen verwendet werden. Z. B. werden 75 (Teile) Harz, 17,5 Styrol, 7,5 α -Methylstyrol bei einer Steigerung der Temp. von 100 auf 200° während 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Temp. wird dann weitere 12 Stdn. lang auf 200° gehalten. Das Reaktionsprod. ist ein schwach gelbliches Harz mit F. von 135° F. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 468 770 vom 1/3. 1946, ausg. 3/5. 1949.)

KISTENMACHER. 7097

Interchemical Corp., New York, übert. von: **Lino J. Radi**, Union City, N. J., V. St. A., *Überzugs- und Bindemittel*, bestehend aus einer Lsg. von Mischpolymerisaten von Isobuten u. Butadien, welcher ein Kohlenharz, z. B. Utahtyp-Kohlenharz (I), zugesetzt wird. — Man geht aus von einem Gemisch, welches 20,3 (Gewichtsteile) eines Mischpolymerisats von Isobuten u. Butadien in der Handelsmarke GR-I, 5,0 I, 8,0 CaCO₃, 1,0 ZnO, 0,8 Bleiglätte, 0,6 Stearinsäure u. 0,3 Schwefel enthält, u. rührt dieses mit 64,3 Gewichtsteilen Bzl. an, indem man das Mischpolymerisat u. das Harz zunächst darin löst u. die anderen Bestandteile zusetzt. Man erhält einen Zement mit gut klebenden u. haftenden Eigenschaften. (A. P. 2 461 552 vom 27/3. 1946, ausg. 15/2. 1949.)

F. MÜLLER. 7107

Archer-Daniels-Midland Co., übert. von: **James C. Konen** und **Burton W. Schroeder**, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Proteinhaltige Anstrichfarben*. Zugabe von in der Wärme polymerisierten Alkalisalzen von Arylalkylsulfonsäuren (I) zu alkalidispergierbaren pflanzlichen Proteinen mit Metallsalzen zu ihrer Ausfällung ergibt Anstriche von hoher Wasserfestigkeit. Die verwendeten I haben die allg. Formel (Ar·R·Ar')SO₃M, in der Ar u. Ar' gleiche oder verschied. aromat. Gruppen u. R ein aliph. Bindeglied mit einer oder mehreren, gegebenenfalls verzweigten Alkylgruppen bedeuten, u. M ein H- oder Alkaliatom ist. Bes. geeignet sind die unter dem Handelsnamen „Daxad 11“ bekannten Reaktionsprodd. aus β -Naphthalinsulfonsäure u. Formaldehyd. Der getrocknete Anstrichfilm soll 0,5—4% davon enthalten, außerdem die üblichen Pigmente, Schaumverhütungsmittel (II), Härtemittel usw. Eine erfindungsgemäße Anstrichfarbe besteht z. B. aus 20 (Teilen) Sojamehl, 12 Ca(OH)₂, 2,5 Daxad 11, 60 Boryt + 80 TiO₂ + 60 Ton als Pigmente, 5 II u. 1,5 „Dowicid G“ als Präservativ. (A. P. 2 462 811 vom 18/10. 1944, ausg. 22/2. 1949.)

KALIX. 7107

Dow Corning Corp. und **Earle Jennings Smith**, V. St. A., *Herstellung von Siloxanharzen*, die an der Luft vom Lösungs- zum festen Zustand trocken, sich techn. leicht als partiell polymerisierte Prodd. reproduzieren lassen u. als Trägerstoffe für Anstrich- u. Emailmassen eignen. Ihre Strukturelemente sollen im wesentlichen nur folgende sein: CH₃·SiO_{1,5}, C₆H₅·SiO_{1,5}, u. CH₃C₆H₅·SiO [Mengenverhältnis: ca. 15—40 (Mol.-%): 25—40: 30—50]. Die Si- u. C-Atome sind vorwiegend kettenweise alternierend aneinander gebunden. Liegen an benachbarten Si-Atomen weitere O-Atome, z. B. in Form von Alkoxygruppen, vor, so können diese eine neue Polymerisation verursachen. — Die Herst. folgt grundsätzlich bekannten Wegen, z. B. Rk. von CH₃- u./oder C₆H₅-GRIGNARD-Verb. mit SiCl₄ oder Orthokieselsäureäthylester, Raffinierung des Rohprod. u. Hydrolyse mit Wasser. CH₃C₆H₅SiCl₂ entsteht aus gleichen Teilen CH₃SiCl₃ u. C₆H₅-GRIGNARD-Verb., usw. — HCl oder Alkohole, die sich während der Hydrolyse bilden, werden durch W. oder alkoholisches W. aufgefangen. — Die Prodd. polymerisieren sich während der Hydrolyse im allg. partiell. Während einer anschließenden Wärmebehandlung erfolgt weitere Kondensation; Viscositätserhöhung oder Verfestigung u. Verdampfung des Lösungsmittels. — Z. B. stellt man ein Harz aus 4,66 g CH₃SiCl₃, 6,66 g C₆H₅SiCl₂ u. 5,84 g C₆H₅CH₂SiCl₂ her, vermischt es in 3 Stdn. mit 30,4 (Liter) Toluol u. 45,5 W. bei 25—30°, läßt absetzen, wäscht die Toluolphase mit W., zuletzt unter Zusatz von wenig NH₄OH. engt bei 115° ein, kondensiert bis zur Harzbdg. bei 130—150° weiter, stellt mit 16,8 g Toluol eine Lsg. (265 centistokes) her, trocknet das Harz an der Luft, fügt Al-Pulver zu. Für Anstrichfarben brauchbare Grundmasse. — Erhitzt man einen Film des Harzes 4 Stdn. auf 140°, so ist er bei n. Temp. hart u. nicht klebend; nach 16std. Behandlung bei 250° sehr hart u. etwas brüchig. — Ein weiteres Beispiel; sonstige Angaben. (F. P. 941 204 vom 21/1. 1947, ausg. 5/1. 1949. A. Prior. 21/1. 1946.)

DONLE. 7107

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Martin E. Cupery**, Wilmington, Del., V. St. A., *Wasserfeste Überzüge aus wäßrigen Dispersionen*. Man mischt 2—30% (berechnet auf zu dispergierenden Stoff) NH₄-Salz des N-monoalkylsubstituierten Monoamids einer Dicarbonsäure, enthaltend beide CO-Gruppen an benachbarten C-Atomen u. einen Alkylsubstituenten mit langer C-Kette, z. B. NH₄-Salz der *N-Dodecylphthalamidsäure* (I), bes. aber des *N-Octadecylmonoamids* bzw. des *N-Dodecylmonoamids* der *Bicyclo-(2,2,1)-5-hepten-2,3-dicarbonsäure* (II), mit dem zu dispergierenden festen Stoff, z. B. Natur-

oder Kunstwachs, Cellulosederiv., durch fettes Öl modifiziertes Alkydharz, Asphalt oder 2-Chlorbutadien-(1,3), u. verd. die Mischung mit W. bis zur gewünschten Konz., oder man dispergiert den fl. Stoff, z. B. fette Öle, wasserunlös. Lacke oder Farben in der wss. Lsg. des NH₄-Salzes u. erhält ein *Überzugsmittel*, das Überzüge liefert, die nach mehrtägigem Trocknen an der Luft oder kurzer Behandlung bei 60—100° bzw. 100—250°, bei Verwendung von II bzw. I durch Inaktivierung des Dispersionsmittels wasserabstoßend u. gegen W. unempfindlich werden. — In einer 70° warmen wss. 1% ig. II-Lsg. mit p_H 8,8 werden 10% auf 70° erwärmtes Paraffinwachs dispergiert, die Dispersion wird unter Rühren schnell auf Raumtemp. abgekühlt u. dient dann als *Überzugsmittel* für Papier u. Gewebe. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 467 192 vom 5/4. 1946, ausg. 12/4. 1949.)

ASMUS. 7123

Ss. F. Belenki und I. W. Risskin, Chemie und Technologie der Pigmente. 2. Aufl. L.-M. Goschmisdad. 1949. (624 S.) 22 Rbl. [In russ. Sprache].

Erich Stoek, Rezepttaschenbuch für die Farben- und Lackindustrie. 3. Aufl. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. 1949. (304 S.) DM 12,80.

—, 500 Anstrichfarben rund um Lithopone. Weißfarben-Wegweiser für Anstrichfachleute. 3., erw. Aufl. Köln: Lithopone-Kontor. 1949. DM 1,20.

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

Klaus Stoeckert, *Amerikanische und englische Hochfrequenz-Vorwärmgeräte*. Hauptanwendungen der Hochfrequenzwärme in der Kunststofftechnik in Amerika u. England. (Kunststoffe 39. 91—92. April 1949.) Hannover.) OVERBECK. 7170

W. Hillesheimer, *Hochfrequenz-Schweißmaschine für Kunststoffe*. Die Schweißmaschine „Presto“ besteht aus einem Hochfrequenzröhrensender, dem speziell für Verschweißungszwecke konstruierte Elektroden angeschlossen sind. Für die Verschweißung geeignet sind Kunststoffe mit hohem dielektr. Verlustfaktor, wie Polyvinylchlorid, -acrylsäureester u. Celluloseacetat, nicht aber Cellulosehydrat (Cellophan). Anwendung bes. in der Konfektion von Kunststoffbekleidung. (Kunststoffe 39. 90. April 1949.) OVERBECK. 7170

—, *Fluorierte plastische Massen. Über neuere Entwicklung auf diesem Gebiet*. Herst., Eig. u. Anwendung der neuerlich bekanntgewordenen Fluor-Polymeren: Polytetrafluoräthylen, Polyvinylfluorid, Kel-F (d. i. Monochlortrifluoräthylen) sind angegeben. Auch die moderne Herst. von Fluor wird beschrieben u. die Freons (Chlorfluormethane) u. Schwefelhexafluorid aufgezählt. Ferner ist eine Übersicht über die Fluorchemie in England angefügt. (Brit. Plast. 21. 457—65. Aug. 1949.) SCHLÄGER. 7172

A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiss und E. Wiesenberger, *Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenolformaldehydharzen*. 17. Mitt. *Über die Härtung mit Hexamethylentetramin III*. (16. vgl. ZIEGLER u. KOHLHÄUSER, C. 1949. II. 258.) Der Verlauf der Härtungs-Rk. von Phenolen mit Hexamethylentetramin (Hexa) wird aufgeklärt. Bei der Hexahärtung bilden sich zunächst N-haltige Zwischenprodd., in denen die Phenolbausteine durch Di- oder Trimethylaminobrücken verbunden sind. Bei Anwendung genügender Mengen C₆H₅OH u. Einhaltung entsprechender Temp. entstehen N-freie Harze. Diese sek. Rk. erfolgt unter Abspaltung des N als NH₃ oder CH₃NH₂ u. Ausldg. von >CH₂-Brücken. Die ausgehärteten Harze sind demnach Prodd., in denen die Verknüpfung der Phenolkerne, wenn man von Neben-Rkk. absieht, ausschließlich durch >CH₂-Verbb. vor sich geht. Durch Härtung mit Hexa gewonnene Harze u. Härtungsprodd. von Resolen müssen sich demnach in der Bauart unterscheiden; denn bei der Härtung von Resolen sind verschied. sek. Rkk. möglich. Daher bilden sich in letzteren nicht nur >CH₂-Brücken aus; die Verknüpfung der Phenolkerne kann auch in anderer Art erfolgen. — Man erhitzt eine Mischung von 2,6-Dimethylphenol (I) u. Hexa 2—3 Stdn. im Ölbad (Temp. 120 bis 130°), verreibt die erkaltete Schmelze mit W. u. krist. den in W. unlösl. getrockneten Teil abwechselnd aus A. u. Toluol. Die weißen Kristalle entsprechen der Formel

$$N(CH_2 - \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 - OH)_3 + (CH_2)_6N_4 \text{ (II)}, C_{33}H_{45}O_3N_5, F. 177,5-178,5^\circ.$$
 Die Verb. läßt sich

auch aus 2,6-Dimethyl-4-chlormethylphenol darstellen, das man durch Einleiten von HCl in eine Lsg. von 4-Oxy-3,5-dimethylbenzylalkohol in Bzl. gewinnt. — Die Härtung von II erfolgt durch Erhitzen des Sulfats mit NaHCO₃ für sich oder in Ggw. von I. Der Misch-F. der aus S. Bzl. umkrist. weißen Kristalle (F. 175°) zeigt mit Di-[3,5-dimethyl-4-oxiphenyl]-methan keine Depression. — Es werden ferner dargestellt das Triacetat, das Nitrat u. das Pikrat von II. (Mh. Chem. 80. 160—69. April 1949. Graz, Univ., Inst. für organ. u. pharmazent. Chem.) WESLY. 7176

P. Robitschek, Schlagfeste Phenolharze. 1. Mitt. Herstellung und Verarbeitung. Ausführliche Arbeit über Definition der schlagfesten Verbb., Natur des Aufschlagwiderstandes, Stoßgewicht, Sprödigkeit, Dehnbarkeit, Zus. u. Herst. der Formmassen. Tabellar. Übersicht über die physikal. u. chem. Eig. der zu verwendenden synthet. u. natürlichen anorgan. u. organ. Fasern. — Literaturangaben. (Brit. Plast. 21. 438—47. Aug. 1949. Prag.) SCHLÄGER. 7176

P. Robitschek, Schlagfeste Phenolharze. 2. Mitt. Formtechnik und Eigenschaften. (1. vgl. vorst. Ref.) Schlagfeste Verbb. sind hinsichtlich der Verformung nicht grundsätzlich verschieden von anderen Verbb., sie haben aber geringeren Fluß, höheres Vol., größere Kapazität für Einschluß von Gasen u. niedrigeren Homogenitätsgrad. Kerbempfindlichkeit, Kriechfaktor, Ermüdungskurve sind angegeben, Messungen an Leichtmetallen herangezogen. (Brit. Plast. 21. 481—85. Sept. 1949. Prag.) SCHLÄGER. 7176

Celanese Corp. of America, Del., V. St. A., übert. von: Henry Charles Olpin und Alexander James Wesson, Spondon bei Derby, England, *Färben von Kunstharzgegenständen* mit Lsgg. von Farbstoffen in mehrwertigen Alkoholen, ihren Estern oder Äthern wie Glykol, Glycerin, Di-, Triäthylenglykol, β , β -Dioxydiäthylsulfid, Mono-, Di-, Triacetin, Glykolmonomethyläther, Diäthylenglykolmonoäthyläther, Diäthylenglykol-, Glykolmonomethylätheracetat. Als Kunstharze sind genannt Phenolaldehyd-, -ketonharze, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Melamin-HCHO-harz, Polyvinylacetat, Polydiäthylphthalat, Polymethylmethacrylat. Die mehrwertigen Alkohole können auch in Mischung mit W. angewandt werden. — 0,2 Zoll starke Platten aus Polydiäthylphthalat werden im Stahlautoklaven mit einer Lsg. mit 1,5 g 4-Nitro-4'-amino-2'.5'-dimethoxyazobenzol u. 1,5 g 1-Amino-4-methylaminoanthrachinon pro 100 cm³ einer Mischung aus 2 Volumenteilen Glycerin u. 1 Volumenteil W. 4 Stdn. auf 150° geheizt. (A. P. 2 461 612 vom 5/4. 1945. ausg. 15/2. 1949. E. Prior. 18/4. 1944.) PANKOW. 7171

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: John R. Skeen, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Trennen niedriger und höhermolekularer Polymerer*, z. B. von Polysobutylen, Buna S, Naturkautschuk, Isobutylen-Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten, Polystyrol, Cumaronindienharz in Fraktionen von verschied. Mol.-Gewicht. Man läßt eine Lsg. des Polymeren z. B. in einem gesätt. KW-stoff über oder durch eine Schicht von Silicagel (I) oder einem ähnlich wirkenden Adsorptionsmittel laufen, wobei die niedrigmol. Anteile bevorzugt adsorbiert werden. Jetzt behandelt man I mit einem prim. Desorptionsmittel (Bzl., Toluol, Xylol, Äthylendichlorid), das das Polymer am I ersetzt, I aber bzgl. des prim. Desorptionsmittels inakt. erhält u. ersetzt nun letzteres wieder durch ein sek. Desorptionsmittel (n-Heptan, n-Butan, Isobutan, Pentan, Cyclopentan, Hexane, Octane, Methylcyclohexan, CCl₄, PAe.) mit relativ geringem Adsorptionsgrad, das das Adsorptionsmittel wieder aktiviert. — Man löst z. B. 500 g eines Tieftemperaturmischpolymerisats von Isobutylen-Butadien-Styrol in 2000 ml Pentan, läßt durch eine 30 Zoll hohe u. 2½ Zoll starke Kolonne mit 1800 g Silicagel laufen. Aus dem Pentan erhält man 315 g hochmol. Fraktion. Das Silicagel wird mit 7000 ml Bzl. ausgewaschen; aus dem Bzl. erhält man 168 g niedrigmol. Fraktion. (A. P. 2 462 564 vom 9/2. 1945. ausg. 22/2. 1949.) PANKOW. 7171

Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc, Paris (Erfinder: E. C. Cottet und R. L. F. Chazal), *Emulsionen von Polymerisaten*, bes. von Polyvinylacetat, werden unter Verwendung von Polyvinylalkohol (I) u. Gelatine (II) als Dispersionsmittel hergestellt. Man kann auch je eine Emulsion mit I u. II herstellen u. dann beide Emulsionen miteinander vermischen. Man kann ferner die Polymerisation in wss. Phase unter Verwendung dieser beiden Dispersionsmittel herstellen. Die Emulsionen vereinigen die günstigen Eig. von Emulsionen mit nur einem der beiden Dispersionsmittel, d. h. sie sind beständig u. koagulieren auch bei sehr tiefen Temp. bis -50° nicht. — Beispiele. (Schwed. P. 124 873 vom 9/12. 1943. ausg. 10/5. 1949. F. Prior. 10/12. 1942.) J. SCHMIDT. 7173

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung oder Behandlung von Gegenständen mit Polymeren des Vinylchlorids*, dad. gek., daß man Polymere verwendet, die einen K-Wert nach FIKENTSCHEB (Eigenviscosität) von ca. 70 oder mehr, bestimmt in Cyclohexanon bei 25°, besitzen. Die Polymerisation muß nach einem speziellen Verf. (Holl. P. 120 246) geschehen. Die Prodd. besitzen eine höhere Plastifizierungstemp. u. sind bei n. Temp. weniger hart u. brüchig als die bisher üblichen Polyvinylchloride. Sie sind sogar in Berührung mit sd. W. ziemlich beständig; dies ist bes. für die Nahrungsmittel- u. elektrotechn. Industrie wichtig. — Da bei der Verformung Temp. bis zu 200 u. sogar 210° nötig sind, muß man Wärmestabilisierungsmittel, z. B. Verbb. von Pb, zugeben u. die Formung mit kleinen Mengen u. in kurzer Zeit durchführen. — Z. B. wird ein Polyvinylchlorid vom K-Wert 81 mit 4% einer Pb-Seife von Wollfettsäuren bei 170—180° u. sehr kurze Zeit bei 210—215° kalandriert u. in eine Folie von ca. 0,9 mm Stärke über-

geführt. Sie kann mittels einer Klebmasse (Lsg. von nachchloriertem Polyvinylchlorid) auf der Innenwand eines Metallbehälters angebracht werden u. bleibt von 80° warmem W. lange Zeit unangegriffen usw. (F. P. 942 259 vom 24/2. 1947, ausg. 3/2. 1949. Holl. Prior. 3/10. 1944.) DONLE 7173

Kodak-Pathé, Frankreich, Herstellung von Polyvinylacetalen von großer Reinheit. Man hydrolysiert in einer ersten Verfahrensstufe einen Polyvinylester in nicht wasserfreiem Medium u. leitet die Acetalisierung ein. Dann fällt man das unreine Acetal aus, löst in der zweiten Stufe den Nd. in einem Reaktionsgemisch, in welchem die weitere Acetalisierung unter wasserfreien Bedingungen zu Ende geführt wird. Als Ausgangsmaterial für die zweite Stufe kann ein unreines, freie OH-Gruppen enthaltendes Handelsprod., wie es allg. durch einstufige Hydrolyse u. Acetalisierung in nicht wasserfreiem Medium gewonnen wird, verwendet werden. Die zweite Stufe läßt sich in Ggw. von Entwässerungsmitteln oder unter n. bzw. azeotrop. Dest. (Entfernung des Reaktionswassers) durchführen. Führt die erste Stufe zu einem Prod. mit beträchtlichem Geh. an nicht hydrolysiertem Polyvinylester, so hydrolysiert man es vor der Endacetalisierung in alkal. Medium. — Der als Ausgangsmaterial dienende Polyester wird unter Umständen zur Erzielung eines möglichst viscosen u. homogenen Materials einer fraktionierenden Fällung unterzogen. — Z. B. löst man 15 kg *Polyvinylacetal* in 50 Liter 95% ig. A., gibt 8 kg *Propionaldehyd*, 1,5 Liter HCl (22° Bé) u. 3,5 Liter W. zu, hält 192 Stdn. bei 40°, fällt, wäscht, trocknet. Das Acetal hat einen Geh. von 6,38% Polyvinylalkohol u. 3,01% Polyvinylacetal. 9 kg dieses Prod. werden in 45 Liter CH₂Cl₂ gelöst, die Lsg. mit 0,6 kg *Propionaldehyd*, 8,5 Liter CH₂Cl₂ (je 7,3 g HCl/Liter), dann 2 kg CaCl₂ versetzt, 48 Stdn. bei 40° gehalten, das Prod. gefällt, gewaschen u. getrocknet. Geh. an freiem Polyvinylalkohol: 0%. — Weitere Beispiele. — Das Material ist wegen seiner geringen *Hygroskopizität* u. *Thermoplastizität* bes. wertvoll für die *Herst. von Filmen, Folien, Fäden*. (F. P. 942 090 vom 20/8. 1942, ausg. 28/1. 1949.) DONLE 7173

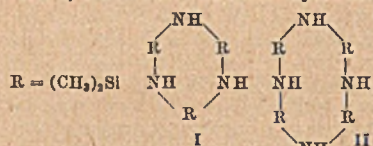
Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien (Erfinder: E. G. Williams), Herstellung von Folien aus Polymerisationscharzen, besonders aus Polymethylmethacrylatkompositionen. Man leitet die M. [z. B. aus 100 (Teilen) *Methylmethacrylat*, 6 *Polymethylmethacrylat* u. 0,12 *Benzoylperoxyd*] durch eine röhrenartige Form, in der die Polymerisation durch Wärme oder Lichteinw., gegebenenfalls zusätzlich unter Druck, erfolgt. Hierbei werden die Rohrwandungen durch umlaufende Stahl- oder, falls sie für die Lichteinw. durchscheinend sein müssen, Cellulosebänder gebildet. Im allg. soll der Abstand der beiden umlaufenden Bänder konstant bleiben, man kann aber auch in der eigentlichen Polymerisationszone die durch die Polymerisation bedingte Volumenverminderung mit berücksichtigen. — Apparateinzelheiten, 2 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 870 vom 18/12. 1944, ausg. 10/5. 1949. E. Prior. 17/12. 1943.) J. SCHMIDT 7173

Raymond Renou, Frankreich, Herstellung gemischter Harnstoff-Phenol-Formaldehydharze. Innerhalb bestimmter Mengenverhältnisse können Gemische von *Harnstoff* (I) u. *Phenol* (II) in Ggw. von *Formaldehyd* (III) u. W. Emulsionen bilden (1—2 Mol. I pro 1 Mol. II), die recht haltbar sind u. stark verd. werden können, ohne daß sie Resole ausschneiden. Sie eignen sich direkt für die Imprägnierung von Füllmitteln, wie Holzfasern u. Holzmehl, Baumwollabfällen, Korkgranulat, Mineralien für die Verleimung von Holzplatten u. können im Vakuum getrocknet u. verformt werden. Die Polymerisation geht zwischen 140 u. 160° vor sich u. führt zu sehr harten u. gegenüber W. sowie Chemikalien unempfindlichen Produkten. Hexamethylentetramin wirkt beschleunigend auf die Rk. u. läßt sich durch seine Ausgangsstoffe Trioxymethylen u. NH₃ ersetzen. — Beispiel für die Zus.: 23,3% I, 18,2% II, 58,3% III (40% ig), 0,2% NaOH. — Die Emulsionen bilden sich in der Kälte bei p_H 6—7 langsam, schneller bei p_H > 7 u. sehr rasch in deutlich alkal. Medium. (F. P. 941 262 vom 20/1. 1947, ausg. 6/1. 1949.) DONLE 7177

Glidden Co., Cleveland, O., übert. von: Charles G. Moore, River Forest, Ill., V. St. A., Herstellung von mit Ölsäure modifiziertem Alkydharz durch Erhitzen einer Fettsäure eircs trocknenden oder halbtrocknenden Öls mit der äquivalenten Glycerinmenge in Ggw. eines trocknenden oder halbtrocknenden Öls, bis die Rk. zwischen Glycerin u. Fettsäure zu wenigstens 54% vollständig ist, worauf nach Zusatz einer äquimol. Maleinsäureanhydridmenge zur Red. der SZ. weiter erhitzt wird. — 316 (g) Leinölfettsäuren, 110 95% ig. Glycerin u. 300 Leinöl werden 15—45 Min. unter gutem Rühren bei 450° F gehalten, dann wird die Temp. auf 400° gesenkt u. Maleinsäureanhydrid zugegeben u. bis zur SZ. 34 weiter geheizt. Die erhaltenen Öle sind mit anderen trocknenden oder halbtrocknenden Ölen u. den meisten Harzen mischbar u. dienen zur *Herst. von Firnis, als Lösungsmittel für Tinten*. (A. P. 2 461 564 vom 8/6. 1945, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW 7177

General Electric Co., übert. von: Charles P. Haber, Schenectady, N. Y., V. St. A., Herstellung cyclischer polymerer Organoaminosilane der Formel [(CH₃)₂SiNH]_n (n=3

oder 4) durch Rk. von Dimethyldihalogenasilan mit NH₃ unter wasserfreien Bedingungen. —



Man löst 903 (Gewichtsteile) Dimethyldichlorsilan in ca. 3080 wasserfreiem Bzl. u. läßt trocknen NH₃-Dampf über die Oberfläche der unter 30° gehaltenen bewegten Fl. streichen. Nach 4 Stdn. entfernt man ausgefallenes NH₄Cl, behandelt das Filtrat erneut 2 Stdn. durch Einleiten von NH₃ in die kochende Fl., filtriert erneut u. trennt durch fraktionierte Destillation. I hat F. 10°, n_D²⁰ = 1,4448, D.²⁰₄ = 0,9196, II hat F. 97°. I ist *Hexamethylcyclotrisilazan*, II ist *Octamethylcyclotetrasilazan*. Ebenso können *Hexaäthylcyclotrisilazan* u. *Octaäthylcyclotetrasilazan* hergestellt werden. Die Verb. sind wasserabstoßend u. können dementsprechend techn. angewandt werden. (A. P. 2 462 635 vom 22/10. 1946, ausg. 22/2. 1949.)

PANKOW. 7189

Franz Krczil, Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Vol. 3. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (1448 S.) § 30,—.

H. T. Simonds, Industrial Plastics. London: Pitman & Sons, Ltd., (396 S.) s 30,—.

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

H. Schurer, *Der Ursprung des Wortes „Kautschuk“*. Auf Grund der angezogenen Literatur ist das Wort „cautschuc“ peruvian. Ursprungs u. gehört zu der Kultursprache der Inkas. Andere Eingeborenennamen sind *Hevea* (jetzt in Peru u. Ecuador „*jebe*“), *Olli* (jetzt in Mexiko „*Ule*“ oder „*Hule*“) u. *Kik* (aus der Mayakultursprache, bezeichnet Blut u. wird wie Olli auf *Castilloa elastica* angewandt). (J. Rubber Res., 18. 45—49. Mai 1949.)

PANKOW. 7220

K. H. Budig, *Über Anwendungsmöglichkeiten infraroter Strahlen in der Gummiindustrie*. Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge von ca. 12000 Å sind am günstigsten für die Trocknung feuchter Gegenstände (Textilien) oder Lacke (lackierte Autos). Es wird vorgeschlagen, in der Kautschukindustrie pulverförmige Füllstoffe, Gewebe, Tauchartikel u. geklebte Gummisohlen u. -absätze durch Infrarotstrahlung zu trocknen, da diese Art der Trocknung eine wesentliche Zeitersparnis einbringt, auch die Vulkanisation von Tauchartikeln u. gestrichenen Geweben wird angeregt. Zur Zeit werden Kautschukfelle im Durchlaufverf. so getrocknet. Der PHILIPS-Trockenstrahler u. die Infrarotröhre der Firma Dipl.-Ing. HELMUT JONKE werden als Trocknungsvorr. genannt. (Kautschuk u. Gummi 2. 213—16. Juli 1949.)

PANKOW. 7220

J. E. D. Kerr, *Lösungsmittel in der Kautschukindustrie*. Besprechung der üblichen Lösungsmittel, ihrer Unters. (unter Angabe einer Best. der Ungesättigten mit Br-W.), Verwendung der Lsgg., Wiedergewinnung der Lösungsmittel u. der Gefahren ihrer Lagerung u. Verarbeitung. (Trans. Instn. Rubber Ind. 25. 132—36. Aug. 1949.) PANKOW. 7220

Robert Belmas, *Beitrag zum physikalisch-chemischen Studium des Hevea-Latex*. 2. Mitt. *Über die Adsorption der metallischen Kationen an der Oberfläche der Latexteilchen*. (I. vgl. C. 1949. II. 1456.) Das Studium der Verteilung der Metallionen zwischen der dispersen Phase u. dem Serum hat gezeigt, daß die Erdalkalien hauptsächlich an der Oberfläche der Kautschukteilchen adsorbiert werden, während die Alkalien sich fast restlos im Serum befinden. Die Adsorptionsmessungen der Alkalien u. Erdalkalien, die man dem Latex als lösl. Salze zugesetzt hatte, führten zu den gleichen Ergebnissen. Schließlich erläutert der Autor die Ergebnisse der Adsorptionsmessungen u. die sich hieraus ergebenden Einflüsse auf die Stabilität des Latex, wobei von der Flockulationstheorie der Sole ausgegangen wird. (Rev. gén. Caoutchouc 26. 505—08. Juli 1949.)

OVERBECK. 7222

J. R. Scott, *Schwefel- und Beschleunigerdosierung in Mischungen mit vulkanisiertem Kautschukmehl*. Vers. mit Laufflächenmischungen, die Mehl aus Laufflächen enthalten, zeigen, daß mit Mercaptobenzothiazol als Beschleuniger die physikal. Eigg. der Vulkanisate verbessert werden durch Steigerung der S- u. der Beschleunigermenge oder einer dieser beiden über das n. Maß. Wenn aber Tetraäthylthiuramdisulfid verwendet wird, bedingt dessen Vermehrung oder ein höherer S-Zusatz gewöhnlich eine Verschlechterung. Bei richtiger Erhöhung der Menge des S u. des Mercaptobenzothiazols aber war es tatsächlich möglich, physikal. Werte zu erhalten, die im allg. den besten mit Tetraäthylthiuramdisulfid erhaltenen gleichkommen u. eine günstigere Alterung zeigen. Es wird daraus geschlossen, daß Thiuramdisulfidbeschleuniger keinerlei wesentliche Vorteile gegenüber anderen Typen haben, wie es frühere Ergebnisse vermuten ließen. Deren Anwendung kann zweckmäßig sein, um einige bestimmte Eigg. zu erzielen, u. die angeführten Ergebnisse sollen die Entscheidung über solche Fälle erleichtern. Die Vulkanisation mit Thiuram

allein ohne S gibt keine bes. guten Ergebnisse bei Mischungen mit Kautschukmehl. Die Reihenfolge des Zusatzes der Mischungsbestandteile beeinflusst die Eigg. der Vulkanisate nicht. Nur bei der Reihenfolge Mehl-Beschleuniger-S erhält man etwas geringere Reißfestigkeiten. (J. Rubber Res. 18. 33—36. März 1949.) OVERBECK. 7226

Manfred Raehner, *Über Vulkanisation, Vulkanisationsbeschleuniger, Aktivatoren, Antiscorcher und Kautschukgifte*. Allg. Darlegungen. Hierzu vgl. C. 1949. II. 1030. (Kautschuk u. Gummi 2. 54—55. Febr.; 88—90. März; 156—57. Mai; 189—90. Juni; 222—23. Juli 1949.) NOUVEL. 7226

Ray Thoman und H. H. Gillman, *Kautschuk-Kunstseidehaftfestigkeit*. Verwendung einer Bindeschicht zwischen der Kautschukmischung (I) u. der Kunstseide aus 100 (Teilen) aufgerahmter Kautschukmilch (II), 20 Resorcin, 12 CH₃O, 2 NaOH, 5 ZnO, 1 Stearinsäure, 1 Phenyl-β-naphthylamin, 2,75 S u. 0,8 Mercaptobenzothiazol u. einer solchen aus 120 Regeneratdispersion mit 12,5% Casein, 40 II, 5,8 NH₄-Caseinat, 5 ZnO u. weiter wie vorher. Die erstere Mischung gibt bessere Haftfestigkeit; ebenso als I solche mit 100 Smoked Sheet, 50 ZnO, 1 Öl, 1 Kiefernöl, 1 Stearinsäure u. weiter wie vorher gegenüber einer gleichen Mischung mit nur 5 ZnO, die wieder besser ist als eine mit 30 Smoked Sheet, 140 Ganzreifenalkaliregenerat u. 5 ZnO. Die Haftfestigkeit fällt mit steigender Temp. u. nach Alterung. Die Zugfestigkeit der beiden ersten I mit steigender Temp. fällt schneller ab als die Werte für die Haftfestigkeit, umgekehrt ist es bei der Regeneratmischung; bei der Alterung wird die Haftfestigkeit zunächst noch besser, vermutlich infolge einer Art Einbrennens der Bindemittelschicht in I. Der „H“-Test (Herausziehen eines Fadens aus einem Kautschukblock u. Messen der Scherspannung) ist dem Abstreiftest (Abziehen eines Gewebes von einer Kautschukgewebeplatte durch Zug- u. Scherkräfte) bzgl. gleichmäßiger Ergebnisse unterlegen. (Trans. Instn. Rubber Ind. 25. 105—15. Aug. 1949.) PANKOW. 7228

F. Kirchhof, *Wissenschaftliche und technische Versuche zur Qualitätsverbesserung von Naturkautschuk*. Prakt. Erfolge erzielte man nur mit der Herst. von fast proteinfreiem Kautschuk für Unterseekabel; eine weitere Reinigung durch Extraktion mit Aceton oder A. ergibt eine Verbesserung der Elastizität, dürfte aber eine erhöhte Autoxydation des Kautschuks bewirken. Therm. erweichter Rohkautschuk zeigt erhöhten Geh. an N-Verbb. (Alkaloide, Proline, Diaminosäuren) u. damit gesteigerte Vulkanisierungsgeschwindigkeit. Samenauswahl, Pfropfung u. Düngung erscheinen für eine weitere Qualitätsverbesserung notwendig. (Gummi u. Asbest 2. 207—09. Sept. 1949.) PANKOW. 7224

Cleon R. Johnson, Ridgewood, N. J., V. St. A., *Aktivator für Vulkanisationsbeschleuniger* vom Thiazol- u. Thiuramtyp bestehend aus dem *Triäthanolamin-Tallöl*-Reaktionsprod. (durch Erhitzen von 1 kg Tallöl u. 620 g Triäthanolamin 1 Stde. auf 105°) in Mengen von 0,1—4%. (A. P. 2 462 832 vom 10/7. 1945, ausg. 1/3. 1949.) PANKOW. 7227

Wingfoot Corp., Akron, O., übert. von: **Paul J. Flory**, Kent, und **Norman Rabjohn**, Akron, O., V. St. A., *Vulkanisiermittel für Natur- und Kunstkautschuk* bestehend aus Polyazoestern der Formel R(OOC·N:N·COOR')_x (R = mehrwertiger KW-stoff-, Oxy-KW-stoff-, Thio-KW-stoffrest oder der entsprechende halogen- oder nitrosubstituierte Rest; R' = ein entsprechender einwertiger Rest; x > 1, bes. 2—5). Genannt sind als solche Stoffe (Azodicarboxylat = I): *Dekamethylen-bis[äthyl-I]*, (CH₂)₁₀:(OOC·N:N·COOC₂H₅)₂, *Diäthylenglykol-bis[phenyl-I]*, *Glyceryl-tris[benzyl-I]*, *p-Phenyl-bis[cyclohexyl-I]*, *Thio-diäthyl-bis[γ-chlorpropyl-I]*, *p-Xylylen-bis[β-methoxyäthyl-I]*, *2,2-[p,p'-Di(oxyphenyl)]-propan-bis(p-nitrophenyl-I)*. Man nimmt ca. 5—6% der Vulkanisiermittel. Herst. der Polyazoester durch Rk. des Polychlorcarbonats eines Polyoxyderiv. mit einem Ester einer Hydrazinmonocarbonsäure u. Oxydation des entstandenen Hydrozooesters. — Vulkanisierbeispiele. (A. P. 2 469 819 vom 16/1. 1946, ausg. 10/5. 1949.) PANKOW. 7227

Robert W. Cuthill, Springfield Township, Delaware County, Pa., V. St. A., *Gleitschutz auf Kautschukbasis*. Als Kautschukmischung dient eine solche mit nicht unter 40 (Vol.-%) Natur- oder Kunstkautschuk, 20 Hartholzmehl von ca. 1/16—1/8 in. Größe, 5 Korkkrümel gleicher Größe u. 35 der sonstigen Zusatzstoffe (Beschleuniger, S, Pigmente u. a.). Das Material dient zur Herst. von Schuhsohlen, Treibriemen, Leitersprossen, Reifendecken. (A. P. 2 469 372 vom 29/1. 1946, ausg. 10/3. 1949.) PANKOW. 7229

Bakelite Corp., **George W. Jargstorff** und **Charles A. Joslin**, V. St. A., *Kontinuierliche Formung von Schläuchen aus organischen, thermoplastischen Massen (Celluloseestern, Vinylpolymeren, Kautschuk usw.)*. Apparative Verbesserungen; s. auch Zeichnungen. (F. P. 341 482 vom 13/2. 1947, ausg. 12/1. 1949. A. Prior. 16/2. 1946.) DONLE. 7229

Standard Oil Development Co., übert. von: **Wendell W. Waterman**, Cranford, N. J., V. St. A., *Reinigen von Kunstkautschuklatex*. Nach Entfernung des Butadiens wird nicht

umgesetztes Material (I), wie Acryl-, Methacrylnitril, Methylvinylketon, Vinylacrylat, -methacrylat, mit Wasserdampf unter red. Druck angetrieben u. der Dampf durch Berührung mit W. oder einer verd. wss. Lsg. von I kondensiert. — Man polymerisiert 74 (Teile) *Butadien* u. 26 *Acrylnitril* in ca. 200 W. mit 10 Na-Oleat u. 5 K₂S₂O₈ u. entfernt unverändertes Butadien. Dann wird Dampf bis 20 lbs/sq.in. u. 260° F eingeleitet u. der Druck in dem Behälter bis 144 mm Hg absol. gehalten. Die Temp. steigt von 120 auf 138° F. Der Dampf wird in einem Kondensatorturn, in den von oben W. mit 1 Mol-% Acrylnitril von 95° F läuft, kondensiert u. mit 113° F abgezogen, auf 1 at gebracht u. abgekühlt. Es wird soviel Kühlfl. angewandt, daß das Acrylnitril in Lsg. geht. — Vorrichtung. (A. P. 2 462 013 vom 7/11. 1942, ausg. 15/2. 1949.)

PANKOW. 7237

Standard Oil Development Co., übert. von: **Erving Arundale**, Westfield, N. J., V. St. A., *Konzentrieren von Kautschuklatex*, der mit NH₃-Seifen von Fett- oder Kolophoniumsäuren hergestellt ist. Man versetzt ihn mit HCHO-Lsg. [ca. 10 (Gewichtsteile) pro 100 Latexfeststoffe] u. läßt einige Zeit stehen, wobei die NH₃-Seifen in Hexamethylentetramin u. freie Säure zerfallen, der Latex also destabilisiert wird u. die Latexteilchen unter Zusammentritt sich vergrößern; dann stabilisiert man wieder mit NH₃, Alkyl-, Alkylolaminen oder fixen Alkalien u. kann nun durch Zentrifugieren, Eindampfen, Filtrieren oder Aufrahmen konzentrieren. — Man hält eine Mischung aus 26 (Teilen) *Acrylnitril*, 74 *Butadien*, 180 W., 3,5 Ölsäure (Betrag der Fettsäureneutralisation mit NH₄OH 125% der Theorie), 0,3 K₂S₂O₈, 0,4 Lorolmercaptan, 0,1 Morpholin (NaCN, K₃Fe(CN)₆, Mercaptan) 5 Stdn. bei 28° u. 6 $\frac{1}{4}$ Stdn. bei 30°, unterbricht die Polymerisation mit 0,2% NH₂OH·HCl u. 0,2% 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, entfernt Monomeres, verd. auf 25% Gesamtfeststoffe, gibt 20% ig. HCHO-Lsg. (z. B. 6 HCHO pro 100 Latexfeststoffe) zu, läßt 1—2 Stdn. bei 35° stehen, stabilisiert mit KOH (1,8 trocknes KOH pro 100 Latexfeststoffe) u. gibt 0,3 NH₃-Alginat als 2% ig. Lsg. pro 100 Latexfeststoffe zu. Nach 16 Stdn. enthält die aufgerahmte Schicht ca. 50% Feststoffe. (A. P. 2 462 591 vom 1/6. 1946, ausg. 22/2. 1949.)

PANKOW. 7237

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **John Richard Vincent**, Newport, Del., V. St. A., *Polymerisieren von Dienen*, wie *Butadien*, oder *Chloropren* in Ggw. von 0,05—10, bes. 0,1—2% CHJ₃, CJ₄ oder Alkyljodoform mit einem Alkyl mit 1—6 C. Diese Stoffe machen ähnlich den S-Verbb. die Polymeren plast., verzögern aber die Polymerisation nicht; sie geben ein Polychloropren mit verbesserter Lagerungsstabilität, flacherer Vulkanisierkurve u. besserer Wärmealterung. — Man polymerisiert eine Mischung aus 150 (Gewichtsteilen) W., 4 Ölsäure, 1 K₂S₂O₈, 1 Na-HCHO-Naphthalinsulfonat, 1,075 NaOH, 0,15 K₃Fe(CN)₆ u. 1 CHJ₃ mit 100 Monomeres aus 75% Butadien u. 25% *Acrylnitril* bei 40°, stabilisiert u. koaguliert. (A. P. 2 463 225 vom 21/9. 1945, ausg. 1/3. 1949.)

PANKOW 7237

Usines de Melle (Erfinder: **Henri Martin Guinot** und **Raymond Buret**), Frankreich, *Herstellung von Copolymeren*, dad. gek., daß *Butadien* mit gesätt. Verbb., die eine akt. Methylengruppe enthalten u. der Formel R—CH₂—R' entsprechen, polymerisiert wird. R u. R' sind z. B. CN-, CH₃CO-, C₆H₅-, Esterreste, Halogenatome usw. Geeignete Verbb. sind CH₂Cl₂, Malonsäurediäthylester, Benzylcyanid, Cyanessigsäurediäthylester, Acetessigsäure, Acetylaceton usw.; sie wirken auch aktivierend auf die Polymerisation. — Z. B. rührt man in einem Autoklaven 40 Stdn. bei 50° ein Gemisch von 200 g Butadien, 20 g CH₂Cl₂, 10 cm³ Methyltetrahydrofuran (mit 40 Vol. O₂), 500 cm³ Emulgierlsg. u. isoliert einen weißen, leichtkoagulierbaren Latex. Das Koagulat ist vulkanisierbar. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 074 vom 22/8. 1941, ausg. 28/1. 1949.)

DONLE. 7237

Ernst A. Hauser, Handbuch der gesamten Kautschuktechnologie. 2 Vol. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (1678 S.) \$ 50,—.

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Léonce Barbé, *Der Nachweis flüchtiger Dämpfe und schädlicher Gase in der Parfümindustrie zwecks Wiedergewinnung sowie aus gesundheitlichen Gründen*. Bei der kriegsbedingten Umstellung von Erdölprodd. auf Trichloräthylen (I) kam es zu Unfällen, die eine automat. Kontrolle über das Vorhandensein von I-Dämpfen notwendig machten. Die bereits bekannte Erscheinung des „Zerfließens“ („liquescence“) des Camphers in Chloroformdämpfen, das in gleicher Weise bis zu Verdünnungen von 1 : 10000 auch bei I eintritt, wurde in Verb. mit einer Opazitätsmessung an bei der Verbrennung von Halogeniden entstehenden Nebeln zur Konstruktion zweier Apparate benützt, die kurz beschrieben werden. (Ind. Parfümerie 4. 48—50. Febr. 1949.)

ROTTER. 7260

—, *Berichte über die ätherischen Öle*. 2. Mitt. Schimmel (Leipzig) 1942—1944. Inhaltsangabe des Berichts, der neben monograph. Abhandlungen die einschlägigen Arbeiten des

Berichtszeitraumes wiedergibt, außerdem einen Überblick über die in der 6. Ausgabe der italien. Pharmakopoe enthaltenen Olmonographien; es werden u. a. angeführt: *Alantolacton* (F. 76°), *Isoalantolacton*, *d-3-Methyl-1-pentanol*, *3-Hexen-1-ol*, *Nepetsäure*, *Nepetalacton*, *Lavandulol*, *Matricariaester* (aus *Matricaria inodora*), *Lachnophyllumester* (aus *Lachnophyllum gossylinum*), *Piperitonon* u. *Isopiperitonon*, *Doremon*, *Turmeron*, *Allacton*, *Eremophylon*, α -*Cyperon*, *Isoverbanon*, *Isoverbanol*, *Neoisoverbanon*, *Sclareol*, α - u. β -*Santenon*, *Cadinen*, ω -*Bromcamphersäure*, α - u. β -*Fenchol*, *1-Octen-3-ol*, *dl-1.1.3-Trimethyl-4-cyclopentanon*, *Torreylol*. — Im analyt. Teil ist hervorzuheben die Best. des *Azulen*-Geh. der Öle, die Ermittlung der Carbonylgruppe, die Bedeutung der Ggw. von *Peroxyden* in äther. Ölen u. ihrer Wrkg. auf die Best. der Carbonylgruppe (NAVES), eine Meth. der quantitativen Best. der Methoxylgruppe in Phenoläthern mit *Pyridinhydrochlorid* (PREY), eine mikrochem. Meth. zur Ermittlung von *Alantolacton* usw. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 265—68. Juli 1949.) FREYTAG. 7262

Firmenich & Cie., successeurs de la Soc. An. M. Naef & Cie., Genf, Schweiz, Parfüm. Man verwendet wenigstens teilweise mindestens 2 synthet. isomere *6-Methyljonone*, die keine semicycl. Doppelbindung haben. Beispiele: 85 (Teile) *cis*- u. *trans-6-Methyl- α -jonone* (I), 15 *6-Methyl- β -jonon* (II), natürlicher *Iris*-Geruch. — 1,2 II + 4,8 I + 16 *Moschusketon* + 42 *Oxycitronellal* + 2 *Eugenol* + 1 *Isoeugenol* + 20 *Amylsalicylat* + 10 *Benzylacetal* + 3 *Vanillin*, *Veilchen*-Geruch. Das angewendete Mengenverhältnis von I: II ist 65—95:35—5. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 262 285 vom 21/10. 1946, ausg. 16/9. 1949.) KRAUSS. 7277

William R. Warner & Co., Inc., V. St. A., Herstellung von basischem Aluminiumchlorid. Frisch ausgefalltes $Al(OH)_3$ -Gel wird einige Stdn. lang mit $AlCl_3$ -Lsg. auf ca. 90° erhitzt, wobei ein *bar. Aluminiumchlorid* (I) entsteht. Ein zur Herst. von I geeignetes Gel erhält man durch Zugabe von NH_3 zu einer $AlCl_3$ -Lsg. bis zum Eintritt schwach alkal. Reaktion. Man löst z. B. 90 kg $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ in 300 Liter W. von 75°, gibt NH_3 zu, hält 1 Stde. auf 75°, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn Cl-frei u. verrührt ihn (in feuchtem Zustande) in einer Lsg. von 190 kg $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ in 140 Liter W. von 90°, bis eine klare Lsg. entstanden ist. Dies erfordert ca. 15 Stdn., dann wird auf 25° abgekühlt, die Lsg. mit W. auf eine D. von 1,26 gebracht u. filtriert. Das so hergestellte I ist infolge seiner geringen Acidität bes. zur Herst. von *kosmet. Präpp.* geeignet, die zu starke Schweißabsonderung verhindern sollen, ohne die Wäsche anzugreifen. (F. P. 929 708 vom 24/6. 1946, ausg. 6/1. 1948. A. Prior. 31/12. 1943.) KALIX. 7285

Otto Gerhardt, Das Komponieren in der Parfümerie. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (424 S.) § 12,50.

Fred Winter, *Handbuch der gesamten Parfümerie und Kosmetik*. Wien: Springer-Verlag. 1949. 4. u. 5. Neubearb. u. ergänzte Aufl. XII + 1000 Seiten mit 60 Abb. DM-W. 93,— (geb. 96,—), s 280,— (geb. 288,—), sfr. 122,— (geb. 125,—), US-§ 28,— (geb. 28,80).

Das bekannte Handbuch liegt nunmehr in 4. und 5. Auflage vor, in vorzüglicher Ausstattung und in erheblicher Erweiterung, namentlich des 4. Teils durch Neuaufnahme des Abschnittes „Pharmakologische Betrachtungen zur ärztlichen Kosmetik“ (therapeutische Kosmetik), in dem Themen des Haarausfalls und der Hyperhidrosis neu bearbeitet wurden. In der Bibliothek des einschlägigen Fachmanns dürfte dieses Werk nicht fehlen. PFLUCKE. 7260

XV. Gärungsindustrie.

Bausch, Stand der Braugerstenkulturen. Überblick über den Braugerstenanbau der wichtigsten Länder Westeuropas. Hierbei wird dargelegt, welche Gegenden der einzelnen Länder für den Anbau bes. geeignet sind u. welche Gerstensorten hierbei bevorzugt werden. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 57—58. Aug. 1949.) WALCKER. 7540

K. Silbereisen, Malzuntersuchungen im II. Quartal 1949. Vf. berichtet über vergleichende Unterrs. (Wassergeh., Extraktgeh., Blattkeimentw.) an 75 Pilsner, 8 Wiener u. 8 Münchner Malzen sowie an 2 Farbmälzen. (Brauerei, wiss. Beilage 2. 58—59. Aug. 1949. Berlin, Vers.- u. Lehranstalt für Brauerei.) WALCKER. 7540

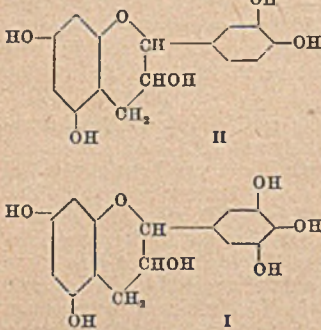
Heinrich Maaß, Über die Bedeutung mosteigener Enzyme. Die schlechte Filtrierbarkeit vergorener Moste ist auf deren hohen Geh. an nicht abgebautem Pektin zurückzuführen. Es ist zwar erwiesen, daß alle Moste in wechselnden Mengen Pektase enthalten, welche die Wrkg. des Pektins als Schutzkoll. aufheben können, doch genügt ihr Geh. meistens nicht zur einwandfreien Klärung. Wegen der Schwierigkeit der Herst. hochwertiger Pektasepräpp. ist man immer mehr zur Klärung mit sogenannten Filtrationsenzymen übergegangen. Letztere sind aus Züchtungen gewisser *Aspergillus*- u. *Penicillium*arten gewonnen u. werden unter der Bezeichnung *Pektolase* oder *Filtragol* in den Handel gebracht. Sie hydrolysieren einwandfrei das Pektin, wobei dieses aus dem Grobdispersen,

trübstabilisierenden Zustände in eine feindisperse, nichtstabilisierende Form übergeführt wird. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44, 257—58. Dez. 1948. Hamburg.) GRIMME. 7558

H. Böhme, *Ameisensäure als Essigersatz*. An einigen Beispielen wird der Mißbrauch von *Ameisensäure* (I) als Essigersatz u. die Gefahr von Gesundheitsschädigungen bei Genuß größerer Mengen I dargelegt: Da die Dissoziationskonstante von I weit größer ist als bei *Essigsäure* (II), sind bei gleicher prozentualer Konz. in Lsgg. von I ca. 3,5—4 mal mehr H-Ionen vorhanden als in II. Für den Kleinhandel werden entsprechende Sicherheitsmaßnahmen wie bei II gefordert. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44, 126. Juni 1948. Marburg/Lahn, Univ., Pharm.-chem. Inst.) ROTHE. 7564

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

R. W. Moncrieff, *Die Aromastoffe im Tee*. Für den Geschmack des Tees können *Polyphenole* verantwortlich gemacht werden. Ein Teil von ihnen läßt sich mit Äthylacetat extrahieren. Die Qualität des Tees ist um so besser, je mehr äthylacetatlösl. Polyphenole zugegen sind, welche im Getränk kräftig adstringierend wirken u. ihm eine rotorange Färbung verleihen. Die andere Gruppe der Polyphenole ergibt einen stärker braunen, trüben u. weniger adstringierenden Aufguß. — Die Polyphenole bilden sich wahrscheinlich aus *l-Galocatechin* (I), *dl-Galocatechin*, *l-Epicatechin* (II), *l-Gallussäureester* u. *ll-Gallussäureester*, welche aus grünem Tee isoliert werden konnten. Unter Wasseraustritt können diese Phenole u. a. in der Hitze u. bei der Fermentation durch Enzymeinw. kondensieren. Es entstehen Polyphenole verschied. Molekülgröße, von denen nur die niederen dialysierbar sind u. sich in Äthylacetat lösen. Läuft also die Fermentation bei zu hoher Temp. ab oder wird sie zeitlich zu weit getrieben, dann verliert der Tee die gewünschten Eigw. wieder durch Bldg. der Höherpolymeren, ebenfalls beim Kochen des Tees. — Der Rauchgeschmack des Paraguay-Tees (Maté) wird durch Trocknen in Hartholzrauch hervorgerufen. Die Hauptbestandteile der aromagebenden flüchtigen Stoffe in den frischen, grünen Teeblättern sind das β - γ -Hexenol ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$) u. der α - β -Hexylenaldehyd ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$). 25—50% des äther. Öls der grünen Teeblätter ist β - γ -Hexenol. Synthet. Hexenol besitzt nicht den typ. Geruch u. gehört der trans-Form an im Gegensatz zum natürlichen cis- β - γ -Hexenol. Bei dem Fermentationsprozeß gehen nun Hexenol u. Hexylenaldehyd hauptsächlich untereinander u. geringfügiger auch mit den verschiedensten prim. Alkoholen u. Aldehyden Verb. ein u. liefern so das eigentliche Teearoma. — Im Tee finden sich neben Vitamin B₁ vorwiegend Angehörige des B₂-Komplexes. Auch Ascorbinsäure ist noch zugegen. Wegen seines regelmäßigen Genusses bei einem großen Teil der Bevölkerung ist der Tee als Vitaminträger beachtlich. — Bei der Prüfung der Schädlichkeit des Tees ergaben Verss. an Ratten, daß er einen günstigen Einfl. auf Lebensdauer u. Wachstum ausübt. (Food 18, 228—31. Aug. 1949.) HÜCKSTÄDT. 7724



M. Seelemann, *Probleme der Milchhygiene*. Zusammenfassender Überblick über Erkrankungen des Rindviehs (Banginfektion, Tbc., Mastitis), ihre Übertragungsmöglichkeiten auf den Menschen durch die Milch, Schutzimpfung des Rindviehs u. verschied. Verff. der Milcherhitzung. (Molkerei-Ztg. 3, 3—4. 1/1.; 21—22. 8/1.; 43—44. 15/1.; 61—62. 22/1.; 79—81. 29/1. 1949. Kiel, Vers.- u. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Inst. für Milchhygiene.) GRAU. 7756

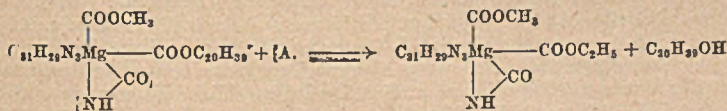
Andreas Lembke, *Läßt sich durch Ultraschall Milch entkeimen? Über den Einfluß mechanischer Schwingungen auf mikroskopische Kleinlebewesen*. Bei 30° auf Würze- bzw. Bohnenagar vorgezüchtete Kulturen von *Saccharomyces* u. *Corynebacterium linens* wurden mit Ultraschall behandelt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt: Beide Organismen erlitten eine Beeinträchtigung der Atmung, die Hefe wurde außerdem in ihrer cellulären Struktur geschädigt. Größere Zellverbände wurden durch Ultraschall in Einzellelemente zerrissen, so daß die Keimzahl nach KOCH nach kurzer Einw. einen Anstieg zeigte. Äußere Faktoren, wie p_H, Temp. usw. beeinflussen die Ultraschallwrkg.; bei der Beschallung traten wesentliche Temperaturerhöhungen auf. Nichtdenaturierte Milcheiweißkörper setzen die Ultraschallwrkg. auf mkr. Kleinlebewesen stark herab. Die Milchentkeimung durch Ultraschall ist daher in Deutschland noch nicht möglich. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70, 412—14. 28/4. 1949. Kiel, Vers.- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Bakteriolog. Inst.) O. BAUER. 7756

Ss. Schtalberg, Antioxydantien zur Erhöhung der Haltbarkeit trockener Milchprodukte. Die auf antioxydierendes Verh. zu prüfenden Vitamine wurden *Trockensahne*, *Trockenmilch* u. *Trockenbutter* hinzugefügt u. diese Prodd. bei 35°/90 Tage aufbewahrt. Alle 15 Tage erfolgte eine Analyse. Aus Mais- oder Weizenkeimlingen gewonnenes *Vitamin E* zeigt die beste Schutzwrkg., beurteilt an der Erhöhung der SZ. u. Peroxydzahl u. dem Geschmacksabfall. Aber auch Gemische von Vitamin E mit C oder *Na-Pyrophosphat*, oder von C mit *Na-Pyrophosphat* ergeben günstige Werte. Bei Zugabe von *Vitamin D* zeigen die chem. Kennwerte keine Unterschiede gegenüber E u. C, der Geschmack hatte sich jedoch stark verschlechtert. Während bei einer Kontrollprobe von *Trockensahne* sich deren SZ. schon nach 15 Tagen Lagerung erhöht hatte u. nach 90 Tagen einen Wert von 2,9 ml zeigte, stieg die SZ. bei Ggw. von Vitamin E nicht über 1,5 ml, außerdem zeigte diese Probe in den ersten 30—40 Tagen keinerlei Veränderungen. (Molochная Промышленность [Milchind.] 10. Nr. 8. 7—8. Aug. 1949. Staatl. Wiss. Forschungsinst. der Milchind.) ULMANN. 7756

Demeter, Neues über die Propionsäuregärung und die Aromabildung im Emmentaler Käse. Nach KIURU (Helsinki) u. VIRTANEN u. KREULA (Molk.-Wiss. Zeitschr., Helsinki 10. [1948.] 13) ist die Beherrschung der Entw. der Propionsäurebakterien (I) für das Gelingen des Emmentaler Käses notwendig. Mittels der Redoxpotentialbest. werden Aussagen gemacht über Gärungsprodd. der in Betracht kommenden I, über Gärungsgeschwindigkeit u. -verlauf mit u. ohne Zusatz von oxydierenden u. reduzierenden Stoffen. Die I herrschen in den späteren Reifestadien des Emmentaler Käses vor u. sind somit an der Geschmacks- u. Aromaausbldg. wesentlich beteiligt. Der Abbau von Leucin erzeugt den charakterist. Geruch des Emmentaler Käses, sein süßer Geschmack dürfte von Prolin herstemmen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 862—63. 4/8. 1949.) HÜCKSTÄDT. 7760

G. Gorbach und A. Jurinka, Eine Mikroschnellmethode zur Wasserbestimmung in Lebensmitteln. Das Verf. beruht darauf, daß das zu bestimmende W. bei 105° aus CaC₂ eine entsprechende Menge C₂H₂ frei macht. Der Wirkungswert des CaC₂ wird mit reinstem (COONH₄)₂·H₂O ermittelt. Für die Unters. wird die bereits früher (C. 1945. II. 1850; Mh. Chem. 77. [1948.] 98) beschriebene Vorr. benutzt, in der die Gummiverbb. durch Glasschliffe ersetzt worden sind. Zur Berechnung des Wassergeh. dient die Formel: $W \cdot V \cdot b \cdot 273/10 \cdot e \cdot T \cdot 760 = \% \text{ W.}$ Dabei bedeuten: W = Wirkungswert des CaC₂; V = Vol. des entwickelten C₂H₂; e = g Einwaage; T = absol. Temp.; b = Barometerstand. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 174—80. 1/4. 1949. Graz, TH, Inst. für biochem. Technol. u. Lebensmittelchem.) WESLY. 7792

Boris Sol Berkman und Sophia Sol Berkman, V. St. A., Extraktion von Pigmentkomplexen und Pigmenten aus Pflanzenstoffen. Pflanzen sollen „akt. Pigmenteinheiten“ (I) enthalten, die sich in einem anisotropen, koll. Elektrolytsyst. befinden u. in dem sie die disperse Phase bilden, während W., Elektrolyte u. Cytoplasmprotein das Dispergiermittel bilden. Die I-Einheiten sind stabil gegenüber Licht u. Oxydation, was auf die Anwesenheit von lipiden Stoffen u. Chromoproteinen zurückgeführt wird. *Chlorophyll* (IV), *Carotin* (II), *Lycopin* (III), *Xanthophyll* (V) sind für sich instabil, wie sich beim Vgl. der Absorptionsspektren frischer u. getrockneter Blätter ergibt. — Die Vff. erklären, daß IV selbst eine amorphe Substanz, dagegen die bisher als IV bezeichneten Chlorophyllide kristalline Körper seien. Diese entstehen durch Alkoholyse von IV, z. B. mit W.:



IV selbst soll nie isoliert worden sein. — Erhitzung mit Alkali auf höhere Temp. spaltet die Carboxylgruppen unter Bldg. von Ätiophyllin ab. Säurebehandlung führt unter Entfernung des Mg zu Phytinen. In organ., wasserhaltigen Lsgg. wird die Phylestergruppe zum freien Carboxyl hydrolysiert. Auch die Methylestergruppen werden dabei angegriffen, usw. — II, III u. V werden ebenfalls leicht angegriffen. — Man kann nun die komplizierten I-Gebilde unter weitgehender Schonung folgendermaßen isolieren: das gereinigte u. zerklüftete Pflanzenmaterial wird mit ziemlich wenig dest. W. zermahlen, der stark gefärbte wss. Auszug (Hydrosol) filtriert, das anisotrope Filtrat, gegebenenfalls fraktionierend, zentrifugiert (z. B. 2900 Touren/Minute). Die aus den einzelnen Zentrifugaten gewonnenen Sedimente setzen sich aus I-Gebilden zusammen u. sind, sobald getrocknet, gegen O₂ u. Licht, auch Sonnenlicht, unempfindlich. — Die Proteine werden durch mindestens einstd. Erwärmen der fl. Zentrifugenanteile auf 55—60° ausgeflockt u. dann abzentrifugiert. Von geringen Mengen an Pigmenten u. Lipiden werden sie mit Hilfe von Lösungsmitteln befreit. — Eine weitere Möglichkeit der Isolierung von I bietet die Elektro-

dialyse gegen dest. W., wobei der Pflanzenauszug in einen Kollodiumsack gefüllt u. dieser zwischen 2 in dest. W. befindlichen Elektroden angebracht wird. — Die I-Komplexe sammeln sich in der unteren Hälfte des Sackes u. werden z. B. durch eine Pipette entfernt. Vakuumtrocknung zu einem amorphen, festen Produkt. — Die getrockneten Substanzen lassen sich nicht in reinem W., aber in eiweiß- u. lipoidhaltigen Seren dispergieren, z. B. im Blutserum u. -plasma von Säugetieren. — Aus den Trockensubstanzen können die Pigmente durch selektive Lösungsmittel oder chromatograph. Adsorption abgetrennt werden. — Beispiele für die Isolierung von akt. I-Komplexen u. dann II u. V aus Spinat; V aus Petersilie; II aus Mohrrüben; III aus Tomaten, usw. — Verwendung als *Nahrungsmittelfarbstoffe. Oxydationskatalysatoren für die Überführung halbtrocknender in raschtrocknende Öle, als Vitamin-A-Lieferanten.* — Die von Cellulose befreiten Chromo-, Cytoproteine u. Lipide sind in reinem Zustand wegen ihres Nährwertes wichtig. — Zeichnungen. (F. P. 941 120 vom 22/11. 1945, ausg. 3/1. 1949. A. Priorr. 4/5. 1944 u. 3/5. 1945.)

DONLE. 7639

Orin Clark Stout, Hamilton, O., V. St. A., *Herstellung von Rhabarbersaft.* Die Rhabarberstengel werden zermahlen u. 3 Stdn. mit der Fl. stehengelassen, um Aroma- u. Farbstoffe zu extrahieren. Dann wird auf 30° F abgekühlt u. nochmals 24 Stdn. stehengelassen, ehe der Saft dekantiert wird. Man mischt ihn dann zur Ausfällung von C₂H₂O₄ mit soviel Kalkmilch, daß er einen p_H-Wert von 3,6—4,0 annimmt. Man läßt nochmals 24 Stdn. bei 30° F stehen, dekantiert den Saft, gibt auf 1 gal 20 ozs. Zucker zu, füllt auf Flaschen u. pasteurisiert 5 Stdn. bei 180—190° F. (A. P. 2 459 901 vom 14/10. 1944, ausg. 25/1. 1949.)

KALIX. 7707

Paul F. Beich Co., übert. von: Justin J. Alikonis, Bloomington, Ill., V. St. A., *Schokoladenherstellung.* Zur Verbesserung von Geschmack u. Gefüge der Schokolade werden deren feste Bestandteile (Kakao, Zucker, Salz, Trockenmilch) — nach Reinigen, Rösten, Schälen, Brechen u. Einstellung des Wassergeh. der Kakobohnen auf > 3% — unter Kühlung mit trockener Luft auf z. B. 78 bzw. 68° F (bei 10 bzw. 35% Geh. an Kakao) in einer Schlagmühle auf eine Korngröße von 1—25 μ ohne Schmelzen der Kakaobutter vermahlen u. darauf mit Lecithin u. geschmackgebenden Zusätzen in üblicher Weise weiterverarbeitet. Auch Herst. von Kakaopulver durch Auspressen der Kakaobutter aus dem vermahlenden Gut. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 465 828 vom 19/5. 1947, ausg. 29/3. 1949.)

B. SCHMIDT. 7727

Pennsylvania Industrial Chemical Corp., Clairton, Pa., übert. von: Frank W. Corkery, Crafton, und John W. Church, Mount Lebanon, Pa., V. St. A., *Herstellung einer Kaugummibasis.* Sie besteht aus einer Mischung von 50—85% eines *Methylstyrolharzes* (I) mittleren Mol.-Gew. mit F. innerhalb 40—120° (Ball u. Ring) u. 15—50% eines *Styrolharzes* oder I von hohem Mol.-Gew. mit F. innerhalb 160—225°. I kann vorher durch Dampfdest. geruch- u. geschmacklos gemacht werden. — Man mischt 65 (Gewichtsteile) Harz, F. 100° (Ball u. Ring) aus ca. 20% I vom F. 180° u. 80% I vom F. 75°, 25 hydriertes Methylabietat, 20 Paraffinwachs 130° F. (Tropfen auf Thermometer) nebst geringen Mengen üblicher Zusätze. — Weitere Mischungsbeispiele. Die niederen Polystyrole sind tox. u. können daher nicht als I-Ersatz dienen. (A. P. 2 468 393 vom 19/8. 1947, ausg. 26/4. 1949.)

PANKOW. 7731

Sweets Laboratories, Inc., New York, übert. von: Eric G. Lindhe, Hastings on Hudson, N. Y., V. St. A., *Herstellung von hartem, bonbonähnlichen Kaugummi.* Ein Rohrucker-, Invertzucker- oder Glucosesirup wird durch Erhitzen auf einen Wassergeh. von höchstens 5% gebracht u. in diese geschmolzene M. der ca. gleich hochehitzte Kaugummigrundstoff üblicher Zus. eingerührt. Bei etwas tieferer Temp. werden noch Geruchs- u. Geschmacksstoffe homogen eingearbeitet u. die M. wird in übliche Formen gebracht. (A. P. 2 460 698 vom 7/3. 1946, ausg. 1/2. 1949.)

SCHINDLER. 7731

A. Dürr & Co., A.-G. und Waldemar Scherrer, Schweiz, *Nicotinfiller* aus kleinstückiger Aktivkohle u. lockerer Fasersubstanz. Das Prod. wird als Patrone in Zigarren-, Zigarettenspitzen oder Pfeifen eingesetzt. — Zeichnungen. (F. P. 941 146 vom 26/1. 1946, ausg. 3/1. 1949. Schwz. Prior. 1(?) / 7. 1943.)

DONLE. 7735

Thompson Mfg. Co., übert. von: Thomas E. Ernest, Chicago, Ill., V. St. A., *Verarbeitung von tierischen Därmen.* Für die Herst. von Saiten, chirurg. Nähnäden u. Wursthüllen werden die frischen Därme in Drahtkörben in W. von 100° F eingehängt u. feingeweilte Luft wird durchgeblasen. Dann werden die Därme von Hand durch bekannte Vorrutschleim, wobei nur eine einmalige Operation notwendig ist, während bei den bisherigen Verff. eine mehrmalige Entschleimung nötig ist. Die so behandelten Därme sind geruchlos u. frei von anaeroben Bakterien. (A. P. 2 460 077 vom 21/5. 1945, ausg. 25/1. 1949.)

KALIX. 7751

Linthorst Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Eiprodukte, die frei von gesundheitsschädlichen Bakterien sind,* erhält man aus solche enthaltenden Eimassen, wenn man mindestens

einen Teil des Eiinhalts oder den gesamten Eiinhalt oder nur das Eigelb bzw. Eiweiß, nach Zusatz eines die Koagulationstemp. des Eiweißes erhöhenden Stoffes (Na-Citrat, -Tartrat, Citronensäure, Weinsäure, Harnstoff), bes. in Form konz. wss. Lsgg., auf eine solche Temp. erwärmt, daß noch keine Koagulation eintritt, aber die gesundheitsschädlichen Bakterien, bes. Paratyphus- oder Colibakterien, getötet werden. Man kann zu diesem Zweck z. B. Eigelb pro Liter mit 100 cm³ einer 10% ig. Na-Citratlsg. homogen durchmischen u. die M. auf 65° erhitzen u. tötet hierdurch sämtliche schädlichen Bakterien ab, ohne daß Koagulation eintritt. Die so behandelten Eiiprod. (bes. aus *Enteneiern*) können durch Einfrieren in haltbare Form gebracht u. dann bei < 10° längere Zeit gelagert werden, ohne daß sich Unannehmlichkeiten zeigen. Mit Zucker vermischte u. verfahrensgemäß behandelte Eiiprod. sind direkt zur Herst. von *Eiercognac* geeignet. (Schwz. P. 261 117 vom 22/10. 1946, ausg. 1/8. 1949. Holl. Prior. 13/9. 1938.) STARGARD. 7755

F.-G. Keitel, Stockholm. Schweden, *Herstellung von Malzmilchpräparaten*. 50 Liter Milch werden bei ca. 65° mit 7 kg sehr fein gemahlenem Getreidemalz vermischert u. bei ca. 60—65° so lange stehengelassen, bis alle Stärke verzuckert ist (Ausbleiben der J-K-J-Reaktion.) Dann kühlt man auf ca. 40° u. impft mit Milchsäurebakterien, bes. mit *Acidophilus*-Kultur. Die Lsg. soll ca. 0,25% Milchsäurebakterien enthalten. Nach ca. 4 Stdn., bei einem p_H 4,8—5,0 ist die Milch in der Maische koaguliert. Man erhitzt schnell auf 70°, um die Bakterien abzutöten, kühlt auf ca. 50° u. dampft bei dieser Temp. zur Trockne ein, gegebenenfalls nach Zusatz von Geschmackstoffen u. Vitaminen. Das Präp. dient als *Nährmittel* mit vorteilhafter Wrkg. auf die *Darmtätigkeit* u. zeichnet sich durch einen hohen Fettgeh. von ca. 12% aus. (Schwed. P. 124 725 vom 8/1. 1947, ausg. 26/4. 1949.)

J. SCHMIDT. 7757

Adolf Heckmann, Eis und Früchte. Stuttgart: Matthaes. 1949. (93 S. m. 4 Taf.) 8° = Konditorei-Fachkunde. H. 5. DM 3,20.

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

A. I. Arinstein, *Dynamik der Ölspeicherung und Veränderung der Qualität der Hanfsamen bei der Reifung*. Die D. des Bestandes hat Einfl. auf die Anhäufung von Fett; diese erfolgt bei dichter Aussaat bei allen Sorten schneller als bei dünnsaat. Bei Hanf verlief die Anhäufung organ. Substanz im Samen am intensivsten in der dritten bis fünften Dekade nach der vollen Blüte. Die JZ. des Öls aus soeben entwickelten Samen war bereits hoch u. erhöhte sich weiter noch beträchtlich. Obgleich von der Zeit, in der die Samen in der Mitte des Blütenstandes reifen, bis zur Zeit der Reife im oberen Teil derselben noch eine beträchtliche Vermehrung des Samenertrags u. des Fettertrags erfolgt, muß man doch als beste Erntezeit die Zeit der Reife des mittleren Teils betrachten, da man bei längerem Warten zu große Samenverluste erleidet. (Селекция и Семеноводство [Selekt. u. Samenzucht] 16. Nr. 5. 48—50. Mai 1949.) JACOB. 7894

E. Gordon, *Dehydrierung von Fetten*. Überblick über Dehydrierung, (gegebenenfalls Dehydratisierung u. Dehalogenierung) von zu stark gesätt. fetten Ölen u. a., die, zur Behebung der Verknappung an trocknenden Ölen am Weltmarkt, zu Ausweichstoffen für Leinöl u. a. führen sollen. Trotz umfangreichen Materials werden in der Technik nur *Ricinus-* u. *Traubenkernöl* in dieser Richtung verarbeitet. — 30 Literaturangaben. (Ind. Parfumerie 4. 43—47. Febr. 1949. Labor. Chevreul.) ROTTER. 7894

Pierre Desnuelle, *Glyceride und phosphorhaltige Bestandteile von Fetten*. Erläuterung der Struktur der natürlichen Fette; Anwendung der Erkenntnisse zur Herst. der synthet. Fette; die chem. Struktur der *Phospholipoide*. Genese u. Metabolismus der Fette bei den höheren Tieren; biol. Rolle der Phospholipoide u. ihr techn. Interesse. (Ind. Parfumerie 4. 15—20. Jan. 1949. Marseille, Labor. national des Matières grasses.) ROTTER. 7896

Theodor Hempel, *Feinseifenherstellung auf neuer Grundlage*. An Stelle der bislang üblichen Band- oder Walzentrocknung wird zur Vermeidung der bei diesen Verf. auftretenden Nachteile, wie Zerbröckeln im Gebrauch, mangelhafte Durchfärbung u. hoher Duftstoffverlust, vorgeschlagen, die bereits in der Seifenpulverfabrikation übliche Sprüh- u. Verstäubungstrocknung anzuwenden. — 3 Zeichnungen, 2 Tabellen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 261—64. 8/6. 1949. Lehr, Schwarzwald.) OVERBECK. 7910

—, *Die Eschweger Seife als amerikanisches Erzeugnis*. Ausführliche Beschreibung der techn. Einzelheiten der in Amerika üblichen vereinfachten Siedeverf. zur Herst. der blau-marmorierten Eschweger Seife. Menge u. Konz. der zum Ansatz nötigen Rohstoffe (Grease, Cocosöl, Ätznatron, Wasserglas), Art der Zugabe, die endgültige Marmorierung der fertigen Seife beeinflussende Faktoren des Siedevorganges (z. B. relative Menge des

Cocosölanteils, Verwendung von Talg u. Öl, Unterlaugenmenge, Erstarrungsgeschwindigkeit, Fettsäuregeh.), Verarbeitung der Unterlauge, direkte u. indirekte Siedeweise, Spatel- u. Glasscheibenprobe; Vorteile der nach diesem Verf. hergestellten Seifen gegenüber anderen, z. B. mit höheren Cocosölmengen hergestellten (keine Beschlagbildung beim Lagern, langsames Verwaschen). (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 13—15. 5/1. 1949.)

PICKER. 7910

A. Chwala, *Die wässrigen Dispersionen von Seifen und seifenartigen Stoffen*. Übersichtsarbeit, in deren Verlauf der Vf. auf die verhältnismäßig große Zahl seifenartiger Grenzflächenakt. Wasch- bzw. Textilhilfsmittelgruppen (Anionseifen, Kationseifen, ionenakt. Seifen) hinweist. Behandelt werden weiter die 4 charakterist. Stadien der wss. Dispersionen der angeführten Produkte. — Literaturübersicht. (Melliand Textilber. 30. 459—61. Okt. 1949.)

P. ECKERT. 7910

Henry Streatfield, *Waschhilfsmittel*. Technolog.-chem. Betrachtungen über Zus., Wirkungsweise u. Patentliteratur der gebräuchlichen Hilfsmittel bei der Wäscherei: Haushalt-Bleich-Fll. (Eau de Labarrague u. a.), Bleichpulver, Wäschestärke mit Bleichmitteln in fester u. fl. Form. (Soap, Perfum. Cosmet. 22. 585—87. Juni 1949.)

TÄUFEL. 7912

Alfred Russ, *Die Verstreichprobe. Ein Beitrag zur Untersuchung der Wassersättigungswerte von Wasser/Öl-Emulsionen*. Es wird die Best. der sogenannten „Wasserszahl“ zur Messung der in einer Emulsion enthaltenen Wassermenge beschrieben u. ferner die Verstreichprobe, die die Wasserzahlmeth. empfindlicher macht. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 254—56. 25/5. 1949.)

OVERBECK. 7932

—, *Bemerkungen zur Glycerinbestimmung in Seife*. Es werden die Vorteile der Perchlorat-Cerat-Meth. zur Glycerinbest. in Seifen gegenüber der Bichromat-Meth. beschrieben u. eine zweckmäßige Arbeitsweise wird vorgeschlagen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 264—65. 8/6. 1949.)

OVERBECK. 7936

Sherwin-Williams Co., Cleveland, O., übert. von: **Michael W. Pascal**, Shaker Heights, O., V. St. A., *Gewinnung von öl- und schalenfreien Proteinsubstanzen aus Ricinusamen*. Die Samen werden von der äußeren Schale befreit, zur Entfernung der Innenschale geschält u. die Kerne zu einer pulpeartigen, butterweichen M., die 50—65% Ricinusöl, die verschiedenartigsten Proteine u. a. Zellenstoffe (Cellulose, Schleimstoffe, Kohlenhydrate u. dgl.) enthält, zerquetscht bzw. vermahlen. Durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsm. (bes. Heptan), wird das Öl isoliert u. das Gemisch der Proteinsubstanzen gewonnen. Die Stoffe sind zur Herst. von Anstrichen, Überzügen, als Bindemittel, Klebmittel, Füllstoffe für plast. MM. usw. verwendbar. Die Quetschmasse wird im Gegenstrom mindestens 2 mal verrührt, anfänglich mit einem bereits ölgesätt. u. in letzter Extraktionsstufe mit frischem Lösungsm. (u. zwar 2½ mal soviel als die Menge geschälter Samen) bei 40—75°, bes. 50°, extrahiert. Die Mischung Lösungsm./Brei läßt sich wegen der Schleimstoffe weder durch Filtration unter Druck oder Vakuum noch durch Zentrifugieren trennen. Man leitet sie einer kontinuierlich arbeitenden Zentrifuge mit rotierendem Behälter zu. Das ölhältige Lösungsm. wird entweder nochmals zur Extraktion einer frischen Breimenge verwendet bzw. das Öl durch Dest. abgetrieben. Das abdest. Lösungsm. wird wieder verwandt. Vorher wird das aus der Zentrifuge kommende ölhältige Lösungsm. in einem Klärbottich von den gegebenenfalls mitgerissenen Proteinsubstanzen geschieden, die zu den Mischern zurückgegeben werden. — Vorr.; Verfahrensschema. (A. P. 2 467 402 vom 13/1. 1948, ausg. 19/4. 1949.)

KONARSKY. 7895

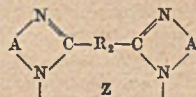
Lever Brothers & Unilever Ltd. bzw. **Joseph Crosfield & Sons, Ltd.** und **Ronald Vincent Owen**, England, *Seifenbereitung, besonders Extraktion von Glycerin*. Man mischt Rohseife u. eine Waschlauge, z. B. eine NaCl-Lsg., nach der Verseifung in jeweils kontinuierlichem Strom innig miteinander, wobei das Glycerin aus der Seife durch die Lauge extrahiert wird, läßt das Gemisch durch eine ruhige Zone, die sich in dem gleichen oder einem anderen Behälter befinden kann, strömen, wo es sich unter der Wrkg. der Schwere in eine obere Schicht von gewaschener bzw. teilweise gewaschener Seife u. eine untere Laugenschicht trennt u. zieht diese beiden kontinuierlich aus der Zone ab. Seife u. Waschlsg. werden bei der Mischung zweckmäßig im Gegenstrom zueinander bewegt. Mehrere Paare von Misch- u. Ruhezononen lassen sich hintereinander schalten. — Apparative Einzelheiten s. Zeichnungen. (F. P. 941 206 vom 21/1. 1947, ausg. 5/1. 1949. E. Prior. 21/1. 1946.)

DONLE. 7909

Václav Zbořil jun., Bystřice pod Hostýnem, Tschechoslowakei, *Seifen oder andere fettsäure Salze*. Die Fette oder Fettsäuren u. die Alkalien werden durch getrennte Rohrleitungen in dem gewünschten Verhältnis der den Gemischanteilen entsprechenden Mengen in eine Mischvorr. (Homogenisator) geleitet, aus der dann die ununterbrochen austretende Emulsion der Verseifung zugeführt wird, wodurch eine schnelle u. sparsame

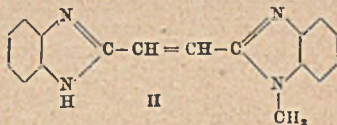
Verseifung erzielt wird. Man erhält hochprozentige, glatte u. transparente Seifen, auch ohne Kochen direkt aus Fettsäuren. In 2 Beispielen wird die Herst von *K-Seife* aus *Leinöl*, in einem weiteren Beispiel *Na-Seife* erläutert. — Vorrichtung. (Schwz. P. 261 372 vom 21/7. 1947, ausg. 16/8. 1949. Tschech. Prior. 27/1. 1939.) KRAUSS. 7911

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Textilwaschmittel. Es enthält neben mindestens einem reinigend wirkenden Stoff (Seifen, Salze von sulfonierten, am 2 C-Atom durch höhere Alkylreste substituierten Benzimidazolen, Monocarbonsäureester der 4-Sulphophthalsäure mit höheren Fettalkoholen, Fettalkoholsulfonate, Kondensationsprodd. höherer Fettsäuren mit aliph. Oxy- oder Aminosulfonsäuren) noch mindestens eine in W. schwer lösl., gegen Hydrolyse beständige asymm. *Diimidazolverb.* (I), deren alkoh. Lsgg. im UV-Licht blau bis violett fluorescieren u. welche die Atomgruppierung Z enthält (A = arom. Kern, in dem 2 vicinale C-Atome mit den beiden Imidazol-N-Atomen verknüpft sind; R₂ = aliph. zweiwertiger Rest, der mindestens eine Doppelbindung enthält, die mit den >C=N-Doppelbindungen der Imidazolringe eine ununterbrochene Reihe von konjugierten Doppelbindungen bildet), wobei die Verb. mit der Gruppe Z höchstens an einem Imidazol-N-Atom einen Substituenten aufweist.



Die I können, soweit nicht bekannt, nach Analogieverf. hergestellt werden, z. B. wird α - β -*Di-benzimidazolyl-(2)-äthylen* mit einer für die Disubstitution unzureichenden Menge eines Alkylierungs- oder Aralkylierungsmittels (CH₃Cl, C₂H₅Cl, Benzylchlorid) partiell substituiert oder β -[*N-Alkylbenzimidazolyl-(2)-propionsäure* oder ein entsprechendes *N-Aralkylderiv.* wird durch Behandeln mit *o*-Phenylendiamin in ein *N*-monosubstituiertes α - β -*Di-benzimidazolyl-(2)-äthan* übergeführt u. zum *Äthylen* dehydriert. I wird zweckmäßig in Mengen von 0,01—0,5% zugesetzt. Mit den Waschmitteln können *Baumwolle*, *Leinen*, *Fasern* aus regenerierter *Cellulose*, *Zellwolle*, *Wolle*, *Seide*, *Polyamidfasern* u. a. durch *Polymerisation* erzeugte *Textilfasern* in ungefärbtem, gefärbtem oder bedrucktem Zustand behandelt werden. Beispiel: 100 (Teile) geschmolzene Seifenmasse mit 60% Fettsäure werden mit 0,01—0,5 α -[Benzimidazolyl-(2)]- β -[*N*-methylbenzimidazolyl-(2)]-äthylen

(II) verrührt; das mit diesem seifenartigen Präp. gewaschene Cellulosematerial besitzt ein weißeres Aussehen, als das mit Seife allein gewaschene. II kann auch als alkoh. Lsg. der Seife zugesetzt werden. In weiteren Beispielen sind noch folgende Verbb. genannt: α -[Benzimidazolyl-(2)]- β -[6-methylbenzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[Benzimidazolyl-(2)]- β -[*N*-äthylbenzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[Benzimidazolyl-(2)]- β -[*N*-[dimehylaminoäthyl]-benzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[Benzimidazolyl-(2)]- β -[*N*-oxyäthylbenzimidazolyl-(2)]-äthylen, hellgelbes Pulver; α -[*N*-Äthylbenzimidazolyl-(2)]- β -[6-methylbenzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[Benzimidazolyl-(2)]- β -[*N*-benzylbenzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[6-Chlorbenzimidazolyl-(2)]- β -[benzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[6-Methylbenzimidazolyl-(2)]- β -[benzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[*N*-Oxäthylbenzimidazolyl-(2)]- β -[benzimidazolyl-(2)]-äthylen; α -[Benzimidazolyl-(2)]- β -[6-methoxybenzimidazolyl-(2)]-äthylen. (Schwz. P. 261 950 vom 19/3. 1947, ausg. 16/9. 1949.) KRAUSS. 7913



N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Verbesserung der Farbe wässriger Lösungen von sauren gesättigten Schwefelsäureestern oder gesättigten Sulfonsäuren und ihren Salzen. Prodd., die durch Umsetzung von Alkenen oder Alkoholen mit H₂SO₄ oder durch Sulfochlorierung von gesätt., nichtaromat. KW-stoffen u. anschließende Hydrolyse gewonnen wurden, erfahren Farbaufhellung bei der Behandlung mit Peroxyden bzw. Salzen schwacher Persäuren, wie H₂O₂, Prodd. der partiellen Verbrennung niedrigsd. KW-stoffe (peroxydhaltigen Gemischen), Benzoyl-, Na-Peroxyd, Na-Perborat, Na-Percarbonat, in Mengen von weniger als 1 Gewichts-%. — Z. B. rührt man in eine 20% ig. Lsg. (pH 6) der Na-Salze saurer Schwefelsäureester, die durch Adsorption eines Olefingemisches (10—18 C-Atome; aus der Paraffinspaltung in Dampfphase herrührend) bei 75° 0,1 Gew.-% Na₂O₂ ein u. erhält nach 5 Min. eine klare, gelbe Lösung. — Ein weiteres Beispiel. — Verwendung als *Shampoosings*, *Textilhilfsmittel*, *Waschmittel* usw. (F. P. 941471 vom 12/2. 1947, ausg. 12/1. 1949. Holl. Prior. 20/2. 1946.) DONLE. 7913

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

Bruno Schulze, Neue Schutz- und Bekämpfungsmittel gegen holzzerstörende Insekten und Pilze. 2. Mitt. II. Teil *Grundlage: Hydrogenfluoride*. (2., 1. Teil vgl. C. 1949. II. 370.) Gegenstand der Ausführungen ist das Fraß- u. Fäulnischutzmittel „*Osmol W B₄*“, das zur Bekämpfung des Hausbockkäfers „*Hylotrupes bajulus* L.“ geeignet ist. Beschrieben werden: die insekttötende u. pilzwidrige Wrkg. des Mittels, dessen Dauerwrkg. unter besonderer Berücksichtigung der physikal.-chem. Beständigkeit im Holz, das Eindring-

vermögen sowie die Spritz- u. Streichfähigkeit (Verbrauch). Ferner wird auf die chem. Eig. von „*Osmol W B₄*“ eingegangen u. die Vermeidung von Schädigungen gesunderlicher Art bei der Verwendung des Prod., die Einw. auf Eisen u. Holzfasern, die Verträglichkeit des Schutzmittels mit anderen Anstrichen sowie andere Fragen werden behandelt. Schließlich äußert sich Vf. auch noch über die Bekämpfungswrkg. von „*Osmol W B₄*“ auf Hausbocklarven u. über die Steigerung der Tiefenwrkg. im trockenen Holz. — 46 Literaturzitate. (Holzforschung 3. 97—117. Aug. 1949. Berlin-Dahlem, Material-Prüfungsamt.)

P. ECKERT. 7952

—, *Vorzüglicher Holzgeist. Ein französisches Verfahren der Nutzbarmachung von Abfallholz.* Nach Schilderung des synthet. Verf. zur Erzeugung von Methanol wird das LACOTTE-Verf. beschrieben, das aus trockener Dest. des Holzes u. anschließender Vergasung des Rückstandes mit O₂-haltigem Wasserdampf besteht. Aus dem in der 2. Stufe entstehenden Gasgemisch wird in üblicher Weise synthet. Methanol erzeugt. Das Verf. wird zur Anwendung in walddreichen Gegenden vorgeschlagen. (Chem. Age 60. 387—88. 12/3. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 7952

—, *Feuerbeständiges Holz und feuerbeständiger Deckbelag auf englischen Kriegsschiffen.* Holz wird durch das „*Oxylene*“-Verf., einer Druckimprägnierung mit Monoammoniumphosphatlg. mit etwas Borsäure, feuerbeständig gemacht, nachdem es einer Dampf- u. einer Vakuumbehandlung unterworfen worden ist. Man geht dazu über, Holz, wo es möglich ist, durch unverbrennbare Stoffe, wie durch Stahlblech für Möbel u. Vorratskästen, zu ersetzen. Das Linoleum des Deckbelages erhält einen Zusatz von Antimonoxid u. chlorhaltigen Harzen. (Paint. Manufact. 19. 162—64. Mai 1949.)

WILBORN. 7952

W. N. Nikitin, *Die Untersuchung der Cellulose und ihrer Derivate mit Hilfe der Absorptionsspektren im Infrarot.* Die von ELLIS u. BATH (C. 1942. I. 1004) im Gebiet von 1—2,5 μ durchgeführten Absorptionsmessungen bei Cellulose ergänzt Vf. bis 4 μ , um nähere Einblicke über die Verteilung der H-Bindungen zu gewinnen. Die zu untersuchenden Faserbündel von 1 mm Dicke wurden in CCl₄ oder CS₂ eingelegt, um ihre Durchsichtigkeit zu steigern. Vergleichsverss. zeigten, daß *Ramie* (I) u. *Linters* (II) ganz ähnliche Spektrogramme geben mit deutlichen Absorptionsbanden bei 1,49, 1,54 u. 1,58 μ bzw. bei 1,5—1,6 μ , u. eine weitere Bande bei 2,11 μ , d. h. fast alle der in den nativen Fasern vorliegenden OH-Gruppen nehmen an H-Bindungen teil. Mercerisation führt zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden nach kürzeren Wellenlängen hin. Die beobachteten Banden bei 1,48, 1,58 u. 2,09 μ entsprechen Schwingungen von durch H-Bindungen beeinflussten OH-Gruppen, wie man sie bei verschied. assoziierten Fil. — Vf. bringt das Spektrogramm von A. — findet. In diesem Zusammenhang ist das Absorptionsspekt. von Zucker (III) in kristalliner u. amorpher Form (IV) (Kandiszucker) von Interesse. III zeigt eine scharfe Bande bei 1,44 μ entsprechend freien OH-Gruppen, die bei IV fehlt, während beide Formen außerdem Banden der Gruppierung O—H...H besitzen. I u. II zeigten bei 1,44 μ nur eine schwache Absorption, besitzen somit nur wenige, durch H-Bindungen nicht beeinflusste OH-Gruppen. Durch Mercerisation wird diese 1,44 μ -Bande verstärkt, was für eine Befreiung einer Anzahl von OH-Gruppen von H-Bindungen spricht. Unters. von Nitrocellulose mit verschied. N-Geh. ergab eine ständige Verstärkung der 1,44 μ -Bande mit Erhöhung des Nitrierungsgrades u. ein Verschwinden der Banden 1,48 u. 1,58 μ . Nitrierung bedingt somit Vernichtung von H-Bindungen u. ein Auseinanderdrängen der Celluloseketten. Durch spektrograph. Unters. von dünnen Filmen aus Dinitrocellulose, Acetylcellulose, Äthylcellulose u. Hydrocellulose (erhalten durch Denitrierung oder Deacetylierung entsprechender Filme) bestätigt Vf. die mit Fasern gewonnenen Ergebnisse. Die Spektrogramme der Hydrocellulosefilme u. der mercerisierten Fasern entsprechen einander. Ähnlich sind die OH-Absorptionsbanden des Dinitratfilmes u. des in CCl₄ gelösten A., wie auch der Hydrocellulose u. des reinen Alkohol. Zusammenfassend ergibt sich, daß Einführung von substituierenden Gruppen in die Cellulose zur Trennung von H-Bindungen führt, Verseifung bedingt eine Neubldg. dieser Bindungen zwischen den Moll. der gewonnenen Hydrocellulose. Die in der Cellulose vorliegenden zwischenmol. Kräfte sind nach Vf. hauptsächlich auf vorliegende H-Bindungen zurückzuführen, die damit für die Eig. der Cellulose oder ihrer Derivv. von wesentlichem Einfl. sind. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 775—85. Juli 1949. Leningrad, Technol. Molotow-Inst.)

ULMANN. 7954

W. N. Nikitin, *Absorptionsspektren von Nitrocelluloselösungen im Infrarot.* (Vgl. vorst. Ref.) Der Lösungsvorgang von Filmen aus Dinitrocellulose (I) in A.-Ac. (1:3). Aceton u. Dioxan untersucht Vf. durch Aufnahme der Absorptionsspektren nach einer Differenzmeth., wobei die Änderung der Bande bei 1,435 μ die den freien OH-Gruppen von I entspricht, verfolgt wird. In A.-Ac. beobachtet man ein Schwächerwerden der OH-Banden u. eine Verbreiterung nach längeren Wellen hin, was für die Bldg. von H-Bindungen zwischen den freien OH-Gruppen von I u. den polaren Gruppen des Lösungsm.

spricht. Jedoch nicht sämtliche OH-Gruppen sind verschwunden. In Aceton werden mehr H-Bindungen gebildet. Auch Lsg. in Dioxan führt zu neuen H-Bindungen. Weiterhin weisen die Verss. des Vf. darauf hin, daß die I-Moll. sogar in konz. Lsgg. in mehr oder weniger starkem Maße von Moll. des Lösungsm. unter Bldg. von H-Bindungen umgeben sind, was gegen einen Lösungsvorgang in micellarer Form sprechen dürfte. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23, 786—89. Juli 1949.) ULMANN. 7954

A. Haas, Untersuchungen über den morphologischen und chemischen Aufbau von Holz-cellulosefasern. Vf. behandelt einleitend den morpholog. Bau der Holzfasern sowie den der Mittelschicht u. der sek. Zellwand u. geht dann auf die chem. Zus. der Außenschicht u. ihr Verh. bei der Acetylierung u. Xanthogenierung ein. Besprochen wird weiterhin die chem. Zus. der Innenschicht u. ihr Verh. bei der Hydrolyse u. Acetylierung. Schließlich äußert sich Vf. noch über die chem. Zus. der Mittelschicht der sek. Zellwand. Die Außenschicht dieser Zellwand besteht aus Holzpolyosen, die sich mit verd. Cuproxamslg. entfernen lassen. Die Innenschicht der sek. Zellwand besteht aus Substanzen, die bei der Hydrolyse u. Acetylierung in schwerlösli. Verbb. von der Art der Zuckerhumine übergehen. Die Mittelschicht ist aufgebaut aus Fibrillen, Lamellen u. der Querspirale. Die in der Faserlängsrichtung verlaufenden Fibrillen sind bei Nadelhölzern auf der Außenseite von Lignin umgeben, das dort wahrscheinlich mit der Cellulose chem. verbunden ist. Bei seiner Herausnahme hinterbleibt eine Celluloseschicht von veränderter Reaktionsfähigkeit. Das wichtigste Bauelement der Querspirale tritt bei Quellung der Fasern in konz. H₂SO₄ unmittelbar in Erscheinung. Weitere Untersuchungsbefunde werden besprochen. — 14 Abbildungen. (Makromolekulare Chem. 3, 117—30. Juli 1949. Wiesbaden-Kostheim, Forschungslabor. der Zellstoffabrik Waldhof.) P. ECKERT. 7954

—, *Neues Licht auf die Celluloseeigenschaften.* Einleitend wird auf die allg. chem. Eigg. der Oxycellulose hingewiesen, u. dann die Behandlung der Cellulose-(I) mit N₂O₄ besprochen. Stark oxydierte I läßt sich in n/10NaOH lösen. Eingegangen wird auch auf andere Rkk., wobei bemerkt wird, daß der Sauerstoffverbrauch u. der COOH-Gruppengeh. nicht parallel zueinander verlaufen. Schließlich äußert sich Vf. noch über die Einw. von Alkali auf oxydierte I. (Dyer, Text. Printer. Bleacher, Finisher 102, 81—82. 29/7. 1949.) P. ECKERT. 7954

August Noll, Über die Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren, Folien und Geweben. Es wird ein Prüfgerät zur Best. der Wasserdampfdurchlässigkeit von Papieren u. anderem Material (vgl. C. 1945. I. 359) beschrieben, dessen Prinzip im wesentlichen auf der Feststellung der Gewichtsdivergenz einer Kapsel (Dunstkapsel) beruht, die mit dem Prüfling verschlossen wird u. in der sich W. befindet. Das Feuchtigkeitsgefälle wird mit Hilfe von konz. H₂SO₄ oder einer anderen hygroskop. Substanz in einem geschlossenen Raum erzielt. Besprochen wird die Ausführung der Best. sowie der Einfl. mehrerer Blatteinlagen in den Dunstkapseln. Ferner wird der Einfl. verschied. Trockenmittel u. die Wasserdampfdurchlässigkeit verschied. Papiere, Folien u. Gewebe behandelt. — 2 Abbildungen. (Wbl. Papierfabrikat. 77, 287—90. Aug. 1949.) P. ECKERT. 7984

Usines de Melle (Erfinder: Firmin Boinot), Frankreich, Verzuckerung von Cellulose-material durch aufeinanderfolgende Hydrolysen mit verd. Mineralsäuren, dad. gek., daß zwischen den einzelnen Hydrolysen das Material völlig von dem gebildeten Zucker durch eine Diffusion befreit wird, die vorzugsweise mit der sauren Lsg., die der nächsten Hydrolyse dienen soll, durchgeführt wird. Die Diffusion wird in einer method. funktionierenden, von der eigentlichen Hydrolysekammer getrennten Batterie vorgenommen. Die Temp. können allmählich zu- u. die Aciditäten abnehmen. Man wendet z. B. Temp. von 150—200° u. als Hydrolysierungsmittel Lsgg. von 6—2 g HCl oder 10—3 g H₂SO₄/Liter an. Die an Pentosen reiche, aus der ersten Hydrolyse herrührende Lsg. kann abgetrennt u. auf Furfurol verarbeitet werden. Die Dimensionen der Kocher u. Diffusions-elemente nehmen von Stufe zu Stufe ab. — Weitere Einzelheiten, Zeichnung. (F. P. 942 066 vom 27/3. 1941, ausg. 28/1. 1949.) DONLE. 7967

Plax Corp. und James Bailey, V. St. A., Vorrichtung und Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Folien und Bändern aus plastischen, organischen Massen nach der Trockenpreßmethode. Zeichnungen; Verarbeitung von an flüchtigen Lösungsmitteln freien Celluloseestern (außer Cellulosenitrat), z. B. einer M. aus 72,5% Celluloseacetat u. 27,5% Weichmacher (60% Dimethyl- u. 40% Diäthylphthalat). — Apparative Einzelheiten. (F. P. 941 277 vom 23/1. 1947, ausg. 6/1. 1949. A. Prior. 22/12. 1941.) DONLE. 7971

Buffalo Electro-Chemical Co., Inc., Buffalo, N. Y., V. St. A. (Erfinder: R. L. McEwen), Behandlung von Holzschliff. Holzschliff wird zunächst bei pH ca. 3 mit einer Lsg., die kein Bleichmittel enthält, behandelt u. dann in alkal. Milieu mit Peroxyd ge-

bleicht. Für die 1. Stufe werden verd. Lsgg. von H_2SO_4 oder HCl oder H_3PO_4 verwendet. — Beispiel. (Schwed. P. 124 788 vom 8/1. 1946, ausg. 26/4. 1949. A. Prior. 5/2. 1945.)

J. SCHMIDT. 7975

Babcock & Wilcox Co., Jersey City, N. J., übert. von: **Frederic G. Ely**, Short Hills, N. J., und **Charles E. Rogers**, Kew Gardens, N. Y., V. St. A., *Aufarbeiten von Ablaugen aus Papierfabriken*. Zur Konz. von Papierfabrikablaugung wird die im Betrieb anfallende Lauge mit 10—15% Geh. an brennbaren festen Stoffen u. an Na_2CO_3 u. Na_2SO_4 in einem zylindr. Turm entgegen einem aufsteigenden Strom von Verbrennungsgasen bei 600° F u. einer Gasgeschwindigkeit von 600 ft/Min. zersprüht u. dabei auf 45—58% Feststoffgeh. eingedampft. Das Konzentrat, zu dem noch die aus den Abgasen in einem 2. Turm bei 200° F u. 1200 ft/Min. ausgesichteten festen u. fl. Teilchen durch Besprühen mit ursprünglicher Lauge hinzugespült werden, gelangt in einen Verbrennungsofen zur Rückgewinnung seines Geh. an Chemikalien als Verbrennungsrückstand. Die Abgase aus diesem Ofen werden dem 1. Turm zugeleitet. — 9 Zeichnungen. (A. P. 2 463 757 vom 16/10. 1942, ausg. 8/3. 1949.)

B. SCHMIDT. 7975

British Industrial Plastics Ltd., Alfred Brookes und **Frederick Hudson**, England, *Herstellung von Harnstoff-Formaldehydkondensationsprodukten für die Papierfabrikation*. Harnstoff (I) u. Formaldehyd (II) werden in Ggw. eines wasserlös. Sulfoxylats oder eines Salzes, das durch Rk. mit einem Aldehyd ein Sulfoxylat bildet, gegebenenfalls unter Verwendung von sauren oder alkal. Kondensationsmitteln, in der Wärme miteinander umgesetzt. Auf 1 Mol I sollen 1,5—3 Mol II treffen. Neben den Sulfoxylaten, wie Formaldehyd-Na-Sulfoxylat (III), können auch Bisulfitverb. eingesetzt werden; ferner Hyposulfite, z. B. $Na_2S_2O_4$, das bei der Einw. von Aldehyd in ein Gemisch von mit Aldehyd gebundenem Na-Bisulfit u. Na-Sulfoxylat übergeht. Die Kondensationsprodd. können zusammen mit den üblichen Leimungs- u. Füllmitteln, wie Alaun, Kaolin, Casein, Stärke, Emulgiermitteln, verwendet werden u. erhöhen die Naßfestigkeit des Papiers. — Z. B. werden 15 (Teile) III, gelöst in 156 handelsüblichem Formol (56,6 II) mit 0,04 H_2SO_4 auf p_H 8,5 gestellt; dann gibt man 60 I zu, bringt die Lsg. am Rückflußkühler zum Sieden, versetzt sie mit 0,6 $3nH_2SO_4$, läßt sie 3½ Stdn. sieden, neutralisiert sie mit $NaOH$ u. kühlt sie ab. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 143 vom 4/1. 1947, ausg. 31/1. 1949. E. Prior. 21/12. 1945 u. 28/11. 1946.)

DONLE. 7979

Spojene Papierne Národný Podnik, Tschechoslowakei, und **Herman R. Harrigan**, V. St. A., *Bedrucken von Stoff- oder Papierbahnen und Erzeugung gleichmäßiger Überzugschichten*. — Zeichnungen. (F. P. 942 152 vom 11/1. 1947, ausg. 1/2. 1949. A. Prior. 25/10. 1939 u. 19/1. 1940.)

DONLE. 7989

Kodak-Pathé, Frankreich, *Wärmeaustauscher und dergleichen aus leichtem, billigem u. auf sehr geringe Dicke verarbeitbarem Material*, wie Celluloseacetat, Vinyl-, Styrol-, Acrylharzen. Das folienartige Material kann mattiert werden oder transparent sein bzw. — zur Verbesserung seines Strahlungsvermögens — schwarze Farbstoffe enthalten. — Zeichnungen. (F. P. 942 065 vom 23/1. 1941, ausg. 28/1. 1949.)

DONLE. 7995

XVIII b. Textilfasern.

E. V. Giles, *Kunststoffe und die Textilindustrie*. Kunststoffe u. ähnliche Substanzen werden in der Textilindustrie als Bestandteile von Textilmaschinen, als Textilien, zur Imprägnierung von Textilien u. als Ausgangssubstanzen zum Aufbau von Oberflächenfilmen auf Geweben verwendet. Entsprechend dieser Einteilung werden neue Handelsprodd. u. Methoden aufgezählt u. krit. gewertet. (J. Textile Inst. 40. P 831—43. Aug. 1949.) ZAHN. 8022

Kurt Quehl, *Über die Beeinflussung der Knitterfestigkeit von Textilien und deren Messung*. Vf. äußert sich einleitend über einige Verf. zur Verbesserung der Knitterbeständigkeit von Textilien u. geht dann auf das QUERAX-Verf. ein. Nach einigen Hinweisen u. kurzen Erläuterungen über die Ursachen, die das Knitterfestmachen von Textilien bedingen, behandelt er die wichtigsten Methoden zur Knitterwinkelbest., wobei auch über Einzelheiten hinsichtlich des Einfl. der relativen Luftfeuchtigkeit, des Belastungsgewichtes, der Belastungs- u. Erholungszeit gesprochen wird. (Melliand Textilber. 30. 535—37. Nov. 1949.)

P. ECKERT. 8032

Rudolf Thun, *Garnprüfung und Spinnvorgang*. Es wird ein Prüfverf. beschrieben, bei dem aus den Meßergebnissen von Reißvers. oder Dickenmessungen die Abstände period. wiederkehrender Fehler des Garnes u. der Prozentsatz der Regelmäßigkeit ihres Auftretens bestimmt werden können. (Melliand Textilber. 30. 446. Okt. 1949.)

P. ECKERT. 8040

R. Signer und **M. Roth**, *Ein einfaches Verfahren zur Messung der Wasserverdunstung durch Schichten verschiedener Textilfasern*. In Reagensgläser gleicher Größe wird die

gleiche Wassermenge eingefüllt. Gleiche Gewichtsmengen der zu vergleichenden Stapelfasern werden in möglichst gleichmäßiger Packungsdichte vom Boden bis zum oberen Rande eingefüllt, wobei Fasersäulen entstehen, die unten wasserdurchtränkt, oben aber trocken sind. Die Reagensgläser werden in einem abgeschlossenen Raum konstanter Temp. u. bestimmter relativer Feuchtigkeit (Ammoniumnitrat) vertikal aufgestellt. Der Wasserverlust wird durch Wägen der Reagensgläser festgestellt. Die Versuchsbedingungen werden genau beschrieben. Es werden die Verdunstungszahlen nachstehender Fasern angeführt: Viscose 3,5; Baumwolle 2,5; Wolle 1,1; Casein (Cr-Gerbung) 1,1; Casein (Al-Gerbung) 1,0; Glaswolle 2,0. (Makromolekulare Chem. 3. 281—85. Juli 1949. Bern, Univ., Inst. für allg. u. spezielle organ. Chem.) P. ECKERT. 8040

R. W. Moncrieff, *Beschränkung des Schrumpfungsvorganges von Wolle durch Verwendung von Harzen*. Übersichtsarbeit. Besprochen werden einige Verff. zur Minderung der Schrumpfung von Wolle durch Behandlung der Textilien mit *Celluloseacetat*lsgg., *Anhydrocarboxyglycin*, *Diisocyanaten*, *Äthylensulfid* u. *Methylmethacrylatharzen*. Die entsprechenden Arbeitsweisen sowie die durch die Behandlung erzielten Schrumpfminderungen werden beschrieben. (Text. Manufacturer 75. 388—91. Aug. 1949.) P. ECKERT. 8060

E. Elöd und H. G. Fröhlich, *Die Aufnahme von Natronlauge sowie von basischen Farbstoffen durch Wolle, Seide und Polyamide*. (Vgl. C. 1949. I. 1044.) Es sollte festgestellt werden, ob die Alkalibindung mit steigender Alkalikonz. zunimmt oder einen Grenzwert erreicht. Die Unterss. wurden an Wolle, Naturseide, Polyamid- u. Polyurethanfasern durchgeführt. Zuerst gehen Vff. auf die Aufnahme der Natronlauge in Abhängigkeit von der Konz., unter genauer Beschreibung der Versuchsbedingungen, ein u. behandeln dann in entsprechender Weise die Aufnahme von bas. Farbstoffen (Methylenblau B, Rhodamin B, Kristallviolett). Die Verss. haben gezeigt, daß die Aufnahme von NaOH bei p_H 7,0 beginnt, langsam zunimmt, dann bei einem p_H -Wert von ca. 11,5 stark ansteigt u. bei einem p_H -Wert von 13—13,5 einen Sättigungswert mit ca. 1,1 mval/g erreicht. Die Bindung der Natronlauge wird außer auf die Rk. mit den Carboxylgruppen vor allem auf das Mitwirken des phenol. Hydroxyls des Tyrosins sowie die Additionsfähigkeit von NaOH an das Carboxyl der Peptidgruppen zurückgeführt. Die Aufnahme von bas. Farbstoffen geht durch ein Maximum, das bei verschied. p_H -Werten liegt. Die Polyamidfasern verhalten sich sowohl Natronlauge als auch bas. Farbstoffen gegenüber weitgehend analog den Proteinfasern. — 5 Diagramme. (Melliand Textilber. 30. 405—10. Sept. 1949. Badenweiler, Staatl. Inst. für Textilchemie.) P. ECKERT. 8060

H. A. Wannow, *Über die viscosimetrische Bestimmung des Schädigungsfaktors an Cellulosen*. Vf. bespricht die heute gebräuchlichen viscosimet. Methoden zur Best. des Schädigungsfaktors von Cellulose, die auf der Best. des Durchschnittspolymerisationsgrades (Kuoxam-Meth., NaOH-Meth.) beruhen. Eingehend behandelt werden ferner die Fehlermöglichkeiten, die sich bei den Viscositätsmessungen ergeben können. Abschließend wird über die Best. der Viscositätszahl von Cellulose aus Regeneratfasern berichtet. (Textil-Praxis 4. 457—59. Sept. 1949. Badenweiler, Inst. für Textilchemie.) P. ECKERT. 8072

—, *Synthetische Fasern aus Proteinen und Reaktionen mit Proteinen*. Kurzer Überblick über die Härtung von Protein- oder proteinähnlichen Fasern. (Text. Recorder 67. Nr. 798. 145—46. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8078

R. W. Moncrieff, *Die Entstehung synthetischer Fasern*. Übersichtsarbeit über die Entw. vollen synthet. Fasern. Behandelt werden der Aufbau der Fasern, die Herst. langer Moll., die CAROTHERSchen Superpolymere sowie die Superpolyamide. Ferner wird die Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren beschrieben. Von den vollsynthet. Fasern werden Nylon, Perlon, Terylene, Vinyon, Saran u. die Pe-Ce-Fasern besprochen. (Text. Manufacturer 75. 285—88. Juni 1949.) P. ECKERT. 8080

N. J. Abbott und A. C. Goodings, *Feuchtigkeitsabsorption, Dichte und Quellungseigenschaften von Nylonfasern*. Untersucht wurden die Feuchtigkeitsabsorption, die D. sowie die Längs-, Quer- u. Volumenquellung gestreckter u. ungestreckter Nylonfasern in Bereichen der relativen Luftfeuchtigkeit von 0—100%. Einer analogen Unters. wurden auch mit A., m-Kresol u. Benzoesäure vorbehandelte gestreckte u. ungestreckte Nylonfasern unterzogen. Die Ergebnisse werden an Hand von Kurven diskutiert. — 3 Abbildungen. (J. Textile Inst. 40. T 232—46. April 1949. Canada, Ontario Res. Foundation.) P. ECKERT. 8080

E. A. Hutton und Joan Gartside, *Die Adsorption und Desorption von Wasser an Nylon bei 25°*. (Vgl. C. 1950. I. 242.) Vff. behandeln zuerst die bereits vorhandene Literatur u. gehen dann auf ihre eigenen Verss. ein. Es wurde gefunden, daß die Kurven der Adsorptions- u. Desorptionsisothermen eine allerdings nur geringe, aber immerhin deutlich erkennbare Hysteresis zeigen. Im Sättigungszustand beträgt der Feuchtigkeitsgeh. 8,70%. Das Adsorptionsvermögen der Faser nimmt mit steigender Trocknungstemp. ab.

Die Verss. haben fernerhin noch ergeben, daß trotz einer nachträglichen Sättigung der Faser in Wasserdampf das ursprüngliche Adsorptionsverh. nicht wieder zurückgewonnen werden kann. (J. Textile Inst. 40. T 170—74. März 1949.)
P. ECKERT. 8030

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung neuer ungesättigter Halbesten von Dicarbonsäuren. Man setzt 1 Mol. einer aliph. Verb., die mindestens 12 C-Atome, mindestens eine alk. OH-Gruppe, mindestens ein die Kohlenstoffkette unterbrechendes Heteroatom u. mindestens eine Doppelbindung, jedoch kein bas. N-Atom aufweist, mit 1 Mol. einer Dicarbonsäure, die Doppelbindungen höchstens in arom. Kernen enthält, oder eines funktionellen Deriv. einer solchen Säure um. Brauchbare Ausgangsstoffe sind z. B.: N-Oxyalkylamide u. Oxyalkylester höherer ungesätt., aliph. Säuren, z. B. die N-(β -Oxyäthyl)-amide von Öl- u. Ricinolsäure, das N-(2-Oxypropyl)-amid u. der β -Oxyäthylester von Ölsäure, der β -Oxyäthyläther von Oleylalkohol einerseits; Malon-, Bernstein-, Adipin-, Phthal-, Terephthal-, Naphthal-, Tetrahydronaphthalsäure u. ihre Anhydride andererseits. Am besten erhitzt man die Oxyverb. mit dem Dicarbonsäureanhydrid auf ca. 90—120°, bis sich eine Probe des Reaktionsgemisches in verd. NaOH löst. — Die als Alkalisalze wasserlöslich. Prodd. sind als *Textilhilfsmittel*, z. B. als *Schaum-, Reinigungs-, Griffverbesserungsmittel* brauchbar. — Z. B. rührt man 464 (Teile) Ölsäure-N-(β -oxyäthyl)-amid u. 221 Phthalsäureanhydrid bei 95—100°, bis die Probe sich in NaOH löst, gibt nach dem Abkühlen zu dem viscosen Ester W., u. führt ihn in sein Na-Salz über. 70 dieses Salzes können zusammen mit 30 Di-Na-Salz von N-Benzyl- μ -heptadecylbenzimidazolidisulfonsäure zur Griffverbesserung von Cellulosefasern verwendet werden. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 248 vom 24/2. 1947, ausg. 2/2. 1949. Schwz. Prior. 27/2. 1946.)
DONLE. 8029

Trubensis Ltd., London, Großbritannien (Erfinder: E. B. Higgins), Zuführung eines Weichmachers zu einem Textilgut. Für halbsteife, waschbare Gewebe u. Kleidungsstücke verwendet man als Einlage Gewebe, die sowohl Fäden aus einem thermoplast. Fasergut, bes. Cellulosederiv., wie Celluloseacetat, als auch nichtthermoplast. Fäden, z. B. aus Cellulose, enthalten. Für diese Gewebe wird eine Behandlung mit Weichmachern derart vorgeschlagen, daß die vom Gewebe aufgenommene Menge Weichmacher kontrolliert wird durch dessen Aufnahme durch die nichtthermoplast. Fäden. Hierzu werden die Gewebe mit einer wss. Emulsion des Weichmachers derart behandelt u. hierbei Konz. u. Behandlungsdauer so bemessen, daß eine vorherbestimmte Menge Weichmacher von den nichtthermoplast. Fäden aufgenommen wird. Anschließend wird der Überschub durch Mangeln oder andere Preßverf. entfernt u. darauf das Textilgut getrocknet. Als wss. Emulsion wird nach dem Beispiel eine solche von 227 kg eines Gemisches aus 55% Formanilid u. 45% Form-o-toluidid in einer Lsg. aus 10,9 kg Casein in 213,4 kg W. u. 5,5 kg Boraxhydrat bei ca. 93,5° u. pH 7,5 verwendet. — Ausführliches Beispiel. (Schwed. P. 124 668 vom 23/5. 1945, ausg. 19/4. 1949. E. Prior. 23/5. 1944.)
J. SCHMIDT. 8029

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übert. von: Carleton S. Francis jr., Chestnut Hill, Pa., V. St. A., Filzähnliches Material, kann aus nicht verfilzbaren Fasern, wie Baumwolle, Flachs, Jute, Kapok oder Cellulosederiv. hergestellt werden, wenn man 3—20% Fasern aus Copolymeren von Vinylchlorid einerseits u. Vinylacetat, Acrylharz oder Styrollharz andererseits zusetzt u. das Gemisch auf 200° F erhitzt, wobei Verfilzung eintritt. (A. P. 2 459 803 vom 23/10. 1939, ausg. 25/1. 1949.)
KALIX. 8045

American Viscose Corp., übert. von: Carl Schlatter, Wilmington, Del., und Carl V. Homberg, Crossett, Ark., V. St. A., Dehydrieren und Schmelzen von Celluloseesterfäden. Das nach dem Spinprozess noch feuchte Material wird bei 80—100° mit einer 1—10% ig. wasserentziehenden Lsg. von Äthern u. Estern mehrwertiger Alkohole, wie Glykol, Glycerin, Mannit u. Sorbit, u. Fettsäuren, die 6 Äthylengruppen enthalten, z. B. Polyäthylen-glykolmonostearat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonostearat, Diäthylenglykolmonooleat, Diäthylenglykolmonostearat, Sorbit-di-, tri-, tetrastearat, in Naphthenen, Cycloparaffinen, Bzl., Toluol, Xylol u. a. behandelt. Durch das Pumpen der Dehydrierungs-Fl. durch den Spinnkuchen kann jeder gewünschte Feuchtigkeitsgeh. (normalerweise 11%) erzielt werden. Die Trocknungszeit beträgt hierbei 3 Stdn. gegenüber 3 Tagen bei Heißlufttrocknung. Während des Prozesses bleibt ein kleiner Teil des Stearats auf der Faser fixiert. (A. P. 2 460 400 vom 13/7. 1944, ausg. 1/2. 1949.)
KISTENMACHER. 8077

Courtauld's Ltd., Alfred F. Millidge und Claude L. Knight, England, Herstellung wäbrig-alkalischer, verspinnbarer Lösungen von Pflanzeneiweiß. Als Stabilisierungsmittel werden CN-Ionen bildende Stoffe (Alkali-, Erdalkali-, NH₄-Cyanide) zugesetzt. — Z. B. löst man 1 (Teil) aus entöltem Erdnußmehl gewonnenes Protein in 4 NaOH (1% ig) zu einer 20% ig. Lsg. u. gibt 0,1% NaCN als 10% ig. wss. Lsg. zu. (F. P. 942 268 vom 24/2. 1947, ausg. 3/2. 1949. E. Prior. 25/2. 1946.)
DONLE. 8079

B. F. Goodrich Co. New York, N. Y., übert. von: Vernon L. Folt, Akron, O., V. St. A., Herstellung von Mischpolymerisaten aus Vinylidenhalogeniden, Vinylestern und Maleinsäurediestern. Man nimmt ca. 30—90 (Gewichts-%) Vinylidenchlorid, -fluorid, -bromid oder -chlorfluorid, 1—45 Dimethyl-, Diäthyl-, Di-n-propyl-, Diisopropyl-, Di-n-butyl-, Diisobutylmaleat u. 1—25 Vinylchlorid, -bromid, -fluorid, -cyanid, -acetat, -chloracetat, -propionat, -butyrat, -benzoat u. polymerisiert in bekannter Weise. Die Polymeren können aus niedrig viscosen Schmelzen zu Fäden versponnen werden, die gereckt werden können. Die Polymeren sind vorwiegend kristallin u. haben einen scharfen F. oberhalb 150°. — 100 (Gewichtsteile) Monomeres aus 85% Vinylidenchlorid, 10 Diäthylmaleat u. 5 Vinylchlorid, 250 W., 0,6 NaHCO₃, 0,6 Dispergator aus Gelatine u. Na-Diisobutylnaphthalinsulfonat u. 0,3 o.o'-Dichlorbenzoylperoxyd werden im geschlossenen Behälter bei 50° gerührt. Das Polymere hat F. 185° (gemessen als Pulver auf einer erhitzten Metallplatte). Man mischt das Polymere mit Plastiziermittel, Stabilisator usw., erhitzt 5—10° über den F. u. spinnt bei niedrigem Druck zu einem Faden, der nach Verfestigung gereckt wird. Beim Stehen über Nacht oder kurzem Erhitzen bei 100—150° krist. der gereckte Faden u. hat die Zugfestigkeit 40000—60000 lbs/sq.in. (A. P. 2 460 573 vom 10/4. 1946, ausg. 1/2. 1949.) PANKOW. 8081

William Ferguson Leggett, The story of silk. New York: Lifetime Eds. 1949. (375 S.) \$ 5.—

P. P. Matlissen, Die Herstellung der Viscosestapelfaser. M.-L. Giesgprom. 1949. (148 S.) 8 Rbl. 50 Kop. [In russ. Sprache].

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

T. A. Kucharenko, Die Aufteilung der Huminsäuren fossiler Kohlen in Fraktionen. Auf Grund von Extraktionsverss. an einer erdigen u. 2 glänzenden Braunkohlen unter Anwendung von 0,1n. Lsgg. von Na-Oxalat, NaF, Na₂CO₃, NH₄OH u. NaOH unter N₂, Lsgg., bei denen das p_H von 6,6—13,0 ansteigt. schließt Vf., daß es sich bei den extrahierten Huminsäuren (I) um Gemische einander nahestehender Säuren handelt. Durch Lsgg. mit höherem p_H ließ sich die Ausbeute an I steigern. Im Falle der glänzenden Kohlen vermochte nur NaOH nennenswerte Mengen an I zu extrahieren. Am Beispiel der erdigen Braunkohle ist ersichtlich, daß mit steigendem p_H des Extraktionsmittels der Geh. der gewonnenen I an C von 61,8 auf 65,8% u. an H von 3,8 auf 4,9% ansteigt, während die Menge der funktionalen Gruppen leicht abfällt, u. zwar ist dieser Wert umgekehrt proportional der Ausbeute an der betreffenden Fraktion. NH₄OH gibt nur Prodd. mit erhöhtem N-Geh., es ist daher für Extraktionszwecke ungeeignet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 317—20. 11/9. 1949. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ULMANN. 8124

Friedrich Reuter, Verwendung von Erfahrungszahlen für die Kohlenbewertung. Aus der nach der Tiegelmeth. ermittelten Immediatzus. einer Steinkohle kann man in Abhängigkeit vom Geh. der Kohle an flüchtigen Bestandteilen die zu erwartende Gasausbeute, den Gasheizwert, die Gaswertzahl sowie den oberen u. unteren Kohlenheizwert aus empir. Kurven ermitteln. Ein Vgl. der so theoret. gefundenen Werte mit denen des prakt. Betriebs ermöglicht zu beurteilen, wie der Betrieb mehr oder weniger gut arbeitet. Außerdem können verschied. Kohlensorten untereinander verglichen werden. (Gas- u. Wasserfach 90. 309—10. 30/6. 1949. Berlin.) F. SCHUSTER. 8126

Donald Bagley, Der Koksofen von Still. Beschreibung des Regenerativverbundofens von STILL mit mehrstufiger Beheizung u. Grobraumkammern. Verarbeitungsmöglichkeit treibender Kohlen. Anwendung von STILL-Öfen in der Gasversorgung. Betriebsergebnisse u. Beispiele von Betriebsanlagen in England, Italien, Deutschland u. der Tschechoslowakei. (Coke and Gas 11. 265—70. Aug. 1949.) F. SCHUSTER. 8156

—, Versuchsergebnisse der Verkokung. Korrektur auf Grund eines normalen Inertengehalts im Gas. Die Inerten — O₂, N₂ u. CO₂ — kommen entweder infolge chem. Rkk. der verkokenden Kohle ins Gas oder als zusätzliche Fremdbestandteile aus angesaugten Rauchgasen oder Luft. Da die auf einen bestimmten Gasheizwert bezogenen Stadtgasausbeuten wesentlich abhängen von der Menge der Inerten, ist es notwendig, für Vergleichsunterss. auf einen Standardwert der Inerten zu beziehen. Auch H₂ u. CO, die aus den Heizzügen angesaugt wurden, verschieben das Bild. An zwei Kohlen werden die Ergebnisse von Verkokungsverss. unkorrr. u. korr. wiedergegeben. (Gas J. 259. 647—49. 14/9. 1949.) F. SCHUSTER. 8156

—, Ölraffinerien als Stadtgasquellen. Die Errichtung von Erdölraffinerien in Großbritannien in großem Maßstab legt die Möglichkeit der Verwendung des Raffineriegases für städt. Versorgungszwecke nahe. Zus. des Raffineriegases. Für städt. Versorgungszwecke

zwecke verfügbare Mengen. Verteilungsmöglichkeiten an die Verbraucher. Verwendungsmöglichkeiten. (Coke and Gas 11. 169—72. Mai 1949.) F. SCHUSTER. 8156

—, *Kühlung und Wasserwaschung von Gasen aus Verkoksanlagen.* Kühlung durch Wassereinspritzung in die heißen, die Verkoksöfen verlassenden Brenngase. Verwertung der fühlbaren Abwärme der heißen Gase. Aufbereitung mit Hilfe der Wärmepumpe. Ergebnisse der jetzt gebräuchlichen Arbeitsweise bei der Gaskühlung. Wärmeinhalt des Gases auf dem Wege vom Ofen zum Gasbehälter. Wärmeübergänge. Einfl. der Gasgeschwindigkeit. Luftkühler. Naphthalinbeseitigung bei der Gasaufbereitung. (Coke and Gas 11. 315—20. Sept. 1949.) F. SCHUSTER. 8164

W. Bielenberg, *Grundsätzliche Betrachtungen zur Zerlegung der Mineralöle mit Lösungsmitteln.* Zusammenfassende Darst. des derzeitigen Standes unserer Kenntnisse der Selektivraffination von Mineralölen. Ausblicke über Anwendbarkeit bereits ermittelter Kennzahlen zur Kontrolle des Raffinationsverlaufes. (Bergbau u. Energiewirtschaft. 2. 126—30. April/Mai 1949.) ALLNER. 8194

—, *Die Herstellung synthetischer Brennstoffe.* Die Bedeutung synthet. Brennstoffe wurde von LANDA, Prag, auf der letzten Konferenz der UN hervorgehoben. Die erschlossenen u. vermuteten Stein- u. Braunkohlenvorräte der Welt (7,3 Billionen t) reichen unter Zugrundelegung des Erdölverbrauchs von 1947 (410 Millionen t) für 200 bis 2100 Jahre aus, während die Erdölvorräte sehr begrenzt sind u. die Förderung aus größeren Tiefen immer kostspieliger wird. Die für synthet. Brennstoffe in Betracht kommenden Methoden der Hydrierung u. der Synth. werden nach ihrem jetzigen techn. Stand besprochen, u. es wird berechnet, daß für 1 kg Synthesebenzin 5,7 kg Kohle insgesamt erforderlich sind, d. h. einschließlich aller Energiekosten. Es wird vermutet, daß diese Ausbeuten zu verbessern sind. Für die Synthesegaserzeugung wird die LURGI-Druckvergasung u. die Verwendung von reinem O₂ als zukunftsreich angesehen. Verbesserungen, wie Einrichtung der Generatoren auf Vergasung von Braunkohle u. stark H₂O-haltige Brennstoffe (über 25%) sind zu erstreben, ebenso wie eine Kupplung der O₂-Erzeugung mit der NH₃-Synthese. Große Bedeutung wird den Nebenprod. der synthet. Verfl. zugeschrieben, mit Einschluß von Asche u. Schlacken. Betriebskosten können durch automat. Steuerung wahrscheinlich erheblich red. werden. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 303—304. 9/9. 1949.) FREE. 8198

Herbert Köbel, Paul Ackermann, Robert Juza und Hans Tentschert, *Untersuchungen an Eisenkatalysatoren für die CO-Hydrierung.* 2. Mitt. Mitteilung zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese. (1. vgl. C. 1949. II. 715.) An Hand von katalyt., röntgenograph., magnet., thermomagnet., analyt. u. Sorptionsmessungen an α -Fe₃O₅-Präpp. [aus Fe(NO₃)₃] mit geringen Cu- u. Alkalizusätzen wurde der Bau der Fe-Kontakte untersucht. Ergebnisse: Vor der Formierung liegen die Kontakte als α -Fe₃O₅ vor, dessen Kristallisationszustand durch Cu oder Alkali nicht beeinflusst wird. Cu- oder Alkaliferit konnten in den Präpp. vor der Formierung nicht nachgewiesen werden. Bei n. Druck mit CO u. H₂ formierte u. in Betrieb gewesene Präpp. bestehen anfangs hauptsächlich aus Magnetit, Fe₃O₄, u. enthalten immer Fe-Carbid, dagegen kein metall. Fe. Ob Cu oder K in das Magnetitgitter eingebaut sind, war nicht zu entscheiden. Cu war röntgenograph. nur bei Gehl. über 5% nachweisbar, es liegt dann in elementarer Form vor. — Bereits während der Formierung tritt ein labiles Fe-Carbid mit dem CURIE-Punkt um 220° auf, das höchstens bis 290° therm. beständig ist. Bei längerer Synthesedauer erscheint ein stabiles Carbid, dessen CURIE-Punkt zwischen dem des Fe₃C u. des Fe₂C liegt. Hoher Alkaligeh., erhöhter Gasdruck u. hoher CO-Geh. führen bei längerer Betriebsdauer zur verstärkten Aushldg. einer dem Fe₂C zuzuschreibenden Phase mit einem CURIE-Punkt bei 250°, die bis 400° therm. beständig ist. Da selbst das prim. entstehende, labilste der 3 Carbide prakt. keinen Einfl. auf die katalyt. Aktivität ausübt, ist als sicher anzunehmen, daß dem Fe-Carbid nicht die ihm ursprünglich zugeschriebene Bedeutung als Zwischenprod. bei der Synth. zukommen dürfte. (Erdöl u. Kohle 2. 278—85. Juli 1949. Homberg/Niederrhein, Chem. Werke Rheinpreußen, u. Heidelberg, Univ.) ECKSTEIN. 8196

D. Downs und A. D. Walsh, „Klopfen“ in Verbrennungskraftmaschinen. Interess. über die Wrkg. von Zusätzen auf das „klopfbegrenzte“ Kompressionsverhältnis einer größeren Anzahl von Kraftstoffen haben gezeigt, daß das Klopfen eines Kraftstoffes durch wenigstens zwei Vorgänge verursacht wird. Bzl. u. CH₄ z. B. klopfen nur nach dem Hochtemperaturprozeß, wogegen andere KW-stoffe nach dem Tieftemperaturprozeß klopfen. Weitere Unters. über das Klopfverh. durch Zusätze zeigten, daß bei Bzl. u. CH₄ Formaldehyd u. N₂O₄ klopfördernd wirken, wogegen bei Isooctan Formaldehyd als Antiklopfmittel wirkt u. N₂O₄ nur einen sehr geringen klopfördernden Einfl. zeigt. Diese unterschiedliche Wrkg. beruht auf der verschied. Beeinflussung des Hoch- bzw. Tieftemperatur-Oxydationsprozesses. Auf H₂ wirken die Zusätze ähnlich wie bei Bzl.

u. CH_4 . Die Bleiempfindlichkeit von CH_4 u. H_2 ist beträchtlich, ältere Unterss. anderer Autoren ergaben bei H_2 keinen Einfl. von Bleitetraäthyl. (Nature [London] 163. 370—71. 5/3. 1949. Shorcham-by-Sea u. Cambridge, Ricardo & Co. u. Labor. of Phys. Chem.)
SCHÜTZA. 8206

F. R. Banks, *Der Einfluß von Tetraäthylblei auf Entwurf und Ausführung von Motoren*. Die Entw. des Pb-Tetraäthyls (I) als klopfverbessernder Zusatz in Auto- u. Flugbenzinen wird in ihren Auswirkungen beschrieben. Die Erscheinung des Klopfens war von HOPKINSON u. RICARDO schon 1905 beobachtet worden. MIDGLEY erkannte die Ursache im Treibstoff selber, er konnte mit CH_3J -, Anilin- u. Diäthyltellurid-Zugaben klopfverbessernde Wrkg. erzielen. Systemat. Unterss. führten ihn über $SnCl_4$ u. Sn -Tetraäthyl zu I (1921). Die Notwendigkeit, das bei der Verbrennung entstehende Pb-Oxyd aus dem Zylinder zu entfernen, erforderte die Zumischung von Äthylendibromid (II) für Flugbenzin oder die von II u. Äthylendichlorid für Autobenzen. Dieses „Ethyl“ kam 1923 auf den Markt. Die nötigen Br-Mengen für seine Herst. (heutiger Bedarf 130000 t/Jahr) werden aus Meerwasser gewonnen. Die hohe Giftigkeit des I ließ es kurze Zeit vom Markt verschwinden. 1930 wurde die von EDGAR entwickelte Octan-Skala in Verb. mit dem CFR-Motor für die prakt. Beurteilung der Treibstoffe eingeführt. Der erste Motor für Pb-Benzine war der „Red Head“ von CHRYSLER. Die höchstzulässigen I-Zusätze sind $0,8\text{ cm}^3$ reines I pro Liter Autobenzen u. $1,21\text{ cm}^3$ pro Liter Flugbenzin. Die Treibstoffe mit I-Zusatz wirkten sich in der Folge auf die Konstruktion der Motoren in mannigfacher Weise aus, bes. hinsichtlich des Verdichtungsverhältnisses u. der Korrosionseigg. gegenüber Pb-Verbb. (Zündkerzen, Ausgangsventile). Letztere Erscheinung wird ausführlich abgehandelt. Es wurde festgestellt, daß reines I allein bessere Wrkg. hat als die entsprechende Menge „Ethyl“. Dies ist auf Rkk. zwischen I u. den Zusätzen zurückzuführen, die einen Teil des Pb unwirksam machen. Der Verbrennungsraum soll so konstruiert sein, daß größtmögliche Turbulenz erreicht wird. S-Verbb. (Poly- u. Disulfide, Mercaptane) im Treibstoff beeinträchtigen die Pb-Empfindlichkeit. Thiophen hat fast keinen Einfluß. Bessere Zumischungskomponenten für I als die jetzt gebräuchlichen sind wünschenswert, doch scheint die Aussicht, sie in nächster Zeit zu finden, gering. (J. Inst. Petrol. 35. 264—92. April 1949.)
FREE. 8208

E. V. Paterson, *Gebrauchte Motorenöle, Einige Bemerkungen über die Auswertung von Untersuchungen von Ölproben aus dem Sumpf*. Es wird zunächst ein Überblick über die Einflüsse gegeben, die in Motoren zu einer Alterung bzw. Minderung der Qualität des Öles führen. Bes. wird darauf hingewiesen, daß die Ölunterss. nur im Zusammenhang mit den Arbeitsbedingungen der Maschinen u. deren mechan. Zustand beurteilt werden sollten, da die Untersuchungsergebnisse der Öle allein nicht immer die nötigen Rückschlüsse gestatten. Im einzelnen wird die Bedeutung der Viskosität, der Verdünnung durch Brennstoff, des Geh. an W., festen Partikeln, Asphalt, Asche, der Sonderstellung von Pb- u. Fe-Salzen u. des Verbrauches der Additive besprochen. Bemerkenswert erscheint die Feststellung, daß die Ölverdünnung in Dieselmotoren im Sommer u. Winter 3% nicht überschreiten soll im Gegensatz zu Benzinmaschinen mit 5 bzw. 7,5%. Schließlich werden noch einige in der Praxis erhaltene Versuchsergebnisse u. deren Folgerungen besprochen. (Automobile Engr. 39. 231—33. Juni 1949.)
EDLER. 8212

D. J. W. Kreulen und F. G. Kreulen van Selms, *Über die chemische Zusammensetzung oxydierter Mineralöle*. VII. oxydierten ein Weißöl (I) ohne u. ein Transformatoröl (II) mit 2% Geh. an aromat. Ringen. Die Oxydation erfolgte unter Berücksichtigung von Ergebnissen einer früheren Arbeit (J. Inst. Petrol. 34. [1948.] 930) ohne u. mit Zusatz von Glaspulver zum Öl. Während alle Oxydationsprodd. von I in Lsg. blieben, fiel bei II ein Teil (3,4% nach Umfällung mit PAe. aus C_6H_6 -Lsg.) als Harz aus. Alle Prodd. der Oxydation wurden als CO-haltige Oxysäuren oder deren Anhydride identifiziert. Sie besitzen ca. gleiches Mol.-Gew. wie die Frischöle. Die EZ. läßt weniger auf Ester als auf Anhydride schließen. Der Viscositätsanstieg ist auf Bldg. polarer, bes. CO-Gruppen, zurückzuführen. Ähnliche Unterss. wurden mit gebrauchten Flugmotorenölen ausgeführt, wobei SZ., EZ. u. Carbonylzahl ermittelt wurden. Genaue Trennungsschemata u. Tabellen mit Analysenwerten. (J. Inst. Petrol. 35. 88—96. Febr. 1949.)
FREE. 8218

J. R. Crowther, T. E. Pitkethly und R. Stansfield, *Sunbury-Ölprüfmaschine*. Die mangelhafte Reproduzierbarkeit von mit verschied. Maschinen (CATERPILLAR 1-Cylinder Diesel, CHEVROLET 6-Cylinder Automotor, 6G.M. 71, hochtouriger 2-Taktdiesel) erhaltenen Schmieröltesten führte zur Konstruktion der SUNBURY-Schmierölprüfmaschine, die unter Verwendung bisher gewonnener Erkenntnisse für Benzinantrieb (Verdichtungsverhältnis 6:1) entworfen wurde. Die Kraftaufnahme erfolgt über HEENAN & FROUDE-Wasserbremsen, Typ DPX 1. Genaue Beschreibung aller Einzelheiten der Konstruktion. (J. Inst. Petrol. 35. 245—58. April 1949.)
FREE. 8220

A. Cameron, *Einige Versuche an einer Lager- und Verschleiß-Prüfmaschine*. Mit einer abgeänderten TIMKEN-Prüfmaschine für Verschleiß- u. Schmiermittelprüfung wurde versucht, die Grundlagen für das Schmierfilmverh. zu veranschaulichen. Die Messungen der Filmdicke, des Reibungswiderstandes u. des Reibungskoeff. geben bei der Auswertung befriedigende Erklärungen der beobachteten Erscheinungen. (J. Inst. Petrol. 35. 126—31. Febr. 1949.) FREE. 8222

A. R. Lee und E. J. Dickinson, *Die Eigenschaften von Straßenteer in ihrer Abhängigkeit von der Straßenbauart*. 1. Mitt. Aufgabe des Teers im Straßenbau. Daraus sich ergebende Anforderungen an die Teereigenschaften. Teerstraßenarten. Beziehungen zwischen Laboratoriums-Untersuchungsergebnissen u. den prakt. Ergebnissen auf der Straße. Physikal. Konstanten des Straßenteers. (Coke and Gas 11. 321—25. Sept. 1949.) F. SCHUSTER. 8236

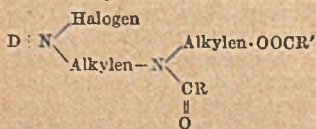
Humphreys & Glasgow Ltd. und Norman Henry Williams, England, *Erzeugung von Wassergas*. Luft u. Wasserdampf (u./oder andere Gase) werden vorgewärmt, bevor sie in die Brennstoffschicht eingeblasen werden. Die Vorwärmung erfolgt in einem zwischen Generator u. Wärmeaustauscher eingeschalteten Regenerator; er nimmt die cycl. Temperaturschwankungen der vom Generator zum Austauscher ziehenden gasförmigen Prodd. u. Anteile an unverändertem Wasserdampf auf. — Zeichnungen. (F. P. 942 158 vom 18/1. 1947, ausg. 1/2. 1949. E. Priorr. 17/1. u. 18/12. 1946.) DONLE. 8153

Virgil Stark, New York, N. Y., V. St. A., *Ölwassergaserzeugung*. Eine Suspension von schwerem Heizöl u. Wasserdampf wird nach Zusatz weiteren überhitzten Wasserdampfes in von außen erhitzten Räumen in Ggw. von Katalysatoren im wesentlichen zu CH₄, CO u. H₂ therm. zersetzt. Der sich dabei abscheidende C wird durch period. Überleiten von Wasserdampf in CO u. H₂ umgesetzt. Das Öl-Dampfgemisch wird durch Versprühen bzw. Verdampfen des Öls erzeugt. In einem 2. Behälter, dem Vergaser, wird das Gemisch mit zusätzlichem, überhitztem Wasserdampf durch Wassergasspaltung umgesetzt. In einem 3. Behälter wird die Abhitze der Gase zum Verdampfen des Reaktionswassers u. zum Erhitzen des Öls verwendet. Um z. B. ein Gas von 530 Btu. zu erzeugen, wird im 1. Behälter bei 650° F ein Öl-Dampfgemisch mit einem Heizwert von 1700 Btu. erzeugt. Anschließend wird das Gemisch nach Zusatz von weiterem überhitztem Dampf in dem 2. Behälter über Kontaktstoffen, z. B. aus Metall- oder Steingutstücken weiter gespalten, so daß eine große Menge Generatorgas entsteht. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 465 666 vom 15/3. 1946, ausg. 29/3. 1949.) HOLM. 8161

E. A. Packard, New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: W. F. Faber), *Erzeugung von Ölgas*. Man vergast Öl mit Luft unter Zusatz von O₂, wobei das feinverteilte Öl u. die mit O₂ angereicherte Luft in die Reaktionszone entgegen der Flammenrichtung mit größerer Geschwindigkeit als die der Flammenfortpflanzung eingeleitet wird. Hierbei werden Ölstrahl u. Luft vorzugsweise senkrecht gegenein角度geführt. Die Reaktionstemp. soll zwischen 704 u. höchstens 982° liegen. Um ein Brenngas von ca. 4800 kcal je m³ zu erzeugen, vergast man ein Gemisch von ca. 14,5 kg Öl mit 5,5 m³ O₂ u. 6,6 m³ Luft bei ca. 816°. Das anfallende Gas enthält je nach dem O₂-Geh. der Verbrennungsluft 24 bis 37% CO. — Vorr., 5 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 850 vom 11/2. 1946, ausg. 10/5. 1949. A. Prior. 10/2. 1945.) J. SCHMIDT. 8161

James E. Norman, Birmingham, Ala., V. St. A., *Bohrflüssigkeit*. Bei Erdöl-Quellen werden als Bohr-Fl. Anschlämmungen von durch Flotation gewonnenen BaSO₄-Konzentraten verwendet. Um den die einzelnen Teilchen bedeckenden Flotationsfilm zu beseitigen, werden üblicherweise die Konzentrate geröstet. Dabei entstehen aber aus den begleitenden Verunreinigungen (Metallsulfiden) geringe Mengen H₂SO₄ u. H₂SO₃, die in der Bohr-Fl. sehr stören. Zu deren Beseitigung wird vorgeschlagen, diese Säuren vor oder nach dem Rösten durch Zugabe von BaCO₃ (oder SrCO₃) in Mengen von ca. 5 lbs pro t Konzentrat in unschädliche unlösl. Verbb. zu verwandeln. (A. P. 2 471 446 vom 25/6. 1946, ausg. 31/5. 1949.) SCHREINER. 8191

Petrolite Corp., Ltd., Wilmington, Del., übert. von: **Melvin De Groote**, University City, und **Bernhard Keiser**, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Quaternäre Ammoniumverbindungen* der nebenst. allg. Formel, in der RCO einen niedrigmol. Carbonsäurerest mit 5 oder weniger C-Atomen, R'CO einen solchen



mit mindestens 8 u. nicht mehr als 32 C-Atomen darstellt u. DN: einen heterocycl. Rest der Pyridingruppe (Pyridin, Chinolin, Isochinolin), der C-methylsubstituiert sein kann, dienen bes. zur *Entemulgierung* von Erdöl-Emulsionen u. sind auch sonst zur Herabsetzung der Oberflächenspannung geeignet. Sie werden nach bekannten Methoden hergestellt. — 1 Mol. des Monolaurinsäurerestes des Diäthanolacetylamins wird mit 1,05 Mol Pyridin·HCl

solange auf 140—150° erwärmt, bis eine klare, wasserlösl. Fl. entsteht. Durch kleine Mengen freier Pyridinbase kann die Rk. beschleunigt werden. Auch kann bei etwas höherer Temp. (160—170°) gearbeitet werden. An Stelle von Pyridin-HCl kann auch das HCl-Salz einer Fraktion von Pyridinbasen verwendet werden, die bei 140° übergeht. (A. P. 2 459 994 vom 26/6. 1943, ausg. 25/1. 1949.) GANZLIN. 8191

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: **George L. Hervert**, Berwyn, und **Maurice J. Murray**, Clarend Hills, Ill., V. St. A., *Abtrennung von Cycloolefinen von Olefinen mit offenen Ketten*. Eine die genannten Olefine enthaltende KW-stoffmischung wird mit wss. Lsg. (4—12% W.) von Äthylenglykolmonomethyläther u. -monoäthyläther („Cellosolve“), -äthylbutyläther („2-Äthylbutylcellosolve“) oder Phenyl- u. Benzylcellosolve oder Diäthylenglykolmonomethyläther u. -monoäthyläther („Carbitol“), Butylcarbitol oder von entsprechenden Estern, wie Methylcellosolveacetat, Butylcarbitolacetat, Glykolacetat, Glykoldiformiat, durch Schütteln extrahiert. Nach dem Absetzen trennt man die Raffinat- u. Extraktphase. Erstere enthält die Olefine vom Typ $R-CH=CH_2$ u. $R-CH=CH-R'$. Die Extraktphase wird zwecks Entfernung des W. u. Äthers fraktioniert destilliert. Der Rückstand enthält dann die Cycloolefine. Äther u. W. werden zur Extraktion zurückgeführt. So wurde z. B. ein Trinidad-Druckdestillat (Kp. 182—223°) mit Methylcellosolve bei Raumtemp. extrahiert u. in der mit W. gewaschenen Extraktschicht, die 54% der KW-stoffe enthielt, der n_D zu 1,4880 gegenüber 1,4829 im Ausgangsöl ermittelt. Weitere Beispiele. 1 Zeichnung. (A. P. 2 463 036 vom 1/12. 1945, ausg. 1/3. 1949.) HAUSWALD. 8193

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Wiedergewinnung von H_2SO_4 aus dem Säureschlamm der Erdölraffination*. Man verd. den Schlamm mit W. derart, daß eine Schicht verd. Säure, die wenig KW-stoffe enthält, u. eine aus der Hauptmenge der KW-stoffe bestehende Schicht entstehen, bringt die wss. Säureschicht mit einer inerten Trägermasse, die durch Verbrennung der Koksabscheidungen erhitzt wurde, in Berührung, so daß der größere Teil der Säure dampfförmig abdest., während der verbleibende Rest durch die KW-stoffe u. anderen organ. Stoffe unter Bldg. von SO_2 , CO_2 , CO , Wasserdampf u. Spuren an SO_3 zers. wird. Dann leitet man das Dampfgemisch, das auch noch Spuren unzers. KW-stoffe enthält, über eine Schicht aus erhitztem, inerten Material, damit die Zers. u. die KW-stoffspaltung unter Bldg. von leichten KW-stoffen, Koks u. SO_2 — unter weitgehender Schonung von SO_3 — beendet wird. Schließlich brennt man die leichten KW-stoffe mit Luft oder anderen O_2 -haltigen Gasen (unter Vermeidung eines Überschusses) ab u. fraktioniert die Prodd. auf SO_3 . Die Abfallgase sind reich an SO_2 u. können in bekannter Weise auf SO_3 verarbeitet werden. — Beide Stufen des Verf. können in feuerfest ausgekleideten Drehöfen durchgeführt werden. (F. P. 941 428 vom 7/2. 1947, ausg. 11/1. 1949.) DONLE. 8195

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: **Richard C. Brandon**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Trennung von 2,3-Dimethylbutadien von Methylpentadien durch azeotrope Destillation* unter Zusatz von Methanol, wobei das Dimethylbutadien mit dem Methanol überdestilliert. Das Methanol wird aus dem Destillat mit W. aufgenommen u. das zurückbleibende 2,3-Dimethylbutadien rein fraktioniert. — Zeichnung. (A. P. 2 459 410 vom 7/3. 1947, ausg. 18/1. 1949.) F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Co. und **Robert E. Burk**, V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen*. Man unterwirft schwerere KW-stoffe oder Fraktionen, gegebenenfalls unter Zusatz von Butanen, der Einw. eines aus HF u. BF_3 bestehenden Katalysators, der durch Einhaltung von geeigneten Temp. u. Drucken in fl. Zustand gehalten wird. Die Menge BF_3 soll nicht mehr als 50 u. zweckmäßig nicht mehr als 25 Mol.-%, bezogen auf HF, betragen. Gewöhnliche Temp. wird bevorzugt. Spaltet man in Dampfphase, so soll die Temp. zwischen 38 u. 480° u. der Druck zwischen atmosphär. Druck u. 70 kg/cm^2 liegen. Der KW-stoff kann in fl. u. der Katalysator in Dampfphase vorliegen. Das Verf. läßt sich diskontinuierlich u. kontinuierlich durchführen. Mitunter wird ein Olefin zugeführt. Das Rohmaterial soll zuvor einer Entaromatisierung unterworfen werden. — Z. B. unterwirft man ein entaromatisiertes pennsylvan. Kerosin bei einem Gesamtdruck von 13 kg/cm^2 u. 32° einer Behandlung mit 89 Vol.-% HF, der soviel BF_3 enthält, daß der Partialdruck 10,5 kg/cm^2 beträgt. Nach 2 Stdn. enthält die obere der beiden Schichten ca. 30% Bzn. (bezogen auf gespaltenes Kerosin), mehr als 34% Isobutan u. weniger als 2,5% n-Butan, Propan u. Prodd. mit weniger als 3 C-Atomen. Die untere Schicht liefert nach Abscheidung des Katalysators ein trocknendes Öl. — Weitere Beispiele. (F. P. 941 122 vom 13/12. 1945, ausg. 3/1. 1949. A. Prior. 12/12. 1942.) DONLE. 8197

Cie. Francaise des Procédés Houdry, Frankreich, **H. A. Shabaker**, **G. A. Mills** und **R. C. Denison**, V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. Man verwendet modifizierte Tonerden, aus denen zumindest die Hauptmenge des ursprünglichen Geh. an „isomorphem“ Fe entfernt worden ist u. in denen der

Gesamtgeh. an Fe-Verbb., gerechnet als Fe_2O_3 , unterhalb 0,4% liegt. Sie enthalten nicht weniger als 93% SiO_2 u. Al_2O_3 (bezogen auf Trockensubstanz; Mengenverhältnis der beiden Komponenten höchstens 5:1). Der Rest besteht hauptsächlich aus MgO . — Das Fe wird dadurch entfernt, daß Fe-haltige Tonerden bei erhöhter Temp. mit einem gasförmigen oder dampfförmigen Mittel behandelt u. die säurelösl., dabei entstehenden Fe-Salze abgetrennt werden. Eine die Porosität erhöhende Vorbehandlung kann mittels Mineralsäuren erfolgen. Dann schließt sich die Behandlung bei ca. 650° an, für die sich ein sulfurierendes Gas bes. eignet (H_2S), das Fe-Sulfide liefert. H_2S kann in situ durch Einw. von H_2 auf sulfathaltige Tonerden erzeugt werden. Auch Cl_2 ist geeignet, das wenigstens teilweise flüchtige Fe-Chloride bildet. — Die Fe-Salze werden durch Einw. von Mineralsäuren oder Verflüchtigung entfernt. Es empfiehlt sich, die Tonerde, z. B. einen, gegebenenfalls aktivierten, Montmorillonit oder einen Kaolin, in Form kleinstückiger Agglomerate einzusetzen. Am Schluß wird das Prod. bei erhöhter Temp. in Ggw. eines chem.-akt. Gases calciniert. — Z. B. behandelt man einen sauer aktivierten Bentonit, der nicht gewaschen wird, in Pastillenform vorliegt u. 4,3% SO_4 -Ion enthält, 2 Stdn. bei 760° unter Luftausschluß mit H_2 , setzt das grauschwarze Prod. der Einw. von 5% ig. HCl aus, bis die Schwarzfärbung verschwindet, wäscht u. trocknet dann. Der Fe_2O_3 -Geh. ist von mehr als 2% auf 0,34% gesunken. Man calciniert 2 Stdn. an der Luft bei 565° u. verwendet das Prod. zur Spaltung eines Leichtgasöls. 32,9 Vol.-% Benzin. — Weitere Beispiele; experimentelle Daten usw. (F. P. 941 333 vom 30/1. 1947, ausg. 7/1. 1949. A. Prior. 30/1. 1946.)

DONLE. 8197

Standard Oil Development Co. und Karl J. Nelson, V. St. A., *Herstellung von Spalkatalysatoren auf Si-Mg-Grundlage*. Eine Suspension von Kieselsäurehydrogel wird mit MgO u. W. angerührt, die Lsg. oberhalb 21° u. unterhalb 100° gealtert u. zwischen 107 u. 315° getrocknet. Dann erfolgt Aktivierung, z. B. während 3 Stdn. bei $676,6^\circ$. Das Gel kann vorher dimensioniert werden (12 Maschen). — Das Anrühren erfolgt gegebenenfalls in einer Kugelmühle während 3—10 Min.; dann kann die M. einmal eine Kolloidmühle passieren. Alterungsdauer z. B. 5 Stunden. — Eine andere Möglichkeit der Herst. besteht darin, daß man ein gewaschenes Kieselsäuregel mit einem lösl. Mg-Salz imprägniert, eine Copräcipitation vornimmt u. die Restsalze auswäscht. (F. P. 941 436 vom 8/2. 1947, ausg. 11/1. 1949. A. Prior. 9/4. 1946.)

DONLE. 8197

Cie. Française des Procédés Houdry, Frankreich, und Henry D. Noll, V. St. A., *Regenerierung von Spalkatalysatoren*. In einer ersten Stufe werden die z. B. vorwiegend aus SiO_2 u. Al_2O_3 bestehenden Katalysatoren oberhalb 370° , doch unterhalb 565° mit dem sauerstoffhaltigen Regeneriergas behandelt. Hierbei werden ein Teil der kohligen Abscheidungen abgetrennt u. die schädlichen oder korrodierenden Gase u. Dämpfe, wie Wasserdampf, H_2S , SO_2 , SO_3 , NH_3 , N-Oxyde, ausgetrieben. Ist der Prozentsatz dieser Gase unter einen bestimmten Wert (Partialdruck $< 0,1 \text{ kg/cm}^2$) gesunken, so beendet man die Regenerierung in einer zweiten Stufe oberhalb 565° u. unterhalb ca. 815° . Nun sinkt der Partialdruck der schädlichen Gase auf weniger als $0,05 \text{ kg/cm}^2$ u. wird eine weitere Menge kohlehaltiger Abscheidungen entfernt. (F. P. 941 334 vom 30/1. 1947, ausg. 7/1. 1949. A. Prior. 30/1. 1946.)

DONLE. 8197

Usines de Melle (Erfinder: H. Guinot und A. Courtrier), Frankreich, *Alkylierung von Naphthalin* mit Olefinen unter Einw. von AlCl_3 bei n. Druck, gek. durch die Anwesenheit von Bzl., Mono- oder Polyäthylbenzol. Die in der ersten Rk. mit Äthylen gewonnenen Äthyl-naphthaline werden in einer zweiten Phase mit geringeren Mengen eines höheren Olefins weiter alkyliert. — Z. B. rührt man in einem Al-Behälter 70 kg Bzl., 25 kg Naphthalin u. 5 kg AlCl_3 , erhitzt auf 80° , leitet Äthylen (ca. $5 \text{ m}^3/\text{Stde.}$) ein, ersetzt dieses Gas, wenn die Rk. abklingt, durch Butylen, bricht ab, wenn 9 kg Butylen absorbiert sind, dekantiert, filtriert, wäscht mit W. u. dest., behandelt die bei 25 mm Hg bis zu 200° übergehenden Anteile noch mehrmals mit Äthylen u. Butylen u. erhält schließlich aus 100 kg Naphthalin 160 kg Schmieröl. Außerdem liefert die Zers. der Al-Komplexe 40 kg eines trocknenden Öls, das in Lacken verwendet oder zu Schmieröl hydriert werden kann. (F. P. 942 080 vom 10/3. 1942, ausg. 28/1. 1949.)

DONLE. 8221

Usines de Melle (Erfinder: Henri Martin Guinot und Maurice Mention), Frankreich, *Polymerisation von Olefinen mit AlCl_3* . Die bei dieser Rk. in Ggw. eines Verdünnungsmittels entstehenden leichteren KW-stoffanteile werden — z. B. durch Dest. — aus dem Rohprod. abgetrennt u. wieder der Einw. von AlCl_3 — bei ca. 40 — 120° — unterworfen. Dann läßt man absitzen, wäscht die obere Schicht mit saurem, dann alkal. W. u. dest. mit oder ohne Dampf. Der Destillationsrückstand ist ein hochwertiges Schmieröl; die flüchtigen Anteile werden einer weiteren Polymerisation unterworfen. — Beispiele für die Behandlung von Butylenpolymerisaten. (F. P. 942 083 vom 22/4. 1942, ausg. 28/1. 1949.)

DONLE. 8221

- S. J. W. Fleeth, Alcohol: A fuel for internal combustion engines. London: Chapman & H. 1949. (259 S.) S. 28.—
- Rudolf A. H. Rothe, Flüssige Kraftstoffe. Hannover: Wissenschaftliche Verlagsanstalt K.-G. in Gemeinschaft mit Wolfenbütteler Verlagsanstalt G. m. b. H. 1949. (159 S. m. 43 Texttab.) DIN A 5. DM 7,20.
- Adolf Thau, Brennstoffschwelung. N. F. von „Die Schwelung von Braun- und Steinkohle, 1927“ und „Kohlenschwelung, 1938“. Bd. 1. Schweltechnik und Schwebetrieb. Halle/S.: Knapp. 1949. 4°. (VIII + 395 S. m. 264 Abb. u. 160 Zahlentaf.) DM 38.—
- Adolf Thau, Leitfaden der Braunkohlenchemie. Halle (Saale): Knapp. 1949. (VIII + 274 S. m. 119 Abb. u. 89 Zahlentaf.) 8°. DM 9,80.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

Charles Stephens, *Methoden des Trocknens von Leder*. Die Möglichkeiten des Ledertrocknens vom einfachen Trockenboden bis zur modernsten Schnelltrockenanlage u. ihre Vorteile werden kurz skizziert. (Leather Trades' Rev. 92. 615—16. 29/6. 1949.) GIERTH. 8332

F. Stather und H. Herfeld, *Güterichtlinien für pflanzlich gegerbte Lederarten*. (Untersuchungen zur Qualitätsbeurteilung von Leder. 7. Mitt. (6. vgl. C. 1942. II. 2558.)) Das umfangreiche analyt. Untersuchungsmaterial des Deutschen Lederinstituts über die pflanzlichen Lederarten wurde einer eingehenden statist. Auswertung unterzogen, u. demzufolge wurden die bisherigen Güterichtlinien in einigen Punkten abgeändert. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst., Freiberg, Sa., Heft 1. 50—71. 1949.) GIERTH. 8340

F. Stather und H. Herfeld, *Güterichtlinien für mineralgare und kombiniert gegerbte Lederarten*. Untersuchungen zur Qualitätsbeurteilung von Leder. 8. Mitt. (7. vgl. vorst. Ref.) In gleicher Weise, wie im vorst. Ref. erwähnt, sind die Vff. nunmehr auch bei den mineralgaren u. kombinierten Ledern vorgegangen u. haben auch dafür neue Güterichtlinien aufgestellt. An Hand dieser Richtlinien kann nach einer vollständigen Lederunters. hinsichtlich chem. Zus., der physikal. Eig. u. der äußeren Beschaffenheit ein Urteil über die Qualität eines Leders abgegeben werden. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst., Freiberg, Sa. Heft 2. 3—20. 1949.) GIERTH. 8340

F. Stather und H. Herfeld, *Über den Einfluß langsamerer oder schnellerer Gerbart auf chemische Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und Lagerbeständigkeit pflanzlich gegerbter Unterleder*. Untersuchungen zur Qualitätsbeurteilung von Leder. 9. Mitt. (8. vgl. vorst. Ref.) Insgesamt 144 Rindhäute (je zur Hälfte Ochsen- u. Kuhhäute) verschied. Provenienz (je zur Hälfte schwarzgeschlecktes norddeutsches Niederungsvieh u. rotbuntes süddeutsches Gebirgsvieh) wurden auf 9 verschied. Lederfabriken gleichmäßig so aufgeteilt, daß jedes Werk je 8 halbe Kernstücke norddeutscher Ochsen-, norddeutscher Kuh-, süddeutscher Ochsen- u. süddeutscher Kuhhäute einzuarbeiten hatte, während von den 8 Gegen-Crouponhälften jedes der beteiligten anderen 8 Werke immer 1 Crouponhälfte erhielt. Für die Einarbeitung wurden Fabriken mit möglichst unterschiedlicher Gerbart ausgewählt, von reiner Altgrubengerbung mit 12 Monaten Gerbdauer über Grubengerbmethoden unter Verwendung höherkonz. Gerbrühen, kombinierten Gruben-Faß-Gerbmethoden mit mittleren Gerbdauern bis zur reinen Brühengerbung im Farben-gang u. Faß mit 1½ Monaten Gerbdauer. — In den Fabriken wurden die Weich-, Blößen- u. Ledergewichte ermittelt. Beziehungen zwischen Gerbart u. Fertiggewicht sind nicht festzustellen. Hinsichtlich der Provenienz geben die süddeutschen Häute bei gleicher Gerbart höhere Lederausbeuten als norddeutsche Häute. Hinsichtlich des Geschlechts weisen Kuhhäute eine etwas geringere Ausbeute auf als Ochsenhäute. — Für die Ermittlung der chem. Zus. der Leder verschied. Gerbung wurde das Muster immer an der gleichen Hautstelle jeder Crouponhälfte entnommen. Die Untersuchungsbefunde führen zu folgenden Feststellungen: Der organ. Auswaschverlust liegt bei den langsam gegerbten Ledern unter 3,0%, bei den unter Mitverwendung stärkerer Brühen in Grube u. Faß hergestellten Ledern über 11,0%. Der Geh. an Hautsubstanz beträgt bei altgrubengerbten Ledern mindestens 45%, während schneller gegerbte Leder geringere Werte aufweisen. Die Durchgerbungszahl liegt bei langsam mit dünnen Brühen gerbten Ledern zwischen 60 u. 66, unabhängig von der Gerbdauer, bei gesteigerter Brühenkonz. über 70. Wirklich in lang-samer Grubengerbung ausschließlich mit dünen Brühen hergestellte Leder weisen hohe Ledersubstanzgehh. über 75% auf; ihr organ. Auswaschverlust in Prozent der Leder-substanz liegt unter 10,0%. Das Verhältnis von gebundenem Gerbstoff zum organ. Auswaschverlust liegt unter 3,0. Mit höheren Brühenkonz. oder schneller gegerbte Leder haben durchweg Ledersubstanzgehh. unter 75%, der organ. Auswaschverlust steigt bis zu 18% an, u. das Verhältnis von gebundenem Gerbstoff zu organ. Auswaschverlust liegt unter 3,0. — Hinsichtlich des Einfl. der Provenienz ist der organ. Auswaschverlust bei dem lockeren norddeutschen Gefälle höher als bei den festeren süddeutschen Häuten. Bei allen Gerbart ist der Geh. an gebundenem Gerbstoff bei den norddeutschen Häuten

nicht unbeträchtlich niedriger als bei den süddeutschen. Die Durchgerbungszahl ist bei den norddeutschen Häuten beträchtlich höher, das süddeutsche Häutematerial benötigt also infolge seiner dichteren Struktur eine längere Gerbdauer zur Erreichung der gleichen Gerbintensität. — Ein grundsätzlicher Einfl. des Geschlechts (Kuh- oder Ochsenhäute) ist in der chem. Zus. nicht zu erkennen. — Bzgl. der physikal. Eigg. besteht kein regelmäßiger Zusammenhang zwischen Gerbart u. Gerbdauer. Die Abhängigkeit der Provenienz tritt bei einzelnen Eigg. deutlich, wenn auch nicht stark in Erscheinung. Das süddeutsche Material gibt etwas höhere Raumgewichte u. etwas günstigere Zugfestigkeiten. Um den Einfl. der Gerbart auf die Zus. des Leders in seinen verschied. Schichten festzustellen, wurde bei den Ochsenhäuten das Leder zusätzlich in 3 gleiche Schichten (Narben-, Mittel- u. Aaseitenschicht) gespalten u. untersucht. Die Außenschichten weisen höhere Gehh. an Mineralstoffen, auswaschbaren organ. Stoffen, höhere Werte an gebundenem Gerbstoff, niedrigere Werte an Hautsubstanz zu damit höhere Durchgerbungszahlen auf als die Mittelschicht. Dagegen kann ein Zusammenhang zwischen Gerbart des Leders u. seiner schichtenmäßigen Zus. nicht festgestellt werden. — Für prakt. Trageverss. auf einer Versuchsstrecke wurde jeweils den beiden verschied. gegerbten Crouponhälften einer Haut je eine Sohle an der gleichen Hautstelle entnommen u. als Sohlenpaar am gleichen Schuhpaar getragen. Die Haltbarkeit, die in km bis zum Durchlaufen der Sohlen ermittelt wurde, ist bei den altgrubengegerbten Ledern von 12 u. 11 Monaten Gerbdauer am größten, bei dem am kürzesten, in 1½ Monaten gegerbten Leder am geringsten. Die Ergebnisse der Trageverss. stimmen gut überein mit den nach STATHER u. HERFELD ermittelten Abnutzungskoeffizienten. Für gute Haltbarkeit ist eine hohe Durchgerbungszahl keineswegs erwünscht. — Nach zweijähriger n. Lagerung im Lederlager wurden die Leder hinsichtlich chem. Zus. u. physikal. Eigg. erneut untersucht. Bzgl. der chem. Zus. hat nach dieser Zeit der Geh. an organ. Auswaschverlust abgenommen, der gebundene Gerbstoff entsprechend zugenommen u. dadurch die Durchgerbungszahl u. der Ledersubstanzgeh. sich erhöht. Die p_H -Werte sind nach der Lagerung höher. Hingegen zeigen die physikal. Eigg. keine Änderungen. — Schnellalterungsverss. in mit Feuchtigkeit gesätt. Sauerstoffatmosphäre bei 35° ergeben nach 1, 3 u. 6 Monaten eine sich verstärkende Abnahme der Zugfestigkeit u. Bruchdehnung u. ein Ansteigen des p_H -Wertes. Bei einer Freiluftlagerung wurden die Leder Wind u. Wetter ausgesetzt u. vor Beginn, nach 3, 6, 9 u. 12 Monaten untersucht. Unter dem Einfl. des Regens nehmen die Gehh. an Mineralstoffen u. auswaschbaren Stoffen mit zunehmender Lagerdauer ab. Während der ersten 6 Monate steigt die Durchgerbungszahl an, um später wieder abzufallen. Auch bei dieser Versuchsreihe steigt der p_H -Wert mit zunehmender Lagerung an. Hinsichtlich Zugfestigkeit ist bei allen Ledern eine regelmäßige Abnahme mit zunehmender Lagerdauer festzustellen. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg, Sa., Heft 2. 31—51. 1949.) GIERTH. 8340

Karl Werner, Herstellung und Verwendung von Kunstleder. Die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von Kunstleder werden genannt u. die deshalb sich notwendigerweise entwickelnden Arten aus natürlichen u. synthet. Rohstoffen nach fortschrittlichen Arbeitsbedingungen besprochen. Außer Kunstleder auf Gewebebasis verwendet man das durch Imprägnieren von Cellulosefasern mit Kunstharzemulsionen hergestellte „Vlieskunstleder“, das noch Oberflächenverschönerung durch Lackieren u. Prägen erfährt. Die Vorbehandlung der Gewebarten u. ihre Grundierung werden beschrieben, sowie die Beschichtung mit Filmbildnern, z. B. Nitrocellulose, Polyvinylchlorid, Polyacrylsäureester, Naturkautschuk, synth. Buna oder Polyisobutylen, Weichmachern, Farb- u. Füllstoffen u. die Schwierigkeiten bei der Verschiedenheit der Schichtträger erwähnt. (Kunststoffe 39. 141—42. Juni 1949. Wolfgang, Krs. Hanau.) SCHLÄGER. 8352

F. Stäther und R. Schubert, Technische Analyse von Lederfettungsmitteln. Für die Analyse von Fettstoffen bestehen 2 verschied. Methoden, die „Einheitsmeth. der Wizöff“ u. die „International vereinheitlichten Methoden der Fettanalyse“. Neben dieser Frage der analyt. Bestimmungsmethoden bereitet das Anpassen der Untersuchungsmeth. an die bei techn. Fettgemischen vorliegenden starken Variationsmöglichkeiten in der rohstoffmäßigen Zus. noch größere Schwierigkeiten. Die heutigen Lederfettungsmittel stellen nicht nur Gemische der natürlichen Fettsubstanzen dar, sondern enthalten darüber hinaus oft zu weitaus größeren Anteilen Mineralöle, Teeröldestillate, Paraffin, Paraffingatsch, Wachs, Ceresin, Wollfett, synthet. Fettsäuren aus der Paraffinoxydation oder äther- bzw. esterartige synthet. Fettaustauschprodd., die im chem. Aufbau mit Naturfetten nichts gemein haben. Hinzu kommen noch Schwierigkeiten bei der Unters. sulfonierter Öle, bes., wenn Lickergemische Zusätze von Fettalkoholsulfonaten, Aromat. Sulfosäuren oder aliph. Sulfonierungsprodd. von Mersolcharakter enthalten. Bei der techn. Beurteilung der Einsatzfähigkeit von Lederfettungsmitteln interessieren weniger die einzelnen Aufbaukomponenten, vielmehr genügt meist eine allg. Charakterisierung, in

der neben dem eigentlichen Fettgeh. nach Verseifbarem u. Unverseifbarem die Gehh. an W., Mineralstoffen u. organ. Nichtfett vorliegen. Bei Lederfettungsmitteln sind nach Aufbau u. Einsatz im wesentlichen 2 Grundtypen zu unterscheiden, erstens die bei der Fettschmiere direkt angewandten, in W. nicht lösl. u. auch mit W. nicht homogen emulgierfähigen Fettstoffe, u. zweitens die mit W. mischbaren bzw. emulgierbaren Lickeröle, die stets in wss. Medium zur Anwendung gelangen. Um auf Grund analyt. Unterss. eine Qualitätsbewertung handelsmäßiger Lederfettungsgemische u. ein Urteil über ihre Einsatzfähigkeit abgeben zu können, wurde ein möglichst einfaches, dabei aber die wesentlichen Punkte umfassendes Untersuchungsschema aufgestellt, das für alle Typen einheitlich angewandt werden kann. Für die Unterscheidung der beiden Grundtypen ist in einer Vorunters. das Verh. gegen W. festzustellen. Für den Typus Fettschmiere werden folgende Einzelbestimmungen vorgeschlagen: W., Mineralstoffe, Eisenverb., organ. Nichtfettstoffe, Unverseifbares, SZ., p_H u. entsprechend für den Typus Fettlicker: W., Mineralstoffe, Eisenverb., Unverseifbares, Gesamtfettsäuren, Sulfonierungsintensität u. p_H . Auf Grund von Unterss. werden für die Einzelbestimmungen besondere Arbeitsvorschriften vorgeschlagen. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg, Sa., Heft 1. 84—90. 1949.)
GIERTH. 8364

S. H. Friestedt, Västra Bodarne, Schweden, *Entfetten von Schaf- und Ziegenhäuten*. Die gepickelten u. durch Kälken von Haarwurzeln, Epidermis, Fett u. Fleischtteilen befreiten Häute werden mit einem so starken Ammoniakbad behandelt, daß die Pickelsäure neutralisiert wird u. das Bad selbst dennoch alkal. bleibt u. die beim Kälken gebildeten freien Fettsäuren zu Ammoniakseifen gebunden werden. Man läßt die Häute eine Zeitlang in dieser Seifenlg. liegen, um nichtverseifte Fette zu emulgieren. Man kann die Ammoniakbehandlung auch in Ggw. von Lösungsmitteln für Fette durchführen. (Schwed. P. 124 851 vom 25/1. 1945, ausg. 10/5. 1949.)
J. SCHMIDT. 8337

Sixto Payno Mendicouague, Madrid, Spanien, *Äschern von Leder und Häuten vor der Gerbung*. Die Leder u. Häute werden vor der Gerbung mit einer Kalkbrühe, deren Geh. an CaO über 0,6% des Wassergewichts liegt u. der neutrale Metallsalze mit Mol.-Gew. unter 39,5 (*NaCl*, *KCl*, *MgCl₂* oder Mischungen) zugesetzt werden, behandelt. Dadurch wird die Hydrolyse u. die Abspaltung von NH_3 aus den Albuminen verhindert, die CaO-Aufnahme durch das Leder beschleunigt. Beispiel: Hirsch- oder Sämschleder: Auf 100 kg Haut 1500 Liter W., mehr als 10 kg CaO u. 2—6 kg NaCl + MgCl. Man erhält ein glattes u. volles Leder. Weitere Beispiele für Boxcalf-, Schaf-, Sohlen- u. Gürtelleder. (Schwz. P. 261 874 vom 4/12. 1946, ausg. 16/8. 1949. Span. Prior. 4/12. 1945.)
KRAUSS. 8337

O. R. Drakenberg, Stockholm, Schweden, *Chromgerbung*. Man verwendet als Gerbmittel eine Lsg., die man herstellt durch Rk. einer Lsg. von Chromisulfat, Chromalaun oder Alkalibichromat mit solchen Mengen Al oder Al-Legierungen, daß ein bas. Aluminiumsulfat gebildet wird, das ca. dem Chromisalz $Cr(OH)SO_4$ entspricht. Anschließend dampft man zur Trockne ein u. bereitet aus dem Rückstand die Gerblsg., wobei zur Vermeidung einer Gel-Bldg. freie Säuren zugesetzt werden. Als Al können Al-Abfälle, sowie auch Drehspäne von Mg-haltigen Al-Legierungen verwendet werden. Vorteilhaft soll die Gerblsg. je Mol bas. Chromisulfat $\frac{1}{2}$ Mol bas. Al-Sulfat enthalten. (Schwed. P. 124 852 vom 17/5. 1947, ausg. 10/5. 1949.)
J. SCHMIDT. 8337

Wolfgang Grassmann, Die Rohhaut und ihre Vorbereitung zur Gerbung. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (1648 S.) Pt. 1, § 36,—; Pt. 2, § 16,50.

A. N. Michailow, Physikalisch-chemische Grundlagen der Ledertechnologie. M.-L. Gisleprom, 1949. (352 S.) 11 Rbl. 60 Kop. [in russ. Sprache].

D. Woodroffe, Fundamentals of Leather Science. 2nd ed. Croydon, Surrey: A. Harvey. 1949. (178 S.) s 15,—.

XXII. Leim. Klebstoffe usw.

Paul Kluckow, *Fortschritte auf dem Gebiete der Klebemittel*. Die Anwendung von Nitrocellulose-, Polyvinylchloridkleber, Kautschuklsgg., Latexkleber u. von Klebern, bei denen 2 Lsgg. angewandt werden, nämlich Kautschuklsg. + Beschleuniger oder Härter u. Kunstharzkleber aus 2 verschied. Komponenten, wird besprochen. (Kautschuk u. Gummi 2. 259—60. Aug. 1949.)
PANKOW. 8388

Rudolph Köhler, *Klebstoffe für die papierverarbeitende Industrie*. Nach einigen Ausführungen allg. Art wird ein tabellar. Überblick über die wichtigsten Klebstoffe u. deren Anwendungsmöglichkeiten gegeben. Anschließend äußert sich Vf. über die Theorie der Klebung u. geht dann näher auf die Stärke- u. Dextrinklebstoffe, die wasserlösl. Celluloseäther u. die synthet. Papierklebstoffe ein. (Allg. Papier-Rdsch. 1949. 482—85. 15/9. Düsseldorf, Wiss. Labor. des Klebstoffwerkes Henkel & Cie. G. m. b. H.)
P. ECKERT. 8388

Carl Bayer, Über Kautschukklebstoffe für die Papierverarbeitung. Es werden ganz allg. die Bedingungen behandelt, die an einen Klebstoff zu stellen sind, u. im Anschluß hieran wird auf das PANA-Gummiervf. hingewiesen, über das Näheres nicht ausgesagt wird. (Allg. Papier-Rdsch. 1949. 486—87. 15/9.) P. ECKERT. 8388

Glenn Davidson, Aurora, Ill., V. St. A., Gewinnung eines Gemisches von Protein (I) und Hemicellulose (II) als Klebmittel aus dem Mehl der Preßrückstände von Ölsamen, bes. Sojabohnenmehl. Man digeriert die Mehle mit einer wss. Alkalislsg., z. B. mit 0,4—4% NaOH, berechnet auf die Mehlmenge, löst hierdurch das I u. suspendiert die II in fein verteilter Form, ohne daß die Cellulosefaser angegriffen wird, bringt die Mischung auf ein Vibrationssieb von 200 Maschen, das die Cellulose zurückhält, während II u. I-Lsg. hindurchgehen. Durch Ansäuern (p_H 4,5) des Filtrats fällt man das I, wodurch die II in filtrierbarer Form mit niedergeschlagen wird, filtriert, wäscht u. trocknet die Mischfällungen. Ausbeute 50—60 Gewichts-% des Sojabohnenmehls. (A. P. 2 464 075 vom 2/6. 1948, ausg. 8/3. 1949.) KONARSKY. 8385

British Industrial Plastics Ltd., London (Erfinder: A. Brookes), Bindemittel. Als Bindemittel für wss. Harnstoffformaldehydkunstharze, die zum Verleimen von Fournierhölzern dienen sollen, werden bis ca. 10% cellulosehaltige Stoffe (I) (zerkleinerte Baumwolle, Holzmehl, Sulfite- u. Kraftmassen) zusammen mit Benzylalkohol (II) als Imprägnierungsmittel verwendet. Es muß immer mehr II als I verwendet werden. Die Bindemittel neigen auch in starken Schichten nicht zum Zerbröckeln u. Rissigwerden. — Beispiele. (Schwed. P. 124 949 vom 6/11. 1940, ausg. 17/5. 1949. E. Prior. 6/11. 1939.) J. SCHMIDT. 8389

Ciba Soc. An., Basel, Schweiz (Erfinder: A. Gams, W. Kraus, E. Preiswerk, G. Widmer und W. Wieland), Verbinden von Werkstoffen, besonders von Metallen, mit Kunstharzklebstoffen. Man verwendet als Klebstoffe eine schmelzbare u. härtbare Mischung aus mindestens 2 Äthylenoxydgruppen enthaltenden Äthylenoxydverb. von Phenolen u. einem Härtungsmittel. Die Klebstoffe werden geschmolzen, auf die zu verbindenden Flächen aufgetragen u. diese dann in der Wärme gehärtet. Bevorzugt werden Diäthylenoxydderivv. von Polyphenolen, bes. von 4,4'-Dioxydiphenylmethan, verwendet. Als Härtungsmittel dienen Anhydride mehrbas. Carbonsäuren (Phthalsäureanhydrid), organ. oder anorgan. Basen oder deren leichtspaltbare Salze, oder auch Cyanamid. Man kann auch mehrere Härtungsmittel anwenden. Die Klebstoffe eignen sich bes. für die Verb. glatter porenfreier Oberflächen, bei denen Klebstoffe mit Lösungsmitteln oder solche, die beim Härten Gase entwickeln, sich nicht eignen. — Ausführliche Beispiele mit Angabe der Zugfestigkeitswerte. (Schwed. P. 124 849 vom 8/7. 1946, ausg. 10/5. 1949. Schwz. Priorr. 13/7. 1945 u. 28/5. 1946.) J. SCHMIDT. 8389

Handelsaktiebolaget Regenta, Stockholm, Schweden (Erfinder: L. Schulze-Wilkinghoff), Klebstreifen mit klebender, nicht trocknender Klebschicht werden auf der Klebseite mit einer nichtklebenden Zwischenschicht, z. B. Papierstreifen, versehen, die beim Aufrollen als Abstandhalter dient. Letzterer deckt vorzugsweise nicht den ganzen Querschnitt der Klebstreifen, sondern z. B. nur einen Mittelstreifen oder dgl. An Stelle von Papier kann man auch ein Harz oder einen Lack verwenden, die mit Hilfe eines leichtverdunstenden oder filmbildenden Lösungsm. aufgetragen werden. (Schwed. P. 124 722 vom 17/11. 1942, ausg. 19/4. 1949.) J. SCHMIDT. 8389

Alfons Tede und Fr. Kirchdorfer, Kitten und Klebstoffe, Fleckenentfernungsmittel. Augsburg: Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky. 1948. (200 S.) DM 10,50.

XXIV. Photographie.

Kodak-Pathé, Frankreich, und Robert C. Houck, John Russel und Samuel E. Sheppard, V. St. A., Regulierung des isoelektrischen Punktes von Gelatine (I), bes. solcher, die nach dem sauren Verf. gewonnen wird. Man erhitzt eine I-Lsg. in Ggw. von Substanzen, die das p_H der Lsg. erhöhen, z. B. NaOH, KOH, NH_2OH , $Ca(OH)_2$, Alkalicarbonat, Triäthanolamin, Pyridin, für eine bestimmte Zeit, z. B. einige Std., auf 30—60°, unterbricht dann die Einw. der bas. Substanz durch Neutralisierung mit Säure (HCl) u. wäscht das Prod. mit kaltem, dest. Wasser. — Die Abnahme des isoelektr. Punktes ist eine Funktion des p_H der Lsg. u. der Behandlungsdauer bzw. Temp. u. beeinflußt die für photograph. Zwecke wichtigen physikal. Eigg. von I, wie Viscosität, Quellbarkeit, Anfärbarkeit, Fällbarkeit durch Alkohol. — Tabellen, graph. Darstellung. (F. P. 941 188 vom 21/3. 1946, ausg. 4/1. 1949. A. Prior. 20/7. 1943.) DONLE. 8601

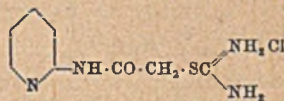
Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Edward B. Knott und John Morgan, Wealdstone, England, Emulsionszusatz zur Verhinderung des Bronzierens bei der Hochglanz-

heißbrocknung. Reine AgCl-Emulsionen erhalten einen Zusatz von Verbb. von der allg.

Formel $RSC \begin{matrix} \diagup NH_2X \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$. Hierin bedeutet X ein Halogenatom u. R eine Alkylgruppe, die amino- oder heterocycl. substituiert sein kann, so daß die Formel z. B. auch folgende

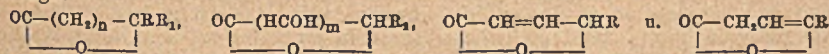
Struktur haben kann: $Y-NH-CO-CH_2-SC \begin{matrix} \diagup NH_2X \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$. Hierin stellt Y z. B. einen

Pyridyl-, Chinolyl-, Thiazolyl-, Benzthiazolyl- oder Pyrimidylrest dar. Die Verbb. werden der Emulsion in Mengen von 0,5—1,5 g auf 1 Liter zugesetzt, sie können auch im Entwickler oder Fixierbad angewandt werden, u. zwar in Mengen von 0,2—4,0 g im Liter, oder in einem besonderen 5% ig. Bad. — Beispiele: *S-Äthylthiuroniumbromid*, $C_2H_5 \cdot SC \cdot (NH_2) \cdot NH_2Br$, *S-n-Butylthiuroniumbromid*, *S-Cetylthiuroniumjodid*, *S-Amidoäthylthiuroniumchlorid*, *S-2-Thiazolylamidomethylthiuroniumchlorid* u. *S-2-Pyridylamidomethylthiuroniumchlorid*. (A. P. 2461987 vom 19/6. 1947, ausg. 15/2. 1949. E. Prior. 20/6. 1946.) KALIX. 8609



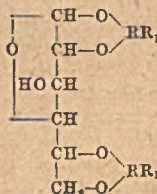
General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Frank J. Kaszuba, Binghampton, N. Y., V. St. A., *Haftschichten für Gelatineemulsionen auf Filmen*. An Stelle der zur Lsg. für die Herst. der Schichten meist zugesetzten organ. Säuren, die alle etwas desensibilisierend auf die darüber liegende Emulsion wirken, wird *Ascorbinsäure* in Mengen von 0,1—0,3% verwendet. Den Rest der Lsg. bildet W. (1,0—3,0%), Gelatine (0,5—1,5%) u. organ. Lösungsmittel. Bei ihrer Herst. löst man zuerst die Ascorbinsäure in warmem W., dann die Gelatine u. setzt die übrigen Komponenten zu. Eine solche Lsg. enthält z. B. 0,3% Ascorbinsäure, 1,0% Gelatine, 2,0% W., 2,7% Glycerin- α -chlorhydrin, 32% Methanol u. 62% Aceton. Ihre Zus., bes. bzgl. Aceton, ist etwas verschied., je nachdem sie auf Filmen aus Cellulosederivv. oder Linearpolyamiden aufgetragen wird. (A. P. 2461475 vom 18/12. 1946, ausg. 8/2. 1949.) KALIX. 8609

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Frank J. Kaszuba, Binghampton, N. Y., V. St. A., *Haftschichten für Gelatineemulsionen auf Filmen*. An Stelle der zur Lsg. für die Herst. der Schichten zugesetzten organ. Säuren, die alle etwas desensibilisierend auf die darüber liegende Emulsion wirken, werden Lactone (I) angewandt, die in diesen Lsgg. leicht hydrolysierbar sind, beim Auftrocknen zu einer Schicht jedoch leicht wieder Lactone zurückbilden. Es kommen hierfür I u. Oxy-I mit folgenden allg. Formeln in Frage:



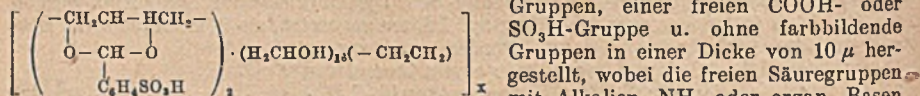
Hierin bedeutet R ein H-Atom, eine CH_2 - oder C_2H_5 -Gruppe, R_1 ein H-Atom oder eine CH_2 -Gruppe, u. R_2 ein H-Atom, eine CH_2OH -, $CHOH \cdot CH_2OH$ - oder $CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ -Gruppe, n eine Zahl von 2—4 u. m eine Zahl von 2—3. Folgende I sind als Haftschichtzusätze bes. geeignet: *Butyro-I*, γ -*Valero-I*, γ -, δ - u. ϵ -*Capro-I*, *Isocapro-I*, γ -*Methyl- γ -capro-I*, δ -*Arabino-I*, δ -*Glucono-I*, δ -*Gluconoheptono-I*, γ -*Gluconoheptono-I*, $\Delta^{\alpha,\beta}$ - u. $\Delta^{\beta,\gamma}$ -*Crotono-I* u. β -*Angelica-I*. Sie werden der Lsg. zur Herst. der Schicht in Mengen von 0,1—0,3% neben 0,5—1,0% Gelatine u. 1—3% W. zugesetzt, den Rest bilden organ. Lösungsmittel. Man löst zuerst I, dann die Gelatine in warmem W. u. gibt die übrigen Komponenten zu. Die Zus. der Schicht ist etwas verschied., je nachdem, ob sie auf Filme aus Cellulosederivv., Polyvinylverbb. oder Linearpolymeren aufgetragen wird. Eine Auftragslg. enthält z. B. 0,3% Butyro- oder Angelica-I, 2% W., 1% Gelatine, 2,7% Glycerin- α -chlorhydrin, 32% Methanol u. 62% Aceton. (A. PP. 2461476 u. 2461477 vom 18/12. 1946, ausg. 8/2. 1949.) KALIX. 8609

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Frank J. Kaszuba, Binghampton, N. Y., V. St. A., *Haftschichten mit antistatischen Eigenschaften für Gelatineemulsionen auf Filmen*. Der Lsg. zur Herst. der Schicht werden *Acetate* oder *Ketale* von *Hexosen* oder *Heptiten* von der nebenst. allg. Formel zugesetzt. Hierin bedeutet R ein H-Atom oder eine Alkylgruppe mit 1—2 C-Atomen u. R_1 einen Alkylrest mit 3 C-Atomen. Beispiele dafür sind: *Diacetonglucose* (I), *Diacetonehexit*, *Diisobutylidenglucose*, *Di-n-butylidenmannit*, *Dipropylidenglucose*, *1,2-Monoacetonglucose*, *1,2-Monopropylidenglucose*, *Triacetonehexit*, *Tri-n-butylidenglucose* u. *Tri-n-butylidenmannit*. Sie werden in Mengen von 1—3% den zur Herst. von Haftschichten üblichen Lsgg. zugesetzt, die daneben noch 0,75—1,0% Gelatine, 1—1,5% W. u. als Rest organ. Lösungsm. enthalten. Sie werden so hergestellt, daß



man zuerst die Ketale oder Acetale, dann die Gelatine in warmem W. löst u. schließlich die übrigen Komponenten zusetzt. Eine solche Lsg. enthält z. B. 1,34% I, 0,73% Gelatine, 1,33% W., 1,20% Eisessig, 75,53% Methanol u. 19,87% Aceton. Ihre Zus. ist verschied., je nachdem sie auf Filme aus Cellulosederiv. oder anderem Material aufgetragen wird. (A. P. 2 461 478 vom 18/12. 1946, ausg. 8/2. 1949.) KALIX. 8609

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: David W. Woodward, Wilmington, Del., V. St. A., *Haftschicht für Halogensilberemulsionen auf Filmen*. Die Schicht wird aus der Lsg. eines Polyvinylacetals (I) mit einem Mol.-Gew. unter 200, 2—12% acetalisierten OH-

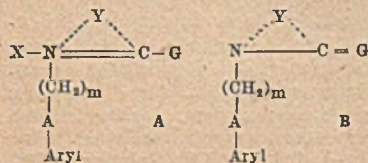


Gruppen, einer freien COOH- oder SO₃H-Gruppe u. ohne farbbildende Gruppen in einer Dicke von 10 μ hergestellt, wobei die freien Säuregruppen mit Alkalien, NH₃ oder organ. Basen soweit neutralisiert werden müssen, daß die Lsg. einen p_H-Wert von 7—9 hat. Man löst z. B. 50 g I in 1 Liter 90% ig. A. von 60°, rührt 10 Min., bringt mit NH₃ den p_H-Wert auf 9, gibt 1 Liter A. u. 1 Liter Aceton dazu u. verd. vor dem Auftragen mit Aceton auf 50 Liter. Die Schicht ist bes. zur Anwendung auf Celluloseacetat-, Cellulosestarchester-, Cellulosenitrat-, Polyvinyl- u. Nylonfilmen geeignet; vorzugsweise wird dazu ein I mit der obenst. Formel verwendet. (A. P. 2 462 151 vom 23/9. 1946, ausg. 22/2. 1949.) KALIX. 8609

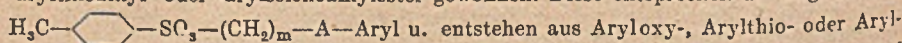
Kodak-Pathé, Frankreich, und Wesley G. Lowe, V. St. A., *Härten von Überzügen und Schichten, besonders photographischen Emulsionen, aus Polyvinylalkohol* durch Behandlung mit einer geringen Menge einer Harnstoff-Formaldehyd-Polyvinylalkohol-Verb. bei p_H < 7. Das Härtungsmittel wird durch Umsetzung der 3 Komponenten bei p_H > 7 gewonnen u. kann als wss. Lsg. aufbewahrt werden. Polyvinylalkohol soll dabei nur in Mengen, die sich vollständig umsetzen, verwendet werden. Die Menge an Harnstoff beträgt mindestens 5% des Gewichts der Gesamtmasse, u. der Formaldehyd soll zur Bindung der beiden anderen Komponenten vollkommen ausreichen. Um das p_H oberhalb 7 zu halten, fügt man NH₃ oder auch andere bas. Stoffe zu. — Z. B. mischt man 45 cm³ Formaldehyd (20% ig), 6 g Harnstoff, 50 cm³ 12,5% ig. Polyvinylalkohollsg. u. 0,6 cm³ konz. NH₄OH, erwärmt 30 Min. auf 90° u. stellt auf ein p_H von 8 ein. — Beispiele für die Härtung von Polyvinylalkohol, von partiell hydrolysiertem Polyvinylacetat u. daraus hergestellten Schichten von Halogensilberemulsionen bei p_H 3,5—4. Die Härtungsmittel sind diffusionsfest u. verursachen weder Desensibilisierung noch Schleierbildung. (F. P. 942 824 vom 30/4. 1946, ausg. 18/2. 1949. A. Prior. 4/8. 1943.) DONLE. 8609

Papeteries Steinbach & Cie. (Soc. An.), (Erfinder: Dominique Pelgroms), Belgien, *Herstellung von photographischem Papier*. Die Leimung des Papiers erfolgt in der Weise, daß die aus Kolophonium u. Alkali erhaltliche Harzseife ganz oder teilweise durch Kondensationsprodd. von Aminotriazin, wie Melamin, mit Aldehyden ersetzt wird. (F. P. 942 163 vom 22/1. 1947, ausg. 1/2. 1949. Belg. Prior. 31/12. 1946.) DONLE. 8615

General Aniline & Film Corp. und Alfred William Anish, V. St. A., *Herstellung neuer quaternärer Cycloammoniumsalze und ihrer Basen* der nebenst. Formeln A u. B. In diesen

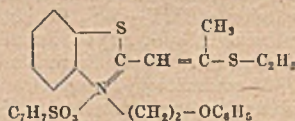
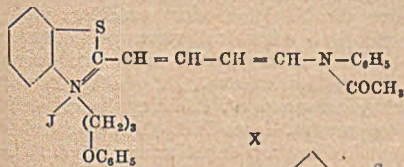


bedeuten Y die nichtmetall. zu Ergänzungen eines 5-gliedrigen Heteroringes erforderlichen Atome; m eine ganze, kleine Zahl, wie 2 oder 3; A ein O-, S- oder Se-Atom; Aryl eine Gruppe der Benzol- oder Naphthalinreihe; G eine reaktionsfähige Gruppe u. X einen Säurerest. G kann z. B. eine Methyl-, Anilino-, Acylanilidogruppe (Acetanilidovinyl, Anilovinyl), eine Alkyl- oder Arylthiogruppe, eine Aldehydgruppe (Formylmetylen), eine Acylmetylen- oder eine Halogenvinylgruppe (2-Chlorpropenyl, 2-Brompropenyl) sein. Die Salze werden durch Umsetzung einer 5-gliedrigen Heterobase mit einem p-Toluolsulfonsäurearyloxyalkyl-, -arylthioalkyl- oder -arylselenoalkylester gewonnen. Diese entsprechen der allg. Formel

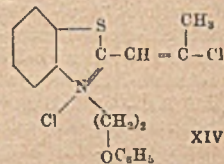
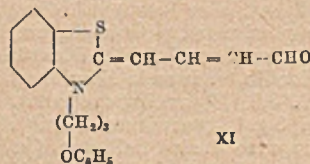


selenoalkylalkoholen mit p-Toluolsulfochlorid (I). — Aus β -(tert.-Butylphenoxy)-äthylalkohol u. I in Ggw. von Pyridin bei mäßiger Temp. p-(tert.-Butyl)-phenoxyäthyl-p-toluolsulfonat, F. 92°. — p-Diisobutylphenoxyäthyl-p-toluolsulfonat, F. 86°. — p-Methylphenoxyäthyl-p-toluolsulfonat, F. 55°. — p-Cyclohexylphenoxyäthyl-p-toluolsulfonat, F. 113°. — p-Chlorphenoxyäthyl-p-toluolsulfonat, F. 70°. — p-Phenylphenoxyäthyl-p-toluolsulfonat, F. 152°. — Herst. einiger Alkohole: β -(p-tert.-Butylphenoxy)-äthylalkohol, Kp. 137—140°, durch Rk. von p-tert.-Butylphenol mit Äthylenchlorhydrin in Ggw. von Alkali. — β -(p-Chlorphenoxy)-äthylalkohol, Kp. 124—136°. — β -(Diisobutylphenoxy)-äthylalkohol, Kp. 153—162°. —

β -(*p*-Methylphenoxy)- α thylalkohol, Kp.₄ 112–116°, F. 45°. — β -(*p*-Cyclohexylphenoxy)- α thylalkohol, Kp.₄ 180–190°, F. 51°. — β -(2-Chlor-6-phenylphenoxy)- α thylalkohol, Kp.₃ 165 bis 187°. — Phenylthio α thyl-*p*-toluolsulfonat (II) aus β -Phenylthio α thylalkohol u. I. — Phenylseleno α thyl-*p*-toluolsulfonat (III) aus β -Phenylseleno α thylalkohol u. I. — Man erhitzt gleiche Gewichtsteile 2-Methylbenzothiazol u. Phenoxy α thyl-*p*-toluolsulfonat (VI) 16 Stdn. auf 130–140° u. isoliert 2-Methylbenzothiazoliumphenoxy α thyl-*p*-toluolsulfonat (IV). — Aus II u. 2-Methyl-5,6-methylenedioxybenzothiazol 2-Methyl-5,6-methylenedioxybenzothiazoliumphenylthio α thyl-*p*-toluolsulfonat. — Aus 2-Methylbenzoselenazol u. III 2-Methylbenzoselenazoliumphenylseleno α thyl-*p*-toluolsulfonat. — Weitere Beispiele. — Die quaternären Toluolsulfonate lassen sich einfach in entsprechende Halogenide, Perchlorate, Rhodanide, Sulfate usw. umwandeln. Z. B. aus IV mit KJ 2-Methylbenzothiazoliumphenoxy α thyljodid (XII). — Umwandlung von Verb. A (G = CH₃) in Verb. mit G gleich einer Acylanilido- oder Anilino-Gruppe geschieht durch Umsetzung mit Verb. RNH-(M)_n=NR', in denen M eine Methenylgruppe, n eine ganze, ungerade, positive, kleine Zahl u. R u. R' Arylreste bedeuten. Solche Verb. sind bes. Diarylformamide, Arylaminoacroleinanile, ω -Arylamino-2⁴-pentadienalanile. Ist während der Rk. ein organ. Säureanhydrid zugegen, so bildet sich eine Acylanilidogruppe; andernfalls eine Anilino-Gruppe. — Aus 8,82 g IV u. 3,9 g Diphenylformamidin (V) bei 1std. Erhitzen mit 40 cm³ Essigsäureanhydrid (VII) unter Rückfluß 2-(β -Acetanilidovinyl)-benzothiazoliumphenoxy α thyl-*p*-toluolsulfonat. Verwendet man β -Anilinoacroleinanilhydrochlorid u. Glutaconaldehyddianilidhydrochlorid an Stelle von V, so entstehen Verb., die Acetanilido- u. Anilino-methingruppen mit 4 u. 6 Methylenheiten enthalten. — Aus 2-Methylmercaptobenzothiazol u. VI 2-Methylmercaptobenzothiazoliumphenoxy α thyl-*p*-toluolsulfonat. Analog die 2-Phenylmercaptoverb.



usw. — CH₃ (G in Formel A) kann durch Einw. von *Äthylisothioacetanilid* (VIII) in Ggw. von VII zu einem Rest —CH=C(Alkyl)-5-Alkyl umgeformt werden. Aus IV u. VIII die Verb. IX. —



Verb. der Formel A (G = Acylanilido- oder Anilino-Gruppe) geben bei Hydrolyse in alkal. Medium Verb. B (G = —CH—CHO oder —CH—CH=CH—CHO). — Aus 2-(β -Acetanilidovinyl)-benzothiazoliumphenoxy α thyljodid mit 95% ig., alkoh. KOH 2-Formylmethylen-3-(β -phenoxy α thyl)-benzothiazolin. — Aus X die Verb. XI. — Verb. B (G = Acylmethylen) durch Rk. von Verb. A (G = CH₃) mit Acylhalogenid in Ggw. von Pyridin u. dgl. Z. B. aus XII mit Acetylchlorid 2-Acetylmethylen-3-(β -phenoxy α thyl)-benzothiazolin (XIII). — Aus diesen Acylmethylenverb. mit einem Phosphoroxalogenid Verb. I (G = Halogenvinyl). Z. B. aus XIII mit POCl₃ die Verb. XIV. — Zwischenprodd. für diffusionsfeste Methinfarbstoffe (*Farbenphotographie*). (F. P. 941 483 vom 13/2. 1947, ausg. 12/1. 1949. A. Prior. 29/12. 1945.)

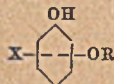
DONLE. 8617

Kodak-Pathé, Frankreich, John G. Capstaff, Gale F. Nadeau und Clemens B. Starck, V. St. A., *Photographischer Mehrschichtenfilm für Farbenphotographie*. Er besteht in seiner einfachsten Form aus einer Tragschicht, auf deren einer Oberfläche mindestens zwei Halogensilberschichten übereinander gelagert u. durch eine Schicht eines in W. lösl. oder wenigstens leicht erweichbaren Koll. getrennt sind, die sich infolgedessen leicht von der einen Schicht trennen läßt. Liegen drei Halogensilberschichten vor, so ist die mittlere von der äußersten durch eine wasserlösl. oder wasserdurchlässige Schicht u. von der innersten von einer in W. unlösl. u. in einem organ. Lösungsm. oder einer alkal. Lsg. lösl. Schicht getrennt. — Z. B. trägt ein Cellulosenitratfilm auf seiner Rückseite eine Antihalo- u. eine antistat. Schicht. Er ist auf der Vorderseite mit einer rotempfindlichen Halogensilberemulsionsschicht bedeckt. Auf diese bringt man eine sehr dünne Celluloseesterschicht, z. B. aus in W.-A.-Gemisch lösl. Celluloseacetat (19% Acetyl), auf. Hierfür verwendet man eine 1% ig. Lsg. des Celluloseacetats in einem Gemisch von 30 (Teilen) A., 30 Methylcellulose u. 39 W. oder von gleichen Teilen Aceton u. Wasser. Dann folgt eine grünempfindliche Emulsion, dann eine wasserlösl. Celluloseesterschicht (17% Acetylgeh.; aus 1% ig. wss. Acetylcelluloselg. hergestellt), dann eine Gelbfilterschicht von Gelatine

u. zuletzt eine blauempfindliche Halogensilberemulsion. Der Filterfarbstoff ist z. B. (3-Äthyl-2-benzoxazol)-(1-lauryl-2,5-dimethyl-3-pyrrol)-dimethincyaninjodid oder ein Farbstoff nach F. P. 795 180; C. 1936. II. 247, usw. — Um den Gesamtfilm in seine Schichten aufzulösen, genügt es, ihn nacheinander mit W., dann mit W.-Alkohol zu behandeln u. jeweils die dabei sich ablösenden Schichten abzutrennen. — Die Filme eignen sich bes. für *Farbenkopien*. — Weitere Beispiele, Zeichnungen. (F. P. 942 459 vom 19/4. 1946, ausg. 9/2. 1949. A. Prior. 7/8. 1942.) DONLE. 8617

G. Axberg, Enskede, Schweden. *Projizieren von Bildern*. Transparente Bilder, wie positive Fotokopien oder Kinofilme, werden mit UV-Licht durchleuchtet u. die Strahlen dann auf einen Schirm mit einem Luminophor, z. B. aus ZnS oder CdS, geworfen, so daß auf diesem ein selbstleuchtendes Bild entsteht. — 2 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 882 vom 14/8. 1946, ausg. 10/5. 1949.) J. SCHMIDT. 8621

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: William H. von Glahn, Loudonville, und Lester N. Stanley, Delmar, N. Y., *Diazotyplieschicht*. Für Zwischenkopien auf durchsichtigen Folien werden *Resorcinmonoester* verwendet, da ihre Kupplungsprodd. sowohl eine gute Absorptionsfähigkeit für Kopierlicht als auch eine gute visuelle D. besitzen, so daß die Kopien leichter auf Fehler kontrolliert werden können als die bisher üblichen schwachgelben Zwischenkopien. Die Ester besitzen die nebenst. allg. Formel, in der R eine aliphat. oder arom. Gruppe bedeutet, z. B. eine



Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Carbamyl-, Aminocarbamyl-, Benzoyl-, Naphthyl-, Salicyl-, Methylsulfonyl-, Äthyl- oder Propylsulfonylgruppe u. X einen der üblichen Substituenten außer NO₂, NH₂ u. SO₂Me, also z. B. ein Halogenatom, ein Alkyl, Oxyalkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Oxyalkyl, Carboxy-Gruppe oder —CHY—NY₂ bedeutet, in der die Y gleich oder verschied. sind u. ein H-Atom, eine Alkyl-, Aryl-, Oxyalkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylgruppe bedeuten. Beispiele für prakt. verwendbare Verbb. sind: *Resorcinmonoaminocarbamat*, *-monoacetat*, *-mono-N-(β-aminoäthyl)-carbamat*, *-mono-N,N-diäthylcarbamat*, *2-Diäthylaminomethylresorcinbenzolsulfonatmonoester* u. *4-Chlorresorcinmonoacetat*. Als Kupplungskomponente werden Diazoverbb. von p-Aminoalisen verwendet, deren NH₂-Gruppe durch Alkyl-, Oxyalkyl-, Aryl-, cycloaliphat. oder heterocycl. Gruppen substituiert ist, z. B. N-Oxyäthyl-N-methylamino-p-aminobenzol, p-Aminodiphenylamin, p-Phenylendiamin, 4-Amino-1-benzoylamino-2,5-diäthoxybenzol, 1-N,N-Dioxyäthylamino-3-chlor-4-aminobenzol u. 4-Amino-N,N'-dioxyalkylanilin, u. zwar in Form ihrer ZnCl₂- u. CdCl₂-Doppelsalze. Man löst z. B. in 100 cm³ W. 3,5 g Resorcinmonoacetat, 4,3 g *N-Methyl-N-oxyäthylaminip-diazo-ZnCl₂-Doppelsalz*, 8 g Citronensäure, 1 cm³ H₃PO₄, 4 g Thioharnstoff u. 5 cm³ Isopropanol. Die Kupplungsprodd. sind tiefbraun. (A. P. 2 437 868 vom 22/6. 1946, ausg. 16/3. 1948.) KALIX. 8625

Bennet F. Terry, Stamford, Conn., V. St. A., *Herstellung von Druckplatten*. Das zu reproduzierende (zu druckende) Dessin wird auf eine übliche Emulsionsschicht photographiert, entwickelt u. fixiert. Die das Negativ enthaltende Emulsionsschicht wird danach gehärtet (gegerbt) in einem Bad aus z. B. 8 oz. 10% ig. CuSO₄-Lsg., 8 oz. 10% ig. KBr-Lsg., 2 oz. 20% ig. K₂Cr₂O₇-Lsg. u. 20 Tropfen 10% ig. H₂SO₄-Lsg., wodurch die belichteten Stellen als Vertiefungen zusammenschrumpfen. Von dieser so profilierten Oberfläche wird durch Aufdrücken einer verhältnismäßig dünnen Wachsschicht ein Wachsabdruck hergestellt. Um zumindest die den Profildruck aufweisende Seite der Wachsfolie für deren nachfolgende galvan. Verkupferung elektr. leitend zu machen, wird entweder schon vorher das Wachs mit einem leitenden Stoff (bes. Graphit) vermischt oder nachträglich die Abdruckseite der Wachsfolie mit diesem Stoff überzogen. Nach genügend starker Verkupferung wird das Wachs von der Cu-Schicht entfernt u. diese, je nach dem beabsichtigten Druckverf. (Hoch- oder Tiefdruck), auf der einen oder anderen Seite durch Aufguß von Letternmetall zu einer Druckplatte verstärkt. — Abbildungen. (A. P. 2 462 570 vom 3/2. 1944, ausg. 22/2. 1949.) SCHREINER. 8625

J. B. Blumberg, Chemisch-photographische Prozesse der Bearbeitung von Kinofilmen. M. Gosknoisdät. 1949. (252 S.) 8 Rbl. [in russ. Sprache]

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979 und 7191; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chéfidakteure 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 425671, Postscheckkonto Berlin 36021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 145314 und Berlin (West) 7480, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/1219-10 I, Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres 14tägig in Doppelnummern, später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6.—. Doppelheft DM 12.—, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch beliefert. Verantwortlich für den Anzeigentell: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.

WACKE

Pioniere auf dem Gebiet der Acetylenchemie!

Am 19. Januar 1917 verließ der erste Kessel die Fabrik in Burghausen mit Aceton, das aus Acetylen hergestellt war, unsere Produktion. Dies war die erste industrielle Verarbeitung von Acetylen der Welt. Seither haben Chemiker und Ingenieure weitergearbeitet und neue Energieerzeugnisse der Acetylenchemie geschaffen, die den Ruf unseres Unternehmens gefestigt haben.

DR. ALEXANDER WACKE

Gesellschaft für elektrochemische Industrie G.m.b.H.

U. S. Administration - München

Für Anzeigen im
Chemischen Zentralblatt

Ist die
neue Anzeigenpreisliste
(Januar 1950) erschienen.

Wir bitten um Anforderungen!

Akademie-Verlag
Berlin NW 7

Verlag Chemie
Weinheim/Bergstraße

Zu verkaufen gesucht:

Zerlegte
(aus den Jahrgängen und Hefen)
aus den Jahren:
Chemie, Physik, physikalische
Chemie, Elektrochemie,
Kochchemie, Biochemie.

Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie
Berlin, Faradayweg 4-6

WABAG

WASSERREINIGUNGSANLAGEN
Zweigniederlassung Zwickau
baut in modernster Ausrüstung

Wasseraufbereitungsanlagen
für jede Art und Leistung

Als Basenaustauscher zur Enthärtung sowie Teilanlagen verwenden wir **Wofatit** das die höchsten Anforderungen genügende Kunstharze

DR. J. KULMBACH
Zwickau (Bez. Leipzig)
Telefon 1111

WABAG DRP.

Voll-Entscheidung
höchsten Ansprüchen

Ab 1. Januar 1950 erscheint wieder:

ARCHIV DER PHARMAZIE

UND BERICHTE
DER DEUTSCHEN PHARMAZEUTISCHEN GESELLSCHAFT

Herausgegeben von der

Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Hamburg
und der Arbeitsgemeinschaft der Apothekerkammern
des Vereinigten Wirtschaftsgebietes, Frankfurt/M.

283. Band des Archivs der Pharmazie, zugleich 55. Band der
Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft 1950

Schriftleitung:

Prof. Dr. FRIEDRICH von BRUCHHAUSEN, Braunschweig

unter Mitwirkung von

Prof. Dr. ROBERT JARETZKY, Braunschweig,
Prof. Dr. HANS KAISER, Stuttgart

Nach mehrjähriger Pause erscheint jetzt wieder diese Zeitschrift, die für
den wissenschaftlich arbeitenden Pharmazeuten ebenso wichtig ist, wie
für den Praktiker.

Neben wissenschaftlichen Originalarbeiten bringt sie
Übersichtsreferate und Buchbesprechungen aus allen
Gebieten der Pharmazie. Außer der Pharmazeutischen Chemie werden
die Pharmakognosie, die Toxikologie und die Galenik behandelt. Ferner
sollen die Leser über die Vorarbeiten zur Neubearbeitung des in 23 Jahren
völlig veralteten Deutschen Arzneibuchs laufend unterrichtet werden.

Aus dem lebhaften Interesse des Auslandes für das »Archiv« wird sich
zweifelloos ein fruchtbarer internationaler Gedankenaustausch
ergeben.

Bei dem universellen Charakter dieses »Standardwerkes der wissenschaftlichen
Pharmazie« war sein Wiedererscheinen eine immer dringender ge-
wordene Forderung nicht nur der wissenschaftlichen For-
schungsinstitute und der chemisch-pharmazeutischen
Industrie, sondern auch der Apothekerkreise.

Erscheint vierteljährlich. Jahresbezugspreis DM 24.—

zuzüglich Porto. Einzelheft DM 6.40

VERLAG CHEMIE, GMBH. · WEINHEIM/BERGSTR.