

Chemisches Zentralblatt

67

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

A. Allgemeine und physikalische Chemie	657	H. Angewandte Chemie	766
A ₁ Atombausteine, Atome, Moleküle	660	I. Allgemeine chemische Technologie ..	766
A ₂ Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie	669	II. Feuerschutz, Rettungswesen	769
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	674	III. Elektrotechnik	770
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie ..	676	IV. Wasser, Abwasser	771
A ₅ Strukturforschung	678	V. Anorganische Industrie	772
B. Anorganische Chemie	680	VI. Siliciumchemie, Baustoffe	773
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	684	VII. Agrikulturchemie, Schädlings-	
D. Organische Chemie	685	bekämpfung	776
D ₁ Allgemeine und theoretische organische		VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall-	
Chemie	685	verarbeitung	778
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe		IX. Organische Industrie	788
Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside ..	—	X. Färberei, Organische Farbstoffe ..	792
Alkaloide	722	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur-	
Terpene	—	harze	796
Natürliche Farbstoffe	—	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast.	
Gallensäuren, Sterine	—	Massen)	798
Hormone, Vitamine	—	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata ..	802
Andere Naturstoffe	727	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	805
D ₃ Makromolekulare Chemie	729	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke ..	807
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin ..	732	XV. Gärungsindustrie	808
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	808
E ₂ Enzymologie, Gärung	732	XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs-	
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	736	mittel, Wachse, Bohnermassen usw. ..	810
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	737	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier,	
E ₅ Tierchemie und -physiologie	740	Papierdruck, Celluloid, Linoleum ..	811
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie,		b) Textilfasern	814
Hygiene	745	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle ..	818
F. Pharmazie, Desinfektion	752	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel	824
G. Analyse, Laboratorium	761	XXI. Leder, Gerbstoffe	825
a) Elemente und anorganische Verbindungen	763	XXII. Leim, Klebstoffe usw.	827
b) Organische Verbindungen	764	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a.	—
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—	Spezialpräparate	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse	764	XXIV. Photographie	827

Bibliographie: 660, 668, 674, 683, 685, 732, 740, 745, 752, 761, 766, 709, 771, 775, 778, 787, 788, 798, 807, 809, 811, 814, 818, 824, 826.

Redaktionsstab des Chemischen Zentralblatts

Redakteure für:

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

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

Teil E: Prof. Dr. Maximilian Pfücke, 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 Müller. Für H VIII: Dipl.-Ing. Bernhard Habelt, Dr.-Ing. Helmut Högel.

Patentredaktion:

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

Ostsprachen: Dr. habil. Max Ulmann.

Register-Abteilung:

Dr. Else Arnold, Dr. Walther Schicke, Wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr. Else Brandt, Dr. Gerda v. Krueger, Dipl.-Ing. Elfriede Rosdorff.

Technische Redaktion: Alice Hawelek.

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

Namenregister

<p>Abbott, A. L. 771. Abbott, P. H. 747. Abbott Jr., W. G. 817. Abderhalden [745]. Abribat 829. Afanassjew 684. Aguadisch 706. Aktiebolaget Astra. Apotekarnes Kemiska Fabriker 777. Aktiebolaget Separator-Nobel 822. Aktiebolaget Wilanders Korkfabriker 814. Albreter 782. Alexander 677. Alihanjan 661. Allen, G. A. 763. Allen, P. J. 802. Allied Chemical & Dye Corp. 772. Allied Mills, Inc. 807. Almaden 749. Ambrose 731. American Cyanamid Co. 756, 757, 768, 789, 791. 801, 816, 826. American Viscose Corp. 753. Amigues 777. Anderson 688. Andrejewa, J. P. 672. Andrejewa, T. F. 738. Andrews 685. Archer 704. Archibald 823. Arend 806. Arnold, J. R. 678. Arnold, M. H. M. 821. Arnstein 726. Arthur Jr. 815. Asteroth 740. Athley 735. Atkins 769. Auer 729. Auerbach 735. Awakjan 686. Awdouin 776.</p>	<p>Bachofen-Echt [685]. Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I.G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Auflosung) 822. Baenziger 680. Bagge 660, 661. Bailey 706. Bailey Meter Co. 766. Baker Platinum Ltd. 785. Baljassnaja 733. Baltz 812. Barber 737. Bardeen 669. Barker 764. Barnum 823. Baronnet 726. Barschall 663. Barth 792. Bartholomé 676. Bates [778]. Bauer, E. E. [775]. Bauer jr., F. C. 765. Baxendale 805. Bayerle 742. Beichert 676. Becker, E. A. 796. Becker, F. G. L. 813. Becker, T. J. 755. Beers 770. Bell 743. Bender 697, 705. Bencosovsky 784. Bereshnoi 774. Bernshol 732. Berry 705. Bertin 683. Bertram 767. Besson 680. Best 747. Bevillacqua 729. Biberman 668. Biblemont 777. Bierma 762. Biggs 695. Billet 695. Bingold 741. Bishop 663. Blackwell 667. Elohm 671. Blok 809. Bobtelsky 683.</p>	<p>Böhringer 808. Boklen 679. Bogaty 816. Bogoroditzki 770. Bolen 704. Bonell 825. Boord 692. Boots 819. Boots Pure Drug Co. Ltd. 753. Bordwell 708. Borg 670. Borjin 811. Bothe 665. Boucher 678. Boudet 698. Bourne 746. Boussières 682. Bowen 686. Boyle-Midway Inc. 769. Brace 703. Bragg 731. Bramer, v. 790. Brandstätter 693. Brass 814. Braune 676. Breslau 697. Bresser 824. Brian 824. Brilliant 739. Brimclow 782. Brjner 706. British Insulated Callender's Cables Ltd. 770. Brockhaus 780. Broglie, de 665. Brogren 666, 680. Brooker 829. Broser 665, 666. Brouardel 737. Brown, G. L. 691. Brown, R. [824]. Brown, T. F. 819. Bruggencate, ten 666. Brukner [807]. Bruno 661. Buccar, de 803. Buchala 745. Buck 699. Buckeley 783. Bulyginsky 664. Burgaud 685. Burk 741. Burke 676.</p>	<p>Burton 666. Bush, B. T., Inc. 790. Buyze 743. Bykow 673. Cadman 746. Cagniant 703. Cahill 764. Camarcat 682. Capron [818]. Carpan [769]. Carpenter, E. L. 789. Carpenter, M. S. 790. Carson, B. G. 794. Carson Jr., W. N. 762. Cartwright 785. Cary 736. Casavola 777. C. D. Patents Ltd. 821. Celanese Corp. of America 817. Cellulose Development Corp. Ltd. 813. Chabrier 695. Chabrol [752]. Chain 727. Chakravarti 747. Chalmers 751. Chang 660. Charin 693. Charles 819. Charonnet 667, 688. Chaudhuri 747. Cheftel [809]. Chelin 781. Chemiker-Fachauschuß d. Ges. Dt. Metallhütten- u. Bergleute e. V. [766]. Chemitallia Colori 793. Chih 698. Cheng 815. Chih 698. Chwillwitzki 773. Ciba Akt.-Ges. 754, 755, 757, 759, 792, 795, 806. Ciba Pharmaceutical Products, Inc. 754. Claes 738. Clark, L. E. 831.</p>	<p>Clark, N. S. 751. Clas 779. Cochlovius 749. Colgate Palmolive-Peet Co. 811. Colomb 796. Comp. Française des Procédés Houdry 823. Conway 743. Cork 663. Corning Glass Works 801. Cottington 673. Coughlin 675. Coulson 685. Covell 747. Covo 736. Cowan 748. Craig 751. Crandall 682. Crank 730. Cres 773. Cristol 696. Crittenden 779. Cross, R. J. 736. Cross, W. G. 748. Cuppini [798]. Curr 749. Curran 690. Cutler 699. Dadajan 661. Dankow 679. Darkanabajew 743. David 820. Davies 776. Davis, B. D. 736. Davis, H. S. 789. Davis, M. V. 763. Davison Chemical Corp. 765. Dawson 826. Deal 819. Dechant [752]. Dehm 684. Delaby 726. Dellus 751. Delwalle 666. Demjanowski [732]. Dennis 664. Dennison Mfg. Co. 813. Denton 718, 719, 720. Derfer 692. Dertew 773.</p>
---	--	---	--	---

Desnuelle 731. Flint 684. Günther 666. I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. 803. 813. Konikowa 732. Kooperative Förbundet 744. 813.

Deuel 730. Flügge 664. Gürtler 783. Imperial Chemical Industries Ltd. 777. 778. 816. 821. 825. Kooy 792. Korolewa 744. Kotelnikowa 735. Krässig 731. Krainer 780. Krakauer 736. Kraxe 799. Kratz 802. Kratzl 729. Kraus 691. Krebs & Co., Akt.-Ges. 773. Krefl 782. Kretzmair 752. Kreuzer 791. Kreuziger 740. Kridge 772. Krijgsman 821. Krizman 732. Krjukowa 672. Kruber 716. Krull 776. Krushilin 674. Kunning 739. Kultschitzki 664. Kunin 672. Kurzer 696. Kvalnes 794.

Directie van de Staatsmijnen in Limburg 821. Ditcham 737. Dittmer 776. Dodd 677. Domingo 762. Donald 780. Dorée [814]. Dornberger-Schiff 731. Dow Chemical Co. 801. Drake 715. Dripps 746. Dubois 694. Dubrissay 766. Dudik 751. Dugdale 747. Dulou 694. Dunlop Rubber Co. Ltd. 804. Duplessis-Kergomard 694. Dupont 694. Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 794. 797. 799. 800. 804. 818. Duquenois 709. 752. Dyson [732].

Eastman Kodak Co. 789. 790. 817. 831. Easton 760. Eckmans 720. Edington 819. Edwards, O. E. 725. Edwards, W. D. 690. Eggertsen 823. Elion 717. Ellinger 748. Ellis 671. Elöd 792. El-Sadek 809. Emerson 802. Emschwiler 700. Engel 743. English 756. Epelboin 670. 781. Erichsen, v. 788. Etienne 785. Etingof 732. 733. Ettle 777. Eugène 784. Euler 669. Evans, G. L. 692. Evans, J. G. 823.

Falco 717. Falkenhagen 659. Fallot [752]. Faulkner [778]. Fawcett 802. Federal Telephone and Radio Corp. 771. Feblandt 762. Feichtinger 820. Feldtkeller 670. Fiala 741. Fielding 802. Finch 669. Fincke 660. Fischer 682. Fisher 802. 803. Fitzgerald, D. B. 732. Fitzgerald, R. J. 732.

Galner 714. Galperin 781. Gans 813. Gapp 815. Garlick [771]. Garman 715. Gear 772. Geiersberger 680. Geigy, I. R., Akt.-Ges. 826. Geiling 679. Geilman 734. General Aniline & Film Corp. 800. General Dry Batteries, Inc. 771. George jr. 742. Gericke [778]. Gerlach 670. Glauque 692. Gilbert 681. Gliman 714. Girard 687. 688. Girler Corp. 804. Glauner [752]. Glidden Co. 801. Glockler 667. 674. Gobrecht 668. Gonner [787]. Goerner [775]. Goetz-Luthy 764. Gohar 748. Golden 658. Goldstein 697. Gollnow 866. Golubjatinikowa 818. Gombkberg 687. Good 745. Goodman 737. Goodrich, B. F., Co. 804. Gorbunowa 679. Gordon, J. 692. Gordon, V. H. 749. Gottfried 805. Gowley 750. Gradoux 822. Graf [775]. Graffin 735. Grand 782. Gray 677. Greaves 776. Green, D. E. 735. 736. Green, H. S. 660. Greenlee 692. Greensfelder 823. Greenshields 824. Grewe 774. Grieger 691. Grodzenski 744. Grosse-Brockhoff 742. Grütner 671. Gülzow 744. 745. Güntert 752.

Hackspill 680. Hahn 681. Hahnel 750. Haissinsky 682. Haken, v. 772. Halder 821. Hale 825. Hale-White [752]. Hallet 782. Halliday 671. Halls 770. Halse 742. Ham jr. 799. Hamilton 716. Hampel 809. Hanby 731. Hansknecht 750. Harders 774. Hardy 678. Hargreaves 740. Harris [745]. Harrison 812. Hart, D. 825. Hart, E. J. 729. Hartman 736. Hartmann 742. Harwood 810. Haselberg 707. Hass 697. 705. Haul 764. Hauser 700. Hawkins 695. Haworth 722. Haxel 661. 662. Hayek 657. Hayward 663. Heath 763. Heidebroek 821. Heinrich 766. Heinsen 744. Hemmann 723. Henglein 731. Henriot 703. Heresite & Chemical Co. 797. Herfeld, A. 750. Herfeld, H. 826. Hermans [818]. Hermanson 841. Herrell [752]. Heubner 741. Heber 681. Hill, F. R. 810. Hill, J. E. 664. Hirsch 765. Hitchings 717. Hoagland [740]. Hoekstra 762. Hoos 736. Hoffmann-La Roche, F. & Co., Akt.-Ges. 758. 759. Hoffmann-La Roche Inc. 754. 759. Hoffmann-Walbeck 731. Hole 662. Holtz 740. Houben 779. Howards & Sons Ltd. 790. Hrinsky 806. Huang 726. Hüter 660. Hughes 737. Hunter, J. H. 713. Hunter, T. G. 819. Hurd 710.

Iarlonow 659. Jakobson 732. Jakubowsky 772. Jameson 778. Jander 657. 658. 671. Jarosch 684. Jeffcock 740. Jenkel 729. Jensen, J. H. D. 661. 662. Jensen, J. 750. Jensen, K. A. 699. Jockusch 694. Johnstone 772. Jones 667. Jordan [660]. 660. Judajew 744. Judeinstein 802. Junlere 785.

Kärber 743. Kaiser 788. Kaiser 715. Kalauch 677. Kallmann 665. 666. Kamen 744. Kaminski 692. Kapzow 669. Karcher 742. Kasanof 761. Kasler 666. Kaswell 815. Katcoff 664. Katsura 737. Katz 802. Kawersnawa 811. Kaye 712. Kefer 685. Kefelj 728. Kelso 823. Kennedy 779. Kenner 824. Keyes 829. Kieffer 784. Kirberger 765. Kisch 761. Kisselew, A. W. 763. Kisselew, W. F. 763. Kittel 764. Kiviranta 816. Klappa 659. Klingenberg 711. Kloss 748. Knoll Akt.-Ges., Chemische Fabrik 753. Knox 735. Kobel 669. Kobjakowa 733. Kodak-Pathé 794. 829. Koller 811. 812. Kolobkowa 734. Kondraljew 818.

Kooperative Förbundet 744. 813. Koy 792. Korolewa 744. Kotelnikowa 735. Krässig 731. Krainer 780. Krakauer 736. Kraxe 799. Kratz 802. Kratzl 729. Kraus 691. Krebs & Co., Akt.-Ges. 773. Krefl 782. Kretzmair 752. Kreuzer 791. Kreuziger 740. Kridge 772. Krijgsman 821. Krizman 732. Krjukowa 672. Kruber 716. Krull 776. Krushilin 674. Kunning 739. Kultschitzki 664. Kunin 672. Kurzer 696. Kvalnes 794.

La Blanchetais 675. Lambing 683. Lampert 708. Lansing 744. Laschko 686. Lassiat 823. Latyschew 664. Laubengayer [660]. Laude 820. Lawie 707. Lawson 718. 719. 720. Lea 659. Legrand 784. Lehnartz [745]. Lely 679. Le Magnen [807]. Leman 687. Leuser 788. Leuchs 723. 724. 725. Leussink [775]. Levy 741. Lewin 767. Leyton 749. Liebermeister 737. Lincoln 769. Lincoln Electric Co. 786. Lingafelter 685. 692. Lingane 672. 673. Linholt 699. Livingston 690. Lochard, A., & Cie. 814. Loeschke 749. Longuet-Higgins 685. Loomis 742. Loveland 762. Luckner 743. Lundegardh [778]. Lynch 684.

McArdle 690. McBain 692. McComas jr. 763. McCoulough 788. McCutcheon 779. McDowell 824. Macfadycen 690. McGregor 801. Macherow 767. McIlroy 730.

McKellin 708. N. V. Philip's Glo- Pototzkaja 773 Schauenstein 732. Stanley 664.
 McKenna, F. E. efflampfabrie- Potter 734. Schedl 718. 720. Stauffer Chemical
 685. ken 760. Schlimschewitsch Co. 772.
 McKenna, J. 722. N. V. W. A. Schol- Pouch 687. Schischkina 689. Stawitz 810.
 McKenzie 780. ten's Chemische Prichotko 688. Schlack 827. Stecher 758.
 McLachlan 771. Fabrikekn 807. Production Tool Schläpfer [824]. Stelmimg 731.
 McNally 794. Nachod 704. Alloy Co. Ltd. 786. Stejn 815.
 McPherson 761. Nachtmann 787. Protassow 693. Schlubach 731. Stepan 716.
 Mahl 666. Naiman 657. Pyridium Corp. 756. Schmitz 742. Stevens 819.
 Malwald 776. Nase 750. Schneider, V. 781. Stch 741.
 Malherbe [778]. National Carbon Rabald [769]. Schneider, W. C. Stofew 739.
 Malyschew 689. Co., Inc. 708. Raffinerles Nord- 734. Stokes 819.
 Mantol 814. National Lead Co. Ocean (S.A.R.L.) Schöning 781. Stosick 679.
 Marals 670. 797. Scholl 827. Strassmann [668].
 Marcuse 736. Naves 805. Schorygina 728. Straub 658.
 Mardaschew 732. Neier 718 719. 720. Schrader 780. Strickler 674.
 733. Neugebauer 751. Schröter 812. Strohmeier 666.
 Margulies 746. Neukom 730. Schtscherbakowa Stromberg 673.
 Marion 725. Newberg 798. Rapatz 780. Struss 782.
 Mark 729. Newell 779. Rapoport 701. Stücke 750.
 Marmalewskaia Rapson 707. Raub 781. 782. Stüttgen 740.
 732. Niagara Research Corp. 772. Raub 781. 782. Subkowitsch 738.
 Martin, A. E. 763. Nicol 747. Rauch 748. Suss 661. 662.
 Martin, C. M. 738. Nicolas 778. Rauscher 697. Surrey 699.
 Martin, T. D. M. Niebch 780. Rehnelt 751. Schwarzenbach 657 Suruge [660].
 737. Niederl 761. Reichel 685. Schwarzgart [745]. Suter 699.
 Martinet [660]. Niedrach 672. 673. Reid 786. Scott 726. Sutherland 667.
 Marvel 703. Nieuwenburg, Van Reinhart 741. Soriba 743. Svenska Mjölpro-
 Marx 742. [766]. Reitsema 713. Seaman 763. dukter Aktiebo-
 Maryon 747. Nigell 678. Remick [732]. Seeger 688. lag 809.
 Masing 784. Noble Jr. 815. Renard 695. Scidenfaden 793. Swensen 674.
 Massari 780. Noyce 735. Renne 770. Seltz [771]. Swere 773.
 Mast 802. 803. Nunn 707. Rentschler [668]. Selwood 671. Swigert 799.
 Matheson 729. Nuttal 793. Rettenmaier [761]. Shatlock 748. Swoboda 780.
 Measrock 772. Oestermann 695. Rehehan, J. C. 761. Szeszakow 819.
 Mecheels 814. Oldenberg [668]. Sheehan, J. J. 778. Taggart 736.
 Meek 696. Oosterkamp 828. Sherwin-Williams Tarbell 726.
 Mehl [788]. Orenstein 771. Rice [668]. Co. 810. Shoemaker 786. Tartar 685.
 Meidinger 827. Paech 736. Richards 809. Short 698. Taschek 663.
 Meissner 793. Palmer 793. Rißsel, van 679. Shoupp 664. Taylor 804.
 Melander 683. Papa 711. Rinck 737. Shuck 692. Technicolor Motion
 Melchers 738. Parfumerie de Mar- bel 806. Ritter [752]. Shukowa 679. Picture Corp. 831.
 Melik-Sarkissjan 732. Paris 812. Roebben [809]. Shute, D. H. 786. Teller [668].
 Mengelberg 723. 724. Parker Appliance Co. 787. Roeder 762. Shute, P. G. 747. Tempany 776.
 725. Park 730. Rogers 774. Röhms & Haas Co. Stebel 783. Terjesen 752.
 Mensing 768. Parker Lust Proof Co. 787. Rogerson 804. Stegbahn 664. Texaco Develop-
 Merck & Co., Inc. Parker Appliance Co. 787. Rogers 774. Siefel 814. ment Corp. 791.
 754. 758. 760. 761. 808. Simonsen [732]. Simpson 740. Textile Machinery
 Merrill 814. Parkes 778. Park 730. Rogers 774. Corp. 816.
 Merz [752]. Parkins 667. Park 730. Rolandsson 811. Sims 710. Thevathasan 750.
 Métals 709. Partridge 804. Rosenblum 665. Sinclair 751. Thimann [745].
 Metzger 686. Pascal 810. Rosenthal 744. Sinclair Refining Thornton 779.
 MI 677. Patterson 679. Co. 822. Co. 822. Thiedema 679.
 Mikoss 763. Peck 760. Rosset 812. Singh 722. Tiesler [683].
 Millar 774. Pearson 669. Rosset 812. Sippl 792. Tishler 761.
 Miller, A. R. 729. Peiser 658. Rousset 668. Sizer 734. Tjabjn 678.
 Miller, G. L. 782. Peishenke 809. Ruddy 755. Sjogren 819. Todd 675.
 Mishn 744. Penfold 805. Rüdiger 784. Skinner 657. Treiber 732.
 Moede 690. Perdigon 806. Ruemele 806. Slatis 664. 683. Trikojus 727.
 Möller 767. Permanente Metals Corp. 803. Sluts, Van 806. Trombè 675.
 Moers 751. Mo och Domsjö Ak- tlebolag 785. 808. Runow 763. S. A. Enterprise Tschernitzkaja 689.
 Moor 768. Petrod 814. Rumbach 729. Jean Lefebvre Schirwinski 684.
 Mooradian 699. Petrova, A. N. 735. Rumball 750. 798. Tullar 704.
 Moore, J. L. 814. Petrova, J. N. 764. Rundle 680. Soc. des Usines Chi- Turba 764.
 Moore, L. G. 750. Peyron 710. Runow 763. miques Rhône- Turnir 718. 719.
 Moore, T. E. 671. Philips Laborato- Poulenc 733. 777. Tutin [668].
 Morrison 805. rles, Inc. 787. Ryder 742. Socony-Vacuum Oil Uhlen 764.
 Mossé 793. Phillips Petroleum Co. 823. Ryder 742. Co., Inc. 775. Ungar 748.
 M-O-Valve Co. Ltd. Photo-Positive Corp. 832. Sadding 739. Union Chimique
 770. Mozingo 760. 761. Muidoon [732]. Spalton [761]. Spiegler 683. Belge S. A. 809.
 Murat 816. Murph 804. Squire 799. Sroog 697. United States Rub-
 Murray 667. Mustafa 706. Muttk 763. Sachse 676. Saxonney 700. Sage 782. ber Co. 800. 805.
 N. V. Algemeene Norit Mij 768. N. V. De Bataafsche Petroleum Mij. 777. 822. 823.

Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 11/12

15./22. März

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Barnett Naiman, *Die Debye-Hückel-Theorie und ihre Anwendung im quantitativ-analytischen Unterricht*. Die Entw. der elektrolyt. Theorien (ARRHENIUS, NERNST, NOYES, MILNER, BJERRUM u. die von G. N. LEWIS u. DEBYE-HÜCKEL u. ihre Bedeutung für die quantitative Analyse werden dargelegt. (J. chem. Educat. 26. 280—82. Mai 1949. New York, Coll. of the City of New York.) BLUMRICH. 6

E. Hayek, *Zur Klärung des Begriffes Oxydation*. Da der Begriff Oxydation nach der rein chem. Definition nicht umfassend genug u. nach der elektrochem. Definition rein formal ist, wird eine neue Erläuterung gegeben, die umfassend ist u. den tatsächlichen physikal. Verhältnissen Rechnung trägt. Danach ist Oxydation ein Vorgang, durch den der mittlere Besizanteil eines Atoms an Elektronen vermindert wird. Der Begriff „Wertigkeit“ wird auf seine ursprüngliche Bedeutung, d. h. Verhältnis At.-Gew. : Äquivalentgewicht, zurückgeführt. (Mh. Chem. 80. 243—50. April 1949. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.) WESLY. 15

G. Schwarzenbach, *Die Sonderstellung des Wasserstoffions*. Die Valenzlehre unterscheidet 2 Gruppen von Rkk., u. zwar die Redoxvorgänge, die mit einer Änderung der stöchiometr. Wertigkeit verbunden sind, u. die Komplex-Rkk., bei denen die Koordinationszahl wechselt. Die Rkk. zwischen Säuren u. Basen faßt man heute nach BRØNSTED als Protonenübertragungen von der sauren auf die bas. Partikel auf. „Säureanaloge“ Partikel (SOCl_2 , AlCl_3 , SO_3 , BF_3) können sich in nichtwss. Lsg. wie Protonensäuren verhalten. Ihr gemeinsames Merkmal ist nach LEWIS ein Atom mit Elektronenlücke. Im Gegensatz zu ihnen verfügen alle bas. Partikel über ein Atom mit einsamem Elektronenpaar. Bei der Neutralisation ergänzen sich beide. Die Eigg. fast aller Metallkationen, die sie als Säuren im Sinne von LEWIS kennzeichnen (wie Neutralisierbarkeit mit geeigneten Basen, Ansprechen auf Indicatoren, katalyt. Wrkg. in Analogie zu Protonendonatoren), sind mit dem Vorhandensein einer Elektronenlücke nicht vereinbar. Acidität u. Basizität werden deshalb als Zustand koordinativer Ungesättigtheit betrachtet u. die Protonendonatoren, wie H_3O^+ , den hydratisierten Metallionen, z. B. $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ in ihrer Wrkg. gleichgesetzt. Neben dem p_{H} wird der analoge Wert $-\lg(M) = pM$ für Metallindicatoren eingeführt. Diese Anschauung wird durch Gleichgewichtsberechnungen u. experimentelles Material erhärtet. Katalyt. Wrkg. von Metallen, die nicht in verschied. Wertigkeitsstufen auftreten können, sondern als saure Komplexpartner Rkk. in gleicher Weise beschleunigen wie H-Ionen, ist bei der Bromierung von Acetessigester (Cu^{2+}) u. von Carbäthoxycyclopentan festgestellt worden. Es wird vermutet, daß derartige Katalysen bei biol. wichtigen Vorgängen eine Rolle spielen. (Chimia [Zürich] 3. 1—9. 15/1. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) FREE. 15

H. A. Skinner, *Bindungsdissoziationsenergien in vielatomigen Molekülen des Typs MX_n* . Die Wechselbeziehung zwischen Bindungsdissoziationsenergien u. Bindungsenergietermen (innere Anregung) in mehratomigen Moll. vom Typ MX_n wird für Moll. diskutiert, in welchen der Wert von n die Valenz des Atoms M in seinem Grundzustand übersteigt. Bindungsenergien für Halogenide der Gruppe II des period. Syst. werden zusammengestellt, u. es wird versucht, die auffallende Kleinheit der Dissoziationsenergiestufe D für $(M-X)$, verglichen mit $D(X-MX)$, in diesen Verbb. zu erklären. Der Sonderfall der vierwertigen C-Verbb. (bes. CH_4) wird betrachtet, u. es werden einige Überlegungen zu der Frage mitgeteilt, ob die latente Sublimationswärme von C aus einer Kenntnis von der Frage $D(\text{CH}_3-H)$ abgeleitet werden kann. (Trans. Faraday Soc. 45. 20—33. Jan. 1949. Manchester, Univ., Chem. Dep.) SCHOENECK. 15

Gerhart Jander und Hildegard Wendt, *Grundlagen einer Chemie in absoluter Salpetersäure*. I. Mitt. Vff. zeigen, daß die wasserfreie HNO_3 in ihren Eigg. als Solvens in die Reihe der nichtwss., aber „wasserähnlichen“ Lösungsmittel einzuordnen ist. Absol. HNO_3 hat wie das W die Fähigkeit, eine große Anzahl besonderer anorgan. Verbb. aufzulösen, wie z. B. die Alkalinitrate, K_2SO_4 , Ti_2SO_4 , CrO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , sowie von organ. Verbb. Pikrinsäure, Essigsäure u. andere. Die zur Umsetzung verwendeten Substanzen dürfen nicht von vornherein durch das Lösungsm. oxydiert oder nitriert werden. Die Auflsgg. in absol. HNO_3 leiten vielfach den elektr. Strom (spezif. Leitvermögen einer 0,15 n salpeter-

sauren KNO_3 -Lsg. = $1,56 \cdot 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1}$ bei $+20^\circ$, während das Lösungsm. für sich allein ein recht schlechter Leiter ist (spezif. Leitvermögen von absol. $\text{HNO}_3 = 98 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1}$ bei 0°). — Wie ältere Arbeiten gezeigt haben, ist absol. HNO_3 zur Bldg. von Solvaten befähigt, jedoch sind nur Solvate von Nitraten bekannt, z. B. $\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{CsNO}_3 \cdot 2 \text{HNO}_3$, $\text{TiNO}_3 \cdot 2 \text{HNO}_3$. — Von den als „Säureanalogue“ fungierenden Verb., von denen Vff. HClO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}[\text{OSO}_3(\text{NO})]$ u. a. benutzen; ist nur wasserfreie HClO_4 ein relativ starkes Säureanaloges; die als „Basenanaloge“ fungierenden Nitrate, wie z. B. die Alkalinitrate oder $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NO}_3$, zeigen ein recht gutes Leitvermögen. Daher setzt sich HClO_4 mit KNO_3 in einer „neutralisationsanalogen“ Rk. unter Abspaltung von HNO_3 u. Bldg. von schwerlös. KClO_4 um. Auch wasserfreie H_2SO_4 geht mit KNO_3 eine neutralisationsanaloge Umsetzung ein, wie durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen wird; doch unterliegen ihre Salze bei etwas höherer Temp. bereits der Solvolyse. (Z. anorg. Chem. 257. 26—40. Aug. 1948. Greifswald, Univ., Chem. Inst.) WENDT. 21

Gerhart Jander und Hildegard Wendt, *Grundlagen einer Chemie in absoluter Salpetersäure*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. zeigen, daß wie in anderen nichtwss., aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln auch in absol. HNO_3 Solvolyse-Rkk. stattfinden. Von den Salzen wurde die Solvolyse der Acetate, wie z. B. Cd-Acetat, Zn-Acetat, u. Cr-III-Acetat, sowie der Pikrate, u. zwar K- u. Pb-Pikrat, von Vff. näher untersucht. Auch die Säurechloride, BCl_3 , SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 u. POCl_3 , werden in absol. HNO_3 solvolyt gespalten. Die Solvolyse von POCl_3 in reiner HNO_3 führt zu einer Metaphosphorsäure. — Ebenfalls konnten Vff. die Erscheinungen der Amphoterie in absol. HNO_3 nachweisen. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ist in absol. HNO_3 eine amphotere Verb., die sich einerseits mit der säureanalogen HClO_4 umsetzen läßt u. andererseits mit starken Basenanalogen, wie KNO_3 oder $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{NO}_3$, komplexe Verb. zu bilden vermag, wie durch Leitfähigkeitsmessungen bewiesen wird. Auch $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ zeigt in absol. HNO_3 amphotere Eig., die jedoch weniger ausgeprägt sind als beim $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. (Z. anorg. Chem. 258. 1—14. Febr. 1949.)

WENDT. 21

J. Straub, *Neue Beispiele für „Harmonie“*. Vf. beschreibt künstlich im Labor. erzeugte stationäre Vorgänge, die ähnlich solchen sind, die meist in Form von Diffusionserscheinungen bei lebenden Organismen eine große Rolle spielen (vgl. folgendes Ref.). Es handelt sich nicht um thermodynam. Gleichgewichte, die durch ein Minimum an freier Energie gek. sind, sondern um Diffusionsvorgänge, die durch äußere Eingriffe ausgelöst, schließlich stationär werden. (Chem. Weekbl. 45. 357—61. 28/5. 1949.) SEIDEL. 22

J. Straub, *Das Wort „Harmonie“*. Vf. hat den Begriff der Harmonie (H.) in die Naturwissenschaft eingeführt, um einen Zustand zu definieren, der aus gleichbleibender Wechselwrgk. zwischen verschied. als selbständig anzusehenden Einzelvorgängen besteht. Einbegriffen ist gleichbleibende Wechselwrgk. zwischen einem solchen Vorgang u. seiner Umgebung. Obwohl der Bruttovorgang dabei als in Ruhe befindlich erscheint, soll H. niemals ident. mit einem echten thermodynam. Gleichgewicht sein. Obwohl die überaus große Bedeutung solcher Zustände in der Biologie seit langem bekannt ist, fehlt es bis heute an Gesetzmäßigkeiten u. physikal. Grundlagen. Um diese zu schaffen, muß mit dem Studium einfachster Diffusionsvorgänge durch eine Membrane, die zu harmon. Zuständen führen, begonnen werden. Vf. gibt eine krit. Übersicht über alle bisher bekannten einschlägigen Veröffentlichungen u. stellt fest, daß es auch für einfachste Vorgänge noch an experimentell gefestigten Formeln fehlt, die das Eintreten eines Zustandes der H. beschreiben. (Chem. Weekbl. 45. 361—63. 28/5. 1949.) SEIDEL. 22

B. Ja. Piness, *Über die Berechnung der einfachsten Gleichgewichtsdiagramme binärer Systeme*. Vf. fährt in der Berechnung der Gleichgewichtsdiagramme (vgl. Известия Сектора физ.-хим. анализа Академии Наук СССР [Ann. Secteur Analyse physico-chem.], 16. H. 1. 68; Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. expt. theoret. Physik] 13. [1943.] 411—17) fort, unterscheidet bes. die Fälle von nur 2 verschied. Phasen sowie 3 verschied. Phasen im Tripelpunkt u. berechnet u. a. die zusätzliche Wärmekapazität binärer Systeme im Entmischungsgebiet. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 625—38 Mai 1949. Charkow, Akad. der Wiss. der UkrSSR u. Univ., Physikal.-techn. Inst.) AMBERGER. 22

Sidney Golden, *Die Quantenmechanik der chemischen Kinetik von homogenen Gasphasenreaktionen*. 1. Mitt. *Allgemeine Betrachtungen*. Es wird auf theoret. Wege eine quantenmechan. Formulierung für die Geschwindigkeit einer chem. Rk. gegeben. (J. chem. Physics 17. 620—30. Juli 1949. New York, N Y., Hydrocarbon Res., Incorp.) GOTTFRIED. 28

S. Golden und A. M. Peiser, *Die Quantenmechanik der chemischen Kinetik von homogenen Gasphasenreaktionen*. 2. Mitt. *Approximationen für Austauschreaktion zwischen einem Atom und einem zweiatomigen Molekül*. (1. vgl. vorst. Ref.) Unter Zugrundelegung

der im vorst. Ref. gegebenen Formulierung wurde die Quantenmechanik der Rk. $AB + C \rightarrow A + BC$ untersucht; die Ergebnisse wurden auf die Rk. $H_2 + Br \rightarrow H + HBr$ bei $500^\circ K$ angewandt. Die Potentialenergie des reagierenden Syst. basiert auf der von EYRING u. POLANYI (Z. physik. Chem. Abt. B 12, [1931.] 279) verbesserten Approximation von LONDON (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, [1929.] 552). Die absolute Geschwindigkeit erwies sich als eine empfindliche Funktion des COULOMBSchen Energieanteils; nimmt man diesen Anteil zu 30% an, dann steht die absol. Geschwindigkeit in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert. Diese Übereinstimmung kann jedoch nur als zufällig angesehen werden. Es wurden verschied. Resultate abgeleitet, die nicht empfindlich gegenüber dem COULOMBSchen Energieanteil sind u. dabei einen strengeren Prüfstein für die gegebene Formulierung liefern. Es wurde gefunden, daß die Änderung der absol. Geschwindigkeit mit der Temp. befriedigend mit der beobachteten Änderung übereinstimmt; ca. 95% der Geschwindigkeit stammt von den H_2 -Moll. in dem ersten angeregten Schwingungszustand. Der Beitrag der H_2 -Moll. in den verschied. Rotationszuständen wird erörtert. Die Verteilung der anfänglich gebildeten HBr -Moll. läßt sich darstellen durch eine pseudo-kanon. Verteilungsfunktion der Rotationsquantenzahl, in der die „Rotationstemp.“ angenähert halb so groß ist wie die Anfangstemp. (J. chem. Physics 17, 630–43, Juli 1949. New York, N. Y., Hydrocarbon Res., (Incorp.) GOTTFRIED. 28

W. W. Illarionow, *Die Kinetik der heterogenen Wechselwirkung von trockenem SO_2 und NO_2 bei hohen Temperaturen.* 4. Mitt. Vf. sondert aus dem Bruttoreaktionsverlauf die homogenen u. heterogenen Prozesse aus u. findet für die heterogene Rk. bei 208° die Abhängigkeit $-\alpha_{CSO_2}/\alpha\tau = k[CSO_2]^{3/2}[CNO_2]^{1/2}$. Die Geschwindigkeit des heterogenen Prozesses war unter den Versuchsbedingungen proportional zur Gefäßoberfläche. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23, 572–76, Mai 1949. Moskau, Wiss. Forschungsinst. für Düngemittel u. Insektofungicide.) AMBERGER. 28

D. E. Lea, *Die Abbruchsreaktion bei der Photolyse von Wasserstoffperoxyd in verdünnter wäßriger Lösung.* Die Quantenausbeute γ beim Zerfall von 0,01 u. 0,034 n. wss. H_2O_2 -Lsg. wird in weitem Bereich der Lichtintensitäten I bestimmt. Bei niedrigem I ist γ proportional $I_{abs}^{-1/2}[H_2O_2]$ in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Autoren; bei den niedrigsten Intensitäten werden γ -Werte bei ca. 50 gefunden. Bei $I > 2,4 \cdot 10^{17}$ Quanten $\cdot 1t^{-1} \cdot sec^{-1}$ erreicht γ einen Grenzwert $1,39 \pm 0,11$, der unabhängig von I u. (zwischen pH 1 u. 6) von der Acidität der Lsg. ist. Bei Anwendung eines rotierenden Sektors steigt γ mit zunehmender Sektorgeschwindigkeit bis auf ca. das 1,8fache des Wertes für kontinuierliche Beleuchtung mit gleichem I. Aus der Tatsache, daß der Grenzwert von γ für hohes I größer als 1 ist, kann geschlossen werden, daß von den verschied. möglichen Kettenabbruchs-Rkk. durch Kombination zweier Kettenträger die beiden Rkk. $2OH \rightarrow H_2O_2$ u. $2OH \rightarrow H_2O + O$ unwahrscheinlich sind. Da in den beiden übrigbleibenden Rkk. $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ u. $HO + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$ HO_2 -Radikale auftreten, scheint auch die Rk. $OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$ des HABER-WEISZschen Schemas, die zur HO_2 -Bldg. führt, gesichert. Die Unabhängigkeit vom pH läßt die Mitbeteiligung von HO_2^- - oder O_2^- -Ionen an der Rk. ausschließen. — Für die Verss. wurde das gesamte emittierte Licht einer Hochspannungs-Quecksilberdampf Lampe verwendet. (Trans. Faraday Soc. 45, 81–85, Jan. 1949. Cambridge, Univ., Phys. Chem. Labor.) REITZ. 30

H. Falkenhagen, *Ultraschall und Elektrostriktion.* Vf. berichtet über den von ihm gemeinsam mit R. MEES erreichten Stand der Ultraschallforschung im Zusammenhang mit dem Elektrostriktionseffekt. Mit der elektrostriktiven Meth. können in festen, fl. u. gasförmigen Körpern Ultraschallwellen mit einer Frequenz bis zu 5000000 kHz u. höher ohne Oberschwingungen erzeugt u. empfangen werden. Die Frequenz kann bei festen Stoffen, Fll. u. Gasen kontinuierlich in weitem Umfang variiert werden. Die Abstrahlung durch den Ultraschallgeber über die gesamte strahlende Fläche erfolgt vollkommen gleichmäßig. Bei gasförmigen Elektrostriktionssendern bzw. Elektrostriktionsempfängern ist die Energieübertragung sehr günstig, da hier das schallgebende bzw. schallempfangende Medium selbst ein Gas ist. — Es werden einige Methoden genannt, die sich zur Herst. von Ultraschall auf elektrostriktivem Wege als brauchbar erwiesen. (Z. angew. Physik 1, 304–06, März 1949. Dresden.) FALKENHAGEN. 60

O. J. Kleppa, *Ultraschallgeschwindigkeit in einigen flüssigen Metallen.* Gemessen wurden die Ultraschallgeschwindigkeiten in einer Reihe von Metallen bei ihren jeweiligen Schmelzpunkten. Es wurden die folgenden Geschwindigkeiten (in m/sec) gemessen (in Klammern Versuchstemp.): Na (98°) 2395 ± 25 , K (64°) 1820 ± 20 , In (156°) 2215 ± 20 , Sn (232°) 2270 ± 20 u. zum Vgl. Hg (50°) 1440 ± 10 , Hg (150°) 1370 ± 10 . Aus diesen Daten werden die adiab. u. isotherm. Kompressibilitäten K_S u. K_T bei den gleichen Temp. berechnet; $K_S \cdot 10^6$ (bar $^{-1}$) u. $K_T \cdot 10^6$ (bar $^{-1}$) ergaben sich für Na zu $18,7 \pm 0,4$ bzw. 21,0,

K $36,2 \pm 0,8$ bzw. $40,3$, In $2,9 \pm 0,1$ bzw. $3,2$, Sn $2,79 \pm 0,05$ bzw. $3,1$, Hg $3,58 \pm 0,05$ bzw. $4,1$, Hg $4,03 \pm 0,05$ bzw. $4,8$. Es wird noch darauf hingewiesen, daß für die vier Metalle Na, K, In u. Sn der Wert von C_p/C_v an den Schmelzpunkten nahezu konstant ist. (J. chem. Physics 17. 668. Juli 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.)

GOTTFRIED. 60

Theodor Hüter und Reimar Pohlman, *Eine optische Methode zur Bestimmung der Ultraschallabsorption in undurchsichtigen, schallweichen Medien*. Vff. beschreiben zwei Methoden zur Messung der Ultraschallabsorptionskoeff. α , die sich bes. für Stoffe mit großem α u. kleinem Schallwellenwiderstand $Z = \sqrt{E\rho}$ ($E =$ Elastizitätsmodul), z. B. Kunststoffe, Hartgummi, tier. Gewebe, eignen. Beide Methoden machen von der Beugung von Licht beim Durchgang durch ein Medium, das gleichzeitig von Ultraschallwellen durchsetzt wird, sowie von der Helligkeitsverteilung über die einzelnen Ordnungen des Beugungsspektr. Gebrauch, u. zwar wird bei der 1. Meth. die Verbreiterung eines durch das Ultraschallbündel abgebildeten Spaltes gemessen, während bei der 2. Meth. ein photometr. Helligkeits-Vgl. zwischen der nullten u. den höheren Beugungsordnungen durchgeführt wird. α ist nach der 1. Meth. für Frequenzen $f < 1$ MHz auf 5% genau bestimmbar, für höhere f -Werte ist die 2. Meth. zu verwenden. — Messungen wurden für $f = 0,35$ bis $4,5$ MHz ausgeführt für Herz (I), Zunge (II), Niere (III), Leber (IV), Mipolam (V), Hartgummi (VI) u. Trolital (VII). α fällt linear mit f ab. Für $f = 3$ MHz beträgt α (in cm^{-1}) $1,15$ (I), $0,85$ (II), $0,7$ (III), $0,55$ (IV), $5,9$ (V), $3,1$ (VI) u. $0,3$ (VII). (Z. angew. Physik 1. 405—11. Juni 1949. Erlangen, Siemens-Reiniger-Werke, Elektromedizin. Labor.)

FUCHS. 60

Pascual Jordan, Physik im Vordringen. Braunschweig: Vieweg & Sohn. 1949. (VIII + 112 S.) DM 5,80.

A. W. Laubengayer, General chemistry. New York: Rinehart. 1949. (542 S.) \$ 4,25.

J. Martinet, Précis de chimie d'après les théories modernes, 2^e édit. 1 vol. Paris: G. Doin et Cie. 1949. (942 S.) fr. 1450.

J. Surugue, Techniques Générales du Laboratoire de Physique. Vol. 1. Paris: Centre de Documentation du Centre National de la Recherche Scientifique. 1948. (433 S.)_f

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.¹

P. Jordan, *Der Weg zur Quanten- und Wellenmechanik*. Vf. betont die Bedeutung des Korrespondenzprinzips u. die Wendung zum Positivismus, die durch HEISENBERG in die Quantenmechanik gebracht worden ist. Hinweis auf die Elementarlänge als neue Naturkonstante. (Angew. Chem. 61. 129—32. April 1949. Hamburg.) KIRSCHSTEIN. 80

T. S. Chang, *Relativistische Feldtheorien*. Es wird eine einfache Formulierung der DIRACschen Unterr. (C. 1949. II. 276) über die SCHRÖDINGERSchen Wellenfunktionen auf jeder beliebigen, raumähnlichen Oberfläche angegeben. (Physic. Rev. [2] 75. 967—71. 15/3. 1949. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 80

H. S. Green, *Quantitative Feldtheorien und das Prinzip der Reziprozität*. Nach der Quantentheorie der Wellenfelder läßt sich das Feld in der Weise quantisieren, daß die Ladung der Energie sowie das Moment des Feldes als integrale Vielfache einiger Elementarheiten dargestellt werden, die mit den wesentlichen Teilchen des Feldes verbunden sind. Im Gegensatz zu den Erweiterungen der Theorie, die zu einer allg. Form der LAGRANGESchen Funktion geführt haben, ist die vom Vf. aufgestellte Theorie ganz allgemein. Bei Anwendung auf die BORNschen selbst-reziproken LAGRANGE-Funktionen wird sofort das Bild des einfach quantisierten Wellenfeldes erhalten, in welchem die Teilchen mit verschied. Ruhmassen nebeneinander ohne Wechselwrkg. existieren. Teilchen, die zu verschied. Eigenfunktionen gehören, können jedoch direkt miteinander in Wechselwrkg. treten. Die Form der Wechselwrkg. läßt sich aus dem Prinzip der Reziprozität bestimmen. Es wird vermutet, daß die Annahme des Reziprozitätsprinzips zu einer rein deduktiven Theorie subatomarer Teilchen in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen führt. (Nature [London] 163. 208—09. 5/2. 1949. Edinburgh, Univ. Dep. of Mathemat. Phys.) G. SCHMIDT. 80

Erich Bagge und Karl Fincke, *Die Intensitätsverteilung der Höhenstrahlungsneutronen in der Atmosphäre*. Die Berechnung der Intensitätsverteilung der Höhenstrahlenneutronen nach der Meth. von FLÜGGE ergab ein Maximum der Neutronenintensität in einer Höhe von 15—17 km Seehöhe, was sich mit dem tatsächlich beobachteten (V 2-Rakete) exponentiellen Anstieg bis zu 22 km nicht deckte. Vf. versucht daher, nach einem vom FLÜGGEschen gänzlich verschied. Verf. die Intensitätsverteilung neu zu berechnen, u. behält die Annahme bei, daß die BLAU-WAMBACHERschen Kernzertrümmerungen die einzige Quelle für die auftretenden Neutronen darstellen. Der Brems- u. Diffusionsprozeß dieser Partikel wird als ein Generationenproblem behandelt. In einem vorgegebenen Energiebereich werden die Neutronen wie Teilchen einheitlicher Geschwindigkeit behandelt,

denen man eine scheinbare Quellstärke u. einen ebensolchen Absorptionskoeff. für die Dauer ihrer Zugehörigkeit zu dieser Generation zuordnen kann. So läßt sich das Problem der räumlichen Dichteverteilung der Neutronen in allen Energiebereichen analyt. berechnen. Dabei ergibt sich in Übereinstimmung mit experimentellen Feststellungen von YUAN ein Intensitätsmaximum bei 20—22 km. Für die Energieverteilung zwischen der therm. Energie u. 1000 eV ergibt sich eine näherungsweise Verteilungsfunktion $dE \cdot E^{-1.29}$. Die bisher vorliegenden Cd- u. B-Absorptionsmessungen lassen sich auf Grund dieses Energiespektr. gut verstehen. (Ann. Physik [6] 6. 321—37. 1949. Hamburg, Phys. Staatsinst.)
SPEER. 85

A. Alichanjan und A. Dadajan, *Untersuchung der schmalen Schauer in 3250 m Seehöhe*. Mit einer Meth. großer Aufslg. untersuchen Vf. die räumliche Verteilung der Teilchen in den schmalen Schauern. Die in den Bestand dieser Schauer eintretenden Teilchen machen ungefähr 80% aller geladenen Teilchen der kosm. Strahlung aus. Außer den Mesonen werden innerhalb der kosm. Strahlung Teilchen mit einer größeren M. als ein Meson u. sogar als ein Proton beobachtet. Diese Teilchen werden als unbeständig (*Variatronen*) angesehen. Es wird vermutet, daß sie beim Zerfall die schmalen Schauer hervorrufen. In mehr als 50% der aufgezeichneten Fälle treten gleichzeitig Teilchenpaare in geringer Entfernung (1—2 Zählrohrröbren) voneinander auf. Die Durchdringungsfähigkeit der Schauerteilchen nimmt bei größerer Winkelstreuung ab. Beim Durchgang durch dicke Pb-Schichten treten Strahlungsverluste durch Streuung im Filter nicht auf. Daraus wird geschlossen, daß die Mehrzahl der Teilchen in den schmalen Schauern keine Elektronen sind. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 78—85. Jan. 1949. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der ArmSSR.)
G. SCHMIDT. 85

B. Bruno, *Einfang von Mesonen*. Der Zerfall von Mesonen in dichten Medien darf gegenüber dem Einfangprozeß nicht vernachlässigt werden, da nach neueren Verss. z. B. negative Mesonen in C zerfallen, anstatt eingefangen zu werden. Nach den Unterss. des Vf. werden positive Mesonen prakt. nie eingefangen; bei negativen überwiegt für Absorptionsmaterialien mit $Z < 10$ der Zerfall, mit $Z > 10$ der Einfang u. mit $Z \approx 10$ sind Zerfalls- u. Einfangwahrscheinlichkeit ca. gleich groß. Berechnungen über verschied. Einfangprozesse werden angestellt. Die Querschnitte für pseudoskalare u. vektorielle Mesonen sind ca. gleich groß, für skalare ca. 60 mal kleiner u. für pseudovektorielle wahrscheinlich nicht ganz soviel kleiner. Die verschied. Fehler werden abgeschätzt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 36. Nr. 8. 1—44. 24/1. 1949. Stockholm, Hochschule, Inst. für Mechanik u. mathemat. Phys.)
E. REUBER. 85

Erich Bagge, *Der Schalenbau der Atomkerne*. Von SUESS (C. 1948. II. 364) u. MAYER (Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 235) wurden die experimentellen Gesichtspunkte zusammengestellt, die dafür sprechen, daß die Atomkerne mit den Neutronenzahlen $N = 50, 82$ u. 126 u. ebenso die mit den Protonenzahlen $Z = 50$ u. 82 bes. stabile Konfigurationen darstellen. Dabei werden die angegebenen Neutronen- bzw. Protonenzahlen als die Besetzungszahlen abgeschlossener Schalen betrachtet, die die hervorstechenden Eigg. dieser Systeme verständlich machen sollen. Obigen Zahlen können bestimmte Quantenziffern zugeordnet werden, mit denen sie in einfacher Weise zusammenhängen. Vf. gibt einige Beziehungen dieser Art an. Nach Ausweis der vom Vf. angegebenen Formel besteht ein einfaches Aufbauprinzip für die betrachteten abgeschlossenen, auffallend stabilen Nucleonenschalen. Im Atomkern existieren für die Teilchen bestimmter Sorten demnach Zustände, die sich durch eine zweite Gruppe von Laufzahlen m charakterisieren lassen, von denen jeder einzelne mit $2 + m$ ($m - 1$) Teilchen besetzt ist, wenn die Schale aufgefüllt ist. Die Gesamtheit aller mit dem Index m zu kennzeichnenden Zustände wird als die m -te Schale 1. Ordnung bezeichnet, während die aus mehreren Schalen 1. Ordnung zusammengesetzte u. durch die Laufzahl n charakterisierte höhere Gesamtheit als n -te Schale 2. Ordnung bezeichnet werden soll. (Naturwiss. 35. 375. 1948. ausg. April 1949. Hamburg, Phys. Staatsinst.)
G. SCHMIDT. 90

Otto Haxel, J. Hans D. Jensen und Hans E. Suess, *Zur Interpretation der ausgezeichneten Nucleonenzahlen im Bau der Atomkerne*. 1. Mitt. (Vgl. vorst. Ref.) Die im Kernbau eine bevorzugte Rolle spielenden Zahlen der Neutronen u. Protonen heben sich heraus im N - Z -Diagramm der stabilen Kerne, in den Bindungsenergien, in der Verteilung der Isotopen- u. Elementenhäufigkeiten, in den Einfangsquerschnitten bei Kern-Rkk., in den verzögerten Neutronenstrahlern, in den Spins der Kerne mit unpaarigem Proton u. in weiteren Eigenschaften. Die gleichen Zahlen treten sowohl bei den Protonen wie bei den Neutronen auf. Es handelt sich um die nachfolgende Reihe, von den sich die fettgedruckten Zahlen bes. stark herausheben: 2, 6, 8, 14, 20, 28, 40, 50, 70, 82, 92, 112, 126. Einzelheiten über die Bildungsvorschrift der Schalenabschlüsse unter besonderer Berücksichtigung der Spin-Bahnkopplung in den Kernkräften u. der Aufteilung der Gesamt-

drehimpulse in Bahndrall u. Spin werden wiedergegeben. (Naturwiss. 35. 376. 1948; [ausg. April 1949]. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Phys.; Heidelberg, Univ., Inst. für theoret. Phys.; Hamburg, Univ., Inst. für phys. Chem.)

G. SCHMIDT 90

Hans E. Suess, Otto Haxel und J. Hans D. Jensen, Zur Interpretation der ausgezeichneten Nucleonenzahlen im Bau der Atomkerne. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die ausgezeichneten Nucleonenzahlen im Kernbau werden erhalten, wenn die Zustände der einzelnen Protonen u. Neutronen nach ihren Gesamtdrehimpulsen so geordnet werden, daß in aufeinanderfolgenden Klassen von Zuständen jeder Drallwert, abwärts von einem Maximalwert, der die betreffende Klasse kennzeichnet, einmal vorkommt. Nimmt das unpaarige Nucleon immer den Drall der sich gerade auffüllenden Untergruppe an, so ergibt die Anordnung der bereits festgestellten Zustände eine Abhängigkeit der Drallwerte von der (ungeraden) Protonen- bzw. Neutronenzahl. Das unpaarige Neutron lagert sich in Zuständen niedrigeren Drehimpulses der gleichen Klasse an, u. erst bei der Paarung der Nucleonen, bes. bei einer Gesamtzahl von Protonen bzw. Neutronen, die zu einer abgeschlossenen Unterklasse gehört, wird das von Vff. aufgestellte Schema streng eingehalten. Dies entspricht ganz den Verhältnissen in der Elektronenhülle, wo auch wiederholt zwischen den abgeschlossenen Schalen die Grundzustände von Element zu Element wechseln. Unter dem Vorbehalt, daß eine Aufteilung des Gesamtdralls in Spin u. Bahndrehimpuls sicher keine gute Approximation der Verhältnisse im Kern ist, schlagen Vff. nach dem Befund bei den magnet. Momenten eine Zuordnung der Klasseneinteilung zu bestimmten Bahndrehimpulsen vor, wobei zu beachten ist, daß das Parallelstellen von Spin u. Bahnmoment generell gegenüber der antiparallelen Einstellung sich als energet. stark bevorzugt erweist. Die Spinwerte von $^{10}_5\text{B}$, $^{14}_7\text{N}$, $^{22}_{11}\text{Na}$, $^{40}_{20}\text{K}$ u. $^{126}_{54}\text{Xe}$ ebenso wie die Größenordnung der magnet. Momente ergeben sich nach dem von den Vff. aufgestellten Schema, wenn Protonen- u. Neutronengesamtdrall sich addieren u. das Vorliegen zweier unpaariger Teilchen das Auftreten der nach dem Schema möglichen Drehimpulse der einzelnen Nucleonen begünstigt. (Naturwiss. 36. 153—55. 1949 ausg. Juli.)

G. SCHMIDT 90

J. Hans D. Jensen, Hans E. Suess und Otto Haxel, Modellmäßige Deutung der ausgezeichneten Nucleonenzahlen im Kernbau. (Vgl. vorst. Ref.) Die ausgezeichneten Nucleonenzahlen 6, 8, 14, 20, 28, 40, 50, 70, 82, 112, 126 werden durch eine Anordnung der Zustände der einzelnen Nucleonen nach ihren Drehimpulsen j in der Weise erhalten, daß in aufeinanderfolgenden Klassen r , die durch einen maximalen Drehimpuls $j = r - \frac{1}{2}$ gekennzeichnet sind, jeder Drehimpuls $j \leq r - \frac{1}{2}$ einmal vorkommt. Die Zahlen 8, 20, 40, 70, 112 entsprechen einer abgeschlossenen r -Klasse, während bei den im Kernbau sich bes. auszeichnenden Zahlen 28, 50, 82 u. 126 aus der nachfolgenden Klasse auch die Unterklasse mit dem größten j besetzt ist. Aus den Spins u. magnet. Momenten der Kerne mit einem unpaarigen Neutron gelingt es, den Unterklassen r_j bestimmte Bahndrehimpulse zuzuordnen. Die so empir. erhaltene Termordnung ergibt sich genau aus dem Oscillatormodell. Die Spin-Bahnwechselwrgk. spaltet die Terme in $j = l \pm \frac{1}{2}$ auf. Aus den Zahlen 28, 50, 82, 126 ist zu schließen, daß der Term mit dem jeweils größten l bes. stark aufspaltet. Die magnet. Momente sind nur aus Hyperfeinstrukturmessungen bekannt, eine Korrektur der Berechnung der magnet. Momente aus den gemessenen Aufspaltungen könnte hier Diskrepanzen zum Verschwinden bringen, ohne daß andere Kernspins angenommen zu werden brauchten. Abgesehen von einigen Abweichungen ist das gesamte empir. Material mit der Termfolge eines isotrop. anharmon. Oscillators in Einklang. Ein solches Modell ist vermutlich auch vernünftiger als das eines Potentialtopfes mit senkrechten Wänden, da die Reichweite der Kernkräfte nicht viel geringer ist als der Kernradius. (Naturwiss. 36. 155—56. 1949 ausg. Juli.)

G. SCHMIDT 90

Njål Hole, Die isomeren Atomkerne von Dy, Rh und Zr. Für die Verss. wurde ein Cyclotron benutzt, das Deuteronen von 6 MeV u. Protonen von 3 MeV liefert. Neutronen wurden durch Beschießung von Be oder LiOH mit Deuteronen erzeugt. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen betrug 7%, bei Messung der Konversionslinie von ^{103}Rh 4%. Vf. untersucht die β -Strahlen des 1,2 Minuten-Isomers von Dy im β -Spektrographen. Die starke Elektronenlinie von 93 keV wird als L-Konversionslinie gedeutet. ^{103}Rh wird metastabil durch Beschießung von Rh mit schnellen Neutronen oder harten Röntgenstrahlen hergestellt. Die Beschießung mit Protonen von 3 MeV liefert durch (p,p)-Prozeß auch einen isomeren Zustand, der auch durch Deuteronen von 6 MeV erzeugt wird. Es wird gezeigt, daß dabei nicht sek. gebildete Neutronen die Ursache sind. Der metastabile Zustand des ^{103}Rh ist das Folgeprod. des 41 Tage-Körpers. Im β -Spektrum fanden sich 2 Komponenten mit den oberen Grenzen von 665 keV u. 350 keV neben den beiden β -Linien mit 217 u. 290 keV, die als K-Linien einer γ -Energie von 239 u. 312 keV entsprechen. Bei der Bldg. von ^{103}Rh durch Neutronen wird im elektr. Feld des Atomkerns das Deuteron in ein Neutron u. ein Proton gespalten. Das Neutron erleidet einen unelast. Stoß

mit dem Kern. Die Aufspaltung des Deuterons läßt für das Neutron u. Proton eine Energie von 4 MeV übrig. Der metastabile Zustand wird von Neutronen angeregt, die mehr als 1 MeV besitzen. Von dem so angeregten höheren Energieniveau geht der Kern unter γ -Strahlung in den metastabilen Zustand über. Durch Beschuß von Zr mit schnellen Neutronen wurde ein 4,5 Minuten-Körper erhalten. Er emittiert eine Elektronenlinie mit einer Energie von 555 keV. Die Linie gehört entweder zu einem isomeren Übergang zum Grundzustand ^{88}Zr , der dann weiter durch Positronenemission zerfällt, oder es handelt sich um die Konversionslinie einer γ -Stellung, die auf einen K-Einfang folgt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 36. Nr. 2. 1—8. 21/1. 1949. Stockholm, Nobelinst. für Phys.) GRAUE. 90

J. M. Cork, *γ -Strahlen und innerer Austausch*. Die untersuchten Proben werden im allg. durch Neutronenbeschüß erhalten. In der Mehrzahl der Fälle liegt bei der Kern-Rk., die zur Bldg. des radioakt. Isotops führt, Neutroneneinfang vor. In einigen Fällen stellt der radioakt. Strahler den angeregten Zustand des stabilen Isotops dar. Im ersten Fall tritt β -Emission in Begleitung von einem oder mehreren fast gleichzeitigen γ -Strahlen auf, während im letzteren Fall nur die γ -Strahlung beobachtet wird. Eine weitere, im U-Brenner auftretende Rk. besteht in der Emission eines Protons, die dem Eintritt des Neutrons folgt. Für einige untersuchte radioakt. Isotope treten γ -Strahlen auf, die nicht durch inneren Austausch erzeugt worden sind. Die Energie dieser Strahlung wird durch Absorption in Pb oder Cu bestimmt. Aus den Elektronenlinien, die vom Austausch der γ -Strahlen herrühren, wird die Energie der die Elektronen auslösenden γ -Strahlen geschätzt. Im Falle von Yb werden 30 Elektronenlinien ausgemessen. In gleicher Weise werden die Elektronenlinien von Ir, Eu u. Ta bestimmt. Nach Aufstellung der γ -Strahlencharakteristika eines einfachen Isotops lassen sich die einzelnen Energieniveaus des Kerns bestimmen. Der Zusammenhang zwischen photoelektr. Effekt u. innerem Austausch wird für einige Elemente diskutiert. (Nucleonics 4. Nr. 1. 24—34. Jan. 1949. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Dep. of Phys.) G. SCHMIDT. 100

H. H. Barschall und R. F. Taschek, *Über die Winkelverteilung von an Protonen gestreuten 14 MeV-Neutronen*. 14 MeV-Neutronen einheitlicher Energie wurden durch Beschuß von Tritium mit 200 keV-Deutronen erzeugt. Rückstoßprotonen konnten drei Proportional-Zählrohre in einer Richtung senkrecht zum Strahler durchlaufen. Hierbei wurden Dreifach-Koinzidenzen beobachtet. Bei Drehung der Zähler-Geraden konnte leicht die Winkelverteilung der Rückstoßprotonen festgestellt werden. Die Winkelbest. erfolgte im Massenmittelpunkt mit $\pm 10^\circ$. Innerhalb der statist. Genauigkeit von 5% war bei jedem Winkel die Verteilung der gestreuten Neutronen im Massenmittelpunkt isotrop. (Physic. Rev. [2] 75. 342. 15/1. 1949. Los Alamos, Sci. Labor.) SPEER. 100

Evans Hayward, *Das Energiespektrum von gebremsten Neutronen von ^{17}O* . Beim Beschießen von Elementen, die im period. Syst. dicht oberhalb von Sauerstoff stehen, mit energiereichen Deutonen entstehen abgebremste Neutronen analog denen, die in Spaltungsprodd. gefunden werden. Die Neutronen werden mit einer Periode emittiert, die einer Halbwertszeit von 4,14 Sek. entspricht. Der Kern, der für diese Periode verantwortlich zu machen ist, wurde als ^{17}N erkannt, der unter β -Zerfall in einen angeregten Zustand von ^{17}O übergeht; dieser seinerseits emittiert ein Neutron u. wird ^{16}O . Vi. untersuchte das Energiespektr. dieser Neutronen aus den Reichweiten der angeschlagenen (knock-on)-Protonen in einer mit H_2 gefüllten Nebelkammer. Der Druck in der Nebelkammer betrug 179,4 cm H_2 ; der H_2 war mit einem 2:1-Gemisch von A. u. W. gesättigt. Gemessen wurden die Reichweiten aller Protonen, die durch Neutronen mit einer größeren Energie als 0,5 MeV erzeugt worden waren. Aus der erhaltenen Neutronenverteilung ergibt sich, daß das Energieniveau, von dem das Neutron kommt, wenigstens 0,6 MeV breit ist, oder daß mehr als eine Neutronenergie vorhanden ist, z. B. eine bei 1 MeV u. eine zweite bei 1,8 MeV. (Physic. Rev. [2] 75. 917—19. 15/3. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.) GOTTFRIED. 103

R. Wilson und G. R. Bishop, *Die Zerfallskonstante des Radio-Natriums ^{24}Na* . Die durch die γ -Strahlen von ^{24}Na erzeugte Ionisation wurde gemessen u. der Ionisationsstrom direkt mit dem eines 200 Millicurie Radio-Thoriumstandards verglichen. Die Aktivität wurde zu $14,90 \pm 0,02$ Stdn. u. die Zerfallskonstante zu $0,04652 \pm 0,000062/\text{Stde.}$ bestimmt. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 457—59. 1/7. 1949. Oxford, Clarendon Labor.) STEEL. 103

Karl-Erik Zimen (Zimens), *Gewinnung von Radiosilber (^{111}Ag)*. Radioakt. ^{111}Ag wurde im Cyclotron durch den Pd(d,n)-Prozeß hergestellt. In einer Tabelle sind die wesentlichsten Daten für die Gewinnung im Cyclotron mit denen bei der Produktion im Kernreaktor verglichen. Der chem. Trennungsvorgang, durch den das Ag quantitativ vom Pd u. Sn (vom Auflösen) getrennt werden kann, wird beschrieben. Es werden Messungen über Ausbeute, Halbwertszeit u. Adsorption mitgeteilt. (Z. Naturforsch. 4a. 95—96. Mai 1949. Göteborg, Chalmers TH, Labor. für Kerchem.) E. REUBER. 103

Charles W. Stanley und Seymour Katcoff, *Die Eigenschaften von 86-Sekunden-¹³⁶J*. Von HAHN u. STRASSMANN (C. 1941. I. 2216) war unter den Zerfallsprodd. von mit Neutronen bestrahltem U^{ein} kurzlebigen J-Isotop nachgewiesen worden, dessen Halbwertsperiode zu $1,8 \pm 0,4$ Min. bestimmt worden war. Vff. bestimmten erneut Halbwertszeit u. Eigg. dieses Isotops. Zur Erzeugung wurde U oder Pu in einem homogenen Pile kurzzeitig mit Neutronen bestrahlt (1, 2 oder 3 Min.) u. das Isotop radiochem. abgetrennt. Zu diesem Zweck wurde ein Träger zugesetzt, das J in bas. Lsg. mit NaOCl oxydiert, red. zu freiem J₂, mit CCl₄ extrahiert, red. zu J⁻, reoxydiert zu J₂, nochmals mit CCl₄ extrahiert, wieder zu J⁻ red. u. als AgJ gefällt. Aus den Zerfallskurven wurde die Halbwertsperiode zu 86 ± 1 Sek. bestimmt. Zur Best. der β -Strahlenergie wurde die Absorptionskurve in Al aufgenommen. Es wurde ein Endpunkt von 3400 mg Al/cm² durch eine FEATHER-Analyse der Absorptionskurve erhalten. Dies entspricht einer maximalen β -Energie von 6,5 MeV. Zur Best. der γ -Strahlenergie wurde die entsprechende Absorptionskurve in Pb aufgenommen. Aus ihr ergab sich für die γ -Strahlenergie ein Wert von 2,9 MeV. Hierauf wurden die Zerfallsausbeuten dieses J-Isotops in natürlichem U, ²³⁹Pu u. ²³³U nach Bestrahlung mit hauptsächlich langsamen Neutronen gemessen. In jedem Fall wurde die Ausbeute bestimmt relativ zu der des 85 Minuten-¹³⁸Ba. Sie ergaben sich (in obiger Reihenfolge) zu 2,3, 1,1 u. 1,2%. Unterss. zur Best. der M. des Isotops führten auf 136. (J. chem. Physics 17. 653—58. Juli 1949. Los Alamos, N. M., Univ. of California, Los Alamos Sci. Labor.) GOTTFRIED. 103

Hilding Slätis und Kai Siegbahn, *Zerfall von ²⁰³Hg*. Untersucht wurde die β - u. γ -Strahlungen von ²⁰³Hg mittels Absorptionsmessungen, magnet. Spektrometern u. β, γ -Koinzidenzspektrometern. Die obere Grenze des β -Spektr. wurde zu 208 keV u. die Energie des γ -Strahls zu 279 ± 2 keV gefunden, in Übereinstimmung mit den Werten von SAXON (Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 849). Die K-, L- u. M-Konversionslinien u. ebenso die K-, L- u. M-Photolinien, welche in Pb durch die γ -Strahlung ausgelöst werden, wurden aufgelöst. Bei den Absorptionsmessungen u. im β, γ -Koinzidenzspektr. wurde eine Röntgenstrahlung (E \sim 70 keV) beobachtet, welche ihren Ursprung in der Wiederauffüllung der K-Schalen nach der Emission der inneren K-Konversionselektronen hat. Der innere Konversionskoeff. wurde zu 27% geschätzt. Der Zerfall des ²⁰³Hg führt zu dem gleichen angeregten Niveau von 279 keV in Ta wie der K-Einfang durch das 52-Stunden-Isotop des Pb, für das ebenfalls die M. 203 angenommen werden muß. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 36. Nr. 21. 1—11. 9/5. 1949. Stockholm, Acad. of Sci., Nobel-Inst. for Phys.) GOTTFRIED. 103

L. A. Kultschitzki, G. D. Latyschew und D. G. Bulyginski, *Die Winkelbeziehung von α -Teilchen geringer Reichweite und γ -Quanten*. An einem Gemisch von ThC u. RdTh wurde die Winkelbeziehung zwischen α - u. γ -Strahlen gemessen. Trotz geringer Meßgenauigkeit ergaben sich Maxima bei 45 u. 135° u. schwächere bei 0 u. 180°. Der Grund wird in Verformungen des Atomkerns gesehen, die eine Strahlung bevorzugt in eine bestimmte Richtung lenken. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 57—60. 1/1. 1949. Leningrad, Phys.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 103

W. H. Dennis, *Uran und die Atomenergie*. Allg. Bericht über Uran-Vorkk. u. über die Metallurgie der Uranerzö, über die Grundlagen der Kernrkk. des Urans u. seiner Umwandlungsprodd. sowie über die Verwendung der Kernrkk. für militär. u. industrielle Zwecke u. zur Herst. von radioakt. Isotopen der Zerfallselemente, bes. für Forschungszwecke. (Mine and Quarry Engng. 15. 211—18. Juli 1949.) GERHARD GÜNTHER. 104

Siegfried Flügge, *Zur Entdeckung der Uranspaltung vor zehn Jahren*. Rückblick auf die von den theoret. Physikern vor der Entdeckung der U-Spaltung geäußerten Bedenken hinsichtlich des Auftretens vererbbarer Isomeren. (Z. Naturforsch. 4a. 82—84. Mai 1949. Marburg, Univ., Inst. für Struktur der Materie.) G. SCHMIDT. 104

W. E. Shoupp und J. E. Hill, *Schwellenwerte für die Spaltung von Thorium und Uran durch schnelle Neutronen*. Es wurde die Schwellenwertenergie für die Spaltung von U u. Th durch schnelle Neutronen gemessen unter Benutzung der Neutronen von dünnen Li-Filmen aus der Rk. ⁷Li(p,n)⁷Be. Die Neutronenenergie-Spaltungsschwellenwerte wurden gefunden zu $1,0 \pm 0,1$ MeV für ²³⁸U u. $1,10 \pm 0,05$ MeV für ²³²Th; diese Werte sind als obere Grenzwerte anzusehen. Aus diesen Schwellenwerten kann man die krit. Energien der Spaltung der Kerne ²³⁹U u. ²³³Th abschätzen. Die krit. Energie für die Spaltung Er ist die Summe des Spaltungsschwellenwertes der schnellen Neutronen u. der Bindungsenergien E_n. Nimmt man E_n = 5,2 MeV für ²³⁹U u. 5,2 MeV für ²³³Th, so sind die entsprechenden krit. Energien für die Spaltung 6,2 MeV u. 6,3 MeV. Von BOHR u. WHEELER (C. 1940. I. 3886) wurden diese krit. Energien auf Grund von theoret. Betrachtungen zu 5,9 MeV bzw. 6,8 MeV bestimmt. Diese Diskrepanz liegt jedoch nicht an der experimen-

tellen Best. der Schwellenwerte; die vorliegenden Ergebnisse sollten als Grundlage für eine Verfeinerung der Theorie des fl. Tropfens für die Spaltung dienen. (Physic. Rev. [2] 75. 785—89. 1/3. 1949. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labor.) GOTTFRIED 104

Louis de Broglie, *Über das Elektron*. Nach einem kurzen histor. Überblick über die Entdeckung der Elektronen werden ihre hauptsächlichsten Eig. u. ihre verschied. Verwendungsmöglichkeiten besprochen. (Chim. et Ind. 61. 21—24. Jan. 1949.)

GOTTFRIED. 110

Walther Bothe, *Versuche zur Einzelstreuung von Elektronen*. Mit einem magnet. Spektrometer wurde die Energieverteilung der von dünnen Folien gestreuten Elektronen untersucht. Die Meßergebnisse waren im allg. mit der quantenmechan. Theorie der Kernezelstreuung in Einklang. Die Streuspektren von Al u. Kollodium wurden abgebildet u. diskutiert. Bei reiner Kernezelstreuung traten keine anomalen Energieverluste auf. Die Abhängigkeit des Streuquerschnittes von der Ordnungszahl wird von der von SEXL u. URBAN korrigierten MOTTschen Formel gut wiedergegeben, von der ursprünglichen MOTTschen Formel dagegen nur, wenn man für die vor kurzem bis zur 4. Ordnung in $Z/137$ erweiterte Form betrachtet. (Z. Naturforsch. 4a. 88—94. Mai 1949. Heidelberg, Univ., Phys. Inst. u. KWI für med. Forsch., Inst. für Phys.) E. REUBER. 110

W. Bothe, *Einige einfache Überlegungen zur Rückdiffusion schneller Elektronen*. Vf. untersucht die Rückdiffusion schneller Elektronen aus einer dicken Wand. Experimentell ist folgendes zu beobachten: die rückdiffundierten Elektronen sind energieärmer als die primären. Ihre Energieverteilung hat ein Maximum, dessen relative Lage vom Wandmaterial, doch nicht von der Primärenergie abhängt. Der Rückdiffusionskoeff. nimmt mit der Ordnungszahl zu. Zunächst behandelt Vf. die Rückdiffusion als Albedo-Problem. Man ersetzt dabei den Vorgang der Energieabnahme durch einen Absorptionsvorgang. Mittels der weitgehend entwickelten Theorie der Streuung u. Absorption läßt sich so bes. die Albedo, d. h. der Bruchteil der auf ein begrenztes Mittel auftreffenden Teilchen, der aus dieser Ebene wieder austritt, berechnen. Für Elektronen, die mindestens die Hälfte ihrer Primärenergie verloren haben, wird so die Energieverteilung quantitativ richtig wiedergegeben. Für höhere Energien benutzt Vf. die strenge Diffusionstheorie, um wenigstens einen Teil des Rückdiffusionsvorganges genauer zu erfassen. Das Maximum der Energieverteilung kommt gut heraus. Abschließend wird der Einfl. der Einzelstreuung diskutiert. Vf. zeigt, daß dieser Einfl. nicht vernachlässigt werden darf. Bes. bei der oberen Energiegrenze der rückdiffundierten Elektronen bewirkt die Einzelstreuung einen endlichen Wert der spektralen Intensität, während die Vielfachstreuung den Wert 0 liefern würde. (Ann. Physik [6] 6. 44—52. 1949. Heidelberg, Univ., Physikal. Inst., u. Inst. für Phys. am KWI für med. Forsch.)

SPEER. 110

S. Rosenblum, *Neue Fortschritte in der α -Teilchenspektroskopie*. Vf. berichtet über die Konstruktion des im unten angeführten Labor. aufgestellten permanenten Magneten. Bei einem Spalt von 2 cm wird ein Magnetfeld von ca. 12500 Gauß erhalten; unter den gleichen Bedingungen beträgt für einen Polabstand von 1 cm das Magnetfeld ca. 17000 Gauß. Im allg. wird mit einem Spalt von 2 cm gearbeitet, da er für die Unters. der α -Teilchen mit einem H_g -Wert von 400000 Gauß pro cm ausreichend ist. Zur Aufnahme von Feinstrukturen werden neue photograph. Emulsionen benutzt. Die hohe Stabilität des Feldes des permanenten Magneten über eine bestimmte Zeitstrecke, verbunden mit der Einzelregistrierung eines jeden Teilchens durch die photograph. Platte, ermöglicht die Zusammenfassung schwacher Strahlungen u. somit eine genauere Unters. der α -Teilchenemissionen von Elementen langer Lebensdauer. Das gesamte emittierte Spektr. wird hierbei gleichzeitig aufgezeichnet. Im Falle kurzlebiger Elemente gestattet die große Homogenität des Feldes eine genaue Messung kleiner Energiedifferenzen. Unter günstigen Bedingungen kann ein Energieunterschied von 3 keV für eine Gesamtenergie von 6000 keV nachgewiesen werden. Folgende α -radioakt. Elemente sind untersucht worden: *Io* (2 Hauptgruppen), *ThX* (2 neue Gruppen niedriger Energie) *RdTh*. Durch Ausdehnung der Verss. auf die α -Spektren aller verfügbaren Elemente wird die Best. der Relation zwischen der Emissionsenergie u. der M., Ladung u. gegebenenfalls dem Spin der α -Strahler ermöglicht. (Nucleonics 4. Nr. 3. 38—42. März 1949. Bellevue, Frankreich, Centre National de la Recherche Sci.)

G. SCHMIDT. 112

I. Broser und H. Kallmann, *Die Bestimmung der Energie von α -Teilchen mit dem Kristall-Leuchtmassezähler*. Mit einer Sekundärelektronenvervielfacher-Photozelle wird der Zusammenhang zwischen der Energie einzelner oder vieler einen Leuchtstoff anregender α -Teilchen u. der erzeugten Lichtintensität quantitativ untersucht. Bei Verwendung von großen, bes. ausgesuchten CdS-Ag-Kristallen als Leuchtstoff sind die von einzelnen α -Teilchen bestimmter Energie erzeugten einzelnen Lichtblitze proportional der α -Energie. Während für Messungen mit einzelnen α -Teilchen nur große Kristalle geeig-

net sind, ergibt sich bei Anregung mit vielen α -Teilchen auch bei Verwendung pulverförmiger Leuchtstoffe vom ZnS-Typ ein linearer Zusammenhang zwischen Lichtintensität u. absorbierter Energie der erregenden Teilchen. (Ann. Physik [6] 3. 317—21. 1948. Berlin-Dahlem, KWI für phys. Chem. u. Elektrochem.)

BROSER. 112

I. Broser und H. Kallmann, *Die Bestimmung der Energie von α -Teilchen mit dem Kristall-Leuchtmassenzähler*. Kurzer Auszug aus der vorst. referierten Arbeit. (Nature [London] 163. 20—21. 1/1. 1949. Berlin-Dahlem, KWI für phys. Chem. u. Elektrochem.)

BROSER. 112

Gösta Brogren, *Geiger-Zählrohre für weiche Röntgenstrahlen*. Es wird über vergleichende Verss. mit GEIGER-Zählrohren für weiche Röntgenstrahlen berichtet, die an der Vorder- oder Längsseite ein Fenster haben; dabei wurden die Füllung u. die Stromkreisordnung systemat. variiert. Die Versuchsergebnisse sind graph. zusammengestellt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 36. Nr. 18. 1—10. 9/5. 1949. Uppsala, Fysiska Institutionen.)

GOTTFRIED. 112

Charles J. Burton, *Elektronenmikroskopie*. Bericht über die Entw. des Elektronenmikroskops in den vergangenen 10 Jahren, bes. seit Beendigung des Krieges. Neue Anwendungsbereiche. — 159 Schriftumszitate. (Analytic Chem. 21. 36—40. Jan. 1949. Stamford, Conn., Amer. Cyanamid Comp.)

BÖRSIG. 112

Hans Mahl, *Emissionsmikroskopie*. Neben der Durchstrahlungselektronenmikroskopie wird das Emissionsverf. angewandt, bei dem das Objekt im „Eigenlicht“ abgebildet wird. Es kommen hauptsächlich Glühemission u. Photoemission in Betracht. Mit dem Emissionsverf. lassen sich auch Oberflächenaufnahmen erzielen. Der Strahlengang eines Emissionsmikroskops wird kurz erläutert. Ein bes. einfaches Gerät ist das Spitzenmikroskop nach E. W. MÜLLER. Aus einer feinen Drahtspitze, die einem Leuchtschirm gegenübersteht, werden mittels hoher Feldstärken Elektronen befreit. So lassen sich Vergrößerungen von $10:10^6$ u. ein Auflösungsvermögen von $1 \mu\mu$ erzielen. Ein ähnlich einfaches Prinzip kann zur Abb. dünner Drähte benutzt werden. Verschied. Ergebnisse der elektronenopt. Emissionsforschung (Elektronenaustrittsarbeit verschied. orientierter Kristalle, Aktivierungsvorgänge bei techn. wichtigen Kathoden, Aktivierungsgeschwindigkeiten, Formierungsprozeß von Oxydkathoden, Oberflächen- u. Metallstrukturunterss.) werden mitgeteilt. (Elektron Wiss. Techn. 3. 107—13. März 1949. Wildsteig.)

LINDBERG. 112

P. ten Bruggencate, H. Gollnow, S. Günther und W. Strohmeier, *Die Mittel-Rand-Variation der Balmerlinien H_{α} - H_{δ} auf der Sonnenscheibe*. Mit dem Turmteleskop der Göttinger Sternwarte wird ein umfangreiches Beobachtungsmaterial für die Änderung der Linienprofile von H_{α} - H_{δ} mit dem Abstand der Meßstelle von der Mitte der Sonnenscheibe erhalten. Die beobachteten Linienintensitäten an solchen Meßstellen der Linienprofile, die gar nicht oder nur wenig durch Fremdlinien beeinflusst sind, werden tabellar. wiedergegeben. Ferner werden die beobachteten Linientiefen mit theoret. berechneten Tiefen für die Sonnenmitte u. am Sonnenrand verglichen. Wird bei den breiten BALMER-Linien H_{α} , H_{β} , H_{γ} u. H_{δ} eine beobachtungsmäßige Unsicherheit von 1—2% in der Erfassung des Kontinuums zugelassen, so stimmen Theorie u. Beobachtung für Sonnenmitte bei allen 4 Linien gut überein, während am Sonnenrand die gerechneten Linientiefen durchweg kleiner sind als die beobachteten. Durch eine geringe Vergrößerung der Zahl der H-Atome im 2. Quantenzustand in den höchsten Schichten der Sonnenatmosphäre dürfte sich auch am Sonnenrand Übereinstimmung zwischen Theorie u. Beobachtung erzielen lassen. (Naturwiss. 35. 312—13. 1948 ausg. März 1949. Göttingen, Univ.-Sternwarte.)

G. SCHMIDT. 113

Alfred Kastler, *Über eine mögliche Anwendung des Raman-Effektes in der Astrophysik*. Die blaue Färbung der dunklen Flecken der großen Planeten zeigt, daß das von diesen Stellen zurückgesandte Licht im wesentlichen von der Planetenatmosphäre gestreutes Sonnenlicht sein muß. Die obere Atmosphäre der großen Planeten besteht wahrscheinlich hauptsächlich aus dicken Schichten von komprimiertem H_2 bei tiefer Temp., der aber wegen des Fehlens von Absorptionsbanden in dem uns zugänglichen Spektralbereich noch nicht direkt nachgewiesen werden konnte. Im Streuspektr. müßte sich jedoch der durch das Sonnenspektr. angeregte RAMAN-Effekt der H_2 -Moll. durch schwache Intensitätsverminderung am Rande der H- u. K-Banden äußern (Technik des umgekehrten RAMAN-Spektrums). Die Größe dieses Effektes wird abgeschätzt; sie liegt im vorliegenden Fall an der Grenze der photograph. Photometrie. Damit könnte der direkte Beweis für die Anwesenheit von H_2 in den Planetenatmosphären erbracht werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 72—73. März/April 1949.)

REITZ. 113

Félix François und Marie-Louise Delwaulle, *Untersuchung chemischer Gleichgewichte mit Hilfe des Raman-Effektes*. Im wesentlichen Zusammenfassung früherer Arbeiten. Eine Reihe von Gleichgewichten, die sich bei der Bldg. gemischter Halogenide $AX_{n-1}Y$ aus

reinen Halogeniden AX_n u. AY_n in homogener fl. oder fester Phase einstellen (A bedeutet Metall oder Nichtmetall, X u. Y Halogen oder CN-Radikal), werden durch Vgl. des RAMAN-Spektr. der Mischungen mit der Überlagerung der Spektren der reinen Komponenten untersucht. Die Identifizierung der im Spektr. der Mischungen neu auftretenden Frequenzen gelingt unter Berücksichtigung des Symmetriegrades der zu erwartenden gemischten Verb. sowie durch Vgl. mit den Spektren anderer entsprechender gemischter Halogenide, die isolierbar u. im reinen Zustand beständig sind (z. B. Vgl. der Cl-Br-Verbb. des Sn mit solchen des Kohlenstoffs). Untersuchte Gleichgewichte: 1. HgX₂ + HgY₂ \rightleftharpoons 2HgXY in alkoh. Lsg.; beim Abdampfen der Lsg. Mischkristalle nur im Falle Cl-Br, nicht dagegen mit CN, in welchem Fall die beiden Komponenten nebeneinander vorliegen (DELWAULLE, C. 1940. I. 2608; FRANÇOIS, C. 1940. I. 2774). 2. Bldg. von Chlorbromiden des SnIV u. TiIV aus Chlorid + Bromid bei gewöhnlicher Temp. in fl. Phase (DELWAULLE u. FRANÇOIS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 219. [1944.] 64). 3. Bldg. von Fluorchlorbromiden u. Chlorbromiden des Phosphors bei gewöhnlicher Temp. in fl. Phase (DELWAULLE, C. 1947. 971). 4. Bldg. von Chlorbromiden des As. AsCl₃ + AsF₃ sind dagegen bis zum Kp. des AsF₃ nebeneinander beständig; oberhalb von 19,5° zeigt die Mischung reziproke Löslichkeit, die beiden Bestandteile können aber durch fraktionierte Dest. leicht wieder getrennt werden; das Spektr. ist eine Superposition der Spektren der beiden Komponenten. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 80—86. März/April 1949. Lille, Fac. des Sci.) REITZ. 120

Geo. Glockler, Bezugskraftkonstanten und Dissoziationswärmen zweiatomiger Moleküle.

Für verschied. Reihen ähnlicher zweiatomiger Moll. werden die aus RAMAN-Spektren abgeleiteten Kraftkonstanten (k) der Valenzkraftsysteme sowie die Dissoziationswärmen (D) als Funktion des Kernabstandes (R) aufgetragen. Solche Reihen sind z. B. N₂, NO, O₂ oder N₂, CN, C₂ oder N₂, O₂, C₂, F₂. Da die einzelnen Moll. in mehreren Reihen auftreten, erlaubt die Ähnlichkeit der Abhängigkeit der Größen k u. D von R eine genauere graph. Auswertung einzelner noch unsicherer Größen. Danach ist für die Dissoziationswärme von N₂ der von GAYDON (C. 1945. I. 131) angenommene Wert von 9,76 eV als derzeit wahrscheinlichster Wert anzusehen, ferner für die Sublimationswärme von Kohlenstoff der Wert 7,334 eV u. damit in Zusammenhang für die Dissoziationswärme von CO der Wert 11,054 eV. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 103—05. März/April 1949. Iowa City, Iowa, Univ. of Iowa, Dep. of pure and appl. Chem.) REITZ. 120

D. E. Blackwell und G. B. M. Sutherland, Das Schwingungsspektrum von Diamant.

Diamanten werden auf Grund ihrer Transparenz in 2 Typen eingeteilt, von denen Typ I gegenüber Typ II zusätzlich eine starke Absorption im Ultrarot zwischen 7 u. 11 μ u. im UV unterhalb von ca. 3000 Å aufweist; im UV absorbiert Typ II erst unterhalb von 2250 Å. Vff. untersuchten an 250 ausgewählten Diamantproben das Ultrarotspektr. mit großer Dispersion u. stellen starke individuelle Schwankungen in den Spektren fest. Es lassen sich Beziehungen zwischen der Intensität gewisser Absorptionsmaxima nachweisen. Vff. nehmen im Gegensatz zu RAMAN (Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 19. [1944.] 189) an, daß nicht Unterschiede des Kristalltyps, sondern irgendwelche Verunreinigungscentren im weitesten Sinne (also nicht notwendig chem. Natur) für die besonderen Eig. des Typs II (zusätzliche Absorption im Ultrarot u. UV, Luminescenz, Photoleitfähigkeit) u. ebenso für die individuellen Schwankungen verantwortlich sind. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 9—15. Jan./Febr. 1949. Cambridge, Pembroke Coll.) REITZ. 120

Patricia J. H. Woltz und E. A. Jones, Die Infrarot- und Raman-Spektren von Carbonylfluorid. Untersucht wurde das infrarote Absorptionsspektr. von gasförmigem COF₂ im Bereich von 2—25 μ u. das RAMAN-Spektr. von fl. COF₂. Als anregende Linie des RAMAN-Spektr. wurde Hg 4358 Å benutzt, als Filter eine Lsg. von Rhodanin 5 GDN + p-Nitrotoluol in Alkohol. Unter Annahme eines ebenen Mol. ergeben sich sechs Fundamentalarten, die alle infrarot- oder ramanakt. sind. In dem Infrarotspektr. haben alle Fundamentalbanden mit Ausnahme einer Bande, welche Dublettstruktur zu haben scheint, gut definierte P-, Q- u. R-Zweige. Die Frequenzen der beiden Spektren sind tabellar. zusammengestellt. (J. chem. Physics 17. 502. Mai 1949. Oak Ridge, Tenn., Carbide and Carbon Chem. Corp., K-25 Res. Laborr.) GOTTFRIED. 120

E. A. Jones, T. F. Parkinson und R. B. Murray, Die Infrarot- und Raman-Spektren von Chlortrifluorid. Untersucht wurde das Infrarotabsorptionsspektr. von gasförmigem ClF₃ im Gebiet von 2—25 μ sowie das RAMAN-Spektr. von fl. ClF₃ bei —60°. Als anregende Linie bei dem RAMAN-Spektr. wurde Hg 5461 Å benutzt, als Filter eine wss. Lsg. von Neodymnitrat. Beobachtet wurden fünf RAMAN-Frequenzen, was insofern überraschend ist, als man bei Annahme eines pyramidalen oder planaren Modells nur vier bzw. drei ramanakt. Frequenzen erhalten sollte. Dieses deutet entweder auf eine asymm. Form

hin oder, was wahrscheinlicher ist, auf Assoziation im fl. Zustand. Die Unters. des Infrarotspektr. ergab 13 Banden mit den Frequenzen 485, 540, 630, 710, 741, 759, 848, 888, 952, 1028, 1110, 1235 u. 1265 cm^{-1} . Eine Analyse dieses Spektr. wird in Aussicht gestellt. (J. chem. Physics 17. 501—02, Mai 1949. Oak Ridge, Tenn., Carbide and Carbon Chem. Corp., K-25 Res. Laborr.)
GOTTFRIED. 120

A. Rousset und F. Valentin, *Die Rayleigh-, Strahlung“ bei der molekularen Streuung des Lichtes durch Flüssigkeiten*. Bei der RAYLEIGH-Streuung an Fl. zeigten sorgfältige Intensitätsmessungen von RAMAN u. seiner Schule, daß die Intensität der zentralen Komponente im Vgl. zu der des BRILLOUIN-Dubletts stets stärker ist als nach der Theorie von LANDAU u. PLACZEK zu erwarten wäre. In hochviscosen Fl. (unterkühltes Phenol oder Glycerin) ist das BRILLOUIN-Dublett bes. schwach, wofür von RAMAN u. VENKATESWARAN (C. 1939. II. 344; 1940. II. 3321) u. VENKATESWARAN (Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 15. [1942.] 562) eine Erklärung gegeben werden konnte. Aus Messungen des Depolarisationsgrades der Zentralkomponente, die von der ind. Schule an verschied. Substanzen ausgeführt wurden, u. unter Hinweis auf eigene ältere Arbeiten über die Streuung in polaren Fl. (ROUSSET, C. 1937. I. 2548) leiten Vff. als Gesetzmäßigkeit ab: Die Viscosität erhöht die Intensität der zentralen Komponente auf Kosten des BRILLOUIN-Dubletts. Molekularassoziation infolge von Dipolmomenten erhöht die Intensität der Mitte der zentralen Komponente (des Q-Zweiges) auf Kosten der Flügel (des P- u. R-Zweiges, CABANNES-DAURE-Effekt). Eine Temperaturerhöhung bewirkt in beiden Fällen eine Verminderung der Intensität der zentralen Komponente. Die von ROCARD theoret. untersuchten Schwankungen des Molekularfeldes (C. 1928. II. 2437) sind die Ursache des kontinuierlichen Hintergrundes, der sich zwischen den Komponenten des BRILLOUIN-Dubletts ausbreitet. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 133—38. März/April 1949. Bordeaux, Fac. des Sci., Labor. de Phys. générale.)
REITZ. 120

L. M. Biberman und I. M. Gurewitsch, *Durchlässigkeit von Quecksilberdämpfen für die Quecksilberresonanzlinie λ 2537 Å bei geringer optischer Dichte der absorbierenden Schicht*. Vff. beschreiben eine Lumineszenzschirmeth. zur Messung der Durchlässigkeit reiner Hg-Dämpfe bis ca. 60—70° u. geben auf Grund der Versuchsergebnisse eine Berechnung der Durchlässigkeit für die Resonanzstrahlung λ 2537 Å auf Grund der früher entwickelten Diffusionstheorie der Resonanzstrahlung. Das Ausfrieren der Hg-Dämpfe mit fl. N₂ bewirkt einen scharfen Anstieg der Lumineszenzintensität. Berechnete u. experimentelle Gesamtdurchlässigkeit zeigen gute Übereinstimmung. Beginnend mit $K_0 l = 15$ ($K_0 =$ Absorptionskoeff. der Linienmitte) wird die die Dampfschicht durchdringende Strahlung ausschließlich von der Photonendiffusion bestimmt. Die Berechnung der Verteilung der angeregten Atome in der Absorptionsschicht bei verschied. opt. D. erfolgt durch graph. Lsg. der Integralgleichungen mittels der funktionellen Skalen für $K_0 l = 10$ u. 30. Der Wert für $K_0 l = 10$ zeigt befriedigende Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen. Aus der Verteilung der angeregten Atome wird der Strom der diffus gestreuten Photonen berechnet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 507—14. Juni 1949.)
LEBTAG. 122

H. Gobrecht, *Ein interessanter Leuchtstoff*. Vf. beschreibt die einfache Herst. eines Leuchtstoffs durch vorsichtige Red. von K_2SO_4 im Hempelofen mit einem reduzierenden Gasgebläse oder auch durch Erhitzen in einer H₂-Atmosphäre. Bei genügender Red. gibt das Prod. mit längerwelligem UV rote, mit kürzerwelligem UV oder Elektronen blaue Fluoreszenz. Vf. führt das Leuchten auf die Ggw. von K₂S im K_2SO_4 -Gitter zurück. Der Reinheitsgrad des K_2SO_4 ist ohne Einfl. auf die Leuchteigenschaften. K_2SO_4 gibt mit längerwelligem UV die gleiche Fluoreszenz, $KHSO_3$ u. $KHSO_4$ geben dagegen ein etwas anderes Emissionsspektrum. Na_2SO_4 gibt im langwelligeren UV gelbes, $BaSO_4$ weißlichgelbes, $SrSO_4$ grünes u. $CaSO_4$ blaues Leuchten. Abkühlung auf die Temp. der fl. Luft hat keinen Einfluß. Das Emissionsspektr. ist eine breite kontinuierliche Bande. (Physikal. Bl. 5. 62—63. 1949. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ., Physikal. Inst.) B. REUTER. 125

Otto Oldenberg, *Introduction to Atomic Physics*. New York: McGraw-Hill Book Co. 1949. (373 S. mit Abb.) \$ 5,—.

Jacques Pommel, *De l'Electron au Photon. Etude comparative des lois de l'Electricité et de la Lumière*. Paris: Gauthier-Villars. 1948. (94 S. m. 35 Fig.) fr 300,—.

Walter Rentschler, *Aufbau der Materie*. Stuttgart: Schwab. 1948. (156 S. u. 4 Taf. m. 106 Fig.) 8° = CBS-Bücherei. Bd. 4. DM 4,80.

Francis Owen Rice and Edward Teller, *The Structure of Matter*. New York: John Wiley and Sons. 1949. (374 S.) \$ 6,—.

Fritz Strassmann, *Friedliche Chemie der Atomkerne*. (Votr.) Mainz: Kupferberg. 1949. (14 S.) 8° = Mainzer Universitätsreden. H. 14. DM 1,—.

John Tutin, *Atomic energy year book*. London: Temple Pr. 1949. (237 S. m. Abb.) s 21,—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

N. A. Kapzow, *Physik der elektrischen Entladungen*. Elementarer Überblick über die grundsätzlichen Erscheinungen bei elektr. Entladungen in Gasen u. im Hochvakuum. Die damit zusammenhängenden Begriffe werden erläutert. (Электричество [Elektrizität] 1949. Nr. 1. 17—32. Jan.) SACHSE. 133

W. I. Popkow, *Zur Theorie der unpolaren Korona bei Gleichstrom*. Es werden Gleichungen für das elektr. Feld in der Korona sowie für die räumliche Verteilung desselben betrachtet u. mit den vorhandenen experimentellen Ergebnissen verglichen. Letztere bestätigen die theoret. Formeln im allg. sehr gut. Die Darst. berücksichtigt 3 Sonderfälle, ein Paar paralleler Platten, konzent. Zylinder u. konzent. Kugeln. (Электричество [Elektrizität] 1949. Nr. 1. 33—48. Jan.) SACHSE. 133

Joachim Euler, *Höhere mittlere Kraterleuchtdichte durch mit nichtkonstanter Stromstärke brennende Beck-Bögen*. Zur period. Änderung der Stromstärke eines BECK-Bogens wurde entweder mittels eines rotierenden Schalters ein Teil des Bogenwiderstandes kurz geschlossen oder dem mit Gleichstrom brennenden Bogen ein zusätzlicher Wechselstrom oder es wurden stromstarke Kondensatorentladungen überlagert. In allen Fällen wurde die Abhängigkeit der Kraterleuchtdichte L von der mittleren Stromstärke gemessen. Die Verss. zeigten, daß bei entsprechender magnet. Stabilisierung der Entladungsflamme nach den 3 genannten Verf. eine Steigerung von L um 25—50% ohne wesentliche Erhöhung der Leistungsentnahme aus dem Netz u. ohne wesentlichen Kohlenmehrverbrauch möglich ist. Der techn. Aufwand ist mit Ausnahme des 3. Verf. gering. Die einzelnen Impulse haben bei 2—300 A Spitzenstrom eine Dauer von ca. 0,002 Sekunden. Anwendung beim Kinoprojektor zur Vermeidung der Lichtverluste (bis zu 50%) durch die umlaufende Blende. (Z. angew. Physik 1. 411—16. Juni 1949. Braunschweig, TH, Physikal. Inst.) FUCHS. 133

G. I. Finch, *Wasserdampf bei der Ringenladung*. Die Unterss. über die elektrodenlose Ringentladung in H₂, O₂ u. Wasserdampf, zum Teil in Ggw. von Hg-Dampf u. Ne, werden mit einer näher beschriebenen App. vorgenommen. Die Beobachtungen über die Ggw. von atomarem H oder O stützen sich hauptsächlich auf Bldg. oder Verschwinden von HgO-Oberflächenfilmen sowie das Erglühen von mit Siegelackasche überzogenen, in verschied. Abständen vom Entladungsgefäß angebrachten Sonden. Auf Grund derselben lassen sich folgende Schlüsse ziehen: trockener H₂ dissoziiert nicht; Bldg. von atomarem H hängt von der Ggw. von Wasserdampf ab, der in H u. OH dissoziiert. Eine sek. Quelle für atomaren H bildet die Umsetzung von OH mit H₂. Das Entweichen des atomaren H als langlebiges Zwischenprod. aus der Entladungszone begünstigt die Dissoziation des Wasserdampfes. Hg-Dampf dagegen hemmt die Bldg. von atomarem H u. führt so zu einer hohen Dampfkonz. im Gleichgewicht. Im Gegensatz zum trockenen H₂ dissoziiert trockener O₂ in Atome, doch besitzen diese eine sehr kurze Lebensdauer u. rekombinieren in der Entladungszone unter Bldg. von O₂ u. Ozon. Die Reaktionsprodd., die die Ringentladung bei Zufuhr eines Gemisches aus Wasserdampf (oder eines äquivalenten H₂-O₂-Gemischs) u. genügend Hg-Dampf verlassen, bestehen fast ganz aus Wasserdampf, in dem sich nur Spuren von atomarem H finden. In diesem Fall dissoziiert der Wasserdampf nicht mehr in OH u. H, sondern reagiert mit Hg unter Bldg. von OH u. HgH. Weitere Rkk. sind die Oxydation von HgH zu HgO u. OH, die Red. des HgO durch H oder H₂ zu Hg u. OH, die Red. von Hg durch H₂ zu HgH + H, sowie die Bldg. von Wasserdampf u. O aus OH-Radikalen. Der im Entladungsgebiet erfolgende Reaktionsmechanismus wird unter Zugrundelegung der spektrograph. Ergebnisse erörtert. (Proc. phys. Soc. Sect. A 62. 465—82. 1/8. 1949.) HENTSCHEL. 133

G. L. Pearson und J. Bardeen, *Elektrische Eigenschaften von reinem Silicium und von Bor und Phosphor enthaltenden Siliciumverbindungen*. Ausführliche Wiedergabe der C. 1949. I. 962 referierten Arbeit. (Physic. Rev. [2] 75. 865—83. 1/3. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor.) GOTTFRIED. 135

E. Kobel, *Zusammenhang zwischen der Benetzung und dem elektrischen Übergangswiderstand zwischen Eisen und Quecksilber*. Der elektr. Übergangswiderstand zwischen einer polierten Eisenelektrode u. reinem Hg ist meist um 2—3 Größenordnungen höher als der Widerstand der Elektrode u. des Hg. Wird das Fe jedoch vom Hg benetzt, so nimmt dieser Übergangswiderstand auf 1—3% seines Wertes ab. Um diese Benetzung hervorzurufen, werden verschied. Versuchsanordnungen zur Bombardierung der Eisenoberfläche mit Hg-Ionen oder -Atomen (im Hg-Dampf) beschrieben. Die nach einem solchen Verf. hervorgerufene Benetzung bleibt aber nur so lange beständig, wie die Eisenoberfläche vom Hg bedeckt bleibt. Der elektr. Übergangswiderstand zwischen Fe u. Hg ist ferner stark von der Temp. abhängig, wobei er bereits bei 300° prakt. völlig verschwindet. Auch dieses Verh. hängt offenbar mit der Benetzung zusammen, da die Kohäsion des Hg mit steigender

Temp. abnimmt. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 14. 326—30. Nov. 1948. Baden, Brown-Boveri A. G.) HENTSCHEL 136

—, *Benetzung und Übergangswiderstand zwischen Eisen und Quecksilber*. Auszug aus der vorst. referierten Arbeit. (Elektrotechnik 3. 144. Mai 1949.) HENTSCHEL 136

Walter Gerlach, *Die physikalische Forschung der Gegenwart. Die technische Magnetisierungskurve*. (Vgl. C. 1949. II. 20.) Behandelt werden die techn. Magnetisierung, die Drehprozesse, die spannungsbedingte Richtung der spontanen Magnetisierung, die 180°-Prozesse (BARKHAUSEN-Effekt, SIXTUS-TONKS-Effekt), eine magnet. Orientierungsanalyse (der MATTEUCCI-Effekt), die Deutung der n. Magnetisierungskurve, die Analyse der techn. Magnetisierungsvorgänge aus dem elektr. Widerstand u. die Hysteresewärme. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 127—33. 15/3. 1949. München.) HABEL 137

Israel Epelboin und André Marais, *Über die magnetische Nachwirkung massiver Metalle*. Die Ergebnisse von ABADIE u. EPELBOIN C. R. heb. Séances Acad. Sci. 226. [1948.] 1706), wonach die Permeabilität eines Kernwerkstoffes in der Mitte am größten ist u. nach beiden Seiten zur Oberfläche hin abfällt, werden durch einseitiges elektrolyt. Abätzen bestätigt. Die Ursachen dieser magnet. Unterschiede an verschied. Stellen des Querschnitts suchen Vf. durch magnet. Textur, d. h. durch Anisotropien der Elementarbereiche, zu erklären. Während bei der Berechnung der Wechselstrompermeabilitäten u. der Eisenverluste bisher immer eine Gleichmäßigkeit der magnet. Eigg. in verschied. Teilen des Querschnitts angenommen worden war, verlangt das neue Ergebnis nun eine Abänderung dieser Theorien. Das wirkt sich bes. auf die Nachwirkungsverluste (Differenzen der gemessenen Verluste u. der mit Hysterese u. Wirbelströmen berechneten Verluste) aus. Man kann dann die Nachwirkungsverluste aufspalten in solche, die an den Oberflächenzustand gebunden sind, u. in solche, die der magnet. Textur zugeschrieben werden müssen. Für Permalloy u. Mumetall werden quantitative Angaben gemacht. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 228 1110—12. 28/3. 1949.) FAHLENBRACH 137

R. Feldtkeller, *Permeabilität und Wirbelströme in Blechkernen bei sehr hohen Frequenzen*. Der Verlauf der komplexen Anfangspermeabilität bei tiefen u. hohen Frequenzen weicht im allg. von dem für homogenes Blech berechneten Verlauf ab. Die Abweichung kann durch Annahme verschied. Anfangspermeabilitäten im Innern des Bleches u. in der Nähe der Blechoberfläche erklärt werden. Es gelingt, aus den Werten der komplexen Permeabilität den Gang der lokalen Anfangspermeabilität von der Oberfläche zur Mitte des Bleches zu berechnen. (Frequenz 3. 111—16. April 1949.) SCHRAMM 137

Lennart F. Borg, *Einige Bemerkungen über magnetische Werkstoffe, die in Transduktoren verwendet werden*. Mit „Transduktoren“ bezeichnet Vf. die sogenannten magnet. Verstärker, bei denen in der einfachsten Ausführung ein durch die eine Wicklung des Eisenkerns fließender Gleichstrom den in einer zweiten Wicklung fließenden Wechselstrom steuert. Die Wirkungsweise eines solchen Transduktors in der einfachsten Form erläutert die an den Kernwerkstoff zu stellenden Anforderungen. Die Magnetisierungskurve muß im Anfangsteil sehr steil verlaufen u. den Anstieg möglichst scharf in die Sättigungsmagnetisierung einmünden lassen. (Proc. Instn. electr. Engr. Part II. 96. 316—18. April 1949. Ludvika, Schweden, ASEA.) FAHLENBRACH 137

Friedrich Wagenknecht, *γ -Fe₂O₃ bei Hochfrequenz*. Vf. fand, daß das regulär im Spinelltyp kristallisierende ferromagnet. γ -Fe₂O₃ im hochfrequenten Wechselfeld gleiche Permeabilität wie bei niedrigen Frequenzen besitzt u. erklärt dieses Ergebnis durch den hohen spez. elektr. Widerstand von 10⁹ Ω·cm des Stoffes. Die Unters. erstreckten sich bis zu Frequenzen von 3331 MHz. Je nach Zustand wurde dabei die Grenzfrequenz zwischen 500 u. 1000 MHz gefunden. Die Ergebnisse sind stark von der Vorgeschichte u. der Herstellungsweise abhängig. Es gelang Vf. jedoch, reproduzierbare magnet. u. elektr. Ergebnisse zu erhalten. (Naturwiss. 36. 57. 1949, ausg. Mai. Wiggensbach im Allgäu.) FAHLENBRACH 137

Friedrich Wagenknecht, *Über die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von ferromagnetischem γ -Eisen (III)-oxyd im hochfrequenten Wechselfeld*. Ausführliche Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. Im ersten Teil werden die verschied. Herstellungsverf. der Präpp. beschrieben, wobei in der Hauptsache von Magnetitproben, hergestellt nach dem Verf. von HABER u. KAUFMANN durch Fällung einer mit H₂SO₄ angesäuerten FeSO₄-Lsg. mit Ammoniak u. Ammonnitrit, ausgegangen wird u. die γ -Fe₂O₃-Präpp. daraus durch Oxydation erhalten werden. Es werden unterschieden: Laboratoriumspräpp., mineralog. Entwässerungsprodd., Industrieprodd., andere Prodd., z. B. durch Selbstoxydation von Oxalat u. Isolierungspräparate. Im zweiten Teil werden nach tabellar. Aufzählung der physikal. Eigg. der verschied. Präpp. die Einflüsse der verschied. Herstellungsverf. auf die Stoffwerte untersucht. Es zeigte sich dabei, daß zur Erreichung möglichst hoher

magnet. Permeabilitäten in der stetigen Übergangsreihe $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fehlerhaft) $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (mit wenig Kristallbaufehlern) $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (mit reversiblen Gitterspannungszuständen) $\rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (mit irreversibler Vorbereitung zur Umblgd. in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) $\rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fehlerhaft) $\rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fehlerfrei) die Einhaltung des dritten Zustandes am günstigsten ist. An physikal. Eig. der Präpp. werden die Realbeträge der DE. u. der magnet. Permeabilität die dielekt. u. magnet. Verlustwinkel u. die spez. elektr. Leitfähigkeit mitgeteilt. Der Reinheitsgrad der Präpp. ist ferner von erheblicher Bedeutung. Eine Vergrößerung des dielekt. Verlustfaktors von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präpp. ohne nennenswerte Erhöhung der DE. wurde durch Absorption von organ. Stoffen u. nachfolgendes Erhitzen erreicht. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 35—60. Jan. 1949. Heidelberg.)

FAHLENBRACH. 137

John Wheatley und David Halliday, *Paramagnetische Absorption von Einkristallen aus Kupfersulfat mit 5 Molekülen Kristallwasser*. An Einkristallen aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wird in verschid. Kristallrichtungen die paramagnet. Resonanzabsorption (Abhängigkeit der Wechselfeldabsorption von einem überlagerten magnet. Gleichfeld) bei einer Frequenz von 9375 MHz gemessen. Die Wechsellwrg. des elektr. Kristallfeldes auf die magnet. Atommomente (Spin- + Bahnmomente) ließ zwar zwei Absorptionsmaxima erwarten, die bei starker Austauschwechselwrg. zwischen den Cu^{++} -Ionen in ein Maximum entsprechend dem experimentellen Befund entarten können. Sowohl die kreiselmagnet. g-Faktoren als auch die Absorptionslinienbreiten wurden von der Kristallorientierung abhängig gefunden. Dabei wird eine Übereinstimmung zwischen Experiment u. Theorie gefunden, wenn man die den drei kristallograph. Hauptsuszeptibilitäten entsprechenden g-Werte zu 2,39, 2,39 u. 2,07 annimmt. Die Theorie von GORTER u. VAN VLEEK (C. 1949. I. 573) über die Form der Resonanzabsorptionslinien wird bestätigt. (Physic. Rev. [2] 75. 1412—15. 1/5. 1949. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Phys.)

FAHLENBRACH. 137

P. W. Selwood, T. E. Moore, Maryllyn Ellis und Kathryn Wethington, *Auf einer Trägersubstanz befindliche Manganoxyde*. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde mit $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. imprägniert u. 24 Stdn. auf 200° erhitzt bzw. bei 600° therm. zersetzt. Man erwartete, daß sich im ersten Fall MnO_2 bildete, im zweiten Mn_2O_3 . Die zweite Annahme erwies sich als richtig, wie die chem. Best. des Oxydationszustandes u. die magnet. Messung (gefunden Momente zwischen 3,5 u. 4 Magnetonen, berechnet für Mn^{3+} 3,87) zeigte. Die WEISS-Konstanten gemäß $\chi(T + \Delta) = C$ steigen erwartungsgemäß von 0 bis ca. 100° bei 10% Mn u. dann nur noch langsam bei weiterer Steigerung des Mn-Gehalts. Bei den 200°-Präpp. ergab sich chem. u. magnet. bei sehr geringen Mn-Gehh. nicht die Anwesenheit von Mn^{4+} , sondern von überwiegend von Mn^{3+} . Mit steigendem Mn-Geh. steigt der Anteil von Mn^{4+} , bei 10% Mn ist fast nur Mn^{4+} vorhanden. Offenbar stabilisiert das Al_2O_3 -Gitter in den unmittelbar angrenzenden Schichten das isomorphe Mn_2O_3 ; erst wenn sich etwa dickere Schichten bilden, tritt dieser Einfl. zurück u. es bildet sich MnO_2 . Die Δ -Werte steigen auch hier von 0% Mn an, erreichen aber viel höhere Werte. Bei ~8% Mn findet sich ein spitzes Maximum von über 300°; hier ist also ein recht starker Antiferromagnetismus vorhanden; bei höheren Mn-Gehh. fällt Δ sehr steil ab u. nähert sich den Werten, die bei den 600°-Präpp. gefunden wurden. Es sind also offenbar die Mn-Mn-Bindungen sehr stark, wenn Mn^{3+} u. Mn^{4+} -Ionen benachbart vorkommen. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde ein Präp. mit 20% Mn, das sich durchweg im vierwertigen Zustand befand, durch H_2 bei 180° langsam (in mehreren Wochen) zu Mn_2O_3 red. u. immer wieder die Suszeptibilität gemessen. Die Δ -Werte stiegen erst an, zeigten bei ca. 50% Mn^{3+} ein steiles Maximum u. fielen mit weiterer Zunahme des Mn^{3+} -Geh. wieder ab. — Präpp., die mit TiO_2 als Trägersubstanz hergestellt waren, zeigten erwartungsgemäß kein Auftreten von Mn^{3+} . — Ein Präp. von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das mit KReO_4 imprägniert war (4,8% Re-Geh.), hatte weder nach dem Trocknen bei 110° noch nach dem Erhitzen im Vakuum auf 350° einen nennenswerten Paramagnetismus, zeigte also ein ähnliches Verh. wie ein mit Mo-Oxyden imprägniertes. Bei diesen beiden Elementen liegt offenbar bei den niederen Oxyden ein bes. starker Antiferromagnetismus vor. (J. Amer. chem. Soc. 71. 693—97. Febr. 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

KLEMM. 137

G. Jander, Chr. Blohm und B. Grütner, *Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit in Wasser gelöster einfacher Ionen mit ihrer Beweglichkeit im elektrischen Feld*. Vff. untersuchen den Zusammenhang zwischen dem spezif. Diffusionskoeff. D_{10} z bei 10° u. den Ionenbeweglichkeiten u_{25} bzw. v_{25} bei 25° bei ca. 30 Kationen u. ca. 20 Anionen u. beobachten, wie nach der NERNSTschen Formel zu erwarten ist, völlige Proportionalität zwischen den Ionenbeweglichkeiten u. dem Diffusionskoeffizienten. Der Quotient beider Werte ergibt eine Konstante k, deren reziproker Wert bei den Kationen ~63, bei den Anionen ~64 beträgt. Abweichungen, die bei einigen Ionen auftreten, lassen sich zwanglos durch Hydrolyseerscheinungen erklären, die zum Teil mit Aggregationsvorgängen bzw. Zers. von Komplexen gekoppelt sind. Dadurch werden die Werte der Ionenbeweglichkeiten ge-

fälscht, während die ganze Versuchsmeth. bei Diffusionsmessungen solche störenden Sekundärerscheinungen ausschließt. Daher können in manchen Fällen (z. B. beim Tl^{3+} u. Bi^{3+}) umgekehrt aus den $1/k$ -Werten u. den gemessenen spezif. Diffusionskoeffizienten solche Ionenbeweglichkeiten berechnet werden, die der direkten Messung nur schwer zugänglich sind. (Z. anorg. Chem. 258. 205—20. Mai 1949. Greifswald, Univ., Chem. Inst.)

B. REUTER. 138

N. A. Ismailow, *Der Säuregrad nichtwässeriger Lösungen*. In Fortführung der früheren Arbeit (Vf. u. САВАРА, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 165) schlägt Vf. eine mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten γ^* u. γ_0 eichbare p_{HP} - u. PA -Skala vor, zwischen denen die Beziehung $PA = p_{HP} - \lg \gamma_0$ besteht. Die sich aus den Literaturdaten ergebenden, mit verschied. Methoden festgestellten mittleren Aktivitätskoeffizienten γ_0 , sowie die γ_0 einer Reihe starker Säuren in verschied. Lösungsmitteln fallen prakt. zusammen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 639—46. Mai 1949. Charkow, Gorki- Univ., Lehrstuhl für physikal. Chem.)

AMBERGER. 139

N. A. Ismailow, *Die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten γ_0 von der Dielektrizitätskonstanten und der Basizität des Mediums*. Vf. gibt auf der Grundlage der Theorie von DEBYE eine einheitliche Interpretation der Aktivitätskoeffizienten γ^* , γ_0^∞ u. γ_0 ; er zeigt, daß die Änderung der Aktivität γ_0 von HCl-Ionen beim Übergang von einem Medium zu einem anderen durch die Änderung der Ioneenergie bzgl. der DE. u. der Basizität des Mediums bestimmt wird, u. gibt eine quantitative Berechnungsmeth. des Einfl. der Basizität des Mediums auf die Änderung von γ_0 . Die Logarithmen der Änderung von γ_0 , soweit sie auf Änderungen der DE. des Mediums beruhen, sind linear vom Reziprokwert des Lösungsabhängig. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 647—55. Mai 1949. Charkow, Gorki- Univ., Lehrstuhl für physikal. Chem.)

AMBERGER. 139

S. A. Iofa, Ja. B. Schimschelewitsch und Je. P. Andrejewa, *Die Reduktionsreaktion von Sauerstoff an der Quecksilberkathode*. Vff. untersuchen die elektrochem. Red. von O an der Hg-Kathode, die bei geringen Stromdichten zur Bldg. von H_2O_2 , bei großen zur Bldg. von H_2 führt. Für das Potential ϕ der H_2O_2 - u. der H_2O -Bldg. werden Formeln abgeleitet. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 828—38. Juli 1949. Moskau, Lomonosow- Univ., Lehrst. für Elektrochem.)

AMBERGER. 140

T. A. Krjukowa, *Die Reduktion des Persulfates an der Quecksilbertropfkathode und der Einfluß des elektrischen Feldes der Elektrodenoberflächenladungen auf den Verlauf der elektrochemischen Reaktion*. Die Red. des Kaliumpersulfates an der Hg-Tropfkathode erfolgt nach der Gleichung $S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$. Vf. mißt mit der früheren Anordnung (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. [1945.] 294) u. unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln die Stromstärke als Funktion der Spannung im Bereich von +0,5 bis -1,5 V für $1 \cdot 10^{-5}$ u. $1 \cdot 10^{-4}$ mol. $K_2S_2O_8 + Na_2SO_4$ verschied. Konz. (scharfer Stromabfall bei -0,5 V; Stromminimum bei -1 V gegenüber einer InKalomelektrode). Die Natur des Anions (OH^- , Br^-) ist ohne Einfl. auf den Grenzstrom der Red. des Persulfates. Der Grenzstrom wächst innerhalb eines gewissen Intervalls linear mit dem Logarithmus der Konz. des zugesetzten Elektrolyten u. wird bei genügender Konz. des letzteren konstant ($1,0 \mu A$). Der Einfl. des negativen Feldes in der Nähe der Elektrodenoberfläche kann durch Einführung hochgeladener Kationen, wie La-Ionen, weitgehend unterdrückt werden. Bei einer $La_2(SO_4)_3$ -Konz. von $2,5 \cdot 10^{-5} n$ tritt bereits eine bedeutende Vergrößerung des Grenzstromes ein, der bei einer Konz. von $1 \cdot 10^{-3}$ gleich dem n. Diffusionsstrom ($1,0 \mu A$) wird (bei der gleichen Na_2SO_4 -Konz. ist er gleich $0,14 \mu A$). (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 65. 517—20. 1/4. 1949. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 140

James J. Lingane und Leonard W. Niedrach, *Polarographie des Selens und Tellurs*. 1. Mitt. *Der negativ zweiwertige Zustand*. Es wurde das polarograph. Verh. von Selenid u. Tellurid in verschied. Pufferlsgg. im p_H -Bereich 0—14 untersucht. Die Lsgg. wurden durch elektrolyt. Red. der gereinigten Oxyde an einer Hg-Kathode bereitet. $Te(IV)$ wurde in $InNaOH$ bei -1,7 V, $Se(IV)$ in 1 mol. ammoniakal. Chloridpuffer mit p_H 8 bei -1,8 V reduziert. Die polarograph. Unters. wurden bei $25 \pm 0,05^\circ$ in H_2 durchgeführt. Die Lsgg. enthielten 0,003% Gelatine zur Unterdrückung der Maxima. Die Potentiale wurden gegen die gesätt. Kalomelektrode gemessen. — Selenid verhält sich polarograph. ähnlich wie Sulfid, indem es zunächst das Hg der Tropfelektrode oxydiert u. dann als HgSe ausfällt. Durch coulometr. Analyse wurde festgestellt, daß bei der Rk. 2 Elektronen beteiligt sind. Die Stufe verschiebt sich mit zunehmendem p_H -Wert nach negativeren Potentialen. Das bedeutet, daß bei der anod. Rk. H-Ion auftritt bzw. daß die Löslichkeit des HgSe vom p_H abhängig ist. In 1 mol. $NaOH$ -Lsg. ist die Stufe in 2 gleich hohe Stufen aufgeteilt, die auf die Rkk. $Se^{2-} = \frac{1}{2} Se_2^{2-} + e^-$ u. $Hg + \frac{1}{2} Se_2^{2-} = HgSe + e^-$ zurückgeführt werden könnten. Im p_H -Gebiet zwischen 0,1 u. 8 tritt eine zusätzliche Stufe bei ca. 0 V auf, die in

stärker alkal. Lsgg. verschwindet. Bei $p_{\text{H}8}$ erhält man gestörte Stromspannungskurven, wenn die Se-Konz. über 0,6 millimol. liegt. Für das Löslichkeitsprod. von HgSe wurde der Wert 10^{-39} berechnet. Da das Halbstufenpotential des Selenids in 0,1 n NaOH-Lsg. ca. 0,2 V negativer als das des Sulfids ist, dürfte die gleichzeitige polarograph. Best. dieser beiden Ionen möglich sein. — *Tellurid* gibt in 1 n NaOH-Lsg. eine gut ausgeprägte Stufe bei $-1,2$ Volt. Bei Konz. über 0,5 millimol. ist die Stufe in zwei Teile zerlegt, wobei die Höhe der ersten Stufe von der Te-Konz. unabhängig ist. Diese Erscheinung wird auf Filmbldg. an der Elektrodenoberfläche erklärt. Der Diffusionsstrom zwischen $-0,5$ u. $-0,9$ V ist der Te-Konz. bis zu 1 millimol. proportional. Da das Halbstufenpotential der Te-Stufe 0,3 V negativer als das der Se-Stufe ist, lassen sich Tellurid u. Selenid polarograph. nebeneinander bestimmen. Im Gegensatz zu Selenid u. Sulfid rührt die anod. Telluridstufe nicht von einer Depolarisation der Hg-Tropfelektrode, sondern von der Oxydation des Tellurids zu elementarem Te her. Nach coulometr. Messungen sind bei der Rk. 2 Elektronen beteiligt. Eine in Konz. von über 0,6 millimol. auftretende zusätzliche Stufe bei $-0,4$ V ist vermutlich auf Oxydation zu Tellurit zurückzuführen. (J. Amer. chem. Soc. 70. 4115—20. Dez. 1948. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Chem.)

FORCHE. 140

James J. Lingane und L. W. Niedrach, *Polarographie des Selens und Tellurs*. 2. Mitt. *Der positiv vierwertige Zustand* (1. vgl. vorst. Ref.) Der geeignetste Zusatzelektrolyt für die polarograph. Best. von Se^{+4} ist 1 mol. NH_4Cl -Lsg., die nicht mehr als 0,003% Gelatine enthält u. mit NH_4OH auf $p_{\text{H}} 8-9,5$ eingestellt ist. Unter diesen Bedingungen ist die Stufenhöhe der Se-Konz. proportional. Das Halbstufenpotential ist bei konstantem p_{H} von der Se-Konz. unabhängig, verschiebt sich aber mit zunehmendem p_{H} nach negativeren Werten. Durch coulometr. Analyse mit einer großen Hg-Kathode bei $p_{\text{H}} 8$ wurde festgestellt, daß 6 Elektronen aufgenommen werden u. demnach die Red. gemäß $\text{HSeO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{HSe} + 3\text{H}_2\text{O}$ zur negativ zweiwertigen Stufe führt. Der gleiche Endzustand wird in stark saurer Lsg. erreicht. In gepufferten Lsgg. mit p_{H} zwischen 3 u. 7 geht die Red. nur bis zum elementaren Se. Aus der Tatsache, daß unter keinen Bedingungen anod. Stufen auftreten, folgt, daß Se^{+4} an der Hg-Tropfelektrode nicht zu Se^{+6} oxydiert wird. Auch für die von SCHWAER u. SUCHY (C. 1936. I. 291) behauptete Red. zu Se^{+2} konnten keine Anzeichen gefunden werden. Ammoniakal. Lsgg., die zugleich Cu^{+2} u. Se^{+4} enthalten, geben gute Polarogramme mit der Cu-Doppelstufe neben der Se-Stufe. Die analyt. Auswertung scheidet jedoch daran, daß die Se-Stufe in Ggw. von Cu infolge Ausfällung von CuSe verkleinert ist. — Die Stromspannungskurven von Te^{+4} in 0,5 mol. Citratpuffern von $p_{\text{H}} 0,4-6,88$ zeigen zwei Hauptstufen, denen ein großes Maximum folgt, das durch Gelatine, Methylrot, Thymolblau, α -Naphthol u. Thioharnstoff nicht beseitigt wird. Bei p_{H} -Werten zwischen 5,5 u. 7 erscheinen weitere, schlecht ausgebildete Stufen zwischen der Doppelstufe u. dem Maximum. In Lsgg. von $p_{\text{H}} 1,63$ ist die Gesamtstufenhöhe zwischen $-0,6$ u. $-0,8$ V der Te-Konz. von 0,1—3 millimol. genau proportional. Die coulometr. Analyse bei $-0,65$ V zeigt, daß die Gesamtstufe bei $p_{\text{H}} 1,63$ auf die Rk. $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$ zurückzuführen ist. In ammoniakal. Medium tritt nur eine Stufe auf, die der Red. zu Te^0 entspricht. Ihre Höhe ist der Te-Konz. nicht exakt proportional. Auch in Borat- u. Carbonatpuffern erhält man eine einfache Stufe. — In 0,1- u. 1 mol. NaOH-Lsg. führt die Red. in einer ausgezeichnet entwickelten Stufe zu Te^{-2} gemäß $\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- = \text{Te}^{2-} + 6\text{OH}^-$. Eine kleine Vorstufe wird durch 0,01% Gelatine unterdrückt. Das Halbstufenpotential beträgt in 0,1 mol. NaOH $-1,22$ V, in 1 mol. NaOH $-1,19$ Volt. 1 mol. NaOH ist der zweckmäßigste Elektrolyt für die Best. von Te in Ggw. von Se, da Se^{+4} in diesem Milieu keine Stufe gibt. In Ggw. von Metallen, die vor Te^{+4} red. werden u. unlösl. Telluride bilden, tritt die schon bei Se beobachtete Stufenerniedrigung ein. — Das bei allen p_{H} -Werten u. in allen Elektrolyten mit Ausnahme von NaOH beobachtete Maximum ist insofern bemerkenswert, als es im Gegensatz zu den üblichen Maxima nach der Ausbldg. des Diffusionsstromes auftritt. Bezeichnenderweise fällt sein Potential mit dem Halbstufenpotential der anod. Red. $\text{Te}^{2-} = \text{Te} + 2\text{e}^-$ zusammen. Der aufsteigende Ast des Maximums verkörpert anscheinend den Beginn der Red. von Te^{+4} zu Te^{-2} . Durch Störung der Diffusionsschicht an der Oberfläche des Hg-Tropfens u. den damit verbundenen starken Rühreffekt steigt der Strom auf einen abnorm hohen Wert an. Mkr. Beobachtungen zeigen braune Trübungen von Te^0 , die radial von dem Hg-Tropfen ausgehen. Bei Potentialen vor u. nach dem Maximum bildet das Te^0 eine zusammenhängende Schicht auf dem Hg-Tropfen, u. eine Trübung oder Strömung ist nicht zu beobachten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 196—204. Jan. 1949.) FORCHE. 140

A. G. Stromberg und I. Je. Bykov, *Polarographische Untersuchung der Cadmiumkomplexe*. An der gesätt. Kalomelektrode werden in Ggw. von Gelatine u. KNO_3 oder NH_4NO_3 für 12 verschied. überschüssige Komplexbildner (*Na-Citrat*, *Citronensäure*, *Na-Tartrat*, *Weinsäure*, NH_3 , *Pyridin*, *Anilinhydrochlorid*, *KJ*, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NH_4 -*Rhodanid*,

KCN u. $HClO_4$) bei 25° die $E_{1/2}$ -Werte der Cd-Komplexe ermittelt u. die Korrekturen für den Elektrolysewiderstand u. die Abweichung des Kalomelektrodenpotentials vom theoret. Wert angebracht. Die verschied. Komplexbildner bewirken eine sehr verschied. $E_{1/2}$ -Verschiebung, die Schlüsse auf die Komplexbeständigkeit zuläßt. Der CN-Komplex nimmt durch seine starke Verschiebung eine Sonderstellung ein u. die flache Kurve spricht für eine irreversible Red. an der Hg-Kathode. Die wein- u. citronensauren Komplexe sind offenbar nur bei bestimmtem p_H stabil, da die Na-Salze eine starke, die Säuren nur schwache Verschiebung zeigen. Die erhaltenen Werte decken sich weitgehend mit den Ergebnissen von KOLTHOFF u. LINGANE u. weichen etwas von älteren Werten ab. Die $E_{1/2}$ -Unveränderlichkeit bei verschied. KNO_3 -Konz. nach LEDEN wird bestätigt. Für deren schwache Anstiegstendenz wird die erhöhte Ionenstärke der Lsg. verantwortlich gemacht. Bei KJ-Konz. von 0,1—3 mol. liegt in der Lsg. der Komplex CdJ_4^{2-} vor. Die Ggw. des von HALDAR durch thermometr. Titration festgestellten CdJ_5^{3-} wird nicht bestätigt. Über die Komplexe von LEDEN in Lsgg. unter 0,1 mol. kann nichts ausgesagt werden. Komplexus. u. $K_c = 5 \cdot 10^{-6}$ zeigen gute Übereinstimmung mit den potentiometr. Werten. In 0,5—2 mol. NH_4OH entspricht die mittlere Komplexus. $Cd(NH_3)_4^{2+}$, bei geringerer Konz. überwiegen die NH_3 -ärmeren, bei höherer Konz. die NH_3 -reicheren. Der zu $10 \cdot 10^{-7}$ ermittelte K_c -Wert zeigt befriedigende Übereinstimmung mit dem Ergebnis von CHI-SHOU-CHU. In $Na_2S_2O_3$ -Lsg. sinkt der Diffusionsstrom infolge der erhöhten Viscosität (nicht allein) ab. In weitem Konzentrationsbereich ist der Komplex $Cd(S_2O_3)_3^{4-}$ beständig. $K_c = 4,7 \cdot 10^{-7}$. In einer Tabelle werden für KJ, NH_4OH u. $Na_2S_2O_3$ die nach verschied. Methoden von verschied. Vf. ermittelten Werte für K_c , die Konz. des Komplexbildners u. die Komplexformeln zusammengestellt. (Журнал Общед Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 245—57. Febr. 1949. Inst. für Chem. u. Metallurgie der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 140

Alf W. Swensen und George Glockler, Die polarographische Reduktion von Praseodym. Die von NODDACK u. BRUKL (C. 1937. II. 744) polarograph. beobachtete Red. von Pr^{III} in 2 Stufen über Pr^{II} konnte (übereinstimmend mit anderen Bearbeitern) nicht bestätigt werden. Vielmehr ergab sich immer nur eine Reduktionsstufe zum Metall. Das Halbstephenpotential von $-2,04$ V in 0,01 mol. Lsg. änderte sich nicht mit dem Alter der Lsg., wurde aber bei Zusatz von Grundelektrolyt ($LiCl$ oder $[CH_3]_4NJ$ u. Gelatine zum Unterdrücken der Maxima) positiver u. mit steigender Konz. oder sinkendem p_H negativer. Das p_H von Lsgg. von $Pr_2(SO_4)_3$ u. $PrCl_3$ u. damit die Hydrolyse ist unabhängig von ihrem Alter. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1641—44. Mai 1949. Iowa State Univ., Dep. of Chem.)

BLUMRICH. 140

Lawrence A. Ware, Elements of electromagnetic waves. 1st ed. London: Pitman. 1949. (203 S. n. Abb.)

S. 20.—

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

H. S. Strickler, Wärmeleitfähigkeit von Gasen und angehaufte Materie. Da Wärmeleitfähigkeitsmessungen in Gasen bei hohen Tempp. kaum möglich sind, stellte Vf. an geschmolzenem Magnesiumpulver von 51,5% Porosität Wärmeleitungsverss. an u. stellte hierfür die Gleichung auf $K(c, g, s) = 6,2 \cdot 10^{-4} (1 + 0,843 \cdot 10^{-3} t^0)$ (bei Atmosphärendruck). Durch Extrapolation auf 100% Porosität wird die Wärmeleitfähigkeit des Gases (Luft) abgeschätzt: $k \cdot 10^4$ für H_2 bei 0°: 3,990; bei 700°: 9,444; für N_2 bei 0°: 0,5582; bei 700°: 1,431 u. k_{He}/k_{Luft} bei 700° zu 1,24. Vf. vergleicht Werte für k mit Meßergebnissen anderer Autoren. (J. chem. Physics 17. 427—28. April 1949. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Electric Corp., Res. Labor.)

ROEDER. 147

G. N. Krushilin, Verallgemeinerung der experimentellen Daten über den Wärmeübergang beim Sieden von Flüssigkeiten bei freier Konvektion. (Vgl. C. 1949. II. 627.) Die Zusammenhänge für W , n -Heptan, Propan, n -Pentan, Bzl., A., n -Butanol, Isopropanol u. Isobutanol werden durch folgende Gleichungen dargestellt: $\alpha = 0,004 \lambda^{0,8} \gamma_1^{0,333} (\gamma_2 r)^{0,033} q^{0,70} \mu^{0,5} \sigma^{0,333} (\gamma_1 - \gamma_2)^{0,033} T_s^{0,37} c^{0,17}$ in $cal/m^2 h^0$ u. $q_{kr} = 12000 \lambda^{1/2} (\gamma_1 - \gamma_2)^{13/24} (\gamma_2 r T_s)^{1/3} \sigma^{1/24} \gamma_1^{10/24} c^{1/6}$ in $cal/m^2 h$. Hierin ist: α = Wärmeübergangszahl; q_{kr} = krit. spezif. Wärmebelastung der Siedefläche (Übergang von Dampfblasen zum Dampffilm); λ , γ_1 , μ , σ , c = Wärmeleitzahl, spezif. Gewicht, Zähigkeit, Oberflächenspannung, spezif. Wärme der Fl.; γ_2 = spezif. Gewicht des Dampfes; T_s = Siedetemp.; r = Verdampfungs-wärme; q = spezif. Wärmebelastung. Die beiden Gleichungen lassen sich in dimensionsloser Form durch je eine Gerade im doppeltlogarithm. Koordinatensyst. abbilden. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 701—11. Mai. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

TRAUSTEL. 147

Charles Kittel, Deutung der thermischen Leitfähigkeit von Gläsern. Während der Mechanismus der Leitfähigkeit in krist. Körpern qualitativ gut erklärt werden kann,

ist der für Gläser noch ziemlich unaufgeklärt: Vf. bespricht nun zunächst ausführlich die bekannte Deutung der Struktur von Gläsern von ZACHARIASEN u. WARREN auf Grund von Röntgenbeugungsaufnahmen. — Bei krist. Substanzen kann die Wärmeleitfähigkeit K wiedergegeben werden durch die Gleichung $K = \frac{1}{4} c v \Lambda$, worin c die Wärmekapazität pro Einheitsvol., v die mittlere Geschwindigkeit einer Schallwelle (Phonon) in dem Material u. Λ die mittlere freie Weglänge der Phonone bedeuten. Der numer. Wert von Λ in einem vollkommenen Kristall hängt von der Größe der anharmon. Wechselwirkungen u. von der gesamten D . der Phonone ab, da, je größer die D . der Phonone, um so größer die Zahl der Möglichkeiten für ein gegebenes Phonon ist, mit anderen Phononen in Wechselwrg. zu treten. Die D . der Phonone sinkt mit fallender Temp., so daß man erwarten sollte, daß die mittlere freie Weglänge u . damit die Wärmeleitfähigkeit bei fallender Temp. größer wird. Dies steht in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen, nach denen die Leitfähigkeit von krist. Körpern sich angenähert mit $1/T$ ändert. Im Falle der Gläser sind die anharmon. Gitterwechselwirkungen auch verantwortlich zur Herst. des therm. Gleichgewichts zwischen den Phononen, die mittlere freie Weglänge jedoch wird durch geometr. Effekte begrenzt, die durch die ungeordnete Struktur der Gläser bedingt sind. Nimmt man an, daß die Unordnung eine mittlere freie Weglänge von Λ_0 bestimmt, die konstant ist u. unabhängig von der Wellenlänge des Phonons u. der Phonondichte ist, dann ist $K = \frac{1}{4} c v \Lambda_0$, so daß das Verhältnis K/c angenähert konstant ist. Experimentell aus der Wärmeleitfähigkeit, der Wärmekapazität, der D . u. der Schallgeschwindigkeit errechnete Werte von Λ sind alle von der Größenordnung der Dimensionen einer „Einheitszelle“, d. h. 7 Å. Die Zunahme der freien Weglänge der Phonone bei tiefen Temp. kann erklärt werden als Folge von gleichmäßigeren Ausbreitungsbedingungen, die auftreten, wenn die Wellenlänge der dominierenden Phonone substantiell größer wird als die Dimensionen der Elementarzelle des Glases. Die mittlere freie Weglänge sollte anfangen größer zu werden, wenn die Temp. beträchtlich unter den Wert sinkt, der gegeben ist durch den Ausdruck $K T_0 = h v / D$, wo D die Länge der Elementarzelle ist. Für Glas erhält man $T_0 \sim 270^\circ \text{K}$, was mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung steht. (Physic. Rev. [2] 75. 972—74. 15/3. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.)

GOTTFRIED. 147

S. S. Todd und J. P. Coughlin, *Molwärme bei tiefer Temperatur und Wärmehalt bei hoher Temperatur von Ammoniumvanadat*. Von sehr sorgfältig gereinigtem NH_4VO_3 wird die Molwärme von 51,4—298,16°K gemessen; zum absol. Nullpunkt wird mit Hilfe kombinierter DEBYE- u. EINSTEIN-Funktionen extrapoliert. Daraus ergibt sich die Entropie des NH_4VO_3 , $S^\circ_{298,16} = 33,6 \pm 0,3$; als freie Energie der Bildungs-Rk. aus den Elementen wird $\Delta F^\circ_{298,16} = -244050 \text{ cal}$ angegeben durch Kombination mit dem Wert $\Delta H_{293,16} = -283500 \text{ cal}$ nach BICHOWSKY u. ROSSINI. Für die höheren Temp. gilt bis 550°K $H_T - H_{298,16} = 45,42 T + 12,90 \cdot 10^5 T^{-1} - 17869$; Extrapolation nach höheren Temp. ist nicht angebracht, da therm. Zers. auftritt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 317—19. Jan. 1949. Berkeley, Calif., Bureau of Mincs.)

SCHÜTZA. 149

H. v. Wartenberg, *Die Bildungswärme einiger Fluoride*. Vf. bestimmt die Bildungswärme von ClF_3 , COF_2 u. CF_4 . In der Umsetzung $\text{ClF}_3 + 3\text{NaCl} = 3\text{NaF} + 2\text{Cl}_2 + \text{Q}$ wird Q zu $86,8 \pm 0,3 \text{ kcal}$ bestimmt. Mit Hilfe der Bildungswärme von $\text{NaCl} = 99,8 \text{ u. NaF} = 138,2 \text{ kcal}$ wird diejenige von ClF_3 aus $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \frac{3}{2}\text{F}_2$ zu $28,4 \pm 0,3 \text{ kcal}$ berechnet; hieraus folgt für die Dissoziation: $\text{ClF}_3 = \text{ClF} + \text{F}_2 - 16,8 \text{ kcal}$ (Bildungswärme von $\text{ClF} = 11,6 \text{ kcal}$). Zur Best. der Bildungswärme von COF_2 wird die Hydrolysenwärme von COF_2 nach $\text{COF}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HF aq} + \text{CO}_2$ zu $26,73 \pm 0,2 \text{ kcal}$ ermittelt. Daraus erhält man mit Hilfe der Bildungswärmen von $\text{H}_2\text{O} = 68,4$, $\text{HF aq} = 75,6 \text{ u. CO}_2 = 67,7 \text{ kcal}$ für die Rk. $\text{C}_D + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{F}_2 = \text{COF}_2 + 150,35 \pm 0,5 \text{ kcal}$. Zur Best. der Bildungswärme von CF_4 wird dieses durch punkartiges Erhitzen von K in CF_4 -Atmosphäre in C u. KF umgesetzt; bei dieser Rk. bildet C keine Carbide. Für die gemessene Rk. $4\text{K} + \text{CF}_4 = \text{C}_{\text{Graph.}} + 4\text{KF} + \text{Q}$ erhielt Vf. $\text{Q} = 307 \pm 3 \text{ kcal}$. Unter Benutzung der Bildungswärme von $4\text{KF} = 538 \text{ kcal}$ erhält man die gesuchte Bildungswärme $\text{C}_{\text{Graph.}} + 2(\text{F}_2) = (\text{CF}_4) + 231 \pm 3 \text{ kcal}$. Diese Zahl ist unerwartet groß. Während das Verhältnis der Bildungswärme von $\text{SiF}_4:\text{SiCl}_4 = 360:145$ ist, ist das für die entsprechenden C-Verbb. $= 230:26$. (Z. anorg. Chem. 258. 356—60. Mai 1949. Göttingen, Univ., Anorgan.-Chem. Inst.)

W. FABER. 155

Félix Trombé, Marg. Foëx und Charlotte Henry La Blanchetais, *Über das Schmelzen von Tonerde im Sonnenofen*. Aus Al_2O_3 -Kristallen von 0,03—0,7 mm Größe sowie Zusatz von koll. Al_2O_3 werden Körper geformt u. getrocknet, die dann in den Brennpunkt eines Sonnenofens von ca. 2 kW gebracht werden. In den ersten Sek. bilden sich geschmolzene Kugeln von 1—6 mm Durchmesser. Wurde der Brennfleck längere Zeit (im Maximum bis zu 20 Min.) auf einer Stelle belassen, so bildete sich eine Höhle von bis zu 50 cm^3 Inhalt.

Nach einer Einwirkungszeit des Brennflecks von 2 Min. betrug die Schmelzgeschwindigkeit 8 g Al_2O_3 /Min., die aber infolge der sich vergrößernden Öffnung der Höhle wieder absank. Maximal betrug die Abstrahlung der Höhle 300 Watt, zur Erhitzung des Al_2O_3 auf Schmelztemp. werden bei 8 g/Min. ca. 340 Watt u. über 800 Watt für Schmelzwärme u. Wärmeleitung benötigt. Die D. des geschmolzen gewesenen Al_2O_3 betrug 3,2; unter bestimmten Versuchsbedingungen wurde auch die D. des Korund von ca. 4,0 erreicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1107—08. 28/3. 1949.) SCHÜTZA. 155

Karl Becherf, *Zur Theorie der Verbrennungsgeschwindigkeit, mit einer Anwendung auf die Ozonverbrennung*. Vff. entwickelt die mathemat. Gesetze der Verbrennungsgeschwindigkeit auf Grund molekulartheoret. Überlegungen u. vergleicht sie mit experimentellen Ergebnissen, bes. der Ozonverbrennung. (Ann. Physik [6] 4. 191—230. 1949. Mainz, Inst. für theoret. Physik.) ROEDER. 157

H. Sachsse und E. Bartholomé, *Beiträge zur Frage der Flammengeschwindigkeit*. Zur Best. der die Flammengeschwindigkeit bedingenden Faktoren wurden die Flammengeschwindigkeiten von fl. KW-stoffen, Alkoholen, Äthern, Nitroparaffinen u. Nitraten in Mischungen mit Luft, Luft-Sauerstoff u. Luft- NO_2 -Gemischen gemessen. Es zeigt sich, daß die Flammengeschwindigkeit nicht von den Vorgängen abhängt, die in einem vorerhitzten Gemisch eine Flamme starten. Weiter hängt die Flammengeschwindigkeit nur sehr schwach von der Reaktionsgeschwindigkeit in der ausgebildeten stationären Flamme ab. Es zeigt sich dagegen eine sehr starke Abhängigkeit von der Flammentemperatur. Ist die Flammentemp. so hoch, daß die Rauchgase merklich dissoziiert sind, so ist die stationäre H-Atomkonz. im Rauchgas von entscheidendem Einfl. auf die Flammengeschwindigkeit. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 183—90. Aug. 1949. Ludwigshafen/Rh., Ammoniaklabor. der B.A.S.F.) SCHOENECK. 157

Raymond Friedman und Edward Burke, *Funkenentzündung von Gasgemischen*. Vff. befassen sich mit einer Arbeit von LEWIS u. VON ELBE (J. chem. Physics 15. [1947.] 803), in der eine Theorie der Funkenentzündung gebracht worden war, die auf der Vorstellung von überschüssiger Energie in einer Flammenfront basierte. Vff. sehen eine Schwäche der Theorie in der Tatsache, daß der Diffusionsprozeß nicht berücksichtigt worden ist. (J. chem. Physics 17. 667. Juli 1949. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Laborr.) GOTTFRIED. 157

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

H. Braune und I. Richter, *Zur Thixotropie von Bentonitsuspensionen*. Zur Charakterisierung thixotroper Eigg. eignet sich bes. eine Messung der Fließgrenze A in Abhängigkeit von der Zeit. Eine Verfolgung dieser Eig. bei (gealterten) Bentonitsuspensionen mit einem modifizierten KÄMPF-Viscosimeter sowie der von PETER angegebenen Vorr. (vgl. folgendes Ref.) lieferte folgende Ergebnisse: die Endwerte der Fließgrenze A_∞ lassen sich für verschied. Bentonitkonz. innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches von 3—7% durch die Beziehung $A_\infty = b \cdot C^a$ wiedergeben. Die Geschwindigkeit der Versteifungs-Rk. folgt bis auf einen kleinen Anfangsteil dem Reaktionsschema 1. Ordnung. Die hiernach errechnete Geschwindigkeitskonstante k ist von der Bentonitkonz. unabhängig. Mit A_∞ u. k sind 2 für das thixotrope Verh. charakterist. Größen gegeben. Bei Elektrolytzusatz nimmt A_∞ zunächst zu u. durchläuft ein ausgesprochenes Maximum, nach dessen Lage sich die Elektrolyte in 2 Gruppen einteilen lassen, die mit einwertigem Kation einerseits u. die mit zweiwertigem Kation oder $[H]^+$ andererseits. Die k-Werte nehmen im Bereich bis 16 Milliäquivalent/Liter um ca. eine Zehnerpotenz zu; auch hier treten die 2 erwähnten Gruppen deutlich in Erscheinung. Zwischen 20 u. 40° sind die A_∞ -Werte prakt. temperaturunabhängig. Die Geschwindigkeitskonstanten nehmen im gleichen Verhältnis zu wie die Fluidität des Wassers. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 20—29. April 1949. Hannover, TH.) HENTSCHEL. 164

S. Peter, *Über die Thixotropie von Graphitsuspensionen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Suspensionsmittel*. (Vgl. vorst. Ref.) An wss. Graphitsuspensionen von Fraktionen verschied. Teilchengröße wird die zeitliche Änderung der Fließgrenze verfolgt. Hierbei bedient sich Vf. einer Vorr., bei der, ähnlich der Drehwaagenmeth. nach McMILLEN, die Abreibkraft eines senkrecht in die Fl. tauchenden Glasplättchens gemessen wird. Ähnlich wie bei den Bentonitsuspensionen ergibt sich auch hier der Versteifungsprozeß als Rk. erster Ordnung. Mit zunehmendem Feinheitsgrad der Teilchen nimmt die Festigkeit der zum Gel erstarrten Suspension zu. Ein Vgl. der zeitlichen Verfestigung einer wss. Graphitsuspension mit der zeitlichen Änderung der elektr. Leitfähigkeit während des Versteifungsvorganges bestätigt die Auffassung, daß die thixotrope Verfestigung auf die Verkettung der suspendierten Teilchen durch Haftstellen zurückzuführen ist. Ein Einfl. vom Elektrolyten auf Versteifungsgeschwindigkeit u. Festigkeit der zum Gel erstarrten Graphitsuspension konnte nicht beobachtet werden. Die Synärese verfestigter Graphit-

suspensionen verläuft bei homogenen Systemen schneller als bei inhomogenen. Ferner wurde die thixotrope Versteifung von Graphitsuspensionen in CHCl_3 , CCl_4 , CH_3OH u. $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ bestimmt, wobei die Suspensionen in W. im Vgl. zu denen in organ. Fl. eine Sonderstellung hinsichtlich Endfestigkeit u. Reaktionsgeschwindigkeit zeigten. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 29—37. April 1949. Hannover, TH.) HENTSCHEL. 164

V. R. Gray und A. E. Alexander, *Untersuchungen an Aluminiumseifen*. 1. Mitt. *Viscosität und Strömungsdoppelbrechung von Aluminiumseifenlösungen*. Viscositätsmessungen an verd. benzol. Lsgg. von *Al-Seifen* der *Capronsäure*, *Caprylsäure*, *Laurinsäure*, *Myristinsäure* u. *Palmitinsäure* bei 25° führen zu dem Schluß, daß bei unendlicher Verdünnung die Teilchen sich der monomeren Form nähern, wobei starke intermol. Kräfte vorhanden sind, die zu einem raschen Anstieg der Viscosität mit steigender Konz. führen. An einem COUETTE-Viscosimeter mit Glasboden konnten neben der Viscosität gleichzeitig die Strömungsdoppelbrechung u. der Extinktionswinkel in Abhängigkeit von der Scherspannung gemessen werden. Die hauptsächlich an 2%ig. Al-Lauratsystemen mit u. ohne Zusatz von Peptisatoren durchgeführten Messungen zeigen, daß mit steigender Scherspannung die Viscosität abnimmt, die Strömungsdoppelbrechung ansteigt, ohne einen konstanten Wert zu erreichen, u. der Extinktionswinkel ein ausgesprochenes Maximum aufweist. Die Ergebnisse der Strömungsdoppelbrechung, die negative Werte zeigt, sprechen nicht für die Orientierungstheorie. Es wird geschlossen, daß die Seifenmoll Aggregate bilden, die aus langen Fasermicellen mit seitwärts abstehenden Fettsäureketten bestehen. Die meisten Lsgg. zeigen schon anfängliche Doppelbrechung, ein Zeichen ihrer flüssig-krist. Struktur. (J. phys. Colloid Chem. 53. 9—23. Jan. 1949. Cambridge, Univ.) HENTSCHEL. 166

V. R. Gray und A. E. Alexander, *Untersuchungen an Aluminiumseifen*. 2. Mitt. *Zusammensetzung, Struktur und Gelfähigkeit von Aluminiumseifen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach krit. Besprechung der bisherigen Unters. über die Zus. der Al-Seifen beschreiben Vff. die Umsetzung von *sek.-Al-Butylal* mit einer Reihe von Fettsäuren, nämlich *Essigsäure*, *Caprylsäure*, *Laurinsäure*, *Myristinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Ölsäure* u. *Ricinolsäure* in benzol. oder Dioxanlsg. bei 20° nach dem Verf. von TISCHTSCHENKO bzw. MEERWEIN-PONNDORF, wobei auf sorgfältigen Ausschluß von W. zu achten ist. Neben der analyt. Best. von Al wird diejenige des Fettsäurerestes vorgenommen; ferner wird die Reaktionswärme bei Zugabe variabler Mengen Fettsäure calorimetr. gemessen. Hierbei ergab sich, daß pro Al-Atom nicht mehr als 2 Fettsäuregruppen gebunden werden. Die handelsüblichen, durch Umsetzung von Alkaliseifen mit Al-Salzen in wss. Lsg. erhaltenen Prodd. sind als Adsorptionskomplexe der Fettsäuren an Al_2O_3 zu betrachten; erst beim Trocknungsvorgang erfolgt Salzbdg., wodurch die Prodd. ihre technolog. wertvollen Eigg. erlangen. Für die Konst. der Al-Seifen wird eine polymere Anordnung vorgeschlagen, die sich auf Al-O-Oktaeder stützt, wobei das Al als Zentralatom die Koordinationszahl 6 aufweist, ähnlich wie bei den Al-Silicaten. Besitzen 2 Oktaeder eine gemeinsame Kette, so bildet sich eine Mono-Seife, besitzen sie eine gemeinsame Spitze, so bildet sich eine Di-Seife. Durch Kombination dieser beiden Formen lassen sich die erhaltenen Zwischenwerte erklären. Der Einfl. der Peptisierung, der durch die Stufen: unlösl. ungequollener Nd. → mikrokrist. Paste → zerreibbares Gel → fadenziehende zähe Lsg. → bewegliche koll. Lsg. gekennzeichnet ist, wird auf Grund dieser Konstitutionsformen erörtert. Einige Messungen der Ultrarotabsorption solcher Mono- u. Di-Seifen bestätigen die kovalente Bindungsart in diesen Stoffen. (J. phys. Colloid Chem. 53. 23—39. Jan. 1949. Cambridge, Univ.) HENTSCHEL. 166

C. Kalauch, *Der Einfluß der Grenzflächenladung von Membranen auf Vorgänge bei der Dialyse und Elektrodialyse*. Nach Darst. der Verhältnisse, die vom Diffusionspotential zum Dialysepotential führen, wird die Herst. anionenpermeabler Kolloidmembranen mit organ. u. anorgan. Ladungsträgern (*Anilin*-, *Anilin-Dimethylanilin*-, *p-Aminophenol*- u. *8-Oxychinolin-Formaldehydharze*. $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3$, $\text{FeCl}_3 + \text{NH}_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnO , Pb_2O_3 u. Fe_2O_3 [Polierrot]) beschrieben. Die dialyt. u. elektrodialyt. Verss. mit organ. u. anorgan. anionenpermeablen Membranen zeigen, daß die Entsalzung von koll. Lsgg. ohne eine nachteilige Änderung der H-Ionenkonz. im Mittelraum möglich ist, u. zwar durch Anwendung einer amphoteren, in schwach saurer Umgebung positiven (anionenpermeablen) Membran auf der Anodenseite u. einer negativen (kationenpermeablen) Membran auf der Kathodenseite. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 21—26. Jan. 1949. Dresden, Inst. für Elektrochem. u. physikal. Chem. der TH.) NIEMITZ. 170

C. Dodd und Hu Pak Mi, *Viscosität und Dichte im unterkühlten Flüssigkeitszustand*. In einem Pipettenviscosimeter mit photoelektr. Zeitnahmeverr. wurden Viscositäts-Temperaturkurven aufgenommen. Die Temperaturkonstante betrug 0,005°, die Zeitmessung war auf 0,03 Sek. genau (bei 300 Sek. Fließdauer). Die gesamte App. einschließlich des Dampftraumes war unter Fl. getaucht u. mit Silicon-Fetten abgedichtet. Als Chronometer

diente eine stimmgabelgesteuerte Uhr. — Die Unters. von *Diphenyläther* u. *m-Chlor-nitrobenzol* ergab Kurven, die im wesentlichen die ADRADE-SHEPPARD'sche Gleichung bestätigen, wobei jedoch in der Nähe des F. ein ausgeprägter Knick im Verlauf der $\ln \eta$ gegen $1/T$ -Kurve zu verzeichnen ist. Im unterkühlten Zustande verlaufen die Kurven um 13% steiler, so daß strukturelle Veränderungen angenommen werden. Die Unters. unter dem Polarisationsmikroskop gab keine Anzeichen für das Vorhandensein der bekannten fl. Kristalle. Die Unters. wurden auch an fl. *Gallium*, dessen strukturelle Veränderungen übersichtlicher sind, ausgeführt. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 454—60. 1/7. 1949. London, Univ. Coll.)

UMSTÄTTER. 172

R. C. Hardy und R. L. Cottington, *Viscosität von Deuteriumoxyd und Wasser von 5 bis 125°*. Gemessen wurden die Viscositäten von D₂O u. H₂O im Temperaturbereich von 5—125°. Das D₂O war 99,5%ig. auf D bezogen; es enthielt außerdem 0,9 Mol.-% ¹⁸O. Die absol. Viscosität (in Centipoisen) von D₂O fiel von 1,9878 bei 5° auf 0,2551 bei 125°, die von gewöhnlichem W. von 1,5230 bei 5° auf 0,2227 bei 125°. Folgende Dichten für D₂O (korr. auf 100% D₂O u. n. [0,2 Mol.-%] Konz. von ¹⁸O) werden angegeben: 90° 1,0708, 100° 1,0630, 110° 1,0547, 120° 1,0459 u. 125° 1,0414 g/cm³. (J. chem. Physics 17. 509—510. Mai 1949. Washington, D. C., National Bureau of Standards.)

GOTTFRIED. 172

Donald F. Boucher, *Fließdynamik*. (Vgl. C. 1950. I. 18.) Literaturübersicht 1947/48 auf dem Gebiet der theoret. u. angewandten Dynamik des Fließens gasförmiger, fl. u. fester (staubförmiger) Materie. 259 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 44—51. Jan. 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours Co., Engng. Dep.)

GERHARD GÜNTHER. 173

N. W. Tjabin, *Grundgleichung der Rheologie einer Maxwell-Flüssigkeit*. Vf. leitet die Grundgleichung der Rheologie der MAXWELL-Fl. $\eta \Delta v = p \cdot d v/dt + \nabla(p+U) + \tau p \cdot d^2 v/dt^2 + \tau \cdot d/dt \cdot \nabla(p+U)$ ab, die von FRENKEL aus der NAVIER-STOKES-Gleichung durch Ersatz von $1/\eta$ durch dessen Prod. mit dem Operator $A = 1 + \tau d/dt$ erhalten wurden. Es wird gezeigt, daß bei sich einstellender geradliniger Bewegung die Relaxationsschubelastizität die Bewegung nicht beeinflusst u. die MAXWELL-Fl. völlig den Bewegungsgesetzen der zähen Fl. gehorcht. Aus der Grundgleichung wird das Ähnlichkeitsgesetz der Bewegung der MAXWELL-Fl. im Schwerfeld abgeleitet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 559—60. Juni 1949. Kasan, Chem.-technolog. Inst.)

LEBTAG. 173

James R. Arnold, *Adsorption von Gasgemischen. Stickstoff-Sauerstoff*. Unters. des Vf. zeigten, daß die von HILL (C. 1948. I. 1282) vorgenommene Verallgemeinerung der Theorie der Adsorption von Einzelgasen auf die von Gasgemischen nicht zutreffend ist. Untersucht wird die Adsorption von Sauerstoff-Stickstoffgemischen an TiO₂ (Anatas), dessen kristalline Struktur Capillarkondensation ausschließt. Für das Gleichgewicht zwischen fl. u. adsorbierter Phase gilt das RAOULT'sche Gesetz. Die Isothermen der reinen Gase decken sich bei höheren Drucken, bei niedrigen übersteigt die Adsorption von N₂ die von O₂ stark. Ihr Anteil in den Mischungen wird volumetr. bestimmt. Die Mischadsorptionsisothermen zeigen völlige Ähnlichkeit der Total-Gasadsorption u. der von reinen Gasen; bei den höchsten Drucken ist die adsorbierte Phase reicher an O₂ u. nähert sich asymptot. mit $p:p_0$ der fl. Grundphase. Bei geringen Drucken u. geringerer Oberflächenbedeckung wird aber die adsorbierte Phase ärmer an O₂ als die Gasphase. Bei den niedrigsten Drucken enthält die adsorbierte Phase 23% N₂, bei den höchsten 77%. Vergleicht man damit die prakt. parallelen Isothermen der ungemischten Gase, so ist das spezif. Verh. gegen N₂ eine klare Anomalie. — Eine zweite Abweichung zeigt sich bei O₂-reichen Gasen, bei denen die Adsorption von O₂ über einen weiten Bereich druckunabhängig ist. — Da die Einzelisothermen nicht der erweiterten Theorie von BRAUNAUER, EMMETT u. TELLER entsprechen, wird ein „Flüssigkeitsentropie“-Modell aufgestellt unter folgenden Annahmen: Die partielle Entropie der adsorbierten Phase ist konstant u. gleich der Grundphase bei ungemischten Gasisothermen; führt die Adsorption zur Abnahme der Komponente a, soll auch b abnehmen; für eine gegebene Adsorptionshöhe ist das RAOULT'sche Gesetz erfüllt. Für die Mehrschichtenadsorption gilt das Bild einer dünnen Flüssigkeitsschicht, bei der das VAN DER WAALSS'sche Feld durch die Lösungskräfte überlagert wird u. mit der Entfernung von der Oberfläche abnimmt. Nimmt man die 1. u. 2. Annahme als erfüllt an, so kann die 3. als experimenteller Test angesehen werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 104—10. Jan. 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. of Nuclear Studies.)

GRAUE. 176

A₅. Strukturforschung.

Paul Niggli, *Die vollständige und eindeutige Kennzeichnung der Raumsysteme durch Charakterentafeln*. 1. Mitt. Es wird eine neue Darst. der Raumgruppen mit Hilfe der Charakterentafeln beschrieben, die die Form von quadrat. Matrizen haben. Diese

Tafeln enthalten in einfachster Formulierung die hauptsächlichsten Eigg. der Raumgruppen, wie Symmetrieelemente, Punktsymmetrie, die allg. u. speziellen Lagen äquivalenter Punkte, den Strukturfaktor für die allgemeinste Lage, die Auslöschungsgesetze, die Gitterkomplexe, die Transformationsgesetze usw. Die Ableitung u. die Benutzung dieser Tafeln sind in der vorliegenden Arbeit erläutert an Hand einer Diskussion der mit C_{1v} , C_1 , C_2 , C_3 , C_{2h} , D_2 , C_{2v} u. D_{2h} isomorphen Raumgruppen, die einfache primitive Translationsgruppen besitzen. (Acta crystallogr. [London] 2. 263—70. Okt. 1949. Zürich, ETH, Mineralog. Inst.) GOTTFRIED. 181

A. J. Stosick, *Eine Methode zur Indizierung von Pulveraufnahmen unter Benutzung von linearen diophantischen Gleichungen und einige Proben zur Bestimmung der Kristallklassen*. Vf. beschreibt eine Erweiterung der von HESSE (C. 1949. II. 730) gebrachten Meth. zur Indizierung von Pulverdiagrammen durch direkte Lsg. linearer diophant. Gleichungen. Für die meisten Fälle tetragonaler oder hexagonaler Kristalle verlangt die neue Meth. viel weniger Scharfsinn als das alte Verfahren. (Acta crystallogr. [London] 2. 271—77. Okt. 1949.) GOTTFRIED. 181

Rudolf Böklen und Sonja Geiling, *Nomogramm zur Bestimmung des Massenabsorptionskoeffizienten μ/ρ für Röntgenstrahlen von 0,1—3 Å*. Unter Zugrundelegung neuerer Bestimmungen von μ/ρ wurde ein linearer Zusammenhang zwischen $\log(\mu_e)_x \cdot L$ u. $\log NA$ für den Bereich $5 < N \lambda$ 100 gefunden. Es bedeuten L die LOSCHMIDT'sche Zahl, μ_e Absorptionskoeff. nicht je Masseneinheit, sondern je Elektron u. der Index K , daß sich diese Größen auf den K -Absorptionsast beziehen. Dies führt zur Aufstellung einer für diesen Bereich gültigen Näherungsgleichung für μ/ρ . Dieser Zusammenhang wurde nomograph. dargestellt. (Z. Metallkunde 40. 157—58. April 1949.) GOTTFRIED. 181

A. L. Patterson, *Eine alternative Deutung für Vektordiagramme*. (Acta crystallogr. [London] 2. 339—40. Okt. 1949. Bryn Mawr, Pa., Bryn Mawr Coll.) GOTTFRIED. 181

J. A. Lely und T. W. van Rijssel, *Röntgenkollimator, der einen Strahl von sehr kleiner Divergenz und großer Intensität erzeugt*. Beschreibung des Kollimators, speziell zu Unters. bei kleinen Glanzwinkeln. (Acta crystallogr. [London] 2. 337—38. Okt. 1949. Eindhoven. Philips Res. Labor.) GOTTFRIED. 181

K. M. Gorbunowa und A. I. Shukowa, *Die Gesetzmäßigkeiten der Kristallisation dünner Silberfäden*. Die früher (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. [1948.] 1097) festgestellte annähernde Konstanz des Längenwachstums von Ag-Fäden $dL/dt = 64,1 \cdot I/S$, bzw. der „Stromdichte“ (D_*), erscheint bei sehr geringen Stromstärken bis um das 2,5fache vergrößert; D_* nimmt Werte bis 25 A/cm² an. Die Zunahme von I/S ist von keinem Potentialanstieg an der Kathode begleitet. Vff. untersuchen eingehend die Ursachen der Abweichungen von der Konstanz, sowie die untere (Aufhören des Fadenwachstums) u. obere Grenze (Dendritenbildg.) der gesetzmäßigen Kristallisation (zahlreiche Meßkurven u. Mikroaufnahmen). (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 605—15. Mai 1949. Moskau, Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für die Struktur von Oberflächenschichten.)

AMBERGER. 190

K. M. Gorbunowa und P. D. Dankow, *Der kristallchemische und Diffusionsmechanismus der Elektrokristallisation*. (Vgl. vorst. Ref.) Theoret. Deutungen der experimentellen Ergebnisse der vorst. referierten Arbeit, aus denen hervorgeht, daß als Faktor für die Entstehung von Dendriten die Möglichkeit der räumlichen Zerteilung der Ionen bei der Elektrokristallisation angesehen werden kann. Je günstiger die Diffusionsbedingungen (z. B. bei geringerer Konz. der Lsg.) sind, um so leichter findet eine solche Zerteilung statt. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 616—24. Mai 1949.)

AMBERGER. 190

T. J. Tiedema, *Darstellung von Aluminiemeinkristallen mit einer definierten Orientierung*. Es wird zunächst eine Meth. beschrieben zur Darst. von Al-Einkristallen mit einer definierten kristallograph. Richtung parallel zur Drahtachse. Die Verss. wurden ausgeführt mit einem hartgezogenen Draht mit einem Durchmesser von 2 mm; Al-Geh. 99,5%. Dieser Draht hat eine mehr oder weniger ausgesprochene [111]-Textur in der Drahtachse. Der Draht wird zunächst angelassen durch Durchziehen durch einen Ofen mit einer Geschwindigkeit von 6,7 cm/Min. bei einer Temp. von 550°. Nach Ziehen um ca. 2% wurde er erneut durch den Ofen geführt, u. zwar mit einer Geschwindigkeit von 4 cm/Stde. bei 630°. Hierdurch erhält man Einkristalle bis zu einer Länge von 150 cm u. darüber. Diese Kristalle haben stets die [210]-Richtung parallel der Drahtachse mit einer Abweichung von einigen Grad. Um Kristalle mit einer beliebigen anderen Richtung parallel der Drahtachse zu erhalten, wird die Rekristallisation unterbrochen, wenn der Kristall eine Länge von einigen Zentimetern erreicht hat. Der Draht wird hierauf in einen eigens konstruierten Biegeapp. eingesetzt, u. eine LAUE-Aufnahme wird angefertigt, wobei

die Drahtachse vertikal liegt u. der einfallende Strahl senkrecht zur Achse verläuft. Aus der aus der Aufnahme angefertigten stereograph. Projektion werden die Winkel abgelesen, um die der Draht in seiner Achse gedreht u. gleichzeitig gebogen werden muß, um die gewünschte Richtung zu erhalten. Nach diesen Korrekturen wird der Draht aus der App. entfernt u. die Rekristallisation fortgesetzt. Das Gitter behält seine ursprüngliche Stellung, wenn der Kristall durch die erhaltene Biegung wächst. Analog erhält man Einkristallplatten mit einer definierten Fläche parallel der Oberfläche der Platte. (Acta crystallogr. [London] 2. 261—62. Okt. 1949. Delft, Holland, Labor. voor Physische Chem.)

GOTTFRIED. 190

Gösta Brogren, Einige Netzebenenabstände im Quarz. Für die Spektrographie mit gekrümmtem Kristall kommen nur Kristalle in Frage, die eine gewisse Elastizität besitzen u. mindestens einen starken Reflex aufweisen. Der für Messungen mit ebenem Kristall viel verwendete Kalkspat ist zu spröde. Quarz ist besser geeignet. Vom Quarz wurden bisher die Reflexionen der Ebenen $10\bar{1}0$, 0001 u. 1340 benutzt. Vf. untersuchten den $10\bar{1}1$ -Reflex, der in 1. Ordnung ca. 3,5mal stärker als der 1010 -Reflex ist. Ein weiterer Vorteil ist, daß der $10\bar{1}1$ -Netzebenenabstand von $3336 X$ ungefähr von derselben Größe wie beim Kalkspat ($3029 X$) ist. Vf. berechnet die Abstände der 1340 - u. $10\bar{1}1$ -Ebenen bis zur 3. Dezimalen u. gibt die Temperaturkorrekturen an. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 36. Nr. 3. 1—3. 24/1. 1949. Uppsala, Phys. Inst.)

E. REUBER. 195

Gösta Brogren und Karl Gustav Friskopp, Bestimmung des $10\bar{1}1$ -Netzebenenabstandes in Quarz. Der in einer früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) berechnete Wert des $10\bar{1}1$ -Netzebenenabstandes sollte mit dem experimentell ermittelten verglichen werden. Hierzu wurden mit $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ u. $\text{Mo-K}_{\alpha 2}$ -Strahlung die Reflexe 1. u. 2. Ordnung gemessen. Während der Versuchsdauer wurde die Temp. auf weniger als $0,5^\circ$ konstant gehalten. In der Arbeit wird auch die App. eingehend beschrieben; Ergebnisse u. Korrekturfaktoren sind in Tabellen zusammengestellt. In guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert $d = 3336,264 X$ ergab sich der Abstand zu $d = 3336,274 \pm 0,30 X$. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 36. Nr. 4. 1—5. 24/1. 1949.)

E. REUBER. 195

Gösta Brogren, Bestimmung des 1340 -Netzebenenabstandes in Quarz. Eine Präzisionsbest. des 1340 -Netzebenenabstandes in Quarz ergab $d = 1177,632 X$. Für die Fläche 4310 wurde $d = 1177,624 X$ bestimmt. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. B 36. Nr. 6. 1—6. 4/5. 1949.)

GOTTFRIED. 195

N. C. Baenziger und R. E. Rundle, Die MBe_{13} -Verbindungen. Es wurde eine Reihe von intermetall. Verb. der Zus. MBe_{13} gefunden, in denen $\text{M} = \text{U}, \text{Th}, \text{Ce}$ u. Zr waren. Pulveraufnahmen ergaben eine einfache kub. Zelle von ca. 5 \AA , Drehkristall- u. WEISSENBERG-Aufnahmen dagegen ergaben, daß die wahre Elementarzelle kub. flächenzentriert ist mit $a \sim 10 \text{ \AA}$. Aus Rückstrahltaufnahmen ergaben sich die folgenden Würfelkantenlängen: CeBe_{13} : $a = 10,375 \pm 0,001 \text{ \AA}$, ThBe_{13} : $a = 10,395 \pm 0,001 \text{ \AA}$, UBe_{13} : $a = 10,256 \pm 0,001 \text{ \AA}$ u. ZrBe_{13} : $a = 10,047 \pm 0,001 \text{ \AA}$. In der Zelle sind je 8 Moll. enthalten; Raumgruppe ist $\text{O}_h^8 - \text{Fm } 3c$. Die Struktur ist isomorph mit NaZr_{13} u. verwandten Verbindungen. Die Strukturbest. wurde für ZrBe_{13} durchgeführt. In der flächenzentrierten Zelle liegen 8 Zr in $\pm \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (\pm 000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, 8 Be in $000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; 96 Be in $\pm 0yz \odot; \pm 0yz \ominus; \pm \frac{1}{2} \bar{z}y \odot; \pm \frac{1}{2} \bar{z}y \ominus$ mit $y = 0,112$ u. $z = 0,178$. (Acta crystallogr. [London] 2. 258. Aug. 1949. Ames, Iowa State Coll., Inst. for Atomic Res. and Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 195

Karl Geiersberger, Notiz über die Gitterkonstanten von FeCl_2 . Aus Pulveraufnahmen von FeCl_2 , das durch Sublimation im Cl_2 -Strom bzw. im Vakuum gereinigt u. unter N_2 in MARK-Röhrchen gefüllt worden war, ergaben sich unter Verwendung von KCl als Eichsubstanz die Gitterkonstanten $a = 6,05 \pm 0,01$, $c = 17,38 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (hexagonale Zelle). Die daraus abgeleitete D. 2,915 stimmt mit den pyknomet. gefundenen Werten (Mittelwert 2,895) gut überein; Leerstellen sind im Gitter somit nicht vorhanden. (Z. anorg. Chem. 258. 361—63. Juni 1949. Kiel, Univ., Inst. für anorg. Chem.)

W. FABER. 195

B. Anorganische Chemie.

Louis Hackspill und Jean Besson, Laboratoriums-Notiz über die Herstellung von Salpetersäureanhydrid und von Stickstoffdioxid. Zur Darst. von N_2O_5 wird rauchende HNO_3 tropfenweise unter Kühlung in einen Kolben gegeben, der einen großen Überschuß P_2O_5 enthält; zur Befreiung des entstehenden N_2O_5 von mitgerissener HNO_3 werden die Dämpfe in einem 2. Kolben über weiteres P_2O_5 geleitet u. danach in fl. Luft kondensiert. Bei langsamer Erwärmung des Kondensats sublimiert N_2O_5 , ohne zu schmelzen oder einen fl. Rückstand zu hinterlassen. — Bei der üblichen Darst. von N_2O_4 aus $\text{NO} + \text{O}_2$ oder der Zers. von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ wird oft ein Gemisch von N_2O_4 u. N_2O_5 erhalten. Vff. bereiten

daher N_2O_4 durch therm. Zers. von N_2O_5 , das, wie oben beschrieben, dargestellt wird, aber vor der Kondensation in einem mit Glasperlen angefüllten Rohr in einem Al-Block-Ofen auf 260° erhitzt wird. Danach wird N_2O_4 in il. Luft kondensiert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 479—81. Mai/Juni 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor de chimie minérale.) L. LORENZ. 264

Walter Hieber, *Zur Struktur der Stickoxyde*. In Nitrosylkomplexen liegt das NO als NO^+ vor, indem es als Elektronendonator auftritt u. dadurch die Komplexbindung bewirkt. Das freie Ion NO^+ findet sich nur in stark polaren Verb., wie z. B. $NOBF_4$, $NOCIO_4$, $NOHSO_4$. Die Farbe solcher Nitrosylsalze ist abhängig vom Charakter des Anions. Je stärker polarisierbar dieses ist, um so tiefer gefärbt ist die Verbindung. Die höheren Stickoxyde N_2O_3 u. N_2O_4 lassen sich nun auch als Nitrosylverb. auffassen, u. zwar N_2O_3 als $(NO)_2O$ u. N_2O_4 als $NO^+NO_3^-$. Für diese Auffassung spricht die tiefe Farbe des N_2O_3 , bedingt durch die leichte Polarisierbarkeit des O^{2-} -Ions, die im Gegensatz steht zur Farblosigkeit des N_2O_4 , dessen Nitrat-Ion kaum polarisierbar ist. Für die Ansicht von der Struktur des N_2O_4 als Nitrosylnitrat sprechen die von F. SEEL u. H. SCHNEIDER (unveröffentlicht) durchgeführten Umsetzungen: $N(CH_3)_4Br + NONO_3 \rightarrow NOBr + (N[CH_3]_4)NO_3$ u. $N(CH_3)_4NO_2 + NONO_3 \rightarrow N_2O_3 + (N[CH_3]_4)NO_3$. (S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. 1947. 175—76. aug. 1949. München.) LINK. 264

Harry Hahn, *Über das System Vanadium-Stickstoff. Metallamide und Metallnitride*. 18. Mitt. (17. vgl. JUZA u. HUND, C. 1949. I. 474). Vf. untersucht das Syst. V—N, indem er Gemische des bereits bekannten Nitrids VN (durch Erhitzen von NH_4VO_3 im NH_3 -Strom bei 1000° hergestellt) mit steigenden Mengen von metall. V bei 1000 — 1100° , 24 Stdn. im Vakuum tempert. Dabei zeigt sich, daß außer VN ein weiteres Nitrid der Zus. $VN_{0,37-0,43}$ existiert. Die V-Nitride haben metall. Aussehen, sind sehr spröde u. bei hohen N-Gehh. bronzefarben, bei geringen N-Gehh. stahlgrau. Alle Präpp. sind bei Zimmertemp. gegen Feuchtigkeit u. Luft- O_2 beständig, doch wird die Beständigkeit, bes. bei höheren Temp. mit fallendem N-Geh. geringer. Konz. HNO_3 löst die Prodd. leicht auf, konz. H_2SO_4 nur nach längerem Kochen. Andere Säuren u. wss. Laugen greifen nicht an, wohl aber eine KOH-Schmelze. VN ist therm. sehr beständig (N_2 -Druck bei 1203° 0,2 mm, bei $1271^\circ < 0,5$ mm). Das niedere Nitrid ist, da es bei 1100° aus VN u. V entsteht, therm. noch beständiger. Die DD. verschied. zusammengesetzter Nitride werden tabellar. angegeben. VN (γ -Phase) ist keine stöchiometr. zusammengesetzte Verbindung. Es hat einen Homogenitätsbereich von $VN_{1,00}$ bis $VN_{0,71}$. Die Gitterkonstante der kub. kristallisierenden Verb. nimmt dabei von $a = 4,126 \text{ \AA}$ bei der Zus. VN auf $a = 4,064 \text{ \AA}$ bei der Zus. $VN_{0,71}$ ab. Die β -Phase $VN_{0,37-0,43}$ hat eine hexagonale Einlagerungsstruktur, deren Homogenitätsbereich von 9,3—10,5% N reicht. Die V-Atome bilden eine hexagonale dichteste Packung. Bei der oberen Phasengrenze beträgt $a = 2,835 \text{ \AA}$; $c = 4,541 \text{ \AA}$; $c/a = 1,602 \text{ \AA}$, bei der unteren Phasengrenze $a = 2,831 \text{ \AA}$; $c = 4,533 \text{ \AA}$; $c/a = 1,602$. In metall. V (α -Phase) wird keine Löslichkeit von N_2 beobachtet. (Z. anorg. Chem. 258. 58—68. Febr. 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst., Abt. für anorg. Chem.) B. REUTER. 264

Harry Hahn und Edmund Gilbert, *Silbernitrid. Metallamide und Metallnitride*. 19. Mitt. (18. vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen das sehr explosive Silbernitrid Ag_3N durch Ausfällen einer ammoniakal. Ag_2O -Lsg. mit A. oder Aceton oder durch Umsetzen einer ammoniakal. $AgCl$ -Lsg. mit fester KOH her. Dabei entsteht Ag_3N in Form schwerer, schwarzer Flocken, die sich rasch absetzen. Es löst sich leicht in verd. Mineralsäuren, in konz. sogar explosionsartig. Gegen Laugen, auch konz., ist Ag_3N in der Kälte beständig. An der Luft ist es bei Zimmertemp. längere Zeit haltbar. Bei 25° erfolgt bereits langsam Zers., ebenso im Vakuum bei Zimmertemperatur. Sehr empfindlich ist Ag_3N gegenüber Berührung, bes. in trockenem Zustand. Eine röntgenograph. Unters. zeigt, daß Ag_3N kubisch-flächenzentriert mit $a = 4,369 \text{ \AA}$ kristallisiert. Die Ag-Atome sind im Gitter kubisch-flächenzentriert angeordnet, die N-Atome befinden sich — anscheinend regellos verteilt — in den Oktaederlücken des Ag-Gitters. $D_1^{10} 9,0 \pm 0,1$; $D_{\text{röntg.}} 8,91$; $Z = 1,3$ Moll. Ag_3N oder 4 Ag-Atome. Die Bildungswärme des Ag_3N wird auf lösungskalorimetr. Wege in verd. H_2SO_4 zu $-61,0 \pm 1,0$ kcal bestimmt. Die dafür erforderlichen Werte werden wie folgt gemessen: Lösungswärme von 1 Mol Ag_3N in $H_2SO_4 = 25,0 \pm 0,1$ kcal; Lösungswärme für 1 Mol Ag_2SO_4 in $H_2SO_4 = -5,4 \pm 0,07$ kcal; Lösungswärme für $(NH_4)_2SO_4$ in $H_2SO_4 = -5,1 \pm 0,03$ kcal. Ferner wird die Bildungswärme des Ag_2SO_4 durch Lösen von Ag_2O in verd. H_2SO_4 u. durch Umsetzen einer Ag_2SO_4 -Lsg. mit HCl im Mittel zu $172,6 \pm 1,0$ kcal bestimmt. Der dafür notwendige Wert der Lösungswärme von 1 Mol Ag_2O in 0,055 n H_2SO_4 wird zu $16,2 \pm 0,03$ kcal ermittelt. (Z. anorg. Chem. 258. 77—93. Febr. 1949.) B. REUTER. 264

Ernst Jänecke, *Über das inkongruente Schmelzen von Salzhydraten bis zum Auftreten von Eis VI, besonders von $NaCl \cdot 2H_2O$* . Unter Benutzung früherer Unters. von ADAM

u. GIBSON (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 4294) über die Löslichkeit von Kochsalz unter Druck bei 25° bis zur Bldg. von Eis VI bei 16700 kg/cm² u. die Änderung des inkongruenten F. von NaCl·2H₂O (ohne äußeren Druck bei 0,15°) unter Drucken bis 12000 kg/cm², wurde ein vollständiges räumliches Schmelzbild von NaCl·2H₂O bei Drucken bis zur Bldg. von Eis VI in Beziehung zu den Variablen Druck, Temp. u. Konz. konstruiert. Die Kurve des monovarianten Gleichgewichts NaCl·2H₂O + NaCl + Lsg. beginnt bei 3 mm Druck, 0,15° u. einer Konz. von 26,3 Gewichts-% NaCl. Sie hat bei 4000 kg/cm² u. 18° ein Maximum der Löslichkeit von 27,6 Gewichts-% NaCl bei 25,5° ein Temperaturmaximum unter 9500 kg/cm² Druck u. einer Löslichkeit von 26,8 Gewichts-% NaCl. Die Kurve endet in einem Quadrupelpunkt bei Auftreten der vierten Phase von Eis VI, 16000 kg/cm² Druck, 21,5° u. einer Löslichkeit von 25,6 Gewichts-% NaCl. Die Löslichkeitskurven unter Druck bei anderen Temp. wurden ebenfalls konstruiert, die übrigen Dreiphasengleichgewichte diskutiert. Kurz erwähnt werden ähnliche, unvollständig untersuchte Gleichgewichte mit Na₂SO₄·10H₂O u. FeSO₄·7H₂O. Über das Verh. bei kongruent schmelzenden Hydraten unter Druck läßt sich vermuten, daß es auch bei diesen einen Quadrupelpunkt gibt. Es liegt nahe, das Verh. der Zerlegung eines Hydrates bei hohem Druck in die festen Bestandteile Eis + Anhydrid ganz allg. auf Doppelsalze zu übertragen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 250—54. Aug. 1949. Heidelberg.)

SCHÜTZA. 286

Werner Fischer, Josef Wernet und Marla Zumbusch-Pfisterer, *Über die Löslichkeit der Chloride der seltenen Erden in Salzsäure als Grundlage neuer Trennungsmöglichkeiten*. Vff. beschreiben ein Trennungsverf. für Sc von Al, Y u. den Lanthaniden, das darauf beruht, daß die Löslichkeit der Chloride der letzteren Elemente in konz. HCl 10³—10⁴mal geringer ist als die von ScCl₃. Bes. gut ist die Trennschärfe bei Verwendung von äther.-wss. HCl, so daß Sc für analyt. Zwecke in einer Operation prakt. quantitativ abgetrennt werden kann. Auch von anderen in HCl schwer lösl. Chloriden läßt sich Sc abtrennen (z. B. von Na, K, NH₄, Mg, Erdalkalien, Zr, Hf), doch ist hier der Trenneffekt nicht so gut, da die Löslichkeitsunterschiede geringer sind. Ferner lassen sich die Lanthanide u. Y durch Fällung ihrer Chloride von allen Elementen trennen, deren Chloride in gesätt. HCl leicht lösl. sind (außer Sc z. B. Ti, Zr, Hf, Th, V, Fe(III), Co, Cu, Zn). — Beispiele. (Z. anorg. Chem. 258. 157—61. Mai 1949. Hannover, TH, Inst. für anorgan. Chem.)

B. REUTER. 320

M. Camarcat, G. Boussières und M. Haüssinsky, *Spontane Abscheidung von Protactinium auf verschiedenen Metallen*. Pa scheidet sich aus flußsaurer Lsg. spontan auf stark elektropositiven Metallen ab, wobei der abgeschiedene Prozentsatz mit dem elektropositiven Charakter des Metalles ansteigt. Die Abscheidung scheint im wesentlichen durch elektrochem. Verdrängung zu erfolgen. Die Abhängigkeit der auf Pb niedergeschlagenen Gleichgewichtsmenge von der Konz. des Pa in der Lsg. folgt einer LANGMUIR-Isotherme, das Abscheidungs-gleichgewicht ist nach einigen Stdn. eingestellt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 153—57. Mai/Juni 1949. Inst. de Radium.)

REITZ. 332

Howard W. Grandall, *Die Formel des Uranylions*. Zweck der Unters. war, festzustellen, ob dem Uranylion die Formel UO₂⁺⁺ oder U(OH)₄⁺⁺ zukommt. Unters. der Gefrierpunktserniedrigung von Uranyllechlorid- u. Uranyl-nitratlsgg. ergaben, daß sie sich wie vollkommen dissoziierte ternäre Elektrolyte verhalten. Aus isopiestic. Dampfdruckmessungen folgte, daß Uranyl-nitrat ein vollkommen dissoziierter 1—2-Elektrolyt ist. Messungen des p_H von Uranyllechloridlsgg. bis zu einer Konz. von 0,5 mol. zeigten, daß nur sehr wenig Hydrolyse des Uranylions auftrat. Elektrometr. u. konduktometr. Titrationen von UO₂ mit HCl zeigten einen scharfen Endpunkt bei 2 Mol Säure pro Mol Base, entsprechend dem Ion UO₂⁺⁺ oder U(OH)₄⁺⁺. Diese ganzen Verss. ergaben nur, daß das Uranyl in verd. Säurelsg. als doppelt geladenes positives Ion auftritt, sie brachten aber keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln UO₂⁺⁺ bzw. U(OH)₄⁺⁺. Auch Messungen der Entropie lieferten keine Unterscheidung zwischen den beiden Formeln. Vff. suchte eine Entscheidung zu treffen durch Unters. des Austausches von Sauerstoff zwischen Uranylion u. W. unter Verwendung von ¹⁸O als Spurenelement. Die Geschwindigkeit des Austauschs von O-Atomen, die an U-Atome gebunden sind, sollte eine Funktion des Bindungstyps sein. So sollte der Austausch sehr schnell vor sich gehen bei Vorliegen einer Ionenbindung, langsam dagegen bei einer kovalenten Bindung. Die Verss. wurden durchgeführt mit UO₂Cl₂·x H₂O (x = 3,3, 3,0 u. 2,28) in neutraler Lsg., sowie in 0,1n u. 1,0n HCl, wobei das W. an ¹⁸O angereichert war. Bestimmt wurde die Änderung der isotop. Zus. des W. nach bestimmten Zeitintervallen. Aus den Verss. ging einwandfrei hervor, daß als Formel für das Uranylion nur UO₂⁺⁺ in Frage kommt. Das Ion ist in verd. HCl kovalent gebunden, ebenso in dem kristallinen Uranyllechlorid. — Gemessen wurde außerdem das RAMAN-Spekt. von Uranylperchlorat. Auswertung dieses Spekt. sowie der anderen bekannten RAMAN-

Spektralen von Uranyl-salzen ergab eine weitere Stütze für die Formulierung des Ions als UO_2^{++} . (J. chem. Physics 17. 602—06. Juli 1949. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Dep.)

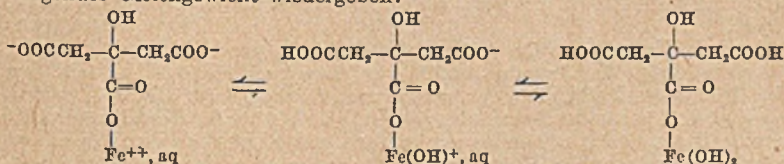
GOTTFRIED. 339

Lars Melander und Hilding Slätis, *Über die Darstellung und Strahlung von ^{237}U* . Ausführliche Darst. der C. 1949. II. 1169 referierten Arbeit. Das Ausgangsuranyl-salz war irrtümlich angegeben; es handelt sich um das *Uranyl-salicylaldehyd-o-phenylendiimin*. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 36. Nr. 15. 1—9. 4/5. 1949.) GOTTFRIED. 339

J. Lambling, *Untersuchung der Oxalatkomplexe des dreiwertigen Ferri-Eisens*. Die Ergebnisse der mit der Glaselektrode potentiometr. verfolgten Neutralisation von Fe^{3+} -Lsgg. mit verschied. Gehh. an Oxalat interpretiert Vf. durch die Annahme folgender Gleichgewichte: $Fe^{3+} + C_2O_4^{--} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)]^+(k_1 = 10^{-9.4})$; $[Fe(C_2O_4)]^+ + C_2O_4^{--} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_2]^- (k_2 = 10^{-4.9})$; $[Fe(C_2O_4)_2]^- + C_2O_4^{--} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} (k_3 = 10^{-4})$. Die Ergebnisse werden durch Bestimmungen des Redoxpotentials bestätigt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 495—500. Mai/Juni 1949. Ecole de Physique et Chimie Industrielle, Labor. de Chimie analytique.)

L. LORENZ. 346

Colette Bertin, *Citratkomplex des Eisen(III)-Ions*. Durch Bestimmungen des pH , der Leitfähigkeit u. durch Dialyseverss. untersucht Vf. das Syst. Citronensäure, Na-Citrat u. Fe^{3+} -Ion. Citrat u. Fe^{3+} bilden im sauren Gebiet einen einzigen Komplex im Verhältnis 1 : 1 in Lsgg. mit 10^{-2} Mol Fe^{3+} . Der Komplex zeigt zwei saure Funktionen mit den Dissoziationskonstanten 2,9 u. <5,7. Unter der Annahme, daß sich das Fe-Ion im Komplex an das sauerste Carboxyl der Citronensäure bindet, läßt sich das Verh. des Komplexes durch folgendes Gleichgewicht wiedergeben:



Der Komplex ist wenig stabil; im sauren Gebiet bilden die H-Ionen mit dem Citrat saure Citrate u. Citronensäure, im alkal. Gebiet die OH-Ionen mit dem Fe-Ion $Fe(OH)_3$, das koll. gelöst bleibt, da bereits geringe Konz. von Citronensäure peptisieren. — Die Citratkomplexe von Al u. Ce zeigen zahlreiche Ähnlichkeiten mit dem Fe-Citratkomplex. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 489—95. Mai/Juni 1949. École de Physique et Chimie.)

L. LORENZ. 346

M. Bobtelsky und K. S. Spiegler, *Kobalthalogen- und -thiocyanatkomplexe in äthylalkoholischer Lösung*. Vff. untersuchten die Ursache des Farbumschlags von rosa in blau, den Lsgg. von Co-Nitrat in einem Gemisch von A. u. W. durch Zusatz von HCl erfahren. Aus Absorptionsmessungen im roten Spektralbereich geht hervor, daß die Stabilität des blauen Komplexes mit der Äthylalkoholkonz. wächst u. daß die Halogenkonz., die nötig ist, um eine Komplexbildg. zu verursachen, mit steigender Äthylalkoholkonz. abnimmt. Es wurden weiter die Brom-, Jod- u. Thiocyanatkomplexe untersucht u. völlige Analogie bei allen Verbh. gefunden. Aus konduktometr. Messungen geht hervor, daß die Verbh. sich im Verhältnis $Co : X = 1 : 2$ ($X = Cl, Br, J$ oder SCN) bilden. Vff. nehmen an, daß die Komplexe in alkoh. Lsg. die Zus. $[CoX_2(C_2H_5OH)_2]$ besitzen. Messungen der Lichtabsorption (vgl. VOSBURGH u. COOPER, C. 1941. II. 2901) führten Vff. zu dem Schluß, daß in Ggw. von überschüssigen Halogenionen der Komplex $[CoX_4]^{--}$ entsteht. Bei niedriger Halogenkonz. oder in Lsg. des wasserfreien Salzes CoX_2 in absol. A. entsteht eine Verbh. die Co u. X im Verhältnis 1 : 2 enthält. Aus Messungen des Extinktionskoeff. geht hervor, daß in A.-W.-Mischungen eine geringere Halogenkonz. nötig ist, um das H_2O aus der Koordinationssphäre zu verdrängen als in reinem Wasser. Dies wird der Assoziation zwischen A. u. W. zugeschrieben. In absol. A. tritt das Cl-Ion sofort in die Koordinationssphäre ein. Die dunkle Farbe der untersuchten Komplexe wird der Kovalenzbindung zwischen Co u. X zugeschrieben, die eine Deformation der Elektronenhülle verursacht. In der kovalenten Verbh. ist der Abstand zwischen Co u. X kleiner als in den rosagefärbten Verbindungen. In letzterer ist für Co die Koordinationszahl 6, während bei der kovalenten Verbh. nur Raum für 4 Liganden ist. Die Entfärbung der blauen Lsg. von $CoCl_2$ durch $HgCl_2$ wird durch die Bldg. von $[HgCl_4]^{--}$ erklärt. Weiter wurde das Verh. von $CoCl_2$ u. $CdCl_2$ sowie von $CoCl_2$ u. $ZnCl_2$ untersucht. Vff. stellten für $CdCl_2$ Rk. bei einem Verhältnis $CoCl_2 : CdCl_2 = 1 : 1,3$ u. für $ZnCl_2$ bei $CoCl_2 : ZnCl_2 = 1 : 1,4$ fest. (J. chem. Soc. [London] 1949. 143—48. Jan. Jerusalem, Hebrew Univ.)

E. JAHN. 347

Joachim Tiesler, *Über die Molekülgröße von arseniger, Arsen-, Phosphor- und Germanium-Säure und über die Löslichkeit von Germaniumdioxid in Säuren*. (44 gez. Bl. m. Tab. u. eingekl. Fig.) 4^o (Maschinenschr.) Freiburg, Naturwiss.-math. F., Diss. v. 20/7. 1948.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Richard Dehm, *Geologisches Erdalter und astrophysikalisches Weltalter*. Das astrophysikal. Mindestalter des Weltalls, das Weltalter, wird nach den verschiedensten Methoden in der gleichen Größenordnung von 3—5·10⁹ Jahre, das geolog. Alter zu dem relativ hohen Wert von 2·10⁹ Jahre angegeben. So ist die Geologie in der Lage, auch kosmolog. Fragen beantworten zu können. Auf diese Weise kann geschlossen werden, daß der stationäre Zustand von Sonne, Erde u. Mond im wesentlichen bereits im Präkambrium bestanden hat. Nimmt man dagegen an, daß der heutige Weltzustand in einer stetigen Änderung begriffen ist, so folgt eine außerordentliche Geringfügigkeit dieser Veränderungen während der letzten 2 Milliarden Jahre. Die Frage der Abgls. des Mondes aus der Erde (pazif. Raum) wird offen gelassen. Aus dem Mindestalter der Erdgesteine wird auf ein Mindesterdalter geschlossen, das größer ist als das kosmolog. Weltalter, ein offener Widerspruch. Vf. leitet daraus die Forderung ab, beide Altersbestimmungen, bes. in ihren Extrapolationen auf vorgeolog. Zeiten, einer Überprüfung zu unterziehen. (Naturwiss. 36. 166—71. 1949, ausg. Aug. Tübingen.)
SPEER. 370

P. N. Tschirwinski, *Die Chemie der Meteorite im Lichte des Systems von Mendelejew*. Vf. bestätigt die HARKINSCHE Regel: Elemente mit geraden At.-Geww. u. in geraden Gruppen des period. Syst. sind ganz überwiegend vorherrschend. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 65. 865—66. 21/4. 1949.) AMBERGER. 378

Charles Lynch, *Bentonit von Australien*. Kurzer Überblick über die Hauptvork. von Bentonit in Australien u. ihre voraussichtlichen Ergiebigkeiten. (Chim. et Ind. 61. 189. Febr. 1949.)
GOTTFRIED. 380

P. Jarosch, *Vallerit und Cubanit von Karabasch*. In seiner Notiz beschreibt Vf. erstmalig für die kiesige Kupfererzlagerstätte von Karabasch (Mittel-Ural) das Vork. von Vallerit (I) u. Cubanit (II), die zwar kein wirtschaftliches, dafür aber wissenschaftliches Interesse haben. I hat in der Regel spindel- oder lamellenförmige Gestalt von ca. 0,01 mm Länge u. 0,08 mm Breite u. kommt nur in Verb. mit Kupferkies vor, der seinerseits in Pyritkörnern eingelagert ist. II wurde vom Vf. nur in einer Erzstufe gefunden in Form von 10 0,03 mm großen Körnern, die in Kupferkieskörnern eingelagert waren. (Записки Всесоюзного Минералогического Общества [Schr. Allunions mineral. Ges.] [2] 78. 59—60. 1949.)
LEUTWEIN. 380

Helmut G. F. Winkler, *Der Kristallisationsverlauf in einem tholeiit-basaltischen Magma und seine petrogenetische Bedeutung*. Es wurden einmal Menge u. Zus. der in aufeinanderfolgenden Temperaturintervallen krist. Mineralien, zum anderen die Veränderung der chem. Zus. der magmat. Schmelze im Laufe der Kristallisation ermittelt. Dabei wird festgestellt, daß mit zunehmender Kristallisation in der Schmelze eine Anreicherung von H₂O ~ K ≫ Na ~ Si u. eine Verarmung an Mg ≫ Fe²⁺ ~ Fe³⁺ ~ Ca erfolgt, während Al fast unverändert bleibt. Die letzte Restschmelze hat granit-aplit. Zusammensetzung. In Tholeiiten kann der Anteil 10—45 Vol.-%, in tholeiit. Plateaubasalten zwischen 20 u. 25 Vol.-% betragen. Es wird ferner auf die Bedeutung des Kristallisationsverlaufes im tholeiit. Magma für die magmat. Differentiation hingewiesen. Aus diesen Unters. ergibt sich, daß als erstes „Ur-Magma“ ein intermediäres kalkalkal. Magma angenommen werden muß, das durch gravitative Kristallisationsdifferentiation in eine Olivin-Basalt-Schicht u. eine Granithülle (erstes Sial) differenzierte. Die Tholeiit-Basalt-Schicht unter den Kontinenten entwickelte sich später durch Assimilation von granit-eutekt. Material aus der Olivin-Basalt-Schicht als Zwischenschicht. (Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 3. 1—43. 1949. Göttingen, Univ., Mineralog.-Petrograph. Inst.)
RÖSING. 382

Richard Foster Flint, *Auslaugung von Carbonaten in glazialen Material und Löß als Grundlage für Altersverhältnisse*. Die Geschwindigkeit der Auslaugung von Carbonaten in pleistozänen Ablagerungen ist von einigen Faktoren abhängig, von denen jeder einzelne variabel ist. Man nimmt daher an, daß eine Beziehung zweier Ablagerungen von relativ geringer stratigraph. Differenz, die auf vergleichbaren mittleren Tiefen der Auslaugung in beiden basiert, nicht ohne weiteres als sicher anzusehen ist. (J. Geology 57. 297—303. Mai 1949. Yale Univ.)
RÖSING. 384

G. D. Afanassjew, *Erscheinung der Mikroklinalisation in Granodioritintrusionen vom Batholithypus des Westkaukasus*. Nach der vom Vf. entwickelten Hypothese über die endomorphe Mikroklinalisation der Granatoide der 1. Granodioritphase des Intrusivkomplexes fand die Bldg. von porphyrtartigen Graniten durch metasomat. Umldg. der konsolidierten, noch heißen Granodiorite u. Diorite der apikalen Teile der Batholithdome statt. (Известия Академии Наук СССР, Серия Геологическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, geol. Ser.] 1949. Nr. 3. 27—44. Mai/Juni.)
LEBTAG. 385

Eberhard Reichel, *Zum Dampfgehalt und Wasserkreislauf der Atmosphäre*. VI. gibt einige Korrekturen zu den üblichen Vorstellungen über die Verteilung des Wasserdampfes in der Lufthülle der Erde, indem er den passat. Feuchtigkeitstransport zum Äquator hin qualitativ zu erfassen versucht. (Meteorol. Rdsch. 2. 206—08. Juli/Aug. 1949. Bad Hisingen.) KIRSCHSTEIN. 396

Maurice Burgaud, *Beitrag zur Untersuchung des in der Atmosphäre enthaltenen Wasserdampfes*. Der Wasserdampfgehalt der Luft wird durch Infrarotabsorption gemessen u. in Beziehung zu Temp. u. Regenmenge gesetzt. Die zeitlichen Veränderungen sind nur im Winter (während der Monsunzeit) durch gerade Linien darstellbar; zu den übrigen Jahreszeiten schwankt der Wasserdampfgehalt ganz unregelmäßig. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1879—81. 13/6. 1949.) KIRSCHSTEIN. 396

Adolf Bachofen-Echt, *Der Bernstein und seine Einschlüsse*. Wien: Springer. 1949. (204 S. m. 188 Textabb.) gr. 8°. S. 48.

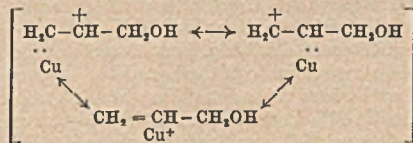
Bruno Sander, *Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper*. I. Teil. Allgemeine Gefügekunde und Arbeiten im Bereich Handstück bis Profil. Wien u. Innsbruck: Springer. 1948. (X + 215 S. m. 66 Fig.)

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

H. C. Longuet-Higgins und C. A. Coulson, *Die Elektronenstruktur einiger Azaderivate von Naphthalin, Anthracen und Phenanthren*. Mit Hilfe der Meth. der Molekularbahnen wurde die Verteilung der π -Elektronen in den möglichen Monoaza- u. Diazaderiv. des Naphthalins, Anthracens u. Phenanthrens berechnet. Es wurden für die reinen Ladungen an den verschied. Stellen in diesen Moll. relative Werte angegeben; es zeigte sich, daß ein enger Zusammenhang zwischen diesen Werten u. dem chem. Verh. dieser Moll. in Substitutions-Rkk. besteht, speziell mit anioniden Reagenzien. Die Meth. der Berechnung führt naturgemäß zu der Auffassung, daß die Einflüsse aufeinanderfolgender Substitutionen angenähert additiv sein sollten, was auch durch Verss. nachgewiesen werden konnte. Zeichner. sind für die verschied. Deriv. die Ladungsverteilungen angegeben. Diskussion der Ergebnisse führte zu folgenden Regeln: 1. In den Deriv. von Naphthalin, Anthracen u. Phenanthren, die ein N-Atom in der 1-Stellung haben, zeigen die 2- u. 4-Stellungen anionide Aktivität; diejenigen, die ein N-Atom in der 2-Stellung haben, zeigen eine akt. 1-Stellung. 2. 9-Azaanthracen u. 9-Azaphenanthren zeigen starke anionide Reaktionsfähigkeit an ihren 10-Stellungen. 3. Wird das COULOMB-Integral des N-Atoms in einer Azaverb. durch quaternäre Alkylierung erhöht, dann wird die Reaktionsfähigkeit einer Stellung mit hoher Ladung noch mehr erhöht infolge der proportionalen Zunahme der Ladung. Diese Regeln stehen in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungen. Beobachtet wurde eine Diskrepanz zwischen geschätzter u. beobachteter Basenstärke; es wird angenommen, daß bei der Best. der Basenstärke das elektr. Moment eines Monoaza-KW-stoffs u. Änderungen in gewissen Resonanzintegralen auf Quaternienz hin wichtig sind. (J. chem. Soc. [London] 1949. 971—80. April. London, King's Coll. Wheatstone Phys. Labor. u. Oxford, Balliol Coll.) GOTTFRIED. 400

R. M. Keefer und L. J. Andrews, *Die Löslichkeit von Kupfer(I)-chlorid in wäßrigen Alkohollösungen*. (Vgl. C. 1949. II. 502.) Es wurde quantitativ der Einfl. der Variation in der *Allylalkohol*-Konz. u. der Chloridkonz. untersucht. Eine anwachsende Chloridkonz. verursacht eine Abnahme der Löslichkeit von CuCl. Unter der Annahme, daß die beiden Komplexe $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CuCl}$ u. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{Cu}^+$ gebildet werden, berechneten Vf. aus den Meßergebnissen die Konstanten für die möglichen, in Lsg. vorliegenden Gleichgewichte. Für den Komplex $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{Cu}^+$ wird die Resonanzstruktur der Silberion-Olefin Komplexe (vgl. WINSTEIN u. LUCAS, J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 836) angenommen (vgl. nebenst. Formel) u. für den $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CuCl}$ -Komplex eine ähnliche Struktur, bei welcher das Chloridion mit dem Cu-Atom im Komplex koordiniert ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1723—24. Mai 1949. Davis, Calif., Univ. of California, Coll. of Agriculture, Div. of Chem.) E. JAHN. 400



F. E. McKenna, H. V. Tartar und E. C. Lingafelter, *Untersuchungen über die Halbacetalbildung in Alkohol-Aldehyd-Systemen*. I. Mitt. *Kryoskopische Untersuchungen*. Die Schmelzdiagramme der Systeme *n*-Heptanol/*n*-Heptaldehyd (A) u. Methanol/Propionaldehyd (B) wurden in einem eigens dazu konstruierten Kryostaten (vgl. Original) aufgenommen. Aus ihnen geht die Bldg. einer Verb. im Molverhältnis 1 : 1 hervor. Das breitere

u. flachere Maximum (Dystektikum) des Syst. A deutet darauf hin, daß die Halbaetale mit längerer C-Kette leichter dissoziieren als die aus einfachen Komponenten gebildeten. — Die Aldehyde wurden durch Dest. unter N₂ gereinigt. Das Auskochen der zur Aufbewahrung bestimmten Glasgefäße erwies sich als sehr wichtig. — *Propionaldehyd*, Kp. 48,0 ± 0,05°, F. —80,05°, n_D²⁵ = 1,3601. — *Methanol*, F. —98,02°. — *n-Heptaldehyd*, F. —43,71°. — *n-Heptanol*, F. —34,03°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 729—32. Febr. 1949. Seattle, Univ. of Washington, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) HENKEL. 400

K. L. Wolf und G. Metzger, *Übermolekülbildung und Übermolekülgleichgewichte*. Es werden mit Hilfe der Mol.-Gew.-Best. bei verschied. Konz. in sd. Bzl. u. Cyclohexan die Gleichgewichtskonstanten K₁₂ für die Doppelmolekülbldg. verschied. Verbb. bei 80° ermittelt. Folgende Werte wurden in Bzl. (Cyclohexan) erhalten: *Stearinsäure* 2,2 · 10⁻² (3,5 · 10⁻³); *Palmitinsäure* 2,0 · 10⁻² (4,1 · 10⁻³); *Laurinsäure* 2,7 · 10⁻²; *o-Chlorbenzoesäure* 2,8 · 10⁻²; *o-Oxybenzoesäure* 5,6 · 10⁻²; *Phenyllessigsäure* 2,9 · 10⁻²; *o-Oxyphenyllessigsäure* 2,8 · 10⁻²; *Benzoessäure-Stearinsäure* 2,0 · 10⁻²; *Benzoessäure* 0,97 · 10⁻² (4,51 · 10⁻⁴); *Oktamethylendicarbonsäure* 6,0 · 10⁻³; *Dekamethylendicarbonsäure* 8,3 · 10⁻³; *Dodekamethylendicarbonsäure* 9,2 · 10⁻³; *Tetradekamethylendicarbonsäure* 1,1 · 10⁻²; *β-Methyladipinsäure* 4,0 · 10⁻³; *Octadecanol* (2,0); *Triphenylcarbinol* 4,5; *β-Naphthol* 3,0; *Dekamethylenglykol* 0,8; *Benzamid* 0,15; *β-Naphthylamin* 4,7; *Benzophenon* 2,2; *p-Nitrophenol* 0,88. — Aus diesen Werten ergibt sich folgendes: Alle Monocarbonsäuren lassen ausschließlich Doppelmoll. (Zähligkeit f_x) erkennen; K₁₂ ist in benzol. Lsg. (abgesehen von 2 Fällen) unabhängig von der Kettenlänge, so daß also K₁₂ für die Assoziation zwischen 2 Carboxylgruppen in benzol. Lsg. einen Wert zwischen 2 · 10⁻² u. 3 · 10⁻² hat. Dieses Ergebnis wird durch Vgl. mit den von POHL, HOBBS u. GROSS (C. 1942. I. 737) für die Anfangsglieder der Fettsäurereihe erhaltenen Werten bestätigt. Das abweichende Verh. von *Benzoessäure* mit stärkerer u. von *o-Oxybenzoesäure* mit geringerer Neigung zur Übermolekülbldg. dürfte durch innermol. Induktion im ersten u. durch mit der zwischenmol. konkurrierende innermol. Assoziation (zwischen der COOH- u. der OH-Gruppe) im 2. Fall bedingt sein. Die Wärmetönung der Rk., Säure + Säure → (Säure)₂, beträgt nach obigen Werten zusammen mit Werten von K₁₂ bei der Schmelztemp. (6°), über die Reaktionsisochore ermittelt 10,5 ± 1 Cal/Mol Bindungen. — Die *Dicarbonsäuren* bilden Übermoll. beliebiger Zähligkeit (f_x). Bei der *Oktamethylendicarbonsäure* sind die jeweils der Anlagerung eines weiteren Säuremol. entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K_{(x-1)x} gemäß dem Spezialfall K₁₂ = K₂₃ = K₃₄ = . . . K_{(x-1)x} für alle Zähligkeiten f_x gleich. K_{(x-1)x} beträgt nur 1/4 der K₁₂-Werte der Monocarbonsäuren; dies ist auf 4mal größere Geschwindigkeit der Übermolekülbldg. bei den Dicarbonsäuren zurückzuführen. Bei der *Deka-*, *Dodeka-* u. *Tetradekamethylendicarbonsäure* werden die Konstanten K_{(x-1)x} mit wachsender Konz. zunehmend größer, wachsen also mit steigender Zähligkeit. Dies wird durch zunehmend stärkere Konkurrenz zwischen innermol. (Ringbldg.) u. zwischenmol. Assoziation erklärt. — *Benzamid* ist nur zu Doppelmoll. assoziiert. Seine Neigung zur Bldg. von Doppelmoll. ist wenig ausgeprägt, aber doch stärker als beim Keton, Amin u. den Phenolen. — *Octadecanol* bildet in Cyclohexan schwach Doppelmoll., in Bzl. ist es dagegen bis zu der untersuchten Konz. von 0,07 Mol/Liter bei 80° nicht merklich assoziiert. — Bei *Triphenylcarbinol* u. *p-Nitrophenol* besteht Doppelmolekülbildung. — Mol.-Gew.-Bestimmungen an Gemischen von *β-Naphthol-Benzoessäure* u. *Benzophenon-Dekamethylenglykol* ergaben, daß die Gemische wesentlich schwächer assoziiert sind als die Säuren untereinander. Die Gleichgewichtskonstanten der Molekülverbb. liegen bei Werten oberhalb 3 u. stimmen mit den an den Alkoholen in Bzl. gefundenen Konstanten gut überein. Die einzelne CO . . . HO-Bindung ist also nicht stabiler als die OH . . . HO-Bindung, u. die ausgeprägte Fähigkeit der Säuren zur Übermolekülbldg. beruht auf der im Säuredoppelmoll. gleichzeitig bestehenden Bindung zwischen je 2 Carbonyl- u. Hydroxylgruppen. Der für das Gemisch *Benzoessäure-Stearinsäure* gefundene Wert bestätigt die Annahme, daß im wesentlichen Dipolrichtkräfte für die Stärke der Übermolekülbldg. ausschlaggebend sind. In dem Gemisch liegen Einer- u. Doppelmoll. der Stearinsäure u. der Benzoessäure sowie die Molekülverbb. aus beiden vor. (Liebigs Ann. Chem. 563. 157—75. 1949.) CORTE. 400

Ss. Awakjan und N. Laschko, *Über die Natur eutektischer Schmelzen*. 3. Mitt. *Über die Modifizierung des binären Eutektikums*. (2. vgl. GRETSCHNY, C. 1941. I. 620.) In sehr kleiner Konz. bewirkt *Stearinsäure* beim Eutektikum *Campher-Naphthalin* eine Verfeinerung der Nadelstruktur, bei großer Konz. eine Änderung der Kristallisationsform des Naphthalins; außerdem bewirkt sie eine Änderung des Verhältnisses der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit der Campher- u. Naphthalinkristalle (Mikroaufnahmen). (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 858—60. Juli 1949. Moskau, Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.) AMBERGER. 400

Douglas M. Bowen, *Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, eine Vorführung*. Als Beispiele für unterschiedliche Reaktionsfähigkeit ähnlicher organ. Verbb. je nach Reaktionsart

u.-bedingungen werden n- u. tert.-Butylbromid mit NaJ in Aceton, mit AgNO₃ u. mit NaOH in W. umgesetzt. Die n-Verb. reagiert bei der 1. Rk. (NaBr-Nd.) viel schneller, bei der 2. etwas träger u. bei der 3. (Indicatorumschlag) viel langsamer als das tert.-Bromid. (J. chem. Educat. 26. 330. Juni 1949. Hannover, N. Hampsh., Dartmouth Coll.)

BLUMRICH. 400

A. Leman, *Über die Hydrolyse des Essigsäureanhydrids*. 2. Mitt. *Hydrolyse bei 4° in Gegenwart von Pyridin*. (1. vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. [1947.] 514.) Nach Betrachtung der Hydrolyse von *Essigsäureanhydrid* (I) mit *Pyridin* (II)-Lsgg. bei n. Temp. (1. Mitt.) wird der Reaktionsmechanismus dadurch vereinfacht, daß 2 Faktoren, Temp. ($4^{\circ} \pm 0,1$) u. Verdünnungsgrad (5 cm³ I in 250 cm³ II), konstant gehalten werden. — Arbeitsweise: Durch Vorkühlen der II-Lsg. wird die durch das Mischen mit I entstehende Wärme kompensiert, so daß die Thermostattemp. von 4° bei den Verss. nicht überschritten wird. Vom Zeitpunkt Null, dem Zusammengießen, an werden in bestimmten kurzen Zeitintervallen 10 cm³-Proben entnommen u. in Anilin gegossen, wo das nicht hydrolysierte I augenblicklich unter Bldg. von Acetanilid gebunden wird; die durch Hydrolyse entstandene CH₃COOH wird durch Titration mit 0,1n NaOH bestimmt. Die Genauigkeit beträgt bei Wiederholung 0,2—0,3% des Wertes für den Hydrolysegrad. Aus umfangreichen Tabellen u. Diagrammen geht hervor: Bei 4° wird die mittlere Hydrolysegeschwindigkeit des I an einem bestimmten Punkt durch Zugabe von II stark erhöht; die Erhöhung ist zu Beginn der Rk. größer. Mit 3,7 (% II) wird die Geschwindigkeit bei 40%ig. Hydrolyse verdreifacht, bei 80% verdoppelt. Mit 9,2 wird sie bei 40% versiebenfacht, bei 50% vervielfacht, bei 75% vervierfacht, bei 95% verdreifacht. Zwischen 1 u. 37% II ist die %-Zahl der Erhöhung pro Einheit II größer, wenn II zugesetzt wird. Bei 4° befolgt die Hydrolyse in Abwesenheit von II exakt das Gesetz der Rkk. I. Ordnung, in Ggw. von II wird dieses Gesetz nicht befolgt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten K u. V₀ unterliegen bei Hydrolysen durch W. allein leichtem Ansteigen, der eine zu Beginn, der andere am Ende der Reaktion. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 246—53. März/April 1949. Lille, Faculté libre des Sciences et Ecole des Hautes Etudes Industrielles.)

ROTTER. 400

M. G. Gonikberg und G. Ss. Powch, *Über den Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Lösungen*. An der Rk. von *Pyridin* mit C₂H₅J in Aceton u. Hexan wird gezeigt, daß im Falle der Solvation das ermittelte scheinbare partielle Molekülvol. des gelösten Stoffes v₂ unter dem wahren Wert liegt u. die negativen Δv-Werte überhöht sind. Daraus erklärt sich der große Unterschied von Δv u. Δv[†] bei

PERRIN. Das Molekülvol. des aktivierten Komplexes v[†] ist fast gleich dem Molekülvol. des als reine Fl. verwandten Reaktionsproduktes. Die Versuchswerte über die Kinetik anderer Druck-Rkk. in verschied. Lösungsmitteln berechtigen zur Folgerung, daß in verschied. Lösungsmitteln die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bimol. Rkk. vom Druck keine scharfen Unterschiede zeigt. Für die Näherungsbest. der Geschwindigkeit der bimol. Anlagerungs-Rk. in der Drucklsg. genügen die Werte der Reaktionsgeschwindigkeit bei 1 at u. des Molekülvol. der Ausgangsstoffe u. der als reine Fl. verwandten Reaktionsprodd. bei entsprechenden Temp. u. Drucken. Eine Anwendung der Meth. STERN-EYRING erübrigt sich. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 383—87. April 1949. Moskau, Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 400

R. Charonnat und M. Girard, *Untersuchung über die Katalyse der dehydrierenden Wirkung des Schwefels*. 1. Mitt. *Einwirkung auf das Cyclohexanol*. Man erhitzt 95 g Cyclohexanol (I) u. 25 g S allmählich auf 150° u. hält diese Temp. 10 Stdn. konstant, wobei H₂S u. Wasserdampf entweichen. Der unlösl. S u. das dunkelrote Harz werden heiß abfiltriert u. mit CHCl₃ behandelt. Man filtriert in der Kälte, wobei der S ungelöst bleibt u. dest. das Filtrat bei gewöhnlichem Druck. Bei 160° geht unverändertes I über; der Rückstand wird bei 10 mm dest.; bei 60° geht das restliche I u. ein wenig eines sulfurierten Deriv. über, aus dem man durch Extraktion mit 0,1n Na₂CO₃-Lsg. einen sulfurierten Stoff u. durch nachfolgende Extraktion mit 0,1n NaOH Phenol erhält. Bei Anwendung von 2 g I, 2 g S u. 10 g C₁₀H₈ als Verdünnungsmittel u. 10std. Erhitzen auf 180° erzielt man sehr ähnliche Ergebnisse. — 40 g S u. 40 g I werden auf 120° erhitzt, mit 8 g Mg-Trisilicat versetzt u. dann 10 Stdn. auf 150° erhitzt. Es spaltet sich sofort W. ab. Der freierw. H₂S entspricht 1/40 der zur Aromatisierung des Kernes berechneten Menge. Ferner werden festgestellt: W., eine beträchtliche Menge unverändertes I u. Cyclohexen; Phenol ist nicht anwesend. Die Verss. zeigen, daß Mg-Trisilicat u. andere angewandte Kontakte nicht die Dehydrierung, sondern lediglich die Anfangsdehydratisierung fördern. Der entstehende H₂S stammt von der sek. Einw. des S auf das Cyclohexen, die bei 150° sehr beschränkt ist. Die Einw. des S auf I beginnt in Ggw. oder Abwesenheit eines Kon-

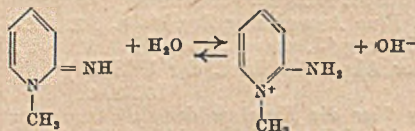
taktes mit einer Dehydratisierung, die selbst bei wenig erhöhter Temp. vorherrschend sein kann. Von 150° an führt sie in geringem Maße durch Dehydrierung zum Phenol. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 203—09. März/April 1949. Paris, Fac. de Pharmacie.)

WESLY. 400

R. Charonnat und M. Girard, *Untersuchung über die Katalyse der dehydrierenden Wirkung des Schwefels*. 2. Mitt. *Einwirkung auf einige Ketone*. (1. vgl. vorst. Ref.) In einer besonderen, bildlich dargestellten Vorr. wird die dehydrierende Einw. des S auf Cyclohexanon, α -Tetralon, Menthon u. Campher in Ggw. der Kontakte Zn, Al, TiO₂, SiO₂, Kieselgur, Ca-, Mg-, Al-Silicat, Bentonit oder Bimsstein geprüft. Die katalyt. Wrkg. zeigt sich durch ein Absinken der Ausgangstemp. der sichtbaren Rk., ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit u. eine Verbesserung der stündlichen Ausbeuten. Metallkontakte zeigen keine eindeutige Wrkg.; mehrere Silicate fördern die Rk.; am eindeutigsten wirkt Mg-Trisilicat; MgO wirkt mittelmäßig; SiO₂ hat eine kräftige Wrkg., die jedoch in bezug auf Cyclohexanon u. Menthon weniger ausgeprägt ist. Die katalyt. Wrkg. wird mehr oder weniger rasch durch den S oder die Reaktionsprodd. gebremst u. bei SiO₂ schneller als bei den Silicaten aufgehoben. Die Art des angewandten S ist ohne Einfluß. Die Wrkg. der Kontakte scheint die Art der Rkk. nur im Falle der Kieselgur zu verändern; diese ruft eine Neben-Rk. hervor, die das Cyclohexanon in Diphenyldisulfid überführt. Campher wird durch S weder in Ggw. noch in Abwesenheit eines Kontaktes dehydriert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 209—11. März/April 1949. Paris, Fac. de Pharmacie.) WESLY. 400

A. F. Prichotko, *Gesetzmäßigkeiten beim Absorptionsspektrum von Naphthalindämpfen*. Das mit den HILGER-Spektrographen E₁ u. E₂ bei 15—230° u. verschied. Absorptionsschichten aufgenommene Absorptionsspekt. von Naphthalindämpfen unterscheidet sich nur wenig von dem von HENRI u. LASZLO (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 105. [1924.] 662). Spezielle Intensitätsmessungen erfolgen nicht. Das Absorptionsspekt. ist durch 3 reine Elektronenübergänge mit verschied. Schwingungsstruktur bedingt. Die ersten liegen im UV bei den Frequenzen $\nu_1' = 32455 \text{ cm}^{-1}$ u. $\nu_{11}' = 35905 \text{ cm}^{-1}$, der 3. im SCHUMANN-Gebiet bei ca. 44000 cm^{-1} . Jeder Übergang ist intensiver als der vorhergehende. Die 2 ersten Übergänge unterscheiden sich in der Schwingungsstruktur u. der Verschiebung zu den niederen Frequenzen von den Übergängen des Kristallspekt. (500 cm^{-1} u. 2169 cm^{-1}). Der 1. Übergang erscheint mit schwacher Intensität im Fluoreszenzspekt., der 2. fehlt. In den von HENRI u. LASZLO als kontinuierlich bezeichneten Banden der 2. Serie werden die die Feinstruktur bedingenden Anhäufungen von unaufgelösten Linien der Rotationszweige festgestellt. Die Zahl u. Art der Übergänge u. das Verhältnis der Intensitäten entsprechen den Ergebnissen von DAWYDOW (C. 1948. II. 802). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 487—92. Juni 1949. Ukrain. Akad. der Wiss., Physikal. Inst.) LEBTAG. 400

Leigh C. Anderson und Nelson V. Seeger, *Die Absorptionsspektren der Aminopyridine*. Die Absorptionskurven des in Ae. gelösten 2-Amino-, 3-Amino-, 2-[Methylamino]-, 2-[Dimethylamino]-pyridins u. 1-Methyl-2-pyridonimins werden angeführt. Letzteres hat eine Pyridonstruktur mit einer breiten Absorptionsbande bei 2850 mm^{-1} . Die 2- u. 3-Amino-



pyridine können nur eine Pyridinstruktur haben mit Absorptionsmaximum bei 3350 mm^{-1} . Würden 2 tautomere Formen vorhanden sein, müßte eine 2. Bande bei 2850 mm^{-1} erwartet werden, die aber selbst bei Konz. bis 40 g pro Liter nicht erschien. Die Änderung der Absorptionskurven bei Einführung von Methylgruppen ist gering. Die Möglichkeit von tautomeren 2-Aminopyridinen in wasserähnlichen Lsgg. wurde in Dioxan u. W. studiert, ferner in sauren Lsgg. u. bei Temp. bis 85°, wobei die Absorption dieselbe war wie in äther. Lösung. Die Absorptionsspektren des 1-Methyl-2- u. 1-Methyl-4-pyridonimins in Dioxan-W. zeigen mit ihren 2 Banden bei 2850 u. 3300 mm^{-1} tautomere Gleichgewichtsformen an (vgl. vorstehende Formel).

Versuche: 2-Aminopyridin, F. 57—58° (Bzl. + PAe.). — 1-Methyl-2-pyridonimin, Kp.₁₆ 108°. — 2-[Methylamino]-pyridin, aus 2-Brompyridin u. konz. wss. CH₂NH₂ durch 10std. Erhitzen auf 150° im Rohr, Kp. 200—201°; Pikrat, F. 190°. — 2-[Dimethylamino]-pyridin, Kp.₇₄₀ 196°; Pikrat, F. 182° (absol. A.). — 3-Aminopyridin, F. 64° (Bzl. + PAe.). — 4-Aminopyridin (I), F. 150°. — 1-Methyl-4-pyridonimin, aus I-Jodmethylat u. konz. NaOH, F. 150—151°; hygroskopisch. — 4-[Dimethylamino]-pyridin, F. 114° (Bzl.); Pikrat, F. 204°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 340—42. Jan. 1949. Ann Arbor, Univ. of Michigan, Chem. Labor.)

W. KAUFMANN. 400

Leigh C. Anderson und Nelson V. Seeger, *Die Absorptionsspektren einiger Methylpyridinderivate*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Klärung der Struktur des 2-Methylpyridins (I) wurde die UV-Absorptionskurve dieser Verb. verglichen mit der des 1-Methyl-2-pyridon-

melids in Äthyläther. Dabei zeigt das letztere Banden bei 2370 mm^{-1} u. bei 3620 mm^{-1} , wogegen I nur eine Bande bei 3850 mm^{-1} hat. Aus dem Fehlen einer 2. Bande wird geschlossen, daß I nur eine Pyridinringstruktur haben kann. Die Absorptionskurven des *1-Methyl-2-pyridons* in Ac., Hexan u. Dioxan-W. u. W. als Lösungsm. zeigen Absorption im gleichen Spektralgebiet. Es scheint eine leichte Neigung zur Bldg. der quartären Verb. vorzuliegen, wie aus geringen Änderungen in den Absorptionskurven geschlossen wird. Die Änderungen werden stärker, wenn statt O eine Iminogruppe oder Methylengruppe eingeführt wird. Ein Vgl. zeigt Übereinstimmung der Absorptionskurven für *1-Methyl-4-pyridondiphenylmethid* u. *Diphenylaminomethan*, Maxima bei 2750 u. 2700 mm^{-1} . Die Unters. der 2-, 3- u. 4-Pyridyldiphenylcarbinole zeigt, daß es sich hier nur um eine Pyridinstruktur handeln kann.

Versuche: *1-Methyl-2-pyridonmelhid*, rotes, auch bei Vakuumdest. zersetzliches Öl. — *1-Methyl-2-pyridon*, Kp.₇₄₀ 250° . — *2-Pyridyldiphenylcarbinol*, F. $103\text{--}104^\circ$ (A.). — *1-Methyl-2-pyridondiphenylmethid*: aus 2-Pyridyldiphenylmethan (aus A. + W., F. 63°) entsteht durch Erhitzen mit CH_3J im Rohr ein *Jodmethylat* (aus W., F. $222\text{--}224^\circ$), das mit konz. KOH behandelt wird, aus A. lange dunkelrotviolette Nadeln, F. 147° . — *3-Pyridyldiphenylcarbinol*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}$, aus Benzophenon u. 3-Pyridylmagnesiumbromid in Ae., F. $115\text{--}116^\circ$ (Essigester); *Pikrat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, F. 195° (A.). — *4-Pyridyldiphenylcarbinol* (II), aus dem Gemisch von 2- u. 4-Benzoylpyridin u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$; II ist im Gegensatz zu dem entsprechenden 2-Deriv. unlösl. in Ae., F. $234\text{--}235^\circ$ (Essigester). — *1-Methyl-4-pyridondiphenylmethid*, aus 4-Pyridyldiphenylmethan (F. 125°) u. CH_3J im Rohr (*Jodmethylat*, F. $159\text{--}161^\circ$, aus A.) u. nachherige Behandlung mit konz. KOH, aus A. gelbe Nadeln, F. 113° . (J. Amer. chem. Soc. **71**, 343—45. Jan. 1949.)

W. KAUFMANN. 400

W. I. Malyschew und M. W. Schischkina, *Die Kombinationsstreuung des Lichtes in höheren Alkoholen und die Wasserstoffbindung*. Es werden die RAMAN-Spektren von mehreren einbas. Alkoholen bei Temp. von 5 u. 75° untersucht, um einen Einblick in den Einfl. der Annäherung der einzelnen Moll. aneinander auf die Bldg. von H-Bindungen zu gewinnen. Die Spektren von *Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Heptyl- u. Octylalkohol* zeigen bei 75° neben einer intensiven breiten Bande der Frequenz O—H eine scharfe Linie, die für isolierte Moll. typ. ist. Bei *Methylalkohol* ist diese Linie auch bei längeren Expositionszeiten nicht nachweisbar; sie tritt aber bei Lsg. in CCl_4 (bei Konz. $<75\%$) hervor. Alle untersuchten Alkohole zeigen bei 5° diese Linie nur sehr schwach, was auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes der einzelnen u. der assoziierten Moll. hinweist. Im Gegensatz zu den n. Alkoholen zeigen die Isoamylalkohole intensivere Linien. Die Intensität der OH-Linie ist beim *prim. Isoamylalkohol* (2-Methylbutanol-4) geringer als beim *sek. (Methylpropylcarbinol)*. Ein Vgl. der verschied. Alkohole zeigt, daß bei höheren Temp. das Maximum der Bande nach der Seite höherer Frequenzen verschoben wird, wobei die Größe dieser Verschiebung bei den n. Alkoholen mit der Länge der C-Ketten ansteigt. Die Frequenz der Linien der einzelnen Moll. liegt bei den prim. Alkoholen im Intervall von $\nu_1 = 3630\text{--}3639\text{ cm}^{-1}$, beim sek. Isoamylalkohol ist sie $\nu_1 = 3624\text{ cm}^{-1}$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] **66**, 833—36. 11/6. 1949. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ULMANN. 400

R. Je. Tschernitzkaja, *Kombinationsstreuenspektren von halogensubstituierten Fettsäuren*. (Vgl. C. 1949. I. 482.) Zur Klärung der Verschiedenheit der C=O-Frequenzen der Säuren u. ihrer Halogenderiv. werden die Kombinationsstreuenspektren von 13 fl. Halogenfettsäuren u. ihren Lsgg. in polaren und unpolaren Lösungsm. aufgenommen (davon 8 erstmalig). In allen Fällen ist die Intensität der Carboxylfrequenz $1717\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ bei der Halogenfettsäure gegenüber der unsubstituierten erhöht. Dies ist bedingt durch die Unterdrückung der einen Resonanzstruktur mit negativer Ladung am O u. durch die Bldg. der innermol. H-Bindung am Halogen, die die Rk. der polaren Gruppen der benachbarten Säuremoll. abschwächt. Mit steigender Zahl der Cl-Atome wird die Steigerung der C=O-Frequenz größer. Sie ist bei Br-Deriv. geringer als bei Cl. Die bei allen Messungen ermittelte Bande mit dem Maximum $1820\text{--}1840\text{ cm}^{-1}$ ist die durch die Wechselwrkg. der einzelnen Bindungen entstandene Kombinationsfrequenz. Die in den meisten Fällen beobachtete Aufspaltung der Linie C-Halogen ist ein Hinweis auf die Ggw. von Drehisomeren. Die kleinere der beiden Frequenzen gehört vermutlich zum stabileren Isomeren mit innermol. H-Bindung. Die in der wss. Lsg. von β -brompropionsaurem Na gemessene Linie 1642 cm^{-1} ist mit der Linie der H-Schwingungen von W. identisch. Das Streuspektr. von α -Chlorcrotonsäure zeigt in allen verwendeten Lösungsmitteln einen fast konstanten Frequenzwert $1634\text{--}1636$ für die Äthylenbindung C=C. Die C=O-Frequenz schwankt zwischen 1710 u. 1735 . Die von EDSALL für die ungesätt. Fettsäuren angenommene Superposition von Carbonyl- u. Äthylenbindung wird verneint. (Журнал Физической

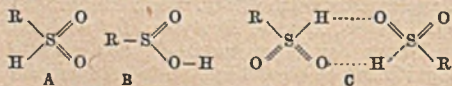
ХИМИИ [J. physik. Chem.] 23. 251—57. März 1949. Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chem.)

LEBTAG. 400

Robert Livinston, W. F. Watson und Jamie McArdle, *Aktivierung der Fluoreszenz von Chlorophylllösungen*. Während Chlorophyll in reinen trockenen KW-stoffen gelöst prakt. nicht fluoresziert, kann durch Zufügen von 0,01% oder mehr W., Alkoholen oder Aminen die Fluoreszenzintensität derart gesteigert werden, daß die charakterist. Werte der Chlorophyll-Lsgg. in Alkoholen oder ähnlichen Lösungsmitteln erreicht werden, wobei sich außerdem zeigt, daß die Absorptionsspektren solcher durch Spuren von W. oder der anderen „Aktivatoren“ aktivierten Lsgg. von dem der reinen trockenen KW-stofflsgg. abweichen; sie sind aber nicht von der chem. Natur des Aktivators abhängig, u. weisen keine Ähnlichkeit mit den Spektren des Chlorophylls in den reinen Aktivatoren auf. Es wird angenommen, daß das Chlorophyll in inerten Lösungsmitteln nicht fluoresziert u. daß die Fluoreszenz einer Additionsverb. von 1 Mol. Chlorophyll mit 1 Mol. des jeweiligen Aktivators zuzuschreiben ist, wobei ein Ketoenolmechanismus durch Chelatbindung angenommen wird. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1542—50. Mai 1949. Minneapolis, Minn., Univ., Inst. of Technol., School of Chem.)

WALTER SCHULZE. 400

Je. N. Gurjanowa und Ja. K. Ssyarkin, *Dipolmomente und Schwingungsspektren von Sulfinsäuren*. Zur Klärung der Struktur der Sulfinsäuren werden die Dipolmomente (μ) von Benzol- (I), *p*-Toluol- (II), α - u. β -Naphthalin- (III u. IV), *p*-Chlorbenzol- (V), *m*-Nitrobenzol- (VI) u. *o*-Phenetolsulfinsäure (VII) in Dioxan (VIII) u. von I, II, V, VII u. *o*-Toluolsulfinsäure (IX) in Bzl. bestimmt. Die kryoskop. Unters. ergibt in VIII keine, in Bzl. starke Assoziation, die auch aus den ϵ - c -Kurven folgt. Das in VIII gemessene μ ist um mehr als den üblichen VIII-Effekt geringer als in Benzol. Beim Temperaturanstieg 25—40° bleibt es in VIII unverändert u. nähert sich in Bzl. dem VIII-Wert infolge der erhöhten Dissoziation. Das Fehlen der Daten über den VIII-Effekt der Sulfinsäuregruppe u. die Unmöglichkeit der Best. der μ -Änderung durch die Resonanz mit einem aromat. Radikal gestatten keine Klärung der Sulfinsäurestruktur durch die μ -Werte. Das nach der Vektor-



summe der Einzelbindungen einiger Sulfinsäuren berechnete μ liegt für A oberhalb, für B unterhalb des Versuchswertes. Letzterer liegt näher zu I u. ist ein Hinweis

auf die Ggw. von A. Die Kombinationsstreuspektren von I, II u. V in VIII, Aceton, W. u. CCl_4 enthalten die wenig intensive, gegenüber den Mercaptanen etwas herabgesetzte Intensität der S—H-Linie 2550 bis 2560 cm^{-1} . Die infraroten Absorptionsspektren der festen I, II, IV, V, VII u. IX zeigen bei 3,9—4,0 μ das für S—H charakterist. Maximum. Somit ist die Struktur A der festen Sulfinsäuren erwiesen. In der Lsg. ist das tautomere Gleichgewicht $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ nicht ausgeschlossen. Möglicherweise ist die geringe Intensität der S—H-Linie im Kombinationspekt. durch die Ggw. beider Formen bedingt. Die Existenz der dimeren Form C ist möglich. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 105—14. Febr. 1949. Moskau, Karpow-Inst. für physikal. Chem.)

LEBTAG. 400

K. A. Maefadyen und W. D. Edwards, *Durchschlagsfestigkeit von Flüssigkeiten für kurze Spannungsimpulse*. Messungen der Durchbruchfeldstärke an sorgfältig gereinigtem Bzl. u. A. mit rechteckigen Spannungsimpulsen verschied. Dauer ergaben: Von 20 μsec bis herab zu ca. 2 μsec Impulsdauer zeigt die Durchbruchfeldstärke einen prakt. konstanten Wert von ca. 0,9 MV/cm. Bei noch kürzeren Impulsen steigt sie rasch an u. erreicht bei 10^{-7} sec den 2,5- (Bzl.) bzw. 1,5fachen (A.) Wert. Vff. schätzen ab, daß ein Durchschlag in ca. 10^{-9} sec vollendet ist. (Nature [London] 163. 171—72. 29/1. 1949. Birmingham, Univ., Phys. Dep.)

W. MAIER. 400

J. A. Moede und Columba Curran, *Dielektrische Eigenschaften und UltraviolettabSORPTIONSSPEKTREN von Additionsverbindungen von Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd mit tertiären Aminen*. Messungen der DE. u. D. von Lsgg. in Bzl., CCl_4 u. Dioxan ergaben folgende Werte für die elektr. Dipolmomente (in D): SO_2 1,6; *Tri-n-butylamin* 0,77; *Trimethylamin-SO₂* 4,95; *Triäthylamin-SO₂* 6,84 (Bzl.) u. 7,3 (Dioxan); *Tri-n-butylamin-SO₃* 7,2 (Bzl.). Das N—S-Bindungsmoment wurde daraus zu $2,7 \pm 0,4$ in *Trimethylamin-SO₂* u. zu 3,6 in *Triäthylamin-SO₂* abgeschätzt. Bestimmungen der Dissoziationskonstanten für Lsgg. von *Triäthylamin-SO₂*, *Tri-n-butylamin-SO₂* u. *Pyridin-SO₂* in Bzl. aus DE-Messungen u. für Lsgg. von *Trimethylamin-SO₂* in *n-Butylchlorid* bzw. CHCl_3 durch Extinktionsmessungen bei 267 bzw. 260 $\text{m}\mu$ ergaben folgende Reihenfolge abnehmender Stabilität der SO_2 -Additionsverb.: *Trimethylamin* > *Triäthylamin* > *Tri-n-butylamin* > *Pyridin*. Die Additionsverb. der Trialkylamine mit SO_2 zeigen stark vergrößerte Absorption bei 270 $\text{m}\mu$, während die SO_3 -Verb. hier durchsichtig sind. Die UV-Absorptionsspektren von Lsgg. von *Dimethylanilin-SO₂*, *Pyridin-SO₂* u. *Dimethylanilinhydro-*

chlorid in CHCl_3 zeigen, daß der Einfl. des SO_2 auf das Spektr. des Pyridins u. des Dimethylanilins ähnlich dem des H-Ions ist. (J. Amer. chem. Soc. 71, 852—58. März 1949. Notre Dame, Ind., Univ., Chem. Labor.) W. MAIER. 400

Philip F. Grieger und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 35. Mitt. *Leitfähigkeit einiger langkettiger Salze in Methanol-Wasser-Mischungen*. (34. vgl. EVERS u. KRAUS, C. 1950. I. 268.) Vff. berichten über Leitfähigkeits (L)-Messungen bei 25° von *Octadecyltrimethylammoniumchlorid*, -bromid, -jodid (I), -bromat, -jodat, -nitrat, -oxalat u. -formiat (II). Die L-Kurven zeigen für Chlorid, Bromat, Jodat u. Formiat Maxima in Methanol-W.-Gemischen, für Oxalat, Bromid u. Nitrat in W. n. Knickpunkterscheinungen. — In 30% Methanol werden die charakterist. Effekte langkettiger Salze undeutlich u. verflachen bei höheren Konz. gänzlich. In 40—50% Mischungen werden die Diagramme über einen großen Konzentrationsbereich hin linear. u. ihre Neigungen liegen deutlich unter den theoret. Werten. Werden die L-Werte für Chlorid, Bromat u. Formiat vom krit. Punkt extrapoliert, so sind vernünftige u. übereinstimmende Daten für die L des Octadecyltrimethylammoniums zu erhalten. — Da die Viscosität der Gemische L stark beeinflusst, werden die Meßergebnisse in der Form des L-Viscositätsprod. $A \cdot \eta$ diskutiert. Dieses zeigt bei Mischungen, die bis zu ca. 10% Methanol enthalten, entweder wenig Änderung oder ein leichtes Maximum. — Es wird bes. betont, daß die Eigg. der Lsgg. langkettiger Salze außer von der Struktur des quatern. Ammoniumions wesentlich von der Natur des Anions abhängen. — Darst. der Salze: I wurde aus *Octadecyljodid*, das mit Trimethylamin 10 Tage lang auf 70° gehalten wird, hergestellt. — Die übrigen Salze, außer II, wurden mit Hilfe der entsprechenden Silbersalze aus I durch doppelte Umsetzung in absol. Methanol erhalten. — II wurde aus dem Nitrat durch Umsetzung mit Kaliumformiat in A. dargestellt. — Alle Salze wurden bis zur L-Konstanz wiederholt umkristallisiert. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3803—11. Nov. 1948. Providence, R. I., Brown Univ., Metcalfe Res. Labor.) KNAUEL. 400

George L. Brown, Philip F. Grieger und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 36. Mitt. *Wirkung von Additionsreagenzien auf die Leitfähigkeit langkettiger Salze*. (35. vgl. vorst. Ref.) Es wird über Leitfähigkeitsmessungen an *Dodecylammoniumchlorid* (I), *Octadecylpyridoniumjodat* (II), *Hexadecylpyridoniumjodat* (III), *1-N-Morpholino-10-N'-piperidinododecylhydrochlorid* (IV) u. *1-Di-n-propylamino-10-N-piperidinododecylhydrochlorid* (V) berichtet. Bes. wurde der Einfl. von Zusätzen verschied. Alkohole auf die Leitfähigkeit (L) der in W. gelösten Salze untersucht u. L als Funktion von \sqrt{c} graph. dargestellt (c = Konzentration). — Obwohl die Exaktheit der Messungen nicht ausreicht, ist um die endgültige Form der L-Kurven unterhalb des Knickpunktes (Kn) anzugeben, ist doch zu erkennen, daß A keine lineare Funktion von \sqrt{c} bis zum Kn darstellt u. sich bei geringeren Konz. als $3 \cdot 10^{-3}$ mol der ONSAGER-Neigung nähert. I zeigt bei Zugabe von geringen Methanollmengen eine Verschiebung des Kn zu höheren, von Isopropanol zu geringeren Konzentrationen. — II u. III besitzen in reinem W. ein Maximum. — 16% CH_3OH ändern L von II nur wenig u. verschieben das Maximum zu höheren Konzentrationen. — 10% tert. Butanol zeigen in 10^{-3} mol. Salzkonz. außer einer Verbreiterung des Maximums nur unerhebliche Änderungen gegenüber Wasser. — Dodecanol-Gaben zu 25% ig. Methanollsg. von I verschieben die Kn-Konz. zu niedrigen Werten; unterhalb des Kn bleibt I unbeeinflusst von Dodecanol, wie ein gewöhnlicher Elektrolyt (vgl. RALSTON u. HOERR, C. 1948. I. 1193). Oberhalb des Kn scheint I einen weiteren Kn zu bilden, von wo aus alle Kurvenstücke mit steigender Konz. einander parallel verlaufen. — Messungen an IV u. V zeigen, daß diese Verbb. die Merkmale gewöhnlicher langkettiger Elektrolyte aufweisen. — Darst. der Salze: I, IV u. V wurden durch Behandeln der jeweiligen Amine mit HCl-Gas, II u. III durch Umsetzen der Jodide mit frisch präpariertem Silberjodat dargestellt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 95—101. Jan. 1949.) KNAUEL. 400

Howard S. Young, Philip F. Grieger und Charles A. Kraus, *Eigenschaften von Elektrolytlösungen*. 37. Mitt. *Die Leitfähigkeit einiger langkettiger Salze in Aceton-Wasser-Mischungen*. (36. vgl. vorst. Ref.) Vff. versuchen einleitend, die bisher bekannten Leitfähigkeits (L)-Effekte langkettiger Salze zu klassifizieren. Der Einfl. des Anions wird am Beispiel des mit 7 verschied. Anionen kombinierten Dodecylammoniums diskutiert. — Es werden neue Versuchsergebnisse an in wss. Aceton gelösten *Octadecyltrimethylammoniumsalzen* (I), dem *Oxalat* (II), *Formiat* (III) u. *Bromat* (IV) mitgeteilt u. mit den Ergebnissen früherer Verss. in wss. Methanol verglichen. — Allg. zeigen zugesetztes Aceton u. Methanol ähnliche Wirkungen. In Aceton/W. u. Methanol/W. zeigt II einfache Knickpunkts (Kn)-Erscheinungen, dagegen III u. IV L-Maxima. — Die bei geringen Methanol- u. Aceton-zusätzen scharfen Kn verflachen bei höheren Konz. u. verschwinden bei ca. 29% zugesetztem Reagens völlig. — Die mit beiden Lösungsmitteln erzielten Ergebnisse lassen sich zur Deckung bringen, wenn die Kn-Konz. gegen die reziproke DE. des Lösungsm.

aufgetragen wird. Es wird ein Zusammenhang zwischen Kn-Effekt u. DE. vermutet. Die Leitfähigkeiten in Methanol/W. u. Aceton/W. unterscheiden sich bei den Salzen III u. IV stärker als bei II. Vff. nehmen an, daß der Maximumeffekt in beiden Gemischen ca. parallel verläuft, doch scheint der L-Anstieg in Aceton/W. schon bei geringen Konz. zu beginnen u. ausgeprägte Maxima zu enthalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 309—12. Jan. 1949.) KNAUEL 100

W. F. Giaque und Joseph Gordon, *Die Entropie von Äthylenoxyd. Molwärme von 14—285° K. Dampfdruck. Schmelz- und Verdampfungswärmen.* Die Molwärme des festen u. fl. Äthylenoxyds wird von 14—285° K gemessen. Der F. liegt bei $160,65 \pm 0,05^\circ \text{K}$, der Kp. bei $283,66^\circ \text{K}$ ($0^\circ \text{C} = 273,16^\circ \text{K}$). Die Schmelzwärme beträgt 1236,4 cal/Mol, die direkt gemessene Verdampfungswärme beim n. Kp. 6101 ± 6 cal/Mol. Im Bereich von $224—285^\circ \text{K}$ wird der Dampfdruck dargestellt durch $\log p$ (cmHg) = $-(2045,70/T) - 0,021507/T + 2,3328 \cdot 10^{-6} T^2 + 13,3163$, die größten Abweichungen von den beobachteten Werten betragen ca. $\pm 0,015$ cm. Beim Kp. wird die Entropie für den idealen Gaszustand zu 57,38 cal/Mol aus den therm. Daten errechnet, statist. ergeben sich 57,56. Der Unterschied von 0,18 beruht wahrscheinlich auf den unsicher bekannten Grundfrequenzen des Äthylenoxyds. Bei $293,16^\circ \text{K}$ u. 1 at ist die Entropie für den idealen Gaszustand 57,94 cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2176—81. Juni 1949. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) SCHÜTZA. 400

G. L. Evans, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, und C. E. Boord, *Das kryoskopische Verhalten von 1.1-Dimethylcyclohexan, das gewisse Kohlenwasserstoffverunreinigungen enthält.* Beimengungen von cis-1.2-Dimethylcyclohexan erhöhen den F. von 1.1-Dimethylcyclohexan (I), statt ihn zu erniedrigen. Die beobachtete F.-Erniedrigung beim Zusatz von trans-1.2-Dimethylcyclohexan, trans-1.4-Dimethylcyclohexan, Cyclohexan oder 2.2.3-Trimethylbutan zu I ist bedeutend geringer als berechnet, nur bei Zusatz von n-Heptan oder von n-Butylcyclohexan tritt n. Erniedrigung auf. Den Grund für das anomale kryoskop. Verh. von I sehen Vff. in der Bldg. von Mischkristallen mit den Verunreinigungen. Solche feste Lsgg. bilden sich bes. leicht bei KW-stoffen mit niedriger Schmelzwärme u. -entropie, wie sie I besitzt, die auch im festen Zustand rotieren können. Die Ergebnisse zeigen, daß die Möglichkeit zur Mischkristallbldg. von Gestalt u. Umfang der Moll., der zweiten Komponente abhängig ist. Substanzen, deren Moll. im Kristall die Rotation von I hindern, wie n-Heptan, bilden keine Mischkristalle. (J. Amer. chem. Soc. 71. 361—62. Jan. 1949. Columbus, O., Ohio State Univ.) KRESSE. 400

Gordon R. Shuck und E. C. Lingafelter, *Untersuchungen an Sulfonaten.* 10. Mitt. *Natrium-triisopropylbenzolsulfonat als Kolloidelektrolyt.* (9. vgl. NEFF, C. 1949. I. 1347.) *Triisopropylbenzol* (ein Isomerenmischung, das überwiegend das 1.2.4-Isomere enthält) sowie *Tetraisopropylbenzol*, wurden durch wiederholte Alkylierung von 1 Mol *Cumol* u. 1 Mol Isopropylalkohol unter Zutropfen von 1,2 Mol 98% ig. H_2SO_4 beim Kochen unter Rückfluß u. fraktionierte Dest. erhalten. Die Sulfonierung dieser beiden KW-stoffe mit rauchender H_2SO_4 in CCl_4 -Lsg. ergibt die gleiche Triisopropylbenzolsulfonsäure, wie bes. durch röntgenograph. Unters. des Na-Salzes bewiesen wurde. Es wird die Löslichkeit des Na-Salzes in W. bei $10—49^\circ$ bestimmt, ferner die krit. Konz. der Micellenbldg. nach dem Indicatorverf. mittels Pinacyanolechlorid, sowie die Äquivalentleitfähigkeit des Na-Salzes u. der freien Säure bei 50° . Auf Grund dieser Messungen ergibt sich, daß sowohl die freie Triisopropylbenzolsulfonsäure wie ihr Na-Salz typ. Elektrolytkolloide mit einer krit. Konz. von 0,055 Mol bzw. 0,063 Mol/Liter darstellen. Ein Vgl. dieser Verbb. mit dem Na-Salz der n-Octylbenzol-p-sulfonsäure zeigt die Bedeutung von Molekulargestalt u. -größe für die Neigung zur Micellenbildung. Die Leitfähigkeitskurve des Na-Salzes zeigt bei der krit. Konz. keine Unstetigkeit; dies spricht für eine nur geringe Zahl von Gegenionen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1325—27. April 1949. Seattle, Wash., Univ.) HENTSCHEL. 400

A. Kaminski und J. W. McBain, *Spontane Emulgierung von reinem Xylol in wässriger Lösung durch bloße Adsorption eines Netzmittels an der Grenzfläche.* Reines Xylol — aber auch andere cycl. KW-stoffe — das auf der wss. Lsg. eines geeigneten Netzmittels, am besten einer 0,2n Lsg. von Dodecylaminhydrochlorid schwimmt, wird bei 20° innerhalb einiger Min. ohne Schütteln vollkommen emulgiert. In konzentrierteren Lsgg. des Netzmittels (ca. 0,5n) erfolgt die Emulgierung noch heftiger u. rascher, wobei die Emulsion nach monatelangem Stehen sich in eine feste M. von fl.-kristalliner Beschaffenheit mit einer klaren wss. Schicht darunter u. einer klaren Xylolschicht darüber umwandeln kann. Bei zu geringer Konz. an Netzmittel ($< 0,1n$) bleibt die Emulgierung aus. Die emulgierten Tröpfchen von ca. 50μ Durchmesser bestehen aus reinem Xylol; diese werden durch einen Überzug von adsorbiertem Dodecylaminhydrochlorid als Schutzkoll. stabilisiert. Ebenso wie bei der Löslichmachung von KW-Stoffen wird die zur spontanen Emulgierung erforderliche Energie durch die Adsorptionsenergie geliefert. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 198. 447—54. 7/9. 1949. Stanford, Cal., Univ.) HENTSCHEL. 400

A. N. Charin und P. N. Protassow, *Adsorption von Stoffen aus einem Lösungsfluß durch körnige Kohle*. 1. Mitt. *Untersuchung der Dynamik der Sorption von Essigsäure auf grobporiger Kohle*. Auf Grund umfangreicher Verss. wird die Abhängigkeit der kinet. Adsorptionskoeff. von der Strömungsgeschwindigkeit u. vom Porendurchmesser ermittelt. In der Theorie sind im Vgl. zur Gasadsorption wegen der viel niedrigeren HENRY-Koeff. neue Korrekturen anzubringen; damit läßt sich befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen erreichen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 22. 1219—39. Okt. 1948. Krasnodar, Pädagog. u. Lehrer-Inst.) KIRSCHSTEIN. 400

A. N. Charin und L. M. Woitko, *Adsorption von Stoffen aus einem Lösungsfluß durch körnige Kohle*. 2. Mitt. *Untersuchung der Dynamik der Sorption von ätherischem Corianderöl aus wäßrigen Lösungen durch grobporige Kohle*. (1. vgl. vorst. Ref.) An grobporiger Birkenkohle untersuchen Vff. Kinetik, Statik u. Dynamik der Sorption von äther. Corianderöl (I) aus wss. Lsg. u. prüfen die Anwendbarkeit der Theorie SHUCHOWITZKI-SABESHINSKI-TICHONOW (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 1113). Die bei 4tägiger I-Durchleitung durch die Kohleschichtlänge $L = 10$ cm mit der spezif. Geschwindigkeit $\alpha = 1$ cm/Min. erzielte Sättigung wird als im stat. Gleichgewicht mit der Konz. der zugeleiteten Lsg. betrachtet. Die sorbierte I-Menge zeigt gute Übereinstimmung mit dem Wert aus der LANGMUIR-Gleichung. Im ungelösten I bleiben die Terpene in der ca. dem Anfangsgeh. entsprechenden Menge zurück. In die wss. Lsg. geht vorwiegend Linalool über. Der durch Vgl. der theoret. undimensionalen $t(x)$ -Isolinien bei $v = \text{const.}$, $p = 3$ u. der experimentellen $\theta(L)$ -Isolinien ($Q' = \theta - 0,5 L/\alpha$, wo $\theta =$ Schutzwirkungszeit) ermittelte kinet. Koeff. β ist beim Zurdeckungsbringen von $v = 0,3$ u. $0,03$ kleiner als bei $v = 0,03$, $0,05$ u. $0,1$. β ist also nur im Anfangsstadium der Kohlesättigung konstant u. wird gegen Ende des Prozesses kleiner. Der geringere β -Wert ist das Mittel für die Sättigung bis ca. $3/4$ der stat. Belastung. Er ermöglicht die Best. der Q_{as} -Abhängigkeit von L . Bei großen Q u. L stimmt der Q -Verlust $\tau = K_{\text{as}} L - Q$ ($K_{\text{as}} =$ asymptot. Schutzwirkungskoeff.) gut mit dem asymptot. Wert überein. Zwischen dem β -Mittelwert u. α u. Korndurchmesser d besteht die Beziehung $\beta = 0,0252 \cdot \alpha^{0,5}/d$. Die Sättigungsgeschwindigkeit ist anfangs groß u. wenig abhängig von der Zeit. Bei ca. $2/3$ der stat. Sättigung fällt sie, u. die Kinetik weicht von der Gleichung $da/dQ = \beta(c - y)$ ab. Die Gegenüberstellung der theoret. u. experimentellen kinet. Kurven zeigt, daß die wichtigste Rolle der Anfangsprozess spielt, wo die Außendiffusion maßgebend ist. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 835—45. Aug. 1949.) LEBTAG. 400

Maria Brandstätter, *Zur orientierten Verwachsung von organischen Verbindungen*. In einer früheren Veröffentlichung (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 33. [1947.] 184) wurde über ein Verf. zur Erzeugung orientierter Verwachsungen berichtet, wobei als Träger an Stelle gezüchteter Kristalle Kristallfilme verwendet werden, die zwischen Objektträger u. Deckglas aus der Schmelze krist. sind. Nach neueren Arbeiten (WILLEMS, C. 1948. I. 656) kann eine orientierte Verwachsung ohne Rücksicht auf die Bindungsart in den verwachsenen Gittern nur dann eintreten, wenn die Bausteine der aufwachsenen Verb. mit den Bausteinen der Trägerkristalle eine hinreichende chem. Beziehung aufweisen, die von der gleichen Art ist, wie sie beim Entstehen einer Mol.-Verb. vorliegt, vorausgesetzt, daß die formalgeometr. Bedingungen erfüllt sind. Mit Hilfe des neuen Verf. wird geprüft, wie weit es ohne Berücksichtigung der formalgeometr. Übereinstimmung gelingt, Stoffe, die Mol.-Verbb. bilden können, aufeinander aufwachsen zu lassen. Zu dem Zweck wird versucht, von Stoffpaaren, deren Mol.-Verbb. in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN angegeben sind, orientierte Aufwachsungen zu erhalten. Die große Mehrzahl der zahlreichen untersuchten Stoffpaare ergibt orientierte Abscheidungen; also können vermutlich alle organ. Stoffe, die miteinander eine Mol.-Verb. eingehen können, auch miteinander oder wenigstens als Mol.-Verb. orientiert verwachsen. Die einzelnen, als Gast- u. als Wirtstoff angewandten Verbb., die Zus. ihrer Mol.-Verbb., die Besonderheiten ihres Verh., sowie die Stoffpaare, die als beschränkt mischbar bekannt sind u. von denen bisher orientierte Verwachsungen dargestellt worden sind, sind in Tafeln zusammengestellt; ferner sind Abrißpräpp. (vergrößert) bildlich wiedergegeben. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 142—48. 1/4. 1949. Innsbruck, Univ., Pharmakognost. Inst.) WESLY. 400

S. Furberg, *Kristallstruktur von Cytidin*. Cytidin krist. orthorhomb., vorherrschend ist (1 1 0). Die Kristalle sind opt. positiv, mit $a \parallel c$, $\beta \parallel b$ u. $\gamma \parallel a$. Die Zelldimensionen sind: $a = 13,93 \text{ \AA}$, $b = 14,75 \text{ \AA}$, $c = 5,10 \text{ \AA}$; $D. \rho = 1,53$; vier Moll. pro Zelle; Raumgruppe $P2_1 2_1 2_1$. Wiedergabe einer FOURIER-Projektion in Richtung der c -Achse, welche die chem. Formel im Sinne eines Cytosin-3-d-ribofuranosids (vgl. DAVOLL, LYTHGOE u. TODD, J. chem. Soc. [London] 1946. 833) bestätigt. Die glykosid. Bindung ist vom β -Typ. Die Ebenen der beiden Ringsysteme liegen fast senkrecht zueinander. Einzelheiten der Struktur können noch nicht angegeben werden, aber der Pyrimidinring scheint flach zu sein, u. es

bestehen Anzeichen, daß der Ribosering nicht eben ist. Benachbarte Moll. im Kristall werden durch Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten. — Röntgenunters. der *Cytidylsäure* sind ebenfalls im Gang. Die Zelldimensionen sind: $a = 8,74 \text{ \AA}$, $b = 21,4 \text{ \AA}$, $c = 6,82 \text{ \AA}$; Raumgruppe $P 2_1 2_1 2$. (Nature [London] 164. 22. 2/7. 1949. London, Birkbeck Coll., Res. Labor.)

FAESSLER. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

G. Dupont, R. Dulou und Duplessis-Kergomard, *Über ein neues Triol aus dem Önanthol: das 2,2-Dimethylheptanol*. Durch Einw. von HCHO auf Önanthol erhalten Vff. in zufriedenstellenden Ausbeuten das Triol 2,2-Dimethylheptanol (I). Bei den Unterrs. wurde festgestellt, daß die Art des Alkali entscheidend ist: Während mit Baryt oder K_2CO_3 nur Ausbeuten von 40% erhalten werden konnten, wurden mit Kalk 60% erreicht. Desgleichen stiegen die Ausbeuten mit der Verdünnung u. mit einem Überschuß an HCHO. Es wurde hierauf ungefähr folgendes Verf. zur Herst. festgesetzt: 64 g Önanthol (95% ig) werden mit 500 cm³ HCHO (30% ig), 1 Liter W. u. 40 g gelöschtem Kalk 3 Stdn. bei 50° lebhaft gerührt. Der restliche Kalk wird mit CO_2 gefällt, abfiltriert u. die Lsg. zur Trockne gedampft. Man extrahiert mit A., dampft die Lsg. ein u. dest. den Sirup im Vakuum ab. Vorlauf: *Amylacrolein* (2,4-Dinitrophenylhydraxon, F. 120—122°). Bei Kp.₁₀ 190° geht I über, das aus CCl_4 umkrist. wird; F. 59°, Ausbeute 60%. *Triacetat*, ölige helle Fl., Kp. 192°, $D_4^{15} = 1,048$, $n_D^{15} = 1,443$. *Triönanthylat*, Veresterung in Ggw. von Sn, undestillierbare viscose Fl., wertvolle Weichmachereigg. für Polyvinylverbindungen. *Abietinat*, harziger Diester, lösl. in Ölen. *Tripalmitat*, aus PAc., F. 42°. *Chlorhydrin*, mit einem Überschuß von Thionylchlorid u. Pyridin, krist. Monochlorhydrin, F. 37°. *Phthalate*, feste Harze, lösl. in organ. Lösungsmitteln. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 314—15. März/April 1949.)

ROTTER. 580

H. Jockusch, *Studien zur Oxydation von Aldehyden*. Es wird über die Oxydation von fl. Acetaldehyd durch O_2 bei Normaldruck in Ggw. von Mn-Salzen bei Temp. dicht unterhalb des Kp. des Aldehyds im Schüttel- bzw. Rührgefäß berichtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit (gemessen als O_2 -Aufnahme) ist abhängig von der Mn-Konz. (es wurde zumeist Mn(II)-Acetat verwendet); sie ist bei kleinen Konz. kleiner als die der katalysatorfreien Rk. u. ergibt bei steigenden Mn-Konz. eine Sättigung. Es besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen Reaktionsgeschwindigkeit u. dem Logarithmus der Katalysatorkonzentration. Der Maximalwert der katalysierten Rk. liegt nur ca. $\frac{1}{3}$ über dem der katalysatorfreien. Der Zusatz von Mn(II)-Salz bewirkt eine Induktionsperiode, die um so ausgeprägter ist, je höher die Mn-Konz. ist, u. bei sehr kleinen Mn-Konz. sowie bei Verwendung frisch hergestellter Mn(III)-Salzlgg. u. katalysatorfreien Ansätzen fast vollständig verschwindet. Aus den Ergebnissen der Vers. ist zu folgern: 1. Der 1. Schritt der Oxydation ist stets die Bldg. eines Peroxyds aus Aldehyd u. O_2 ; diese Rk. wird durch Schwermetallsalz nicht beeinflusst, sie begrenzt in allen Fällen den Gesamtumsatz der Reaktion. 2. Das Peroxyd gibt in Abwesenheit von Katalysatoren den Anstoß zu der Ketten-Rk. der Aldehydoxydation durch O_2 ; Mn(II)-Salz fängt das Peroxyd ab unter Bldg. von Mn(III)-Salz, wodurch der Kettenstart unterbunden wird u. eine Induktionsperiode eintritt. 3. Mn(III)-Salz zers. ebenfalls das Peroxyd u. überträgt den dabei aufgenommenen Sauerstoff auf den Aldehyd u. fördert die Aldehydoxydation. Die Hemmung bei kleinen Mn-Konz. ist so zu erklären, daß Mn-Salz in jeder Oxydationsstufe die Peroxyde momentan zerlegt, während die Rk. zwischen dem sauerstofftragenden, vielleicht in einer höheren Oxydationsstufe befindlichen Mn-Salz u. dem Aldehyd langsamer vor sich geht. Die dreiwertige Stufe des Mn wird normalerweise nicht unterschritten, nur bei O_2 -Mangel tritt eine langsame Red. bis zum Mn(II)-Salz ein. — Für die techn. Ausführung der Aldehydoxydation spielt der Zusatz von Schwermetallsalzen (bes. Mn-Salzen) eine große Rolle; nur durch Zusatz der Schwermetallsalze, die die Anreicherung der explosiblen Peroxydverb. durch Weiterführung der Rk. verhindern, ist es z. B. möglich, gefahrlos in großem Maßstab Acetaldehyd zu Essigsäure zu oxydieren. (Angew. Chem. 61. 318—20. Aug. 1949. Höchst, Farbwerke.)

CORTE. 650

Jacques-Emile Dubois, *Kondensation von Aldehyden und Ketonen*. 2. Mitt. *Untersuchung der Reaktion der gemischten Ketolisation*. (1. vgl. Dissert. DUBOIS, Grenoble 1947.) Die Unterrs. über den Einfl. der Katalysatorkonz. u. des Mol.-Verhältnisses Keton/Aldehyd bei der gemischten Ketolisation ergaben: Die Kondensation verläuft am günstigsten (mit den geringsten Neben-Rkk.), wenn die Katalysatorkonz. stark unter der gewöhnlich angewandten gehalten wird; bei der Kondensation von *Butanon*-(2) mit *Äthanal* tritt ein Anstieg der Ausbeute an *3-Methylpentanonol*-(2,4) von 71,25% in 0,15% ig. alkoh. KOH-Lsg. auf 87,25% bei 0,37% ig. KOH ein, während dann die Ausbeute bis auf 46% bei 2,8% ig. Katalysatorkonz. absinkt. Bei steigendem Mol.-Verhältnis Keton/

Äthanal steigt auch, bei den üblichen Katalysatorkonz. von 1–2%, die Umsetzung leicht an, während dieses Verhältnis bei geringeren Konz. (0,36%) fast ohne Einfl. ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 66–68. Jan./Febr. 1949. Grenoble, Fac. des Sci., Labor. de Chim.)

ROTTER. 650

Georges Oestermann, *Über das Trichlordiazoacetone*. Durch Rk. von Diazomethan (I) u. Trichloracetylchlorid (II) wurde *Trichlordiazoacetone* (III) dargestellt, das sich als sehr stabil herausstellte. Hydrolyse in alk. Medium führte zur Bldg. von Chlf.; in saurem Medium wird unter gleichzeitiger N₂-Abspaltung eines der drei Cl-Atome hydrolysiert. Der nicht isolierte Körper gibt mit Phenylhydrazin ein beständiges krist. Prod., für das die Formeln $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$ u. untenst. Formel angenommen werden.

Versuche: III, $\text{CCl}_2-\text{CO}-\text{CHN}_2$: I (aus 35 g Nitrosomethylharnstoff in 500 cm³ Ae.) wird tropfenweise mit 20 g II (aus CCl_3COOH u. PCl_5) versetzt u. dest.; goldgelbe Fl. mit leicht campherartigem Geruch, Kp.₁₂ 93–95°, D.¹⁵ = 1,5840, n_D¹⁵ = 1,5309; Ausbeute 75%. — Vers. einer WOLFF-Umlagerung führten zu teerartigen Produkten. Hydrolyse von III mit 2nNaOH ergab neben Chlf. vermutlich Ameisensäure u. im Rückstand Glykolsäure; die saure Hydrolyse mit 2nH₂SO₄ führte unter N₂-Abspaltung zu einem α-Ketol, daraus das erwähnte *Phenylhydrazon*, aus A. gelbe Nadeln, aus Bzl. gelb-bronzefarbene Blättchen, F. 190° (Zers.) (MAQUENNE-Block); *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 232° (Zers.); *Semicarbazone*, F. über 350°, beginnende Zers. bei 280°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 256–58. März/April 1949. Straßburg, Fac. des Sci., Labor de Chim. Organique.)

ROTTER. 710

P. Chabrier und S. H. Renard, *Die Thiamide*. Zusammenfassung aus 221 angeführten Arbeiten über Konst., verschied. Typen, Herstellungsarten, Eigg. u. Anwendung der Thiamide. — Tabelle mit 298 Thiamiden: Strukturformeln, FF. u. Literaturzitate. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 272–96. Mai/Juni 1949. Paris, Fac. de Méd., Labor de Pharmacol. u. Centre National de la Recherche Sci.)

ROTTER. 800

Georges Oestermann, *Über einige chlorierte Crotonensäuren*. Aus γ-Chloracetessigsäureäthylester (I) wurden zwei β,γ-Dichlorcrotonsäureester, vermutlich geometr. Isomere, u. die entsprechenden Säuren erhalten. Weitere Cl-Addition führte zu einer Tetrachlorsäure, die 2 Trichlorcrotonsäureester einerseits, 1,2,3-Trichlorpropylen-(I) (II) andererseits lieferte.

Versuche: I, nach der Meth. von HAMEL (Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 29. [1921.] 396) mit geringen Modifikationen, Kp.₂ 78°; Ausbeute 45%. — β,γ-Dichlorcrotonsäureäthylester, aus 100 g I in 80 g Bzl. u. 110 g PCl₅ in kleinen Gaben. Durch Feindest. wurden im Vakuum die 2 cis-trans-Isomeren getrennt; a) Kp.₁₂ 82°, D.²⁰ = 1,2255; n_D²⁰ = 1,4684, Mol.-Refr. 41,28. b) Kp.₁₂ 103°, D.²⁰ = 1,2633, n_D²⁰ = 1,4768, Mol.-Refr. 40,92. Verseifung führte zu den beiden isomeren Säuren; diese gaben aus Ligroin Nadeln: a) F. 108°; b) F. 77,5°. — α,β,γ-Tetrachlorbuttersäureäthylester (III), aus dem Gemisch der beiden isomeren Ester durch Lösen in CS₂ u. Sättigen mit Cl₂ in ultraviolettem Licht bei gewöhnlicher Temp.; Kp.₁₀ 118–120°, D.^{17,5} = 1,4129, n_D^{17,5} = 1,4823, Mol.-Refr. 51,28; Ausbeute 80%. — Alkal. Verseifung von III führte zu einem teerartigen Prod., saure Verseifung mit 2nH₂SO₄ gab unter anderen nicht näher beschriebenen Prodd. eine Säure vom F. 116,5° aus Ligroin. — II, aus α,β,γ-Tetrachlorbuttersäure u. NaOH eine Säure vom F. 116,5° aus Ligroin. — II, aus α,β,γ-Tetrachlorbuttersäure u. NaOH unter CO₂-Abspaltung, chloroformartig riechende Fl., Kp. 140–145°, n_D¹⁷ = 1,4968. — α,β,γ-Trichlorcrotonsäureäthylester, aus 100 g III, 56 g Chinolin u. 100 g A. durch 3std. Kochen unter Rückfluß 2 Isomere, die durch Feindest. getrennt wurden; a) Kp.₁₃ 98°, D.²⁴ = 1,3194, n_D²⁴ = 1,4824, Mol.-Refr. 47,03. b) Kp.₁₃ 113°, D.²⁴ = 1,3773, n_D²⁴ = 1,4938, Mol.-Refr. 45,96. Die Verseifung der beiden Ester war bei a) nach 3 Stdn. vollständig, bei b) nach 12 Stdn. zu 30% eingetreten. Beide Säuren krist. nicht. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 254–56. März/April 1949. Straßburg, Fac. des Sci., Labor. de Chim. Organique.)

ROTTER. 810

D. Billet, *Kondensation von Carbonylverbindungen mit Bernsteinsäure*. Zusammenfassender Überblick über Reaktionsmechanismus u. Systematik der Rkk. mit 132 Literaturhinweisen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 297–321. Mai/Juni 1949. Lyon, Univ.)

ROTTER. 820

Lincoln Hawkins und B. S. Biggs, *Eine Synthese einiger aliphatischer 1,2-Diamine*. Beschrieben wird die Darst. von 1,2-Diaminen durch Red. der Acetylderivv. von α-Aminonitrilen in Ggw. von RANEY-Ni u. nachfolgender Hydrolyse der entstandenen Dihydroimidazole. Da der Verlauf der Hydrierung durch überschüssiges NH₃ oder CH₃·NH₂ nicht beeinflusst werden kann, wird angenommen, daß das erste Reduktionsprod., das Imin, leichter cyclisiert wird, als daß es sich mit einem prim. Amin kondensiert.

Versuche (prozentuale Ausbeute in Klammern): 2-Acetamino-2-methylbutyronitril (I), C₇H₁₅ON₂, bei der Einw. von fl. NH₃ auf Methyläthylketoncyanhydrin bei Zimmer-temp. u. Lösen des entstandenen α-Aminomethyläthyllessigsäurenitrils (Kp.₅₅ 87,5–88,5°.

$n_D^{20} = 1,4302$; [73%]) in Acetanhydrid unter Kühlung, F. 42–43° (REIHLEN u. Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 493. [1932.] 2032, fanden F. 15–20°), $Kp_{.5} 161–162$; [61%]. — 2.4-Dimethyl-4-äthyl-dihydroimidazol (II), $C_7H_{14}N_2$, aus vorst. Verb. bei der Hydrierung in Ggw. von RANEY-Ni u. fl. NH_3 in absol. A. bei 90° unter Druck, $Kp_{.747} 203,4$ bis 204,4°, $Kp_{.50} 132–133,6$, $n_D^{20} = 1,4751$; [88%]; Pikrat, $C_{13}H_{17}O_7N_5$, gelbe Nadeln, F. 123,2–123,8°, [93%]; Acetylderiv., $C_9H_{16}ON_2$, $Kp_{.50} 151,0–151,2$, $n_D^{20} = 1,4884$; [89%]. — 1.2-Diamino-2-methylbutan, $C_6H_{14}N_2$, aus I bei der Red. mit Na in sd. A. [23%] oder aus II beim Kochen mit 30% ig. KOH unter N_2 [83%] oder beim Erhitzen von II mit konz. HCl im Rohr auf 175–180°; [72%]; $Kp_{.752} 142,4–143,8$, $n_D^{20} = 1,4483$; Dipikrat, $C_{17}H_{20}O_{14}N_8$, Kristalle, F. 228,6–229,3° (Zers.). — 2-Methylacetamino-2-methylbutyronitril (III), $C_8H_{14}ON_2$, Bldg. analog I mit nachfolgender Acetylierung des entstandenen 2-Methylamino-2-methylbutyronitrils ($Kp. 153–154,5$; [70%]); $Kp_{.7} 119–120$, $n_D^{20} = 1,4671$; [95%]; Pikrat, $C_{14}H_{17}O_8N_5$, Kristalle, F. 187–188°. — 2.3.4-Trimethyl-4-äthyl-dihydroimidazol (IV), bei der Hydrierung von III bei Ggw. von RANEY-Ni in absol. A. bei 140° unter Druck, $Kp_{.50} 118,5–119,4$; [94%]; Pikrat, $C_{14}H_{19}O_7N_5$, gelbe Nadeln, F. 161 bis 162,5°. — 1-Amino-2-methylamino-2-methylbutan, beim Kochen von IV mit 30% ig. KOH oder beim Erhitzen von IV mit konz. HCl auf 175–180°, $Kp_{.737} 154–155$, $n_D^{20} = 1,4502$; [43% bzw. 74%]; Dipikrat, $C_{18}H_{22}O_{14}N_8$, Kristalle, F. 201–203° (Zers.). — 2-Acetaminobutyronitril (V), $C_6H_{10}ON_2$, bei der Einw. von fl. NH_3 auf Propionaldehydcyanhydrin u. nachfolgender Acetylierung des entstandenen 2-Aminobutyronitrils ($Kp_{.50} 94,3$; [35%]), $Kp_{.5} 152–153$; [50%]. — 2-Methyl-4-äthyl-dihydroimidazol (VI), aus V bei der Red. mit H_2 bei Ggw. von RANEY-Ni in absol. A. bei 150° unter Druck, $Kp_{.7} 95$ bis 96°; [53%]; Pikrat, $C_{12}H_{15}O_8N_5$, Kristalle, F. 103–104°. — 1.2-Diaminobutan, aus VI bei der Hydrolyse mit 30% ig. KOH, $Kp. 135–137$; [61%]; Dipikrat, $C_{16}H_{18}O_{14}N_8$, F. 256° (Zers.). — 2-Äthylacetamino-2-methylbutyronitril (VII), $C_9H_{16}ON_2$, bei der Einw. von Äthylam inauf Methyläthylketoncyanhydrin u. Behandeln des entstandenen 2-Äthylamino-2-methylbutyronitrils ($Kp_{.35} 85–87$; [75%]) mit Acetanhydrid, $Kp_{.10} 117–118$; [51%]. — 2.4-Dimethyl-3.4-diäthyl-dihydroimidazol, aus VII bei der Red. mit H_2 in Ggw. von RANEY-Ni in absol. A. bei 150° unter Druck, $Kp_{.50} 128,0–128,4$; Pikrat, $C_{18}H_{21}O_7N_5$, Kristalle, F. 129–130°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2530–31. Juli 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) HILLGER. 910

Stanley J. Cristol, James W. Ragsdale und John S. Meek, Natriumhydrid und Alkylhalogenide. Vff. untersuchten die Rk. zwischen Na-Hydrid u. folgenden Alkylhalogeniden: Benzylchlorid, -bromid, Triphenylmethylchlorid, verschied. Butylhalogeniden u. Brombenzol. Zunächst wurde in allen Fällen ein Ausbleiben der Rk. beobachtet, sie konnte auch nicht durch Zusatz von A., durch Rühren oder durch Zusammenbringen der Bestandteile in einer N_2 -Atmosphäre erzwungen werden. Durch Vereinigung äquimol. Mengen von Benzylchlorid u. Äthylacetat mit Na-Hydrid bei 80° konnten Vff. Äthyl-dibenzylacetat isolieren. Vff. nehmen an, daß sich auf dem Na-Hydrid ein passivierend wirkender Oberflächenfilm bildet, der durch Äthylacetat zerstört werden kann. Beim Ersatz von Benzylchlorid durch n-Butylchlorid konnte kein Alkylierungsprod. erhalten werden, da Na-Hydrid eine Selbstkondensation des Äthylacetats zu Äthylacetoacetat verursachte. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1863–64. Mai 1949. Boulder, Col., Univ., Dep. of Chem.) E. JAHN. 1010

Frederick Kurzer, Cyanamide. 1. Mitt. Die Synthese von substituierten Arylsulfonylcyanamiden. Arylsulfonylcyanamide, $R \cdot SO_2 \cdot NR' \cdot CN$, lassen sich glatt u. in nahezu quantitativer Ausbeute durch Einw. von überschüssigem Arylsulfonylchlorid auf Aryl-harnstoffe in Pyridin unterhalb 30° darstellen. Die erhaltenen Verbb. lassen sich hydrolyt. je nach Reaktionsbedingungen zu substituierten Sulfonamiden bzw. zu substituierten Harnstoffen spalten.

Versuche: Benzolsulfonylphenylcyanamid (I), $C_{15}H_{10}O_2N_2S$, durch Einw. von 2 Mol Benzolsulfochlorid (II) auf 1 Mol Phenylharnstoff (III) in Pyridin unterhalb 30°, ferner durch Istd. Erwärmen von 1 Mol Phenylcyanamid (IV) mit 2 Mol II in Pyridin auf dem Dampfbad, aus verd. A. glänzende Platten, F. 64–66°. — Toluol-p-sulfonylphenylcyanamid (V), $C_{14}H_{12}O_2N_2S$, aus III bzw. IV mit Toluol-q-sulfonylchlorid (VI), analog I, aus verd. A. Plättchen, F. 85–87°. — Die Hydrolyse von V durch Zugabe von Ammoniak zu einer Lsg. von V in A. + Bzl. (10:1) ergibt Toluol-p-sulfonamid, aus PAe. + A. Kristalle, F. 137–138°. — Dagegen führt Kochen von V mit KOH in A. + wenig W. oder mit Essigsäureanhydrid zu III u. Toluol-p-sulfonamid, F. 102–103°. — p-Nitrobenzolsulfonylphenylcyanamid, $C_{13}H_9O_4N_2S$, aus III u. p-Nitrobenzolsulfochlorid, analog I, aus A. + Aceton blaßgelbe Nadeln, F. 147–149°. — Benzolsulfonyl-p-tolylcyanamid, $C_{14}H_{12}O_2N_2S$, aus p-Tolylharnstoff (VII) u. II analog I, aus A. Nadeln, F. 91 bis 93°. — Toluol-p-sulfonyl-p-tolylcyanamid, $C_{15}H_{14}O_2N_2S$, aus VII u. VI analog I, aus A. Platten, F. 124–126°. — Benzolsulfonyl-p-methoxyphenylcyanamid, $C_{14}H_{12}O_3N_2S$,

aus p-Methoxyphenylharnstoff (VIII) u. II analog I, aus verd. A. Nadeln, F. 102—103°. — *Toluol-p-sulfonyl-p-methoxyphenylcyanamid*, C₁₀H₁₄O₂N₂S, aus VIII u. VI analog I, aus A. Plättchen, F. 117—118°. — *Toluol-p-sulfonyltoluol-p-sulfonyloxyphenylcyanamid*, C₂₁H₁₈O₆N₂S₂, aus p-Oxyphenylharnstoff u. 3 Mol VI analog I, aus A. + W. + Aceton Nadeln, F. 171—173°. — *Benzolsulfonyl-1-naphthylcyanamid*, C₁₇H₁₂O₂N₂S, aus 1-Naphthylharnstoff (IX) u. II analog I, aus A. + Aceton Nadeln, F. 144—146°. — *Toluol-p-sulfonyl-1-naphthylcyanamid*, C₁₈H₁₄O₂N₂S, aus IX u. VI analog I, aus A. Nadeln, F. 156 bis 157°. — *p-Nitrobenzolsulfonyl-1-naphthylcyanamid*, C₁₇H₁₁O₄N₃S, aus IX u. p-Nitrobenzolsulfonylchlorid analog I, aus A. + Aceton blaßgelbe Nadeln, F. 177—178°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1034—38. April. London, Univ., King's Coll. of Household and Social Sci.) HENKEL. 1040

H. B. Hass und Myron L. Bender, *Die Reaktion von Benzylhalogeniden mit dem Natriumsalz des 2-Nitropropan. Eine allgemeine Synthese von substituierten Benzaldehyden*. Beschrieben wird die Darst. von p-substituierten Benzaldehyden aus p-substituierten Benzylhalogeniden mit Hilfe von 2-Nitropropan-Na nach folgendem Schema: CH₂-C₆H₄-CH₂Br + [(CH₃)₂C=NO₂]⁻Na⁺ → CH₂-C₆H₄-CHO + (CH₃)₂C:NOH + NaBr. p-Nitrobenzylchlorid lieferte den erwarteten p-Nitrobenzaldehyd nur in 1% Ausbeute; als Hauptprodukt entstand 2-Nitro-2-methyl-1-p-nitrophenylpropan: O₂N-C₆H₄-CH₂Cl + [(CH₃)₂C=NO₂]⁻Na⁺ → O₂N-C₆H₄-CH₂-C(NO₂)(CH₃)₂ + NaCl. Im Laufe der Unters. wurden drei neue p-substituierte Benzylhalogenide dargestellt.

Versuche (alle FF. korrig.; prozentuale Ausbeuten in []): *Methyl-p-cyanbenzyläther*, C₉H₉ON, durch tropfenweise Zugabe von Na-Methylatlsg. zu einer Lsg. von p-Cyanbenzylbromid in Bzl. u. Erhitzen des Reaktionsgemisches zum Sieden, Kp.₄ 101—102°; n_D²⁰ = 1,5266; [84%]. — *Methyl-p-acetobenzyläther*, C₁₀H₁₂O₂, aus vorst. Verb. u. CH₃MgBr, Kp._{3,5} 107—109°; n_D²⁰ = 1,5287; [62%]. — *p-Acetobenzylbromid*, C₈H₇OBr, aus vorst. Verb. u. 48% ig. HBr, F. 32—33°; Kp.₅ 134—136°; [46%]. — *p-Trifluormethylbenzoesäureäthylester*, durch tropfenweise Zugabe von absol. A. zu p-Trifluormethylbenzoylchlorid in Ggw. von Pyridin bei 15° u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches, Kp._{5,5} 80,0 bis 80,5°; n_D²⁵ = 1,4478; [85%]. — *p-Trifluormethylbenzylalkohol*, C₈H₇OF₃, aus vorst. Verb. mit LiAlH₄, Kp.₄ 78,5—80°; n_D²⁰ = 1,4600; [94%]. — *p-Trifluormethylbenzylbromid*, C₈H₆BrF₃, aus vorst. Verb. u. 48% ig. HBr, Kp.₅ 65—66°; n_D²⁰ = 1,4918; [90%]. — *p-Dimethylaminobenzylalkohol*, bei der Einw. von LiAlH₄ auf p-Dimethylaminobenzaldehyd, Kp.₁ 116,5—117°; n_D²⁰ = 1,5795; [75%]. — [*p-Oxymethylphenyl*]-trimethylammoniumjodid, aus vorst. Verb. u. CH₃J in Aceton nach SMITH u. WALCH (J. chem. Soc. [London] 1934. 730). F. 231—232° (Zers.). — [*p-Jodmethylphenyl*]-trimethylammoniumjodid (I), C₁₀H₁₅NJ₂, aus vorst. Verb. u. 57% ig. HJ bei 25°, Nadeln aus Aceton, F. 200 bis 250° (Zers.); [79%]. — *p-Toluylaldehyd*, aus p-Xylylbromid (F. 34—35°) u. 2-Nitropropan in Na-Äthylatlsg. bei Zimmertemp., Kp.₆ 68—72°; n_D²⁰ = 1,5420; [70%]. — Analog wurden aus den entsprechenden Benzylbromiden die folgenden Aldehyde dargestellt: *p-Brombenzaldehyd*, F. 56—57°; [75%]. — *Benzaldehyd*, Kp.₁₃ 63—64°; n_D²⁰ = 1,5446; [73%]. — Verb. (C₈H₆O)_x, aus p-Acetobenzylbromid bei 25°, wahrscheinlich durch Aldolkondensation aus dem p-Acetobenzaldehyd entstanden, erweicht bei 300°; [77%]. — *p-Carbomethoxybenzaldehyd*, F. 61—63°; [72%]; *Phenylhydrazon*, F. 142—144°. — *p-Cyanbenzaldehyd*, F. 95—96°; [70%]; *Phenylhydrazon*, F. 144—145°. — *p-Trifluormethylbenzaldehyd*, C₈H₅OF₃, Kp.₁₃ 66—67°; n_D²⁰ = 1,4630; [77%]. — [*p-Formylphenyl*]-trimethylammoniumjodid, C₁₀H₁₄ONJ, aus I, F. 152° (Zers.); [68%]. — *4-Nitro-1-[β-nitro-β-methylpropyl]-benzol*, aus p-Nitrobenzylchlorid (F. 70—71°) bei 80°, F. 64—66°; [83%]; daneben geringe Mengen (1%) p-Nitrobenzaldehyd. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1767—69. Mai 1949. Lafayette, Ind., Dep. of Chem. and Purdue Res. Foundation, Purdue Univ.)

HILLGER. 1050

William H. Rauscher, Irving S. Goldstein und Maxwell Breslau, *Die Reaktion von Diäthanolamin mit Nitrilen und mit Kaliumcyanid*. Durch Kochen mit Diäthanolamin (I) am Rückfluß werden Benzotrinitril u. Benzylcyanid (II) zu Benzoesäure bzw. Phenyllessigsäure verseift. (Beste Ausbeuten bei 5 Moll. I auf 1 Mol. Nitril.) Bei der Rk. mit II konnten W. u. Piperazino-1,4-bis-(β-äthanol) (F. 134,6—135,2°; p-Nitrobenzoat, F. 158—160°) isoliert werden, die Verseifung der Nitrile beruht also auf einer Cyclisierung von I unter Wasserabspaltung. — Unter analogen Reaktionsbedingungen entstehen aus I u. KCN *K-Formiat*, *K-Succinat* u. NH₃. Das bernsteinsäure Salz entsteht stets in bedeutend größerer Menge als das Formiat; I allein zeigt beim Erhitzen nur geringe NH₃-Abspaltung, KCN hat keinen katalyt. Einfl. auf diese Zers. von I. (J. Amer. chem. Soc. 71. 358—59. Jan. 1949. Troy, N. Y., Rensselaer Polytechn. Inst.) KRESSE. 1100

Henry M. Woodburn und Cyrus E. Sroog, *Die Darstellung und Eigenschaften von Estern, die mit einigen Insektiziden verwandt sind*. Beschrieben wird die Synth. einer Anzahl von Mono-, Di- u. Trichloräthylestern der p-Chlor-, o-Chlor-, 2,4-Dichlor- u. 3,4-Dichlor-

benzoesäuren. Die vorläufige Unters. ergab, daß keiner der dargestellten Ester insekticide Wrkg. zeigt. Die benötigten Säurechloride wurden aus den entsprechenden Säuren u. SOCl₂ (100% ig. Überschuß) bei 100–135° gewonnen; Ausbeuten 72–90%. *Benzoylchloride*: *p*-Chlor-, Kp.₃₂ 127–129°. *o*-Chlor-, Kp.₄₅ 133–137°. *3.4*-Dichlor-, Kp.₄₂ 153 bis 155°. *2.4*-Dichlor-, Kp.₂₃ 146–149°. — *2.2*-Dichloräthanol, aus Dichloracetylchlorid durch Red. mit LiAlH₄ in absol. Ae. (Einzelheiten s. nachst. Ref.). — *2.2*-Trichloräthanol, Darst. nach CHALMERS („Org. Syntheses“, Coll. Vol. II [1943.] 598). — *Chlorbenzoesäure*-[*2.2*-trichloräthyl]-ester (prozentuale Ausbeute in []): *p*-Chlor-, C₆H₅O₂Cl₂, durch tropfenweise Zugabe von *p*-Chlorbenzoylchlorid zu *2.2*-Trichloräthanol unter Feuchtigkeitsausschluß bei 110–115°, Kristalle aus 95% ig. A., F. 49–49,5°; [84%]; sehr leicht lösl. in Bzl., Aceton u. heißem 95% ig. Äthylalkohol. *o*-Chlor-, F. 39–40,5°; [84%]. *2.4*-Dichlor-, F. 33–34°; [75%]. *3.4*-Dichlor-, Kp.₃₈ 208–209°; n_D²⁵ = 1,564; [65%]. — *Chlorbenzoesäure*-[*2.2*-dichloräthyl]-ester: *p*-Chlor-, F. 60–62°; [78%]. *o*-Chlor-, Kp.₈₋₉ 150–154°; n_D²⁵ = 1,549; [86%]. *2.4*-Dichlor-, Kp.₁₀ 180–182°; [85%]. *3.4*-Dichlor-, F. 64–65°; [89%]. — *Chlorbenzoesäure*-[*2*-chloräthyl]-ester: *p*-Chlor-, F. 38–38,5°; [79%]. *o*-Chlor-, F. 30–31°; [74%]. *2.4*-Dichlor-, Kp.₃₅ 198–199°; n_D²⁵ = 1,561; [80%]. *3.4*-Dichlor-, F. 47–48,5°; [89%]. Die fl. Ester sind mischbar mit Aceton u. Bzl., teilweise mischbar mit 95% ig. Äthylalkohol. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1709–10. Mai 1949. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) HILGER. 1110

Cyrus E. Sroog, Chen Ming Chih, Franklin A. Short und Henry M. Woodburn, *Reduktion von Chloressigsäurederivaten durch Lithiumaluminiumhydrid: Eine Synthese des Dichloräthanol*s. Mono-, Di- u. Trichloressigsäuren, ihre Ester u. Säurechloride lassen sich mit Hilfe von LiAlH₄ glatt reduzieren, wobei Mono-, Di- u. Trichloralkohole entstehen. Die Meth. eignet sich bes. für die Darst. von *2.2*-Dichloräthanol. Man läßt Dichloracetylchlorid, Dichloressigsäure oder den Äthylester in mit LiAlH₄ (20% Überschuß) versetzten sd. absol. Ae. unter Rühren eintropfen, zers. das überschüssige Hydrid mit W. unter Kühlung, hydrolysiert das Reaktionsprod. mit 10% ig. H₂SO₄ u. fraktioniert im Vakuum (prozentuale Ausbeuten in []): *2.2*-Dichloräthanol, C₂H₄OCl₂, Kp.₇₃₉ 145°; [63–65%]. — *2*-Chloräthanol, aus der Säure [13%], aus dem Ester [37%], aus dem Säurechlorid [62%]. — *2.2.2*-Trichloräthanol, aus der Säure [31%], aus dem Ester [65%], aus dem Säurechlorid [64%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1710–11. Mai 1949. Buffalo, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) HILGER. 1110

Roger Boudet, *Wirkung von Wärme und einigen Oxydationsmitteln auf N-Benzylarylthiamide*. Während *N*-Phenylarylthiamide bei erhöhter Temp. in Ggw. von O₂ zu *2*-Arylbenthiazolen cyclisiert werden, sind *N*-Benzylarylthiamide (I) bis 250° beständig. Bei höherer Temp. (~400°) zers. sich die Verbb. vom Typ I zu den entsprechenden Nitrilen, H₂S u. *trans*-Stilben (II). O₂ hat auf diese Zers. keinen Einfl., sie verläuft im Vakuum, an der Luft u. bei Ggw. von KOH in gleicher Weise. So entstanden aus *N*-Benzylbenthiamid Benzonnitril, aus *N*-Benzyl-*2*-chlorbenthiamid *2*-Chlorbenzonitril, aus *N*-Benzyl-*4*-methoxybenthiamid *4*-Methoxybenzonitril u. aus *N*-Benzyl-*4*-methylbenthiamid *4*-Methylbenzonitril neben II. *N*-Benzyl-*4*-nitrobenthiamid zers. sich sehr heftig, hier konnte nur II in dem Reaktionsprod. nachgewiesen werden. Vf. hält bei der Rk. die intermediäre Bldg. einer

Verb. C₆H₅C^NCH.C₆H₅ für möglich. — Auch Oxydationsmittel bewirken keine Cyclisierung der Verbb. vom Typ I, Ferricyanide wirken nicht ein, Behandlung mit Br₂ u. Bisulfitlg. führt zu den entsprechenden *N*-Benzylamiden. Nach den Ergebnissen des Vf. übt also die Methylengruppe in den Verbb. vom Typ I eine spez. Wrkg. auf den Verlauf der Rkk. aus. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 756–58. 28/2. 1949.) KRESSE. 1110

Roger Boudet, *Über die N-Benzylthiamide*. 1. Mitt. Zum Zwecke der späteren Darst. von Thiazinen durch Ringschluß werden als Ausgangsprod. zahlreiche, meist neue *N*-Benzylthiamide (II) über die entsprechenden *N*-Benzylamide (I) hergestellt. Thiamide aus Säuren der arom. Reihe werden leichter u. mit größeren Ausbeuten erhalten als die aus aliph. Säuren.

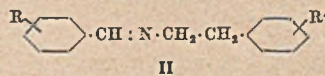
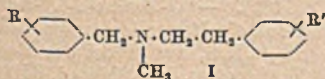
Versuche (FF. korr.): I werden durch Erhitzen äquimol. Mengen von Benzylamin mit organ. Säuren, Abdest. des gebildeten W. bis zum theoret. Vol. u. Umkristallisation aus W.-A. hergestellt. *N*-Benzylmethanamid, 93% (Ausbeute); *N*-Benzyläthanamid, 97%; *N*-Benzyl-*1*-phenyläthanamid, 99%; *N*-Benzylpropanamid, 92%; *N*-Benzylbutanamid, 96%; *N*-Benzyl-*2*-methylpropanamid, 94%; *N*-Benzylhexanamid, 63%; *N*-Benzylbenzamid, 91%; *N*-Benzyl-*4*-methoxybenzamid, 92%; *N*-Benzyl-*4*-methylbenzamid, 90%; *N*-Benzyl-*2*-chlorbenzamid, C₁₄H₁₂ONCl, F. 99–99,5°, 92%. — Die II werden aus den I durch Kochen von 20 g I in 100 cm³ Xylol oder Tetralin unter Zugabe von 10 g Phosphorpentasulfid unter energ. Rühren hergestellt. Die Benzylarylthiamide werden durch einfaches Umkristallisieren aus A. oder A.-W., die Benzylalkylthiamide durch Vakuumdest. u. mehrfaches Umkristallisieren aus Bzl.-PAe. ge-

reinigt. Die ersteren sind gelbe, die letzteren weiße Prodd., deren FF. 20—25° unter jenen der I liegen. *N*-Benzylbenzthiamid, C₁₄H₁₃NS, hellgelbe Kristalle, F. 85,5—86°, 90%. — *N*-Benzyl-4-nitrobenzthiamid, C₁₄H₁₂O₂N₂S, gelbe Kristalle, F. 100—105°, 89%. — *N*-Benzyl-2-chlorbenzthiamid, C₁₄H₁₂NCIS, grünlichgelbe Kristalle, F. 67°, 92%. — *N*-Benzyl-4-methylbenzthiamid, C₁₅H₁₅NS, gelbe Kristalle, F. 87,5—88,5°, 70%. — *N*-Benzyl-4-methoxybenzthiamid, C₁₅H₁₅ONS, gelbe Kristalle, F. 98,7—99°, 50%. — *N*-Benzyläthanthiamid, C₉H₁₁NS, Flitter, F. 73—73,2°, 40%. — *N*-Benzylpropanthiamid, C₁₀H₁₃NS, Kristalle, Kp.₃₀ 213—215°; F. 45—45,5°, 30%. — *N*-Benzylbutanthiamid, C₁₁H₁₅NS, Kristalle, Kp.₁₄ 199—200°; F. 43—44°, 45%. — *N*-Benzyl-2-methylpropanthiamid, C₁₁H₁₅NS, Kristalle, Kp.₃₀ 203—205°; F. 47,5—48,3°, 40%. — *N*-Benzylhexanthiamid, C₁₃H₁₆NS, Kp.₁₇ 204 bis 205° Kristalle, F. 43—43,5°, 30%. — Es war nicht möglich, *N*-Benzylmethanthiamid auf dem gleichen Wege wie die erwähnten Homologen darzustellen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 172—77. Jan./Febr. 1949.) ROTTER. 1110

Kai Arne Jensen und S. Christiansen Linholt, *Einige substituierte Amide der Salicylsäure*. Durch Umsatz von Acetylsalicylsäurechlorid mit den entsprechenden Aminen in Pyridinlg. werden die unten aufgeführten Amide der Salicylsäure erhalten. Die Amide sind in Lsg. 1:5000 gegen *Diplococcus pneumoniae* (Typ I), *Eberthella typhosa*, *Staphylococcus aureus* u. *Escherichia coli* ohne Wirkung.

Versuche: 2-(*o*-Oxybenzamido)-thiazol, Nadeln, leicht lösl. in A., F. 258°. — 2-(*o*-Oxybenzamido)-pyridin, Nadeln, leicht lösl. in A., F. 210°. — 2-(*o*-Oxybenzamido)-5-methyl-1.3.4-thiodiazol, fast unlösl. in A., F. 298°. — 4-(*o*-Oxybenzamido)-benzolsulfonamid, aus A. F. 257°. — 4-(*o*-Oxybenzamido)-2-benzolsulfonamidothiazol, F. 268° (Ausbeute gering). — 4.4'-Di-(*o*-oxybenzamido)-diphenylsulfon, aus A. F. 265°. — Bis auf die angegebene Ausnahme Ausbeuten bei 80%. — Acetylsalicylsäurechlorid wird in nahezu 100%ig. Ausbeute durch ½ std. Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetylsalicylsäure u. Thionylchlorid auf 60° u. folgende Vakuumdest. (Kp.₁₅ 140°) erhalten. (Acta chem. scand. 3. 205—06. 1949. Kopenhagen, Univ., Chem. Labor.) L. LORENZ. 1140

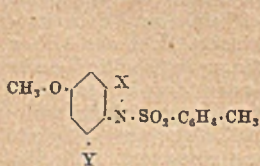
A. R. Surrey, A. Mooradian, R. A. Cutler, C. M. Suter und J. S. Buck, *Antifibrillatorische Mittel. Die Darstellung einiger N-Benzyl-N-methylphenäthylamine*. Beschrieben wird die Synth. einer Anzahl von Verb. vom Typ I. Die SCHIFFSchen Basen vom Typ II wurden gewonnen durch Kondensatioñ der entsprechenden Benzaldehyde mit β -Phenäthylaminen. In den meisten Fällen wurden sie nicht isoliert, sondern direkt zu den *N*-Benzyl- β -phenäthylaminen reduziert. Durch Alkylierung der sek. Amine mit HCHO u. HCO₂H gelangt man zu den gewünschten *N*-Methyl-*N*-benzyl- β -phenäthylaminen. Äthyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin ließ sich aus dem entsprechenden sek. Amin mit Diäthylsulfat in guter Ausbeute gewinnen. Nach den bisher vorliegenden Unters. sind Methyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin u. Methyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-[β -(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin die besten antifibrillator. Mittel. Erstgenannte Verb. erwies sich an anästhesierten Katzen 2,3mal wirksamer als Chinidin u. 1,3mal wirksamer als α -Fagarin. Das Verhältnis seiner Giftigkeit zur Wirksamkeit ist günstig. Interessant ist, daß beim Übergang eines tert. Amins in die entsprechende quaternäre Base die antifibrillator. Wrkg. verloren geht.



Versuche (FF. korr.): *N*-[3-Methoxy-4-äthoxybenzal]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, Kristalle aus Skellysolve B, F. 68,2—69,4°. — *N*-[4-Methoxybenzal]-[β -(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, Kristalle aus Skellysolve B, F. 63,2—63,9°. — *N*-[3.4-Dimethoxybenzal]-[β -(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, Kristalle aus Skellysolve B, F. 74,9 bis 76,7°. — Die nachst. beschriebenen sek. Amine wurden dargestellt durch Umsetzung äquimol. Mengen der entsprechenden Benzaldehyde u. β -Phenäthylamine bei Zimmer-temp. (20 Stdn.) oder auf dem Wasserbad (1½ Stde.) u. die erhaltene SCHIFFSche Base katalyt. in Ggw. von Pd-Kohle red.; die auf Zugabe von alkoh. HCl gefällten Hydrochloride lassen sich aus W. oder Isopropylalkohol umkristallisieren (die F.-Angaben betreffen die Hydrochloride): [4-Methoxybenzyl]-[β -phenäthyl]-amin, F. 256—259°. — [3.4-Dimethoxybenzyl]-[β -phenäthyl]-amin, F. 212—213°. — [3-Methoxybenzyl]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 165—166°. — [3.4-Dimethoxybenzyl]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 224—225°. — [3.4-Methylenedioxybenzyl]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 239 bis 242°. — [3-Methoxy-4-äthoxybenzyl]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 209—210°. — [3.4.5-Trimethoxybenzyl]-[β -(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 158—160°. — [3-Methoxybenzyl]-[β -(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 138—140°. — [4-Methoxybenzyl]-[β -(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 225—228°. — [3.4-Dimethoxybenzyl]-[β -(3.4-dimethoxy-

phenyl)-äthyl]-amin, F. 166—168°. — [3.4-Methylenedioxybenzyl]-[β-(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 195—198°. — [4-Methoxybenzyl]-[β-(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 248—249°. — [3.4-Dimethoxybenzyl]-[β-(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 205,5 bis 206°. — [3.4-Methylenedioxybenzyl]-[β-(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 240 bis 241°. — [3-Methoxybenzyl]-[β-(3.4.5-trimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 154,5—155°. — Die nachst. beschriebenen tert. Amine wurden dargestellt durch Erhitzen von 1 Mol der vorst. sek. Amine mit 1,1 Mol 35—40% ig. HCHO u. 2,5 Mol HCO₂H auf dem Wasserbad (8—12 Stdn.); die tert. Aminhydrochloride wurden durch Umkristallisieren aus Isopropylalkohol oder A. + Ae. gereinigt (die F.-Angaben betreffen die Hydrochloride): Methyl-[4-methoxybenzyl]-β-phenäthylamin, F. 145—149°. — Methyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-β-phenäthylamin, F. 190,8—191,9°. — Methyl-[3-methoxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 149—152°. — Methyl-[4-methoxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 145,5 bis 147,6°. — Methyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 190 bis 192° (Methojodid, C₂₀H₂₈O₃N·J, F. 206—207,2°). — Methyl-[3.4-methylenedioxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 169,5—171°. — Methyl-[3-methoxy-4-äthoxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 178,4—179,5°. — Methyl-[3.4.5-trimethoxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 198,2—200°. — Methyl-[3-methoxybenzyl]-[β-(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 166,5—167,5°. — Methyl-[4-methoxybenzyl]-[β-(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 181—182°. — Methyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-[β-(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 199—201°. — Methyl-[3.4-methylenedioxybenzyl]-[β-(3.4-dimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 190—192°. — Methyl-[4-methoxybenzyl]-[β-(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 182,4—183,2°. — Methyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-[β-(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 180—181°. — Methyl-[3.4-methylenedioxybenzyl]-[β-(3.4-methylenedioxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 205,6—206,6°. — Methyl-[3-methoxybenzyl]-[β-(3.4.5-trimethoxyphenyl)-äthyl]-amin, F. 166—166,5°. — Äthyl-[3.4-dimethoxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin, beim Kochen von [3.4-Dimethoxybenzyl]-[β-(4-methoxyphenyl)-äthyl]-amin mit Diäthylsulfat in wss. KOH + Aceton; Hydrochlorid, C₂₀H₂₇O₃N·HCl, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 134,8—136,6° (J. Amer. chem. Soc. 71. 2421—22. Juli 1949. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) HILLGER. 1210

Martin J. Weiss und Charles R. Hauser, Eine versuchte Synthese eines aliphatischen Analogos des Plasmochins. Vff. berichten über einen Vers. zur Darst. eines Analogos des Plasmochins der Konst. VI (R = —[CH₂]₃·N·[C₂H₅]₂) aus der Verb. I über die Zwischenstufen II bis V. Doch führte die Hydrolyse von V zu keinem einheitlichen Prod. (vgl. hierzu auch BARBER, MAJOR u. WRAGG, J. chem. Soc. [London] 1946. 613).



I X = H, Y = NO₂

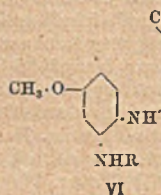
II X = C₂H₅, Y = NO₂

III X = C₂H₅, Y = NH₂

IV X = C₂H₅, Y = NH·SO₂·C₆H₄·CH₃

V X = C₂H₅, Y = N(SO₂·C₆H₄·CH₃)·[CH₂]₃·N(C₂H₅)₂

F. 112°; (91%). — 3-p-Toluolsulfonamido-4-(N-n-propyl-p-toluolsulfonamido)-anisol (IV), C₂₄H₂₆O₅N₂S₂, beim Kochen von III mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin (7½ Stdn.), Kristalle aus verd. A., F. 167° (korr.); (90%). — 3-(N-γ-Diäthylaminopropyl-p-toluolsulfonamido)-4-(N-n-propyl-p-toluolsulfonamido)-anisol (V), C₃₁H₄₃O₅N₂S₂, beim Kochen von IV mit γ-Diäthylaminopropylchlorid in Dioxan (17 Stdn.), F. 152—154°; die aus Dioxan + W. erhaltenen Kristalle schm. bei 130—133°; (96%). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2268—69. Juni 1949. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.) HILLGER. 1230



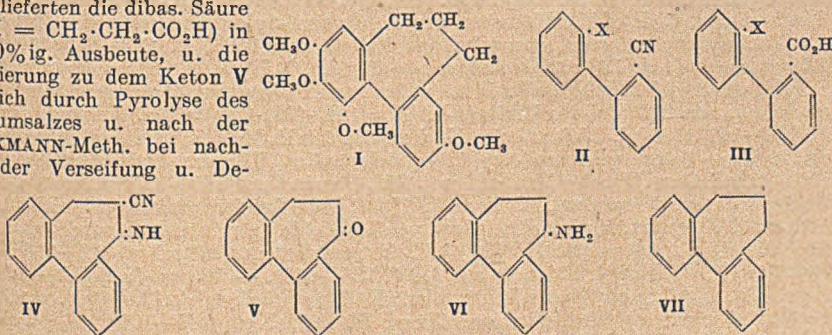
VI

Versuche (Ausbeute in Klammern): 3-Nitro-4-(N-n-propyl-p-toluolsulfonamido)-anisol (II), C₁₇H₂₀O₆N₂S, beim Kochen von 3-Nitro-4-[p-toluolsulfonamido]-anisol (I) mit n-Propylbromid bei Ggw. von wasserfreiem K₂CO₃ in A. (17 Stdn.), Kristalle aus verd. A., F. 107—108°; (64%). — 3-Amino-4-(N-n-propyl-p-toluolsulfonamido)-anisol (III), C₁₇H₂₀O₃N₂S, aus II bei der Red. mit Zn-Staub u. NH₄Cl in sd. 85% ig. A. (5 Stdn.), Kristalle aus verd. A., F. 112°; (91%). — 3-p-Toluolsulfonamido-4-(N-n-propyl-p-toluolsulfonamido)-anisol (IV), C₂₄H₂₆O₅N₂S₂, beim Kochen von III mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin (7½ Stdn.), Kristalle aus verd. A., F. 167° (korr.); (90%). — 3-(N-γ-Diäthylaminopropyl-p-toluolsulfonamido)-4-(N-n-propyl-p-toluolsulfonamido)-anisol (V), C₃₁H₄₃O₅N₂S₂, beim Kochen von IV mit γ-Diäthylaminopropylchlorid in Dioxan (17 Stdn.), F. 152—154°; die aus Dioxan + W. erhaltenen Kristalle schm. bei 130—133°; (96%). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2268—69. Juni 1949. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.) HILLGER. 1230

Guy Emschwiller und Jean-Louis Saconney, Über die Chlorbromcyclohexane. Die gleichzeitige Addition von Cl₂ u. Br₂ an Bzl. unter der katalyt. Einw. von Licht gestattet die Darst. von Chlorbromcyclohexanen mit veränderbarem Cl- u. Br-Geh., welche analog dem Hexachlorcyclohexan (I) insekticide Eigg. besitzen. Einhaltung niedriger Temp. bei gleichzeitigem starken Rühren ist wichtig, um sek. Substitutions-Rkk. zurückzudrängen. Die langsame Br₂-Addition wird durch gleichzeitige Ggw. von Cl₂ bedeutend beschleunigt; dies wird der Bldg. von Bromchlorid, BrCl, zugeschrieben, u. der Mechanismus der Entstehung von C₆H₆ClBr₃ gedeutet. Es werden drei Methoden der Darst. von Chlorbromcyclohexanen beschrieben, die sich durch die Art der Cl₂- u. Br₂-Zugabe unterscheiden. —

In einem Kolben mit Rührer, der mit W. bzw. Eiswasser gekühlt werden kann u. mit zwei Lampen von je 200 Watt belichtet wird, nach Meth. 1 Br₂ vorher zugegeben u. Cl₂ nachträglich eingeleitet. Es bilden sich Chlorbromcyclohexane von der mittleren Zus. C₆H₆Cl_{1,4-1,2}Br_{4,6-4,8}, vorwiegend C₆H₆ClBr₅. Bei 20° tritt zu 6% Substitution ein. Bei Meth. 2 werden Cl₂ u. Br₂ vorher gemischt u. zugegeben. Es werden Verb. der mittleren Zus. C₆H₆Cl_{1-2,1}Br_{5-3,9} erhalten. Nach Meth. 3 wird Br₂ tropfenweise bei gleichzeitigem Einleiten von Cl₂ zugegeben; sie ist für die Darst. Br-reicher Verb. am geeignetsten. — Nach Betrachtung der Isomerieverhältnisse bei I wird berechnet, daß ein Gemisch von *Dichlorotetrabrom-, Trichlortribrom- u. Tetrachlordibromcyclohexanen* 108 verschied. Verb. enthalten könnte. Die prakt. erhaltenen Gemische sind weiß bis gelbliche Pulver, von denen 3 Proben bes. untersucht wurden: A, mit der ungefähren Formel C₆H₆ClBr₅; B, C₆H₆Cl₂Br₃; C, C₆H₆Cl₄Br₂. Das jeweilige Ausgangsprod. wird in der Kälte mit Methanol oder A. unter 3—4maliger Wiederholung im Mörser verrieben, um die leichtestlösl. Bestandteile, γ - u. δ -Deriv., zu eliminieren. Das Unlösliche wird hierauf fraktioniert aus Bzl. krist. u. der Fortschritt in der Änderung des F. beobachtet. Aus A: C₆H₆ClBr₅, F. 203,5°, infolge der kristallograph. Analogie zu α -I ein α -Isomeres. A besteht zu 54,4% aus diesem u. einem bei 190—195° schm. Isomeren neben 30% nichtkrist. Prodd. u. 15,5% verunreinigten Zwischenprodukten. — B: sehr komplexe Mischung aus nichtkrist. oder sirupösen Prodd., schlecht krist. Prodd., F. 95—105°, gut ausgebildeten Nadeln, F. 155—165° (vermutlich γ -Isomeres), Täfelchen u. Prismen, F. 167—171°, 175—177°, 184—185°, Gruppen von α -Isomeren darstellend, u. schließlich oktaedr. Kristalle, ohne Zers. über 260° sublimierend. — C: gleichfalls komplexes Gemisch, das in 9 Gruppen zerlegt wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16, 118—21. Jan./Febr. 1949. Paris, Ecole de Phys. et de Chim., u. Etablissements Kuhlmann, Labor. de recherches.) ROTTER. 1810

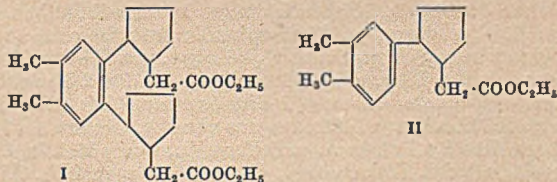
Henry Rapoport und Arthur R. Williams, *Eine Synthese von Dibenzocycloheptadien*. Zwecks Darst. von Verb., die einen Dibenzocycloheptadien-Ring enthalten, wie er in dem durch Abbau von *Colchicin* gewonnenen 1.2.3.9-Tetramethoxydibenzo-[a.c]-[1.3]-cycloheptadien (I) vorliegt, wurde Phenanthrenchinonmonoxim durch BECKMANNsche Umlagerung in 2'-Cyanbiphenylcarbonsäure-(2) (II; X = CO₂H) übergeführt u. das Säurechlorid (II; X = COCl) mit (C₂H₅)₂Cd umgesetzt. Vers., aus II (X = CO·C₂H₅) die entsprechende Propionsäure II (X = CH₂·CH₂·CO₂H) nach WILGERODT zu gewinnen, schlugen fehl, u. auch die aus dem Nitril durch Hydrolyse erhaltene Säure III (X = COC₂H₅) gab die gewünschte dibas. Säure III (X = CH₂·CH₂·CO₂H) nur in geringer (8%) Ausbeute. Der zweite Weg ging aus von dem Aldehyd II (X = CHO), der aus dem Säurechlorid II (X = COCl) durch Red. nach ROSENMUND leicht zugänglich war. Durch Kondensation mit Malonsäure, nachfolgende Decarboxylierung u. Red. gelang die Darst. der dibas. Säure III (X = CH₂·CH₂·CO₂H), die auch durch Hydrolyse der Cyanzimtsäure II (X = CH:CH·CO₂H) u. Hydrierung des Hydrolyseprod. III (X = CH:CH·CO₂H) oder über die gesätt. Cyansäure II (X = CH₂·CH₂·CO₂H) synthetisiert werden konnte. Beide Wege lieferten die dibas. Säure III (X = CH₂·CH₂·CO₂H) in ca. 80% ig. Ausbeute, u. die Cyclisierung zu dem Keton V ließ sich durch Pyrolyse des Thoriumsalzes u. nach der DIECKMANN-Meth. bei nachfolgender Verseifung u. De-



carboxylierung des intermediären β -Ketoesters erwirken (Ausbeute ca. 50%). In ausgezeichneter Ausbeute erhält man V nach ZIEGLERS Cyclisierungsmeth. (Liebigs Ann. Chem. 504, [1933.] 94) aus dem Dinitril II (X = CH₂·CH₂·CN) u. Hydrolyse des Cyanimins IV. Die Aminoverb. VI läßt sich aus dem Keton durch reduktive Aminierung oder besser nach der LEUCKART-Rk. gewinnen. Bei der Red. von V nach der von HUANG-MINLON (C. 1948. I, 46) verbesserten WOLFF-KISHNERSchen Meth. gelang es, *Dibenzo-[a.c]-[1.3]-cycloheptadien* (VII) in guter Ausbeute zu erhalten. VII existiert in 2 dimorphen Formen vom F. 40 u. 54,5—55°; es unterscheidet sich in mancherlei Hinsicht von dem Isomeren 9-Methyl-9.10-dihydrophenanthren.

Versuche (FF. korr.; prozentuale Ausbeuten in []): *Phenanthrenchinonmonoxim*, Bldg. nach der Meth. von PSCHORR (Ber. dtsch. chem. Ges. 35. [1902.] 2729); [87%]. — 2-[2'-*Cyanphenyl*]-benzoesäure (II; X = CO₂H), durch Modifizierung der Meth. von WERBER u. PIQUET (Ber. dtsch. chem. Ges. 37. [1904.] 4311), Prismen aus Bzl., F. 170–172°; [88%]. — 2-[2'-*Cyanphenyl*]-benzoylchlorid (II; X = COCl), aus vorst. Säure beim Kochen mit SOCl₂ in Bzl., Kristalle, F. 80–81°; [95%]. Als Nebenprod. entstehen ca. 10% 4-*Cyanfluorenon* (gelbe Nadeln, F. 244°), wenn das Säurechlorid unter 4–5 mm Druck bei 193 bis 195° dest. wird. — 2-[2'-*Cyanphenyl*]-*propiophenon* (II; X = CO·C₂H₅), C₁₈H₁₃ON, aus vorst. Säurechlorid u. Cd(C₂H₅)₂ in sd. Bzl., Nadeln aus A., F. 72–73°; [58%]; *Semicarbazon*, C₁₇H₁₆ON₄, Kristalle aus verd. A., F. 157–158°. — 2-[2'-*Cyanphenyl*]-benzaldehyd (II; X = CHO), C₁₄H₉ON, analog der Darst. von α-Naphthaldehyd (HERSHBERG u. CASON, C. 1942. II. 1234) aus dem Cyansäurechlorid in Xylol bei Ggw. von Pd + BaSO₄-Katalysator u. S + Chinolin neben geringen Mengen 4-*Cyanfluorenon*, Kristalle aus Bzl., F. 118–119°. Reinigung durch Sublimation unter vermindertem Druck; *Semicarbazon*, C₁₈H₁₂ON₄, Kristalle aus A., F. 203°; 2,4-*Dinitrophenylhydrazon*, C₂₀H₁₃O₄N₆, orangefarbene Nadeln aus Chlf., F. 249° (Zers.). — 2-[2'-*Cyanphenyl*]-zimtsäure (II; X = CH:CH·CO₂H), C₁₆H₁₁O₂N, beim Erhitzen des vorst. Aldehyds mit Malonsäure, Pyridin u. geringen Mengen Piperidin, Kristalle aus A., F. 224–225°; [83 bzw. 96%]; *p*-Nitrobenzylester, C₂₃H₁₆O₄N₂, Kristalle aus verd. A., F. 150–151°. — 2-[2'-*Carboxyphenyl*]-zimtsäure (III; X = CH:CH·CO₂H), C₁₆H₁₂O₄, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit 5n KOH in Äthylenglykol auf 200–205°, Kristalle aus verd. A., F. 230–231°. — β-[2-(2'-*Cyanphenyl*)-phenyl]-propionsäure (II; X = CH₂·CH₂·CO₂H), C₁₈H₁₃O₂N, bei der Hydrierung von vorst. Zimtsäure in 1n K₂CO₃-Lsg. bei Ggw. von 5% ig. Pd-Kohle bis zur Aufnahme von 1,07 Mol H₂ unter Druck, Kristalle aus Bzl. + Hexan, F. 117–118°; [84%]; *p*-Nitrobenzylester, C₂₂H₁₆O₄N₂, Kristalle aus verd. A., F. 99–101°. — β-[2-(2'-*Carboxyphenyl*)-phenyl]-propionsäure (III; X = CH₂·CH₂·CO₂H), C₁₆H₁₄O₄, aus vorst. Zimtsäure bei der Hydrierung analog vorst. Rk. [98%] oder bei der Hydrolyse von II (X = CH₂·CH₂·CO₂H) [94%] oder beim Kochen des Cyanketons II (X = CO·C₂H₅) mit alkoh. KOH, Behandeln des öligen 2-[2'-*Carboxyphenyl*]-*propiophenons* mit Morpholin u. S, Erhitzen zum Sieden, Versetzen mit Eisessig u. H₂SO₄ u. abermaligem Erhitzen zum Sieden [8%], Kristalle aus verd. A., F. 171–173°. — *Methylester* der β-[2-(2'-*Carbomethoxyphenyl*)-phenyl]-propionsäure, Öl, Kp.₃ 210–230°; [86 bzw. 96%]. — β-[2-(2'-*Cyanphenyl*)-phenyl]-propionamid, C₁₆H₁₄ON₂, Kristalle aus Bzl. + Hexan, F. 100–102°; [96%]. — β-[2-(2'-*Cyanphenyl*)-phenyl]-propionitril (II; X = CH₂·CH₂·CN), C₁₆H₁₂N₂, beim Erhitzen von vorst. Amid mit POCl₃ auf 80°, F. 55–56°, Kp.₁₋₂ 184–194°; [83%]. — *Dibenzo*[a.c]-[1.3]-*cycloheptadienon*-(5) (V), C₁₅H₁₂O, aus dem Th-Salz der dibas. Säure III (X = CH₂·CH₂·CO₂H) beim Erhitzen auf 350–380° unter 5–11 mm Druck [51%] oder aus dem Dimethylester beim Erhitzen mit Na in Xylol + wenig Methanol, Behandeln des rohen Ketoesters mit 0,5n alkoh. KOH bei Zimmertemp. u. Kochen der mit 1nH₂SO₄ auf pH 3 angesäuerten Lsg. bis zum Aufhören der CO₂-Entw. [44%], Kristalle aus verd. Methanol, F. 85–86°; *Semicarbazon*, C₁₆H₁₆ON₃, Plättchen aus A., F. (im evakuierten Röhrchen) 219–221°. 2,4-*Dinitrophenylhydrazon*, orangefarbene Nadeln aus Chlf., F. 238–239° (Zers.). — 6-*Cyandibenzo*[a.c]-[1.3]-*cycloheptadienimin*-(5) (IV), C₁₆H₁₂N₂, beim Kochen von 0,2 Mol LiC₆H₅ mit 0,4 Mol Methylanilin in Ae. u. langsamem Versetzen der abgekühlten Lsg. mit einer Lsg. von 0,12 Mol des Dinitrils II (X = CH₂·CH₂·CN) in Ae., Kristalle aus Chlf., F. 160–161°; [98%]. Liefert beim Kochen mit 18nH₂SO₄ bis zum Aufhören der CO₂-Entw. V. — 5-*Aminodibenzo*[a.c]-[1.3]-*cycloheptadien* (VI); das *Hydrochlorid*, C₁₅H₁₅N·HCl, entsteht aus V beim Erhitzen mit NH₄-Formiat auf 160–170° u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprod. mit konz. HCl [66%] oder bei der reduktiven Aminierung von V in mit NH₃ gesätt. Methanol bei Ggw. von Pd-Kohle unter Atmosphärendruck u. nachfolgendem Behandeln mit 1nHCl [31%], F. (im geschlossenen Röhrchen) 312–313° (Zers.); *Acetylderiv.*, C₁₇H₁₇ON, Kristalle aus A., F. 234–235°. — *Dibenzo*[a.c]-[1.3]-*cycloheptadien* (VII), C₁₅H₁₄, aus V beim Erhitzen mit KOH in Äthylenglykol bei Ggw. von 85% ig. Hydrazinhydrat, a) niedrigerschw. Form: F. 40°, Kp._{0,3} 99–100°; n_D²⁰ = 1,6229; n_D²⁵ = 1,6194; [60%]; b) höherschm. Form: aus der niedrigerschw. Form beim Aufbewahren bei Zimmertemp. oder beim Umkristallisieren aus Eisessig oder verd. A., F. 54 bis 55,5°; bildet kein Pikrat. — *N-Acetyl-3-aminodibenzo*[a.c]-[1.3]-*cycloheptadien*, C₁₇H₁₇ON, aus vorst. Verb. durch Nitrierung, Red. u. Acetylierung, Kristalle aus verd. A., F. 175–177°. — 9-*Methyl-9.10-dihydrophenanthren*, C₁₅H₁₄, bei der Hydrierung von 9-Methylphenanthren nach der Meth. von DURLAND u. ADKINS (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 135), Kp.₃ 158–160°, n_D¹⁵ = 1,6320, n_D²⁵ = 1,6270; bildet kein Pikrat. Liefert bei der Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure *Phenanthrenchinon* (F. 204–207°). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1774–78. Mai 1949. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.)

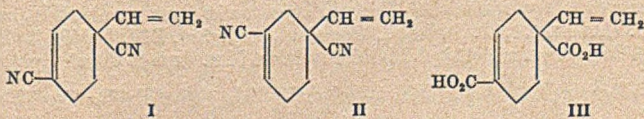
Paul Cagniant, *Über einige neue Arylierungsderivate des Δ²-Cyclopentenyllessigsäure-äthylesters*. (Vgl. BUU-HOI u. P. CAGNIANT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 220. [1945.] 744.) Durch Kondensation von Δ²-Cyclopentenyllessigsäureäthylester mit o-, m-, p-Xylol, Mesitylen u. Acenaphthen in CS₂ erhielt Vf. einige Ester, deren Konst. durch Überführung der entsprechenden Säurechloride in cycl. Ketone bewiesen wurde. Anisol, Brombenzol u. Veratrol konnten nicht kondensiert werden.



Versuche: 2-o-Xylylcyclopentyl-1-essigsäureäthylester (II), C₁₇H₂₄O₂, Kp.₁₃ 193°; D.₂₀⁴ = 1,012; n_D²² = 1,5099 (freie Säure, C₁₅H₂₀O₂, Kp.₁₃ 219°, Kristalle aus Bzl. + Pae., F. 81°; Amid, C₁₅H₂₁ON, Kristalle, F. 100°), neben etwas 3(?)-Isomerem u. dem Diester (I), C₂₂H₃₈O₄, Öl, Kp.₁₃ 282°; D.₁₉⁵ = 1,659; n_D¹⁹ = 1,514, dessen Säure nicht krist. erhalten werden konnte. — 6.7-Dimethyl-3.4-cyclopentanotetralon-(I), C₁₅H₁₈O, aus dem Säurechlorid von II, Öl, Kp.₁₅ 210°; n_D¹⁹ = 1,555; Semicarbazon, C₁₆H₂₁ON₃, Kristalle aus A., F. ca. 257°. — 2-m-Xylylcyclopentyl-1-essigsäureäthylester (III), C₁₇H₂₄O₂, Kp.₁₇ 201,5°; D.₁₉⁵ = 1,011; n_D²⁰ = 1,501 (freie Säure, C₁₅H₂₀O₂, nicht kristallisierbares Öl, Kp.₁₄ 223°; D.₁₇⁴ = 1,066; n_D¹⁷ = 1,5305; Amid, C₁₅H₂₁ON, Kristalle, F. 63°), neben 3-Isomerem u. wesentlicher Menge des Diesters, C₂₂H₃₈O₄, Öl, Kp.₁₇ 295°; D.₂₀⁴ = 1,062; n_D²⁰ = 1,513, dessen Säure nicht kristallisiert. — 5.7-Dimethyl-3.4-cyclopentanotetralon-(I), C₁₅H₁₈O, aus dem Säurechlorid von III, Kp.₁₄ 207°; n_D²⁰ = 1,5554; gab kein Semicarbazon. — 2-p-Xylylcyclopentyl-1-essigsäureäthylester (IV), C₁₇H₂₄O₂, Öl, Kp.₁₃ 195° (freie Säure, C₁₅H₂₀O₂, Öl, Kp.₁₅ 224°; D.₂₈⁴ = 1,061; n_D¹⁹ = 1,5294; Amid, C₁₅H₂₁ON, Kristalle, F. 105°), neben mehr Diester, C₂₂H₃₈O₄, Öl, Kp.₁₃ 287°; D.₂₀⁴ = 1,051; n_D²¹ = 1,514; dessen Säure, C₂₂H₃₀O₄, Kristalle aus Bzl., F. 145°. — 5.8-Dimethyl-3.4-cyclopentanotetralon-(I), C₁₅H₁₈O, aus dem Säurechlorid von IV, nicht kristallisierbares Öl, Kp.₁₅ 209°; n_D¹⁹ = 1,5552. — Bei allen Xylolkondensationen konnten keine Triester erhalten werden. 2-Mesitylcyclopentyl-1-essigsäureäthylester, C₁₈H₂₆O₂, Kp.₁₄ 212–213°; D.₁₇⁴ = 1,019; n_D¹⁷ = 1,5126 (freie Säure, C₁₆H₂₆O₂, gelbes, sehr viscoses Öl, Kp.₁₅ 233–235°), neben wenig entsprechendem 2.2'-Biscyclopentyllessigsäurediester. — 2.5'-Acenaphthylcyclopentyl-1-essigsäureäthylester, C₂₁H₂₄O₂, Kp.₄ 245°; D.₁₈⁴ = 1,108; n_D¹⁹¹ = 1,578 (Säure, C₁₉H₂₀O₂, nicht destillierbares gelbes Öl), neben wenig nicht zu reinigendem Diester. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 98–100. 3/1. 1949.) LINDENBERG. 1900

Z. Welvat, (unter Mitarbeit von Henriot), *Laboratoriumsnote über die Hydrolyse des 2-Methyl-1-cyanocylohexanols*. Die Hydrolyse des 2-Methyl-1-cyanocylohexanols (I) führt trotz Beachtung der Erfahrung, daß die Ggw. von Keton die Ausbeute durch Kondensation mit Cyanhydrin verringert, nur zu 5–10% ig. Ausbeuten an 2-Methyl-1-oxycyclohexancarbonsäure (II), denn Temperaturerhöhung ruft Steigerung der Dissoziationsgeschwindigkeit u. damit Bldg. neuen Ketons hervor. Anwendung von reinem I u. Hydrolyse bei niedrigen Temp., die die Rk. wohl sehr langsam verlaufen läßt, führte jedoch zu Ausbeuten von über 70% an den beiden stereoisomeren II. — II, C₈H₁₄O₃, aus 11,8 g ketonfreiem I in 40 cm³ Eisessig u. 50 cm³ HCl, das 1 Stde. lang mit gasförmigem HCl gesätt. wird, durch 8tägiges Stehenlassen u. 1std. Erhitzen; 9,7 g II, aus Bzl., F. 105°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 331. März/April 1949.) ROTTER. 1900

C. S. Marvel und Neal O. Brace, *Das Dimere des 2-Cyan-1.3-butadiens*. Da die Dimerisation eine charakterist. Rk. des Butadiens-(1.3) u. seiner Deriv. ist, war es nicht überraschend, daß 2-Cyanbutadien-(1.3) beim Aufbewahren im Eissschrank, auch in Ggw. von wenig Pikrinsäure, langsam in einen niedrigerschw. Körper übergeht. Wenn auch mehrere Dimere entstehen können, so erscheint doch die Dimerisation nach DIELS-ALDER am wahrscheinlichsten wegen des Vorliegens einer gewöhnlichen dienophilen Gruppe. Durch Selbstaddition ist die Bldg. zweier isomerer Cyclohexenderiv. I u. II möglich. In dem aus 2-Cyanbutadien-(1.3) erhaltenen Dimeren wurden durch katalyt. Red.

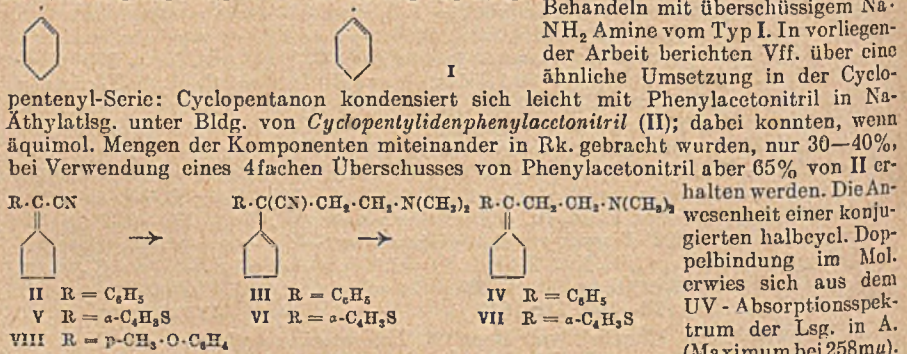


2 C=C-Doppelbindungen nachgewiesen. Bei der Verseifung mit wss. Alkalilauge entsteht die Säure III, die beim Erhitzen mit Pd-C + Kupferchromit *p*-Äthylbenzoesäure liefert. Damit ist für das Dimere die Konst. I bewiesen. Die Infrarotabsorptionsspektren des Dimeren I u. des Diesters von III deuten auf das Vorliegen einer konjugierten u. einer

nichtkonjugierten CN- bzw. Estergruppe hin u. bestätigen somit die Richtigkeit der angenommenen Struktur.

Versuche: *Dimeres des 2-Cyanbutadiens-(1.3)* (I), C₁₀H₁₀N₂, Kristalle, F. 55–56°, lösl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Methanol entsteht eine trübe Lsg., unlösl. in W., Cyclohexan u. Skellysolve B; entfärbt eine Lsg. von KMnO₄ in Aceton rasch. Nimmt beim Schütteln mit H₂ bei Ggw. von Pd-C in Methanol bei 27–28° mm Druck unter Bldg. eines öligen Prod. die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge H₂ auf. — *4-Vinylcyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1.4)* (III), C₁₀H₁₂O₄, beim Kochen von I mit wss. KOH, silbrige Blättchen aus verd. A., sintert bei 230° u. schm. bei 235–236°; Ausbeute 70,5%; lösl. in A. u. heißem W., wenig lösl. in Ac., Bzl. u. Aceton; die Lsg. in A. entfärbt verd. KMnO₄-Lsg., aber nicht Br₂ in CCl₄. Nimmt beim Schütteln mit H₂ bei Ggw. von Pd-C in absol. A. bei 23–24° die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge H₂ auf; *Diäthylester*, C₁₄H₂₀O₄, Kp.₃ 131–133°, D₂₀⁴ = 1,0639, n_D²⁰ = 1,4801; lösl. in A., Ae. u. Chlf., unlösl. in verd. KOH u. 10% ig. Sodalösung. — *4-Äthylbenzoesäure*, C₈H₁₀O₂, aus III beim Erhitzen mit Pd-C u. wenig Kupferchromit auf 220–320°, Kristalle aus verd. A., F. 112° (J. Amer. chem. Soc. 71. 37–40. Jan. 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Chem. Labor.)

HILLGER, 1900
 Mary Jackman, C. Bolen, F. C. Nachod, B. F. Tullar und S. Archer, Die Darstellung von *Dimethyl-γ-cyclopentyliden-γ-phenylpropylamin* und verwandten Verbindungen. Nach noch unveröffentlichten Arbeiten der Vff. resultieren aus α-Aryl-α-Δ²-cyclohexenyl-Ar·C(CN)·CH₂·CH₂·N(R)₂ → Ar·CH·CH₂·CH₂·N(R)₂ γ-dialkylaminobutyronitrilen beim Behandeln mit überschüssigem Na·NH₂ Amine vom Typ I. In vorliegender Arbeit berichten Vff. über eine ähnliche Umsetzung in der Cyclopentenyl-Serie: Cyclopentanon kondensiert sich leicht mit Phenylacetonitril in Na-Äthylatlsg. unter Bldg. von *Cyclopentylidenphenylacetonitril* (II); dabei konnten, wenn äquimol. Mengen der Komponenten miteinander in Rk. gebracht wurden, nur 30–40%, bei Verwendung eines 4fachen Überschusses von Phenylacetonitril aber 65% von II erhalten werden. Die Anwesenheit einer konjugierten halbcycl. Doppelbindung im Molek. erwies sich aus dem UV-Absorptionsspektrum der Lsg. in A. (Maximum bei 258mμ).



Die Nitrile vom Typ II liefern mit β-Dimethylaminoäthylchlorid in Ggw. von NaNH₂ die ungesätt. Nitrile vom Typ III, die bei längerem Kochen mit überschüssigem NaNH₂ die CN-Gruppe abspalten unter Bldg. der Amine vom Typ IV. Die für IV angenommene Struktur wurde bewiesen durch UV-Absorptionsspekt. (Maximum bei 246mμ), hinweisend auf die Anwesenheit einer Doppelbindung, benachbart dem Benzolkern, u. durch die Bldg. von Cyclopentanon bei der Oxydation mit KMnO₄. Aus den Mutterlaugen von IV ließ sich die isomere Base IX isolieren, die beim Erhitzen mit überschüssiger HBr das Hydrobromid von IV liefert. Durch Umsetzung mit Dimethylaminöthylchlorid konnte α-Cyclopentyliden-p-methoxyphenylacetonitril (VIII) in eine Base übergeführt werden, der in Analogie zu IV auf Grund ihres UV-Absorptionsspekt. (Maximum bei 264 mμ) die Cyclopentylidenstruktur zuerteilt wurde. Bei der Rk. von II mit β-Piperidylchlorid wurde eine Base (isoliert als Hydrochlorid) erhalten, die, da sie kein Absorptionsmaximum zeigt, wahrscheinlich die Cyclopentylstruktur besitzt. Über weitere Zusammenhänge der UV-Absorptionsmaxima u. Struktur der untersuchten Verbb. s. Original. Die starke spasmolyt. Wrkg. des Hydrochlorids von IV regte zur Darst. der isomeren Base an, in der die Doppelbindung sich im Cyclopentenring befindet. Phenylacetonitril wurde mit Δ²-Chlorcyclopenten in Ggw. von NaNH₂ kondensiert (vgl. BUU-HOI u. CAGNIANT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 217. [1943.] 26). Durch Alkylierung mit β-Dimethylaminoäthylchlorid resultiert X u. daraus durch Spaltung XI, das sich deutlich von IV u. IX unterscheidet. Die spasmolyt. Wrkg. dieser Substanz ist viel schwächer als die der isomeren Base IV. Die weiter unten beschriebenen Verbb. wurden auf ihre Wrkg. gegen durch Acetylcholin u. Histamin induzierte Krämpfe u. ein Teil von ihnen als BaCl₂-

Antagonisten untersucht. IV erwies sich gegen Ba-induzierte Krämpfe 60 mal so wirksam wie Papaverin; es ist ungefähr $\frac{1}{10}$ so wirksam wie Atropin als Acetylcholinantagonist u. fast so befähigt wie Benadryl zur Beseitigung von Histaminkrämpfen in vitro.

Versuche: *Cyclopentylidenphenylacetonitril* (II), C₁₃H₁₃N, durch tropfenweise Zugabe von 1,0 Mol Cyclopentanon zu einer Mischung aus 4,0 Mol Phenylacetonitril u. Na-Äthylatlg. bei -10°, F. 10,2°; Kp._{0,1} 110—112°; n_D²⁵ = 1,5735; Ausbeute 65,5%. — *Cyclopentyliden(2)-acetonitril* (V), C₁₁H₁₁NS, Bldg. analog vorst. Verb., Kristalle aus Ae. + PAc., F. 46—48°; Kp._{1,5} 143—150°; Ausbeute 42%. — *Cyclopentyliden-p-methoxyphenylacetonitril* (VIII), C₁₄H₁₅ON, Kristalle aus verd. A., F. 64—66°; Ausbeute 42%. — *γ-Dimethylamino-α-Δ¹-cyclopentenyl-α-phenylbutyronitril* (III), durch langsame Zugabe von II zu einer Mischung von NaNH₂ u. Bzl., Erhitzen des Gemisches zum Sieden, Versetzen der auf 50° abgekühlten Mischung mit β-Dimethylaminoäthylchlorid u. Erhitzen zum Sieden (6½ Stdn.) neben geringen Mengen von IV (s. unten), Kp._{0,1} 128—130°; n_D²⁵ = 1,5293; Ausbeute 65%. (Wurde ohne Reinigung weiter verarbeitet.) — *N,N-Dimethyl-γ-cyclopentyliden-γ-phenylpropylamin* (IV), bei 36std. Kochen von III mit überschüssigem NaNH₂ in Xylol (36 Stdn.), Kp._{0,1} 98—100°; n_D²⁵ = 1,5328; *Hydrochlorid*, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 204,4—207,8°; *Hydrobromid*, C₁₆H₂₃N·HBr, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 181—183°. — Bei den nachst. beschriebenen Basen wurden die γ-Dialkylamino-α-cyclopentyl-α-arylbutyronitrile nicht durch Dest. gereinigt, sondern direkt mit NaNH₂ gekocht. *γ-Δ¹-Cyclopentenyl-γ-phenylpropylpiperidindihydrochlorid*, Kristalle aus A. + Ae., F. 227° (Zers.). — *N,N-Dimethyl-γ-cyclopentyliden-γ-p-methoxyphenylpropylaminhydrochlorid*, Kristalle aus Essigester, F. 185,6—186,6°. — *N,N-Dimethyl-γ-cyclopentyliden-γ-thienyl-(2)-propylaminhydrochlorid* (VII), Kristalle aus A. + Ae., F. 200,4—203,5°. — *γ-Cyclopentyliden-γ-thienyl-(2)-propylpiperidindihydrochlorid*, Kristalle aus Essigester, F. 166 bis 168,5°. — *α-Δ²-Cyclopentenyl-γ-dimethylamino-α-phenylbutyronitrilhydrochlorid* (X). Entsteht auch aus Δ²-Cyclopentenylphenylacetonitril u. β-Dimethylaminoäthylchlorid, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 214,4—216,4°. — *N,N-Dimethyl-γ-Δ²-cyclopentenyl-γ-phenylpropylamin* (XI), Kp._{1,0} 116—117°; *Hydrochlorid*, Kristalle aus Essigester, F. 128,8 bis 131,8°; *Methojodid*, Kristalle aus W., F. 171—173,6°. — *γ-Dimethylamino-α-Δ¹-cyclopentenyl-α-thienylbutyronitrilhydrochlorid* (VI), C₁₃H₂₀N₂S·HCl, als Nebenprod. bei der Darst. von VII, Kristalle aus Essigester, F. 194—195,8° (korr.). — *N,N-Dimethyl-γ-Δ¹-cyclopentenyl-γ-phenylpropylamin* (IX), C₁₄H₂₃N als Nebenprod. bei der Darst. von IV, Kp._{0,09} 90°; n_D²⁵ = 1,5238 (*Hydrochlorid*, Kristalle aus A. + Ae., F. 115—117°); liefert beim Kochen mit 48% ig. HBr in Isopropylalkohol (3 Stdn.) das Hydrobromid von IV. — *Δ²-Cyclopentenylphenylacetonitril*, C₁₃H₁₃N, durch Zugabe von Phenylacetonitril zu einer Mischung von NaNH₂ u. Toluol unterhalb 30° u. tropfenweisem Eintragen von frisch dest. Δ²-Chlorcyclopentan zu dem Reaktionsgemisch (Temp. nicht über 30°), Kp.₁₁ 153 bis 155°. Das Nitril wurde in üblicher Weise mit β-Dimethylaminoäthylchlorid alkyliert. — *Dibenzalcylopentanon*, bei der Oxydation des Hydrochlorids von IV mit KMnO₄ in W. u. Schütteln des Reaktionsprod. mit Benzaldehyd in verd. NaOH, gelbe Nadeln aus A., F. 185—186°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2301—04. Juli 1949. Rensselaer, N. Y., Sterling Winthrop Res. Inst.) HILLGER. 2000

H. B. Hass, E. Janet Berry und Myron L. Bender, *Kohlenstoff-Aralkylierungen von Nitroparaffinen*. Durch Umsetzung der Na-Salze prim. u. sek. Nitroparaffine mit p-Nitrobenzylchlorid wurde eine Anzahl neuer Dinitroverb. dargestellt u. dieselben unter hohen Drucken zu den entsprechenden Diaminen reduziert. Tert. Carbinamine R₃C·NH₂ sind von besonderer Wichtigkeit als Sympathicomimetica, da sie im Körper nicht durch Oxydation zu dem entsprechenden Imin u. nachfolgender Hydrolyse entaminiert werden können.

Versuche (prozentuale Ausbeute in []): *2-Nitro-1-[p-nitrophenyl]-butan* (I), C₁₀H₁₂O₅N₂, beim Kochen von 1-Nitropropan mit p-Nitrobenzylchlorid in alkoh. Na-Äthylatlg., Kristalle aus A., F. 64—65°; [50,6%]. — *2-Nitro-1-[p-nitrophenyl]-propan*, C₉H₁₀O₄N₂, F. 51—52°; [24,4%]. — *2-Nitro-1-[p-nitrophenyl]-isobutan*, C₁₀H₁₂O₄N₂, F. 65 bis 66°; [52,9%]. — *2-Nitro-1-[p-nitrophenyl]-n-pentan*, C₁₁H₁₄O₄N₂, F. 44—46°; [37,5%]. — *2-Nitro-2-methyl-1-[p-nitrophenyl]-n-butan*, C₁₁H₁₄O₄N₂, F. 58°; [39,8%]. — *1-Nitro-1-[p-nitrobenzyl]-cyclopentan*, C₁₂H₁₄O₄N₂, F. 89—90°; [58,9%]. — *1-Nitro-1-[p-nitrobenzyl]-cyclohexan*, C₁₃H₁₆O₄N₂, F. 98—100°; [62,3%]. — *2-Amino-1-[p-aminophenyl]-butan*, C₁₀H₁₆N₂, bei der Red. von I mit H₂ bei Ggw. von RANEY-Ni in A. unter 1200 p./sq. in. bei 60—70°, Kp.₁ 110°; n_D²⁰ = 1,5642; [74,4%]. — *2-Amino-1-[p-aminophenyl]-propan*, C₉H₁₄N₂, Kp._{1,5} 114°; n_D²⁰ = 1,5742; [70,1%]. — *2-Amino-1-[p-aminophenyl]-isobutan*, C₁₀H₁₆N₂, F. 84—85°; [93,3%]. — *2-Amino-1-[p-aminophenyl]-n-pentan*, C₁₁H₁₈N₂, Kp.₃ 143°; n_D²⁰ = 1,5533; [82,5%]. — *2-Amino-2-methyl-1-[p-aminophenyl]-n-butan*, C₁₁H₁₈N₂, Kp._{1,5} 128°; n_D²⁰ = 1,5600; [50,9%]. — *1-Amino-1-[p-aminobenzyl]-cyclopentan*,

C₁₂H₁₈N₂, Kp.₃ 125°; n_D²⁰ = 1,5808; [65,9%]. — 1-Amino-1-[p-aminobenzyl]-cyclohexan, C₁₁H₂₀N₂, F. 98–100°; [86,5%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2290–91. Juli 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem. and Purdue Res. Foundation.) HILLGER. 2000

Ahmed Mustafa, *Reduktion von 2.3-Diphenylbutadien zu cis-Dimethylstilben durch Einwirkung von Pikrinsäure*. Anlässlich einer Unters. über die Empfindlichkeit von 2.3-Di-C₆H₅-C=CH₂ → [C₆H₅-C-CH₂] → C₆H₅-C-CH₃ phenylbutadien (I) zur Demerisierung wurden beim C₆H₅-C=CH₂ ← [C₆H₅-C-CH₂] → C₆H₅-C=CH₂ Erhitzen von I mit einer I relativ großen Menge Pikrinsäure 36% cis-Dimethylstilben (II) erhalten. 1.4-Diphenylbutadien-(1.3) gibt beim Behandeln mit Pikrinsäure eine tiefrote Färbung, vermutlich infolge Bldg. einer Molekülverbindung. Möglicherweise läßt sich die Red. von I zu II durch die Annahme der Bldg. eines intermediären Diradikals (Ia) erklären. Die Isolierung von II aus dem Reaktionsgemisch ist von Interesse insofern, als durch seine Bldg. der Beweis erbracht wird, daß Pikrinsäure u. ähnliche Polynitroverb. wie Trinitrobenzol als Polymerisationsverzögerer oder-verhinderer wirken können.

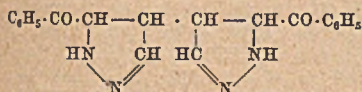
Versuche: 1.4-Dibrom-2.3-diphenylbutadien entsteht durch langsame Zugabe von Acetylbromid zu 2.3-Diphenylbutandiol-(2.3) bei Ggw. von Phenyl-β-naphthylamin unter Kühlung mit Kältegemisch, nachfolgendem Erhitzen auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der HBr-Entw. u. tropfenweisem Versetzen der Lsg. des öligen Reaktionsprod. in Chlf. mit Br₂ in Chlf. (vgl. ALLEN, ELIOT u. BELL, C. 1939. II. 841), Kristalle aus A., F. 147–148°; Ausbeute 40%. — 2.3-Diphenylbutadien (I), aus vorst. Verb. nach ALLEN, ELIOT u. BELL, (l. c.). — cis-Dimethylstilben (II), C₁₆H₁₆, bei mehrtägigem Erhitzen von I mit Pikrinsäure in Bzl. oder Xylol in N₂-Atmosphäre unter Druck zum Sieden, Kristalle aus Methanol, F. 67–68°. II liefert beim Erhitzen mit 30% ig. H₂O₂ in 88% ig. HCO₂H auf 45–50° 2.3-Diphenylbutandiol-(2.3) (Kristalle aus Bzl. + Pac., F. 117–118°; Ausbeute 30%) u. bei der Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure Acetophenon. — 1.4-Diphenylbutadien-(1.3) gibt beim Erhitzen mit Pikrinsäure in Bzl. oder Xylol rote Kristalle, die an der Luft u. beim Behandeln mit A. in die Komponenten zerfallen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1878–79. Mai 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.) HILLGER. 2210

E. Briner und L. Aguadisch, *Über die Ozonisierung von Stilben, Dinitro-4.4'-stilben und Diacetylamino-4.4'-stilben*. Stilben (I) u. 2 seiner Derivv. wurden ozonisiert nach einer Meth., die es erlaubte, den Verlauf der Rk. quantitativ zu bestimmen. Die Brechungsindices u. DEE. wurden gemessen, die UV-Absorptions- u. Fluoreszenzspektren aufgenommen. Nach den Analysenergebnissen liefert die Hydrolyse der Ozonide annähernd gleiche Mengen an Aldehyd u. Säure. Letztere ist jedoch in vielen Fällen im Überschuß vorhanden. Dies wird durch eine spontane Spaltung der Ozonide während oder nach der Ozonisierung verursacht. Die Ozonisierung führte eine starke Schwächung des sonst deutlich hervortretenden Minimums der UV-Absorptionsbande herbei, die nach längeren Wellenlängen verschoben wurde. Obwohl die Lsgg. nur schwach fluorescierten, gelang es, den Bereich des Spektr., in dem Fluoreszenz auftritt, u. die Intensität festzulegen.

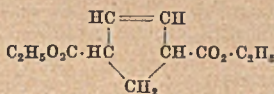
Versuche: Während die Ozonisierung von I bei Temp. von 0–5° in CCl₄ stattfand, wurde Dinitro-4.4'-stilben in Essigester umgesetzt. Dabei wurde die Rk. bei ca. 60% ig. Umsatz abgebrochen, um eine Veränderung des Lösungsm. zu verhindern. Diacetylamino-4.4'-stilben wurde in Essigsäure umgesetzt. Nach der Hydrolyse der Ozonide wurden Reaktionsprod. sowie unverbrauchtes Ausgangsmaterial quantitativ bestimmt. (Helv. chim. Acta 32. 1505–12. 1/8. 1949. Genève, Univ., Labor. de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie.) HILDGARD. BAGANZ. 2210

Philip S. Bailey und Joseph H. Ross, *Die Synthese von 1.4-Dibenzoyl-1.3-butadien*. Beschrieben wird die Synth. von 1.4-Dibenzoylbutadien-(1.3) (II) aus Muconylchlorid u. Bzl. nach FRIEDEL-CRAFTS. Da die Muconsäure (I) trans-trans-Konfiguration hat, dürfte II dieselbe Konfiguration zukommen. Durch katalyt. Red. geht II in das bekannte 1.4-Dibenzoylbutan (V) über, während es mit Zn + Essigsäure in 1.4-Dibenzoylbuten-(2) (IV) übergeführt wird, das bei der katalyt. Red. (PtO₂) ebenfalls V liefert. Durch Behandeln mit CH₃N₂ läßt sich aus II eine gelbe Substanz gewinnen, die in Analogie zu den Rkk. anderer α-β-ungesätt. Ketone u. Ester als III formuliert wurde. Muconsäurediäthylester reagiert dagegen mit CH₃N₂ unter Bldg. des Cyclopentenderiv. VI (GUHA u. SANKARAN, Ber. dtsh. chem. Ges. 70. [1937.] 2109). Im Licht lagert sich die gelbe Verb. II in eine farblose Substanz von höherem F. um, die als ein Dimeres aufgefaßt wird. Beim Erhitzen von II oder des Dimeren während mehrerer Min. zum Schmelzen erfolgt Zersetzung. Verss., II durch Dehydrohalogenierung von 1.4-Dibrom-1.4-dibenzoylbutan zu gewinnen, scheiterten. Bei Verwendung von 5 Mol KOH auf 1 Mol der Dibromverb. in Methanol oder A. wurde die früher von FUSON u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 54. [1932.] 313)

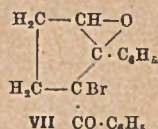
u. KAO (C. 1940. I. 3650) beschriebene Verb. VII erhalten, die beim Behandeln mit Zn u. Essigsäure in geringer Menge V zurückliefert.



III



VI



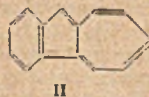
VII

Versuche (FF. korr.): *Muconylchlorid*, aus I + SOCl₂, Kristalle. — *1,4-Dibenzoylbutadien-(1,3)* (II), C₁₈H₁₄O₂, bei rascher Zugabe einer Lsg. von vorst. Chlorid in Bzl. zu einer Mischung von Bzl. u. AlCl₃ bei 50–60°, gelbe Kristalle aus A. oder Bzl., F. 193–195°, Ausbeute 89%. Entfärbt rasch eine Lsg. von KMnO₄ in Aceton. Liefert beim 20std. Kochen mit Triäthylamin teerige Produkte. — *1,4-Dibenzoylbutan* (V), bei der Red. von II mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ in Bzl., Kristalle aus Bzl., F. 106–108°. — *1,4-Dibenzoylbuten-(2)* (IV), C₁₈H₁₆O₂, aus II bei der Red. mit Zn-Staub in Eisessig auf dem Wasserbad, Kristalle aus Bzl. u. CCl₄, F. 135–136,6°. — *4,4'-Bis-(5-benzoylpyrazolin)* (III), C₂₀H₁₈O₂N₂, aus II u. CH₂N₂ in Ae. + wenig Bzl., Kristalle aus Bzl. u. A., zers. sich bei 213–218°. — *Verb. C₃₈H₂₈O₄*, beim Aufbewahren von II im trocknen Zustand oder in A. + Bzl. im Sonnenlicht (25 Std.), Kristalle aus Bzl. u. A., F. 207–208°. Entfärbt leicht eine Lsg. von KMnO₄ in Aceton. Gibt mit Hydroxylamin in sd. Pyridin + A. eine in den meisten Lösungsmitteln unlösl. Verb. vom F. 241–244°; zers. sich beim Umkrystallisieren aus Dioxan u. bei längerem Erhitzen zum Schmelzen. Reduktionsverss. mit H₂ in Ggw. von Pt oder mit Zn u. Essigsäure gaben harzige Produkte. — *Verb. C₁₈H₁₅O₂Br* (VII), beim Kochen von 1,4-Dibrom-1,4-dibenzoylbutan mit alkoh. KOH (1 Side.), Kristalle aus A., F. 139–140°. Liefert mit Zn u. Essigsäure I zurück. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2370–72. Juli 1949. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.) HILLGER. 2260

L. Haskelberg und D. Lavie, *4,4'-Diaminodiphenyllessigsäure*. Die genannte Säure wurde durch Nitrierung des *Diphenyllessigsäuremethylesters* — Nitrierung der freien Säure führt zu uneinheitlichen Prodd. — zum *Bis-(4-nitrophenyl)-essigsäuremethylester* (I) u. Red. desselben oder der hieraus durch Hydrolyse erhaltenen Säure gewonnen. Der Konstitutionsbeweis wurde erbracht durch Überführen von I mittels Alkali in das bekannte *4,4'-Dinitrodiphenylmethan* (F. 187°), das zum *4,4'-Dinitrobenzophenon* vom gleichen F. oxydiert wurde.

Versuche: *Bis-(4-nitrophenyl)-essigsäuremethylester* (I), C₁₅H₁₂O₈N₂, aus Diphenyl-essigsäuremethylester u. rauchender HNO₃ bei –15°, Plättchen aus Eisessig, F. 162°; Ausbeute 23%. — *4,4'-Dinitrodiphenylmethan*, beim Kochen von I mit wss.-methylalkoh. NaOH, Kristalle aus Paec., F. 187°; Ausbeute quantitativ. — *4,4'-Dinitrobenzophenon*, aus vorst. Verb. durch Oxydation mit CrO₃ in sd. Eisessig, Kristalle aus Eisessig. — *Bis-(4-aminophenyl)-essigsäuremethylester*, C₁₅H₁₆O₂N₂, beim Schütteln von I mit H₂ bei Ggw. von RANEY-Ni in Essigester, Kp._{1,5} 252–258°; *Dihydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 245° (Zers.); *Diacetylderiv.*, C₁₉H₂₀O₄N₂, Kristalle aus Eisessig, F. 293,5° (Zers.). — *Bis-(4-nitrophenyl)-essigsäure* (II), C₁₄H₁₀O₈N₂, aus I beim Kochen mit 25% ig. H₂SO₄ in Eisessig, Prismen aus 50% ig. Essigsäure, F. 174° (Zers.); Ausbeute 95%; *Chlorid*, C₁₄H₉O₈N₂Cl, Kristalle aus Bzl. + Paec., F. 142–143°. — *Bis-(4-aminophenyl)-essigsäure*, bei der Hydrierung von II bei Ggw. von Pd-BaSO₄ in Eisessig oder aus I beim Kochen mit Essigsäure, gelbliche Prismen aus Butanol, F. 204,5° (Zers.); Ausbeute 71%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2580–81. Juli 1949. Rehovoth, Israel, Daniel Sieff Res. Inst.) HILLGER. 2300

J. R. Nunn und W. S. Rapson, *Cyclische konjugierte Polyene*. 1. Mitt. *1,2-Benzazulen*. Eine neue *Azulen*-Synth., die vom *Cyclopentanon* (I) ausgeht, wird beschrieben. Die teilweise Anwendung dieser Meth. mit *Indan-1-on* als Ausgangsmaterial führt zum *1,2-Benzazulen* (II). Ferner wurde II aus *Fluoren* mittels der Diazoessigestermeth. (vgl. PFAU u. PLATTNER, C. 1939. I. 2995) dargestellt. Die Absorptionsspektren von II (gelöst in Cyclohexan) im sichtbaren Gebiet u. UV werden wiedergegeben. — Zur Synth. von *Azulen* (III) wird das durch MANNICH-Rk. aus I, Formaldehyd u. Morpholin erhaltene *2-(Morpholinomethyl)-cyclopentanonjodmethylat* (IV) mit Na-Acetessigester kondensiert. Hydrierung ergibt *6-Carboäthoxyhexahydroindan-5-on* (V), welches zum *Hexahydroindan-5-on* (VI) verseift u. decarboxyliert wird. Ringerweiterung mit Diazomethan liefert *Bicyclo-[5,3,0]-decan-3-on* (VII). Der aus VII durch Red. entstehende Alkohol wird dann zu III dehydriert. — Zur Synth. von II wird aus *Indan-1-on* (VIII) durch Cyclohexenonsynth. *1.2.3.4.10.11-Hexahydrofluoren-3-on* (IX) dargestellt. Ringerweiterung, Red. u. Dehydrierung wie bei III ergibt II.

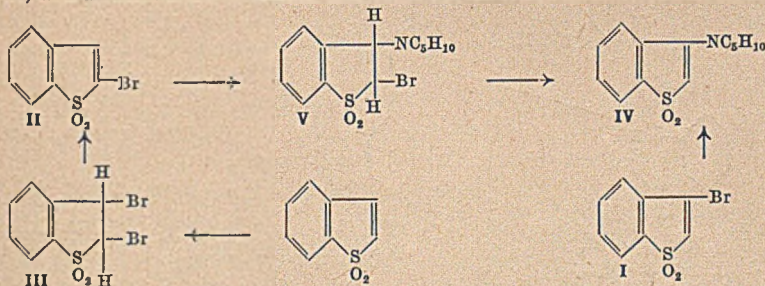


II

Versuche: 6-Carbäthoxy-5.6.7.8-tetrahydroindan-5-on, C₁₂H₁₆O₃, durch Erhitzen von Na-Acetessigeste mit IV in A., schwach gelbes Öl, Kp._{0,5} 119–131°; n_D²⁶ = 1,5079, beim Stehen Nadeln, aus PAe., F. 74–75°. — V, C₁₂H₁₆O₃, durch Hydrierung der vorst. Verb. in Ggw. von Pd/CaCO₃, Öl, Kp._{0,05} 113–118°; n_D²⁶ = 1,4960. — VI, C₉H₁₄O, durch 4std. Erhitzen von V in 10% W. enthaltendem Glycerin auf 180–190°, Äthylätherextraktion nach Wasserzusatz, Öl, Kp.₁₇ 110–114°; n_D²⁷ = 1,4814; Semicarbazon, C₁₀H₁₇ON₃, aus A. oder verd. Essigsäure Nadeln, F. 193–193,5° (Zers.) bzw. 183–186° je nach Schnelligkeit der Temperatursteigerung. — VII, durch Einw. von Diazomethan auf VI in absol. Ae. + Methanol, Öl, Kp.₁₂ 118–122°; Semicarbazon, C₁₁H₁₉ON₃, aus A. Nadeln, F. 158,5–159,5° sowie F. 145–149° (Stereoisomere). — Bicyclo-[5.3.0]-decan-3-ol, C₁₀H₁₈O, durch Red. von VII mit Na u. A., viscoses Öl, Kp._{11–12} 120–127°; n_D^{15,6} = 1,4980. — III, durch Dehydrierung der vorst. Verb. im Vakuum bei 350° über Pd-Holz- kohle in einer Spezialapp. (vgl. Original), blaues Öl. Komplex mit 2.4.6-Trinitrotoluol, aus A. schwarzbraune Nadeln, F. 94–95°. — 9.10-Benzicyclo-[5.3.0]-dec-9-en-3-on (X), durch Einw. von Diazomethan auf das aus VIII dargestellte Hexahydrofluoren-3-on (IX) in absol. Ae. + Methanol, Reinigung über das nicht kristallisierende Semicarbazon, viscoses Öl, Kp._{0,1} 130–134°. 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₂₀H₂₀O₄N₄, aus A. gelbe Nadeln, F. 194–195° (in einem Falle F. 162–164°). — 9.10-Benzicyclo-[5.3.0]-dec-9-en-3-ol, C₁₄H₁₈O, durch Red. von X mit Na u. A., sehr zähes Öl, Kp._{0,5} 125–130°; n_D^{15,6} = 1,5628. — II, C₁₄H₁₀, durch Dehydrierung der vorst. Verb. analog III, Reinigung des intensiv blauen, fast schwarzen Öls durch Chromatographieren des 2.4.6-Dinitrotoluol-deriv. (XI), gelöst in Bzl. + Cyclohexan (1:1), an Al₂O₃, aus A. dunkelgrüne Platten, F. 176–177° (Zers.). 1.3.5-Trinitrobenzolderivat, C₂₀H₁₃O₆N₃, lange schwarzbraune Nadeln, F. 152,5–153,5°. — XI, C₂₁H₁₅O₆N₃, aus A. dunkelbraune Nadeln, F. 105,5–106,5°. — In besserer Ausbeute läßt sich II darstellen durch Einw. von Diazoessigeste auf Fluoren bei 130°, Verseifen mit wss.-alkoh. KOH, Dest. der gebildeten grünen Säure nach Vermischen mit Pd-Holz- kohle im Vakuum, Aufnehmen in PAe., nach Ausschütteln mit Alkali Extraktion mit 85% ig. H₃PO₄, dann Ausäthern. — Zur Darst. von VI wurden verschied. Wege versucht, die jedoch andere Prodd. ergaben: α-Butan-3-onyladipinsäure- diäthylester, C₁₄H₂₄O₅, durch Einw. der Na-Verb. von Cyclopentan-2-on-1-carbonsäure- äthylester (XII) auf 4-Diäthylaminobutan-2-on-jodmethylat (XIII) in sd. A., Kp._{0,1} 143–149°; n_D^{23,5} = 1,4438. — 2-Carbäthoxy-2-butan-3'-onylcyclopentanon, C₁₂H₁₈O₄, durch Einw. von XII auf XIII in A. bei 0°, ferner durch Erwärmen von 4-Diäthylaminobutan-2-on mit XII in Bzl., Kp._{0,1} 115–120°; Disemicarbazon, C₁₄H₂₄O₄N₆, aus verd. A. Nadeln, F. 178 bis 179° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 825–31. April. Kapstadt, Univ., Ronde- bosch, u. Pretoria, Nat. Chem. Res. Labor.) HENKEL 2900

F. G. Bordwell, B. B. Lampert und W. H. McKellin, Untersuchungen in der Thionaphthen- Reihe. 3. Mitt. Die Reaktion von 2.3-Dibrom-2.3-dihydro- und -2-bromthionaphthen-1-dioxyd mit sekundären Aminen. (2. vgl. C. 1949. II. 657.) In Fortsetzung der in der 1. Mitt. (C. 1949. II. 657) beschriebenen Umsetzungen von 3-Bromthionaphthen-(1)-dioxyd (I) mit prim. u. sek. aliph. Aminen untersuchen Vff. die Reaktionsfähigkeit des isomeren 2-Bromthionaphthen-1-dioxyds (II) unter ähnlichen Bedingungen. Thionaphthen-1-dioxyd liefert mit Br₂ in CCl₄ im UV-Licht oder in heißer Essigsäure (ohne Bestrahlung) 2.3-Dibrom-2.3-dihydro- thionaphthen-1-dioxyd (III). Durch Kochen von III mit überschüssigem Pyridin in Bzl. oder A. entsteht in quantitativer Ausbeute II. Daß sich das Brom in I u. II nicht durch Kochen mit wss. oder alkoh. AgNO₃-Lsg. entfernen läßt, wird durch die elektronen- anziehenden Eigg. der SO₂-Gruppe erklärt; durch Zugabe geringer Mengen NaOH zur Lsg. des Bromids wird das Brom rasch in Freiheit gesetzt. Im Gegensatz zu I, bei dem das Brom durch die Piperidino-Gruppe ersetzbar ist, entsteht aus II beim Kochen mit Piperidin in Bzl. 3-Piperidinothionaphthen-1-dioxyd (IV). In analoger Weise reagiert II mit Morpholin unter Bldg. von 3-Morpholinothionaphthen-1-dioxyd (ident. mit dem aus I u. Morpholin erhältlichen Prod.) u. mit methylalkoh. Na-Methylatlg. entsteht 3-Meth- oxythionaphthen-1-dioxyd. Es ist anzunehmen, daß bei den oben erwähnten Rkk. zunächst Addition des Amins oder Alkohols an der 2.3-Doppelbindung unter Bldg. von V erfolgt, das durch nachfolgende Dehydrobromierung in IV übergeht. Die weitere Unters. zeigte, daß in dem durch 1½std. Kochen von II mit Piperidin in Bzl. erhaltenen Gemisch sowohl IV als auch V enthalten ist; bei 1std. Einw. von Piperidin auf II in alkoh. Lsg. wurden über 90% von V gefaßt. Morpholin u. Diäthylamin reagieren ähnlich, aber langsamer. Um weiteren Einblick in bezug auf die Art u. Geschwindigkeit der Bldg. von IV aus II, V u. III zu erhalten, wurde die aus diesen Bromiden in verschied. Zeitintervallen mit über- schüssigem Piperidin in sd. Bzl. oder A. in Freiheit gesetzte Menge Br-Ion bestimmt. Dabei ergab sich, daß beim ½std. Kochen von II mit Piperidin in Bzl. ca. 5–6mal soviel Brom in Freiheit gesetzt wird wie beim Kochen von V mit den gleichen Reagenzien. Bromzufolge kann V nicht ein prim. Zwischenprod. bei der Rk. sein u. der durch die Formeln

ausgedrückte Reaktionsverlauf vermag die Bldg. von IV aus II nicht zu erklären. Es wird versucht, den Reaktionsmechanismus mit Hilfe der Elektronentheorie zu deuten.



Versuche: *Thionaphthen-1-dioxyd*, beim Kochen von 10 g Thionaphthen mit 45 cm³ 30% ig. H₂O₂ in 60 cm³ Essigsäure, Kristalle aus W. oder A., F. 142—143°; Ausbeute ca. 95%. — *2.3-Dibrom-2.3-dihydrothionaphthen-1-dioxyd* (III), beim Bestrahlen einer Lsg. von 8,0 g von vorst. Verb. u. 8,0 g Br₂ in 200 cm³ CCl₄ mit Quecksilberbogenlampenlicht (Ausbeute quantitativ) oder in Essigsäure im Dunkeln bei 100° (Ausbeute 71%), Kristalle aus A., F. 166—168°. Beim Umkristallisieren aus W. erfolgt teilweise Dehydrobromierung zu II. — *2-Bromthionaphthen-(1)-dioxyd* (II), C₈H₆O₂BrS, aus III beim Erhitzen mit überschüssigem Pyridin, Triäthylamin, Anilin oder 2-Aminopyrimidin in Bzl. oder A., oder mit Morpholin in A. bei Zimmertemp., Nadeln aus W. oder A., F. 150 bis 151°. — *2-Brom-3-piperidino-2.3-dihydrothionaphthen-(1)-dioxyd* (V), C₁₃H₁₆O₂NBrS, in 21% ig. Ausbeute beim Kochen von 0,5 g von II mit 1,04 g Piperidin in Bzl. neben 50% *3-Piperidinothionaphthen-1-dioxyd* (IV), Kristalle aus A., F. 139—140°. Bei der Umsetzung von II oder III mit überschüssigem Piperidin in A. bei Zimmertemp. (1 Stde.) oder in sd. A. (5 Min.) läßt sich die Ausbeute an V auf 90% steigern. — *3-Methoxythionaphthen-1-dioxyd*, beim Kochen von 0,5 g von II mit 0,12 g KOH in Methanol (2½ Stdn.), Kristalle, F. 218—220°; Ausbeute über 90%. — *3-Morpholinothionaphthen-1-dioxyd*, C₁₂H₁₀O₃NS, aus I u. Morpholin in verd. A., hellgelbe Kristalle aus verd. A. oder Bzl. + Skellysolve B, F. 222—223° (korr.); Ausbeute fast quantitativ. — *2-Brom-3-morpholino-2.3-dihydrothionaphthen-(1)-dioxyd*, C₁₂H₈NBrS, beim Kochen von II mit Morpholin in Bzl. (36 Stdn.), Plättchen aus verd. A., F. 156—157°; Ausbeute 92%. — *2-Brom-3-diäthylamino-2.3-dihydrothionaphthen-1-dioxyd*, C₁₂H₁₆O₂NBrS, beim Erwärmen von II mit Diäthylamin in A. (12 Tage), Plättchen aus verd. A., F. 88—88,5°; Ausbeute 68%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1702—05. Mai 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

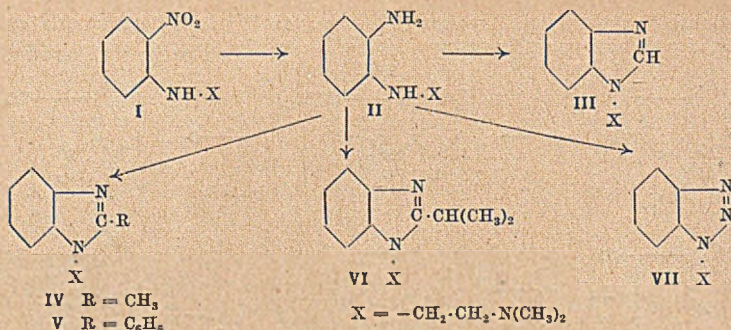
HILLGER. 3071

Pierre Métals und Pierre Duquénois, *Unbeständigkeit des 4-Oxymethylantipyryns (4-Methylolantipyryns) in saurer Lösung; Folgerungen für die Gewinnung seiner Ester*. Das *4-Methylolantipyryn* (I) ist in jedem sauren Medium unbeständig; die Zers. ist bereits bei p_H 6,6 merkbar u. steigt dann rasch an; mit einigen Tropfen HCl (p_H 6,6—2,5) fällt unter Gasentw. *4.4'-Methylenbisantipyryn* (II), F. 177°, aus; unterhalb von p_H 2,5 bleibt II als Salz gelöst. Die gleiche Rk. rufen H₂SO₄, Essigsäure, Citronensäure ebenso wie SeO₂, CdCl₂, ZnCl₂, ZnSO₄ u. FeCl₃ hervor. Das Verh. bei verschied. Konz. von HCl, Essigsäure u. Na-Citratreagens (réactif citrosodique) wird quantitativ untersucht u. in Tabellen das p_H, die Reaktionsdauer u. die Menge des nach 1 Stde. ausgefallenen II wiedergegeben. Verss. mit gepufferten Lsgg. von p_H 4—6,5 zeigen das Absinken der ausgefallenen Menge II mit steigendem p_H. Bei Veresterung arbeitet man mit bis zur Neutralität gemessenen Lsgg.; Essigsäure-, p-Nitrobenzoesäure- u. Phthalsäureester sind wenig beständig. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 415—17. Mai/Juni 1949. Straßburg, Faculté de Pharmacie.)

ROTTER. 3102

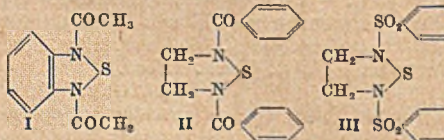
John B. Wright, *Histaminantagonisten*. 5. Mitt. *Einige 1-(β-Dimethylaminoäthyl)-benzimidazol-derivate*. (4. vgl. C. 1949. II. 315) Im Zusammenhang mit einer Studie über Antihistaminmittel wurden einige 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-benzimidazole u. 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-benzotriazole synthetisiert u. auf ihre Antihistaminwrkg. untersucht. Da 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-benzotriazol (VII) auch leicht aus 2-[β-Dimethylaminoäthylamino]-anilin (II) zugänglich ist, wurde diese Klasse von Verb. in die Unters. einbezogen. Die Synthesen werden durch das Schema veranschaulicht (s. umseitig):

Versuche (Ausbeutezahlen in Klammern): *2-[β-Dimethylaminoäthylamino]-nitrobenzol* (I), C₁₀H₁₀O₂N₃, beim Erhitzen von 2-Bromnitrobenzol mit β-Dimethylaminoäthylamin u. Na-Acetat im Ölbad auf 120—130° (8 Stdn.), rotes Öl, Kp._{0.2} 125—126°, n_D²⁵ = 1,6141; (51%). — *2-[β-Dimethylaminoäthylamino]-anilin* (II), C₁₀H₁₁N₃, bei der Red. von



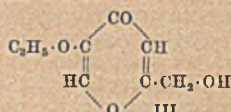
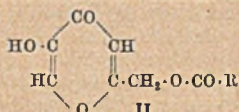
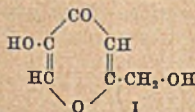
vorst. Verb. mit SnCl₂·2 H₂O u. konz. HCl bei 5–50°, Plättchen aus Skellysolve A, F. 54 bis 55°; (98%); Reinigung durch Vakuumsublimation. Die Base ist in W. löslich. — 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-benzimidazol (III), beim Erhitzen von II mit wasserfreier HCO₂H auf dem Wasserbad (2 Stdn.), [Fl., Kp._{0,2} 115–120°; (84%); lösl. in W.; Dihydrochlorid, C₁₁H₁₅N₃·2 HCl, Nadeln aus A., F. 234–236°. — 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-2-methylbenzimidazol (IV), aus II u. Acetanhydrid, Kp._{0,3} 117°; (81%); Dihydrochlorid, C₁₂H₁₇N₃·2 HCl, Prismen aus A., F. 238–239,5°. — 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-2-phenylbenzimidazol (V), beim Erhitzen von II mit Benzoesäureanhydrid im Ölbad auf 145; 50° (16 Stdn.), Nadeln aus Skellysolve C, F. 72,5–74°; (88%); Dihydrochlorid, C₁₁H₁₅N₃·2 HCl, Prismen aus absol. Isopropylalkohol, F. 234° (Zers.). — 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-2-isopropylbenzimidazol (VI), aus II u. Isobutylaldehyd (vgl. MCKEE, MCKEE u. BOST, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1904), gelbes Öl, Kp._{1,1} 136–140°; (33%); Dipikrat, C₁₄H₂₁N₃·2 C₆H₅O₇N₃, gelbe Prismen aus A., F. 235–236° (Zers.). — 1-[β-Dimethylaminoäthyl]-benzotriazol (VII), aus II nach MCKEE, MCKEE u. BOST (l. c.), orangegelbes Öl, Kp._{0,3} 115–117°; (72%); Hydrochlorid, C₁₀H₁₄N₄·HCl, Nadeln aus absol. A., F. 170,5 bis 171,5°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2035–37. Juni 1949. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp., Res. Labor.) HILLGER. 3102

Louis Peyron, *Thiodiazolidine*. Die Herst. der *Thiodiazolidine* kann nach 3 Methoden erfolgen: 1. Cyclisierung von Dihalogenaminen mit Na₂S; diese Derivv. werden leicht durch Einw. von HClO u. Cl₂ hergestellt. 2. Cyclisierung von Diaminen mit SCl₂. 3. Cyclisierung von Diaminen mit S₄N₄. Diese Meth. ist bes. geeignet zur Bldg. der =N-S-N=Brücke in der aliphat. Reihe. Nach der ersten Meth. wurden die nebenst. drei Verb. dargestellt. I: o-Phenylendiamin wird diacetyliert, in Chloroformlsg. in der Kälte mit NaClO u. KHCO₃ behandelt u. hierauf die Chloroformschicht mit wss. Na₂S-Lsg. 1 Stde. bei gewöhnlicher Temp. geschüttelt. Nach einer Nachbehandlung mit Essigsäureanhydrid erhält man aus PAe. Kristalle, F. 159°. — Analog II, F. 230°, u. III, F. 163–164°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 381–82. Mai/Juni 1949. Inst. Pasteur.) ROTTER. 3173



Charles D. Hurd und Rex J. Sims, *Derivate der Kojisäure*. Die von YUBATA (J. Chem. Soc. Japan 37. [1916.] 1185. 1234) beschriebene Darst. von Kojisäurediacetat aus Kojisäure (I) u. Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat bei 100° wird bestätigt. Dagegen war es nicht möglich, durch Behandeln von Kojisäure mit Acetanhydrid u. ZnCl₂ bei 135–140° das von WOODS (J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2608) beschriebene Keton C₁₀H₁₃O₇ vom F. 106° zu erhalten; statt dessen bildete sich das Diacetat vom F. 103°. Das Monoacetat (II) vom F. 133° entsteht beim Erhitzen des Diacetats mit AlCl₃ bei 110° oder beim Erhitzen von I mit Acetylchlorid u. AlCl₃. Der aus dem Na-Salz von I u. Allylbromid dargestellte *Allylester* (III) geht beim Erhitzen auf 180–200° zu 54% u. beim Erwärmen mit alkoh. HCl auf 60° quantitativ in 6-Allylkojisäure (IV) über. Vff. versuchen diese Umlagerung mit Hilfe der Elektronentheorie zu deuten. Beim Behandeln von III u. IV mit Acetanhydrid u. Na-Acetat wurde das Diacetat von IV erhalten. — Weiterhin wurde durch Umsetzung von Phenacylbromid oder -chlorid mit dem Na-Salz der Kojisäure der *Kojisäurephenacylester* (V) dargestellt. Das von WOODS (l. c.) aus den gleichen Komponenten in wss.-alkoh. Lsg. erhaltene Prod. C₁₄H₁₂O₆ (F. 158°) liefert nach den Angaben dieses Autors eine Acetylverb. C₁₆H₁₄O₇ vom F. 129–130°. Diese Befunde konnten nicht bestätigt werden. Vermutlich liegen in den Verb. vom F. 130 u. 158° α- u. β-Bromdiphenacyl vor, die bereits

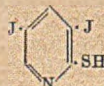
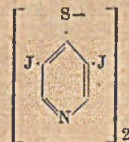
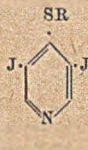
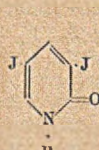
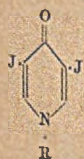
PAAL u. DEMERER (Ber. dtsh. chem. Ges. 29. [1896.] 2093) aus Phenacylbromid u. wss.-alkoh. NaOH erhalten haben. Aus Phenacylbromid u. dem Na-Salz der Kojisäure in absol. Methanol erhielten Vff. den Komplex (C₆H₅·CO·CH₂·O—C₆H₂O₂—CH₂·OH)₂NaBr vom F. 197—197,5°; in ähnlicher Weise reagiert Phenacylchlorid unter Bldg. einer Verb. vom F. 158—158,5°. Beide Substanzen liefern beim Waschen mit W. V.



Versuche: *Kojisäurediacetat*, C₁₀H₁₀O₆, Bldg. nach YUBATA (l. c.) oder WOODS (l. c.), Kristalle aus Methanol, F. 102—103°; in 100 g W. lösen sich bei 60° 36 g. Wird beim Kochen mit W. zu Kojisäure (I) (F. 148—150°) hydrolysiert. — *O-Caproylkojisäure* (II, R = C₅H₁₁), C₁₂H₁₆O₅, durch portionsweise Zugabe von I zu einem auf 130° erhitzten Gemisch von Capronsäure u. ZnCl₂, Kristalle aus Ae., F. 66,5—67°; Ausbeute 60,5%. Gibt mit FeCl₃ in verd. HCl eine dunkelrote Färbung. — *O-Acetylkojisäure* (II, R = CH₃), C₈H₈O₅, beim Erhitzen von I mit wasserfreiem AlCl₃ auf 120° (5 Min.), vorsichtiger Zugabe von Acetylchlorid zu dem abgekühlten Reaktionsgemisch u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden oder beim Erhitzen von Kojisäurediacetat mit AlCl₃ auf 110°, Kristalle aus A., F. 133—133,5°; Ausbeute 58%. Gibt mit FeCl₃ eine rote Färbung. — *O-Acetylkojisäuremethylester*, C₉H₁₀O₅, aus vorst. Verb., CH₃J u. Ag₂O, Kristalle aus Ae., F. 120—122°. — *Kojisäureallylester* (III), C₉H₁₀O₄, beim Kochen von I mit Allylbromid in Na-Methylatlg., Kristalle aus Aceton, F. 125—125,5°; Ausbeute 46%. Gibt mit FeCl₃ keine Färbung. — *6-Allylkojisäure* (IV), C₉H₁₀O₄, aus rohem oder gereinigtem III beim Erhitzen unter 1 mm Druck auf 180—200° (Ausbeute 54%) oder beim Leiten von HCl in eine auf 60° erwärmte Lsg. von III in absol. A., Kristalle aus absol. A., F. 160—161°. — *5-Acetoxy-2-acetoxymethyl-6-allylpyron-(1.4)*, C₁₃H₁₄O₆, beim Erhitzen von III oder IV mit Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat, hellgelbe Plättchen aus A., F. 112,5—113°; Ausbeute 79—82%. — *Phenylallyläther* (Kp.₂₈ 90°) wird beim Erhitzen mit alkoh. HCl auf 70° nicht verändert. — *6-Allylkojisäureallylester*, C₁₂H₁₄O₄, Nadeln, F. 96—97°. — *Kojisäurephenacylester* (V), C₁₄H₁₂O₅, beim Schütteln von I mit Phenacylbromid in warmem A., Kristalle aus absol. A., F. 144,5—145°; Ausbeute 72%. Gibt mit FeCl₃ keine Färbung. — *5-Phenacyloxy-2-acetoxymethylpyron-(1.4)*, C₁₆H₁₄O₆, aus V beim Erhitzen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat auf 100°, Plättchen aus Methanol, F. 116—116,5°; Ausbeute 53%. — *Biskojisäurephenacylester-Na-Bromid*, C₂₂H₂₀O₁₆BrNa, beim Kochen von I mit Phenacylbromid in methylalkoh. Na-Methylatlg., Kristalle aus Methanol, F. 197 bis 197,5°; wird durch W. zers.; — *Chlorid*, C₂₃H₂₄O₁₆ClNa, Nadeln, F. 158—158,5°; — *Bis-phenylhydraxon*, C₄₀H₃₆N₄ClNa, Kristalle aus Methanol, F. 140,5—141,5° (Zers.); Ausbeute 85%; — *2,4-Dinitrophenylhydraxon*, C₄₀H₃₂O₁₆N₆ClNa, Kristalle aus A., F. 235° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2440—43. Juli 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.)

HILLGER, 3201

Erwin Klingsberg und Domenick Papa, *Eine ungewöhnliche Bildung eines Disulfids aus einem Sulfid*. Bei der Alkylierung von 3,5-Dijodpyridon-(4) (II) oder -(2) (V) mit Dimethylsulfat in Alkalilauge erhält man die N-Methylderiv. III u. VI. In analoger Weise entstehen mit Chloressigsäure die Verbb. I u. IV. Um O-Alkylverbb. zu erhalten, ist es nötig, von den Ag-Salzen der Dijodpyridone auszugehen. Dagegen ist bei den Thio-pyridonen das S-Atom leichter alkylierbar als das N-Atom (KING u. WARE, C. C. 1939. II. 1866). Demzufolge war anzunehmen, daß bei der Umsetzung von 3,5-Dijod-4-mercapto-pyridin (VII) mit Chloressigsäure die S-Essigsäure (VIII) entstehen würde. Die wss. Lsg. des Na-Salzes von VIII trübt sich beim Aufbewahren unter Bldg. einer neutralen Substanz, die auch beim Kochen von VIII mit Cellosolve entsteht u. als das Disulfid XI erkannt wurde; XI bildet sich auch bei der Oxydation von VII mit J. Die aus VII mit



- I R = CH₂·CO₂H
- II R = H
- III R = CH₃

- IV R = CH₂·CO₂H
- V R = H
- VI R = CH₃

- VII R = H
- VIII R = CH₂·CO₂H
- IX R = CH₃
- X R = CH₂·CH₂·CO₂H

XI

XII

β -Brompropionsäure dargestellte S-Propionsäure X liefert beim Behandeln mit NaHCO_3 -Lsg. ebenfalls XI. Die von KING u. WARE (l. c.) als beständige Verb. beschriebene Pyridyl-(4)-mercaptoessigsäure wurde nach 20std. Kochen der Lsg. ihres Na-Salzes unverändert zurückerhalten. 3.5-Dijod-2-mercaptopyridin (XII) reagiert mit alkal. Chloracetatlg. unter Bldg. von V. Das Ag-Salz von XII läßt sich nicht mit Chloressigsäure in Rk. bringen; dagegen wurde mit Bromessigester in guter Ausbeute 3.5-Dijodpyridon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester gewonnen. VIII läßt sich mit alkal. KMnO_4 -Lsg. oxydieren; dabei bildet sich statt eines Sulfons 3.5-Dijodpyridon-(4) (II).

Versuche: [3.5-Dijodpyridyl-(4)-mercapto-essigsäure (VIII), $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NJ}_2\text{S}$, beim Erhitzen einer Lsg. von 3.5-Dijod-4-mercaptopyridin (VII) in verd. NaOH mit Chloressigsäure in Sodalsg. auf dem Wasserbad (2 Stdn.), Nadeln aus A., F. 180—181°; Ausbeute quantitativ. — Bis-[3.5-dijodpyridyl-(4)]-disulfid (XI), aus VIII beim Aufbewahren in NaHCO_3 -Lsg. oder beim Lösen in heißer Cellosolve oder aus VII beim Behandeln mit heißer alkal. KJ-Lsg., Kristalle aus verd. Pyridin, F. 230—231°. — [3.5-Dijodpyridyl-(4)-mercapto]-propionsäure (X), $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{NJ}_2\text{S}$, beim Erhitzen einer Lsg. von VII in verd. NaOH mit β -Brompropionsäure in Sodalsg. auf dem Wasserbad (2 Stdn.), Nadeln aus Methyläthylketon, F. 212—213°; Ausbeute 85%. Liefert mit NaHCO_3 -Lsg. XI. — 3.5-Dijod-4-methylmercaptopyridin (IX), $\text{C}_8\text{H}_5\text{NJ}_2\text{S}$, aus VII u. Dimethylsulfat in wss. KOH, Kristalle aus verd. Pyridin, F. 122,5—123°; Ausbeute 45%. — Methyl-[3.5-dijodpyridyl-(4)]-sulfon, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{NJ}_2\text{S}$, bei der Oxydation von IX mit KMnO_4 in Eisessig bei Zimmer-temp., Nadeln aus verd. Pyridin, F. 165—166°; Ausbeute 57%. — 3.5-Dijodpyridon-(2) (V), beim Erhitzen einer Lsg. von 3.5-Dijod-2-mercaptopyridin (XII) in verd. NaOH mit Chloressigsäure in Sodalsg. auf dem Wasserbad (2 Stdn.) Kristalle aus A., F. 269,4 bis 270,4°. — 1-Methyl-3.5-dijodpyridon-(2) (VI), aus V u. Dimethylsulfat in Alkalilauge, F. 229—231°. — 3.5-Dijodpyridon-(2)-essigsäure-(1) (IV), $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NJ}_2$, analog vorst. Verb. bei längerem Erhitzen (6 Stdn.), Kristalle aus A., F. 235—236°. — 3.5-Dijodpyridon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{NJ}_2$, beim Kochen des Ag-Salzes von XII mit Bromessigester in A. (24 Stdn.) (Ausbeute 67%) oder von IV mit absol. A. bei Ggw. von wenig konz. H_2SO_4 , F. 150—150,5°. — 3.5-Dijodpyridon-(4) (II), bei der Oxydation von VIII mit alkal. KMnO_4 -Lsg., schm. oberhalb 270°. — 1-Methyl-3.5-dijodpyridon-(4), F. 216 bis 217°. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2373—74. Juli 1949. Bloomfield, N. J., Chem. Res. Div. of Schering Corp.)

HILLGER. 3221

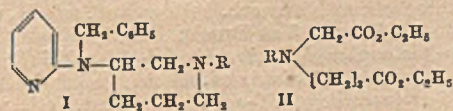
Iring Allan Kaye, 2-Lepidyl-substituierte Diamine. Im Laufe einer Unters. zur Darst. N-substituierter Aminoalkohole wurde beobachtet, daß der Ersatz eines 2-Pyridyl-durch einen 2-Lepidylsubstituenten eine Verb. mit ausgeprägter Antihistaminwrkg. entstehen läßt. Es schien daher von Interesse, zu untersuchen, welchen Einfl. der Ersatz der 2-Pyridylgruppe in N,N-Dimethyl-N'-benzyl-N'-[pyridyl-(2)]-äthylendiamin u. in anderen 2-pyridylsubstituierten Diaminen in bezug auf die histaminantagonist. Wrkg. hat. Die intermediären sek. Lepidyl-(2)-amine wurden erhalten durch Erhitzen von 2-Chlorlepidin mit überschüssigen Alkylendiaminen. 2-Benzyl-, substituierte Benzyl-, Thenyl- u. substituierte Thenylaminolepidine wurden dargestellt durch Umsetzung von 2-Aminolepidin mit entsprechenden Alkylhalogeniden in Ggw. von LiNH_2 oder mit einem Aldehyd in Ggw. von Ameisensäure. Die so erhaltenen sek. Amine wurden durch Kochen mit LiNH_2 u. β -Dimethylaminoäthylechloridhydrochlorid bzw. Benzylchlorid in Toluol in die tert. Amine übergeführt. Über die pharmakol. Wrkg. der dargestellten Diamine wird später berichtet.

Versuche (prozentuale Ausbeuten in []): 4-Methylcarbostyryl (Darst. nach Org. Syntheses 24. [1944.] 68); [90—91%]. — 2-Chlorlepidin, Darst. nach „Organic Syntheses“ 24. [1944.] 28; [96%]. — 2-Aminolepidin, beim Leiten eines lebhaften NH_3 -Stromes in eine Lsg. von vorst. Verb. in Phenol u. Acetamid bei 160—170° (vgl. JACINI, C. 1941. I. 375), Kristalle aus Bzl., F. 133,0—133,3°; [78%]; Hydrochlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 201—202°; Acetylderiv., Kristalle aus A., F. 230,6 bis 231,8°. — 2-[β -Morpholinoäthylamino]-lepidin, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3$, beim Erhitzen von 0,6 Mol 2-Chlorlepidin mit 2,4 Mol Aminoäthylmorpholin auf 175—180° (Badtemp.), zähe gelbe Fl., $\text{Kp}_{0,01}$ 127—144°; [89%]; Dihydrochlorid, Kristalle aus A., F. 280,8—281,6°. — 2-[γ -Diäthylaminopropylamino]-lepidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{N}_3$, analog vorst. Verb. bei 180—189° (Badtemp.), $\text{Kp}_{0,02}$ 127°; [98,2%]; Dihydrochlorid, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 144,0 bis 145,4°. — 2-Benzylaminolepidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2$, beim Kochen von 0,2 Mol 2-Aminolepidin mit LiNH_2 in trockenem Toluol (2 Stdn.), Versetzen der abgekühlten Lsg. mit 0,2 Mol Benzylchlorid in Toluol u. abermaligem Erhitzen zum Sieden (21½ Stdn.), zähes orange-farbenes Öl, $\text{Kp}_{0,03}$ 156—167°, erstarrt beim Verreiben mit PaE., F. 72,4—73,0°; [74,2%]; Hydrochlorid, Kristalle aus A., F. 236—238,5°. — 2-[2'-Chlorbenzylamino]-lepidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$, analog vorst. Verb., Kristalle aus A., F. 102,8—103,8°; $\text{Kp}_{0,03}$ 169—170°; [79,7%]. — 2-[4'-Chlorbenzylamino]-lepidin, $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$, Kristalle aus Bzl., F. 117,6—118,2°; [49,2%].

— 2-[2'-4'-Dichlorbenzylamino]-lepidin, C₁₇H₁₄N₂Cl₂, Kristalle aus Bzl., F. 146,5—147°; [69,0%]. — 2-[3'-4'-Dichlorbenzylamino]-lepidin, C₁₇H₁₄N₂Cl₂, F. 103—104°; [69,0%]. — 2-*Thenylamino*lepidin, C₁₅H₁₄N₂S, Kp._{0,05} 163—175°; [61,5%]; *Hydrochlorid*, F. 249,5 bis 250° (Zers.). — 2-[5'-Chlorthenylamino]-lepidin, C₁₅H₁₃N₂ClS, Kp._{0,05} 171—175°; [63,2%]; *Hydrochlorid*, Kristalle aus 95%ig. A., F. 224—226,5°. — 2-[4'-Methoxybenzylamino]-lepidin, C₁₈H₁₈ON₂, bei 16tägigem Kochen von 2-Aminolepidin mit Anisaldehyd u. HCO₂H, zähes, gelbes Öl, Kp._{0,05} 181—187°; [62,7%]; *Hydrochlorid*, F. 193—194°. — 2-[2'-3'-Dimethoxybenzylamino]-lepidin, C₁₈H₂₀O₂N₂, analog vorst. Verb., F. 166—168°, Kp._{0,05} 198—203°; [36,4%]. — 2-[3'-4'-Dimethoxybenzylamino]-lepidin, C₁₈H₂₀O₂N₂, Kristalle aus Methanol, F. 146—147°, Kp._{0,07} 203—207°; [42,9%]. — 2-[3'-4'-Methylendioxybenzylamino]-lepidin, C₁₈H₁₆O₂N₂, Kp._{0,06} 190—192°; [34,0%]; *Hydrochlorid*, F. 220 bis 221,5°. — Die nachst. beschriebenen Verbb. wurden wie folgt bereitet: Man kocht 0,04 Mol des sek. Amins mit LiNH₂ in trockenem Toluol (2 Stdn.), versetzt nach dem Abkühlen mit 0,052 Mol β-Dimethylaminoäthylechlorid u. Toluol u. kocht das Reaktionsgemisch abermals (19—20 Stdn.). 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-benzylamino]-lepidin, C₂₁H₂₃N₃, zähes, gelbes Öl, Kp._{0,06} 158—165°; [72,6%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(2'-chlorbenzyl)-amino]-lepidin, C₂₁H₂₃N₃Cl, Kp._{0,03} 156°; [78,8%]; *Dihydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 214—215°. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(4'-chlorbenzyl)-amino]-lepidin, C₂₁H₂₄N₃Cl, Kp._{0,04} 178°; [88,0%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(2'-4'-dichlorbenzyl)-amino]-lepidin, C₂₁H₂₃N₃Cl₂, Kp._{0,05} 192°; [85,8%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(3'-4'-dichlorbenzyl)-amino]-lepidin, C₂₁H₂₃N₃Cl₂, Kp._{0,03} 183—187°; [77,4%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-*thenylamino*]-lepidin, C₁₉H₂₃N₃S, Kp._{0,05} 159—172°; [74,0%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(5'-chlorthenyl)-amino]-lepidin, C₁₉H₂₂N₃ClS, Kp._{0,07} 161—164°; [69,5%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(4'-methoxybenzyl)-amino]-lepidin, C₂₂H₂₇ON₃, Kp._{0,07} 180°; [55,0%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(2'-3'-dimethoxybenzyl)-amino]-lepidin, C₂₃H₂₉O₂N₃, Kp._{0,08} 189—191°; [55,2%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(3'-4'-dimethoxybenzyl)-amino]-lepidin, C₂₃H₂₉O₂N₃, Kp._{0,07} 192—193°; [45,0%]. — 2-[N-(β-Dimethylaminoäthyl)-N-(3'-4'-methylendioxybenzyl)-amino]-lepidin, C₂₂H₂₅O₂N₃, Kp._{0,06} 189—190°; [46,9%]. — 2-[N-(β-Morpholinoäthyl)-N-benzylamino]-lepidin, C₂₃H₂₇ON₃, Kp._{0,05} 196°; [86,8%]. — 2-N[(γ-Diäthylaminopropyl)-N-benzylamino]-lepidin, C₂₄H₃₁N₃, Kp._{0,05} 176—182°; [79,5%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2322—25. Juli 1949. Brooklyn 10, N. Y., Brooklyn Coll., Dep. of Chem.)

HILLGER. 3221

Robert H. Reitsema und James H. Hunter, *Synthesen von 3-Aminopiperidinen*. Für die Darst. von 3-Alkylaminopiperidinen kamen 3 Methoden in Frage: 1. Reduktive Alkylierung von Aminen mit 1-Alkylpiperidon-(3). 1-Alkyl-3-benzylamino- u. 1-Alkyl-3-[β-dimethylaminoäthylamino]-piperidine konnten auf diese Weise bequem gewonnen werden. 2. HOFMANN'Scher Abbau von 1-Äthylnicotinamid. Das erwartete 1-Äthyl-3-aminopiperidin konnte nur in geringer Menge gefaßt werden. 3. Selektive Alkylierung von N-[Piperidyl-(3)]-p-toluolsulfonamid. Die Darst. von N-[Pyridyl-(3)]-p-toluolsulfonamid u. die Red. dieser Verb. zu N-[Piperidyl-(3)]-p-toluolsulfonamid ließ sich zwar erreichen, aber wegen der Langsamkeit der Red. wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt. 1-Methyl- u. 1-Äthylpiperidon-(3) wurden aus Alkylaminodicarbonsäureestern nach



PRILL u. McELVAIN (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 1233) erhalten. Bei der Umsetzung von 1-Methyl- u. 1-Äthyl-3-benzylaminopiperidin mit α-Brompyridin entstehen die Verbb. vom Typ I. Vorläufige Verss. ergaben, daß die krampfstillende Wrkg. dieser Klasse von Verbb. bei von Histamin am isolierten Darm erzeugten Krämpfen nur gering ist.

Versuche (prozentuale Ausbeuten in []): N-Äthyl-N-[carbäthoxymethyl]-γ-aminobuttersäureäthylester (II; R = C₂H₅), C₁₂H₂₃O₄N, aus N-Äthylaminoessigsäureäthylester u. γ-Brombuttersäureäthylester unter Kühlung, Kp.₂₀ 161—163°, n_D²⁴ = 1,4392; [66%]. — N-Äthyl-N-[carbäthoxymethyl]-γ-aminobutyronitril, C₁₀H₁₉O₂N₂, aus N-Äthylaminoessigsäureäthylester u. γ-Chlorbutyronitril auf dem Wasserbad, Kp.₁₇ 156—159°, n_D²⁰ = 1,4453; [62,2%]. — 1-Äthylpiperidon-(3)-hydrochlorid, C₇H₁₃ON · HCl · H₂O, aus II analog der Darst. von 1-Äthylpiperidon-(4) (FUSON, PARHAM, REED, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1239), Kristalle aus Methanol + Ae., F. 172—173,5° (Zers.); [97%]. — Nicotinamid, bei der Red. von Nicotinamid mit H₂ bei Ggw. von W-2 RANEY-Ni in absol. A. unter Druck, Kp._{0,3-0,5} 149—160°; Pikrat, C₁₂H₁₅O₂N₅, Kristalle aus A., F. 193,5—194,5°. — 1-Äthylnicotinamid, C₈H₁₆ON₂, bei der Red. von Nicotinamidäthyljodid nach KARRER u. STARR (Helv. chim. Acta 20. [1937.] 418) oder beim Behandeln des rohen, durch Red. von Nicotinamid erhaltenen Reaktionsgemisches mit Äthyljodid u. NaOH oder K₂CO₃, F. 99—100°; [31%]; Pikrat, C₁₄H₁₉O₆N₅, F. 190—191°. — 1-Äthyl-3-aminopiperidin, beim

Erwärmen von vorst. Verb. mit Br₂ in methylalkoh. Na-Methylatlsg. auf dem Wasserbad; *Dipikrat*, C₁₉H₂₂O₁₄N₈, Kristalle aus A., F. 231—232° (Zers.). — *1-Äthyl-3-benzylaminopiperidin*, C₁₄H₂₂N₂, bei der Red. eines Gemisches von 1-Äthylpiperidin-(3) u. Benzylamin mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ in Methanol unter Druck oder beim Erwärmen von 1-Äthyl-nipecotinamid mit Br₂ + NaOH auf dem Wasserbad, Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Benzaldehyd u. nachfolgender Red. mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ in A. unter Druck, Kp._{0,7} 118—120°, Kp.₁₂ 162—164°, n_D^{19,5} = 1,5273; [67 bzw. 12%]; *Dipikrat*, C₂₆H₂₈O₁₄N₈, Kristalle aus A., F. 202—203° (Zers.). — *1-Methyl-3-benzylaminopiperidin*, C₁₃H₂₀N₂, bei der Red. eines Gemisches von 1-Methylpiperidin-(3) u. Benzylamin mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ in absol. A., Kp.₁ 112—117°, n_D^{22,6} = 1,5299; [66%]; *Dipikrat*, C₂₅H₂₆O₁₄N₈, F. 191—193°. — *1-Methyl-3-[β-dimethylaminoäthylamino]-piperidin*, C₁₀H₂₂N₃, durch reduktive Alkylierung von β-Dimethylaminoäthylamin mit 1-Methylpiperidin-(3), Kp.₁₇ 120 bis 123°, n_D²⁴ = 1,4675; [61%]; *Tripikrat*, C₂₃H₃₂O₂₁N₁₂, F. 216—217° (Zers.). — *1-Äthyl-3-[N-benzyl-N-α-pyridylamino]-piperidin* (I; R = C₂H₅), beim Erhitzen von 1-Äthyl-3-benzylaminopiperidin mit α-Brompyridin u. K₂CO₃ bei Ggw. von Kupferbronze auf 160—170°, hellgelbe, zähe Fl., Kp._{0,2} 155—160°; *Dipikrat*, C₃₁H₃₁O₁₄N₉, F. 162—163° (Zers.). — *1-Methyl-3-[N-benzyl-N-α-pyridylamino]-piperidin* (I; R = CH₃), C₁₂H₂₂N₃, analog vorst. Verb., Kp._{0,1} 163—164°, nicht rein erhalten; *Hydrochlorid*, zers. sich rasch beim Aufbewahren; *Pikrat* u. *Pikrolonat* sind ölig. — *N-3-Pyridyl-p-toluolsulfonamid*, C₁₂H₁₂O₂N₂S, beim Erwärmen von 3-Aminopyridin mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin auf dem Wasserbad, Kristalle aus XyloI, F. 190,5—191,5°; [82%]. — *N-3-Piperidyl-p-toluolsulfonamid*, C₁₂H₁₈O₂N₂S, aus vorst. Verb. bei der Red. mit H₂ bei Ggw. von ADAMS Pt-Katalysator in Methanol + 6nHCl, Kristalle aus PaE. (Kp. 90—110°), F. 125—126°; [56%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1680—82. Mai 1949. Kalamazoo, Mich., Upjohn Comp., Res. Labor.)

HILLGER. 3221

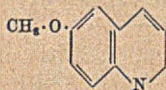
Henry Gilman und Gordon C. Gainer, *Einige 6-Chinolylsulfide und -sulfone*. *p-Nitrophenyl-[chinolyl-(6)]-sulfid* u. *-sulfon* wurden nach SKRAUP synthetisiert. Durch Umsetzung der Na-Salze geeigneter substituierter Thiophenole u. der p-Acetaminobenzolsulfinsäure mit dem beweglichen Cl-Atom des 6-Chlor-5-nitrochinolins oder 6-Chlor-5-nitro-8-amino- (oder acetamino)-chinolins konnte eine Reihe substituierter Chinolyl-(6)-sulfide u. -sulfone dargestellt werden.

Versuche (prozentuale Ausbeuten in []): *β-Oxyäthyl-[γ-(p-nitrophenoxy)-propyl]-sulfon* (V), C₁₁H₁₅O₆NS, durch Oxydation des entsprechenden Sulfids mit 30% ig. H₂O₂ in Eisessig, gelbe Kristalle aus A., F. 103—104°; [85%]. — *β-Acetoxyäthyl-[γ-(p-nitrophenoxy)-propyl]-sulfon*, C₁₃H₁₇O₇NS, aus vorst. Verb. u. Acetanhydrid, Kristalle aus A., F. 85—86°. — *p-Nitrophenyl-[chinolyl-(6)]-sulfid* (I), C₁₁H₁₀O₂N₂S, aus 4-Nitro-4'-aminodiphenylsulfid, Glycerin, As₂O₅ u. konz. H₂SO₄ anfangs unter 130°, danach bei 130—135°, Kristalle aus Aceton + A., F. 168,5—169,5°; [55%]. — *p-Aminothiophenol*, aus p-Chlor-nitrobenzol beim Kochen mit Na₂S in W. (vgl. LANTZ, F. P. 714 682; C. 1932. I. 1829), F. 43—45°, Kp.₁₇ 143—146°; [69%]. — *p-Aminophenyl-[chinolyl-(6)]-sulfid*, aus der entsprechenden Nitroverb. bei der Red. mit H₂ in Ggw. von RANEY-Ni in absol. A. bei 95 bis 100° unter 3 at Druck; *Dihydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 217—218°; [78%]. — *p-Aminophenyl-[5-nitrochinolyl-(6)]-sulfid* (II), aus 6-Chlor-5-nitrochinolin (III) u. Na-p-Aminothiophenolat in sd. alkoh. Na-Äthylatlsg., F. 137—138°; [90%]. — *p-Aminophenyl-[5-aminochinolyl-(6)]-sulfid*, aus vorst. Verb. mit H₂ in Ggw. von RANEY-Ni in absol. A.; *Trihydrochlorid*, Kristalle aus absol. A., F. 261—262°; [88%]. — *p-Acetaminophenyl-[5-nitrochinolyl-(6)]-sulfid*, aus II u. Acetanhydrid + Essigsäure oder aus III u. Na-p-Acetaminothiophenolat in wss.-alkoh. NaOH, F. 173—174°; [94 bzw. 80%]. — *p-Chlorphenyl-[5-nitrochinolyl-(6)]-sulfid*, aus III u. Na-p-Chlorthiophenolat, Kristalle aus 95% ig. A., F. 115—116°; [88%]. — *p-Nitrophenyl-[chinolyl-(6)]-sulfon*, aus 4-Nitro-4'-aminodiphenylsulfon analog I, Kristalle aus Aceton + A., F. 181—182°; [67%]. — *p-Aminophenyl-[chinolyl-(6)]-sulfon*, aus vorst. Verb. beim Schüttern mit H₂ bei Ggw. von RANEY-Ni in absol. A. bei 95—100° unter 3 at Druck, Kristalle, F. 178—179°; [88%]. — *p-Acetaminophenyl-[5-nitrochinolyl-(6)]-sulfon*, aus III u. Na-p-Acetaminobenzolsulfinat (IV) in sd. Äthylenglykol u. Methylcellosolve, Kristalle aus Äthylenglykol + Methylcellosolve, F. 247 bis 248°; [100%]. — *p-Aminophenyl-[5-nitrochinolyl-(6)]-sulfon*, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 6nHCl, F. 258—259°; Rohausbeute 100%. — *p-Acetaminophenyl-[5-nitro-8-acetaminochinolyl-(6)]-sulfon*, aus 6-Chlor-5-nitro-8-acetaminochinololin u. IV in sd. Äthylenglykol u. Methylcellosolve, Kristalle aus Methylcellosolve, F. 313—314°; [92%]. — *p-Aminophenyl-[5-nitro-8-aminochinolyl-(6)]-sulfon*, aus vorst. Verb. beim Kochen mit 8nHCl, F. 247—247,5°; [91%]. — *p-Acetaminophenyl-[5-nitro-8-aminochinolyl-(6)]-sulfon*, aus 6-Chlor-5-nitro-8-aminochinololin u. IV in sd. Äthylenglykol u. Methylcellosolve, Kristalle aus Methylcellosolve, F. 261,5—262,5°; [95%]. — *β-Oxyäthyl-[γ-(p-aminophenoxy)-propyl]-sulfon*, C₁₁H₁₇O₄NS, bei der Red. von V mit H₂ bei Ggw. von RANEY-Ni in Aceton +

A. bei 95—100° unter 3 at Druck, Kristalle aus A., F. 133,5—134°; [92%]. — β -Chloräthyl- γ -(*p*-aminophenoxy)-propyl-sulfonhydrochlorid, C₁₁H₁₆O₃NCIS·HCl, aus vorst. Verb. u. SOCl₂ bei 0°, blaßgelbe Kristalle aus A., F. 179—180°; [70%]; wirkt blasenziehend. — γ -[6-Methoxychinolyl-(8)-amino]-propylmercaptan, C₁₃H₁₆ON₂S, beim Erhitzen von 6-Methoxy-8-aminochinolin mit γ -Chlorpropylmercaptan unter N₂ auf 100—135°, blaßgelbes zähes Öl, Kp._{0,5} 174,7—178°; orangefarbene Kristalle aus Methanol, sintert bei 171° u. schm. bei 172—173,5°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1747—51. Mai 1949. Ames, Iowa, Iowa Coll., Chem. Labor.)

HILLGER. 3221

Nathan L. Drake und John A. Garman, *Einige N¹-(6-Methoxy-8-chinolylaminoalkyl)-guanidine*. Da nach den bisherigen Beobachtungen der Charakter der Seitenkette in 8-Amino-6-methoxychinolinen vom Typ I entscheidenden Einfl. auf die Giftigkeit dieser Klasse von Verb. zu haben scheint, erschien es angebracht, eine Anzahl von Arzneimitteln darzustellen, in denen die Isopropylaminogruppe des *Pentachins* [I, R = CH(CH₃)₂, R' = H, n = 5] durch einen N¹-Guanidinrest ersetzt u. n = 2, 3, 4 oder 5 ist. Diese Verb. sind bemerkenswert wenig giftig; die Homologen mit n = 2 oder 3 zeigen nicht die für Plasmocid charakterist. Giftigkeit. Die tox. Symptome sind mehr dem Paludrin als dem Pamachin ähnlich. (Weitere Einzelheiten über Toxizität bei Rhesus-Affen s. Original.) Zwecks Darst. der gewünschten Verb. wurden 8-Aminoalkylamino-6-methoxychinoline mit S-Methylisothioharnstoffsulfat umgesetzt. Die Carbonate der unten beschriebenen Arzneimittel zeigten bei längerem Aufbewahren Neigung zur Zers., so daß es sich empfiehlt, die Basen in die Hydrochloride zu überführen. Aus den Hydrochloriden lassen sich die letzten Spuren von W. nur schwer entfernen, dagegen kristallisieren die Dinitrate wasserfrei aus verd. Äthylalkohol. Mehrere der beschriebenen 8-Aminoalkylamino-6-methoxychinoline wurden nach bekannten Methoden dargestellt (Literatur s. Original).

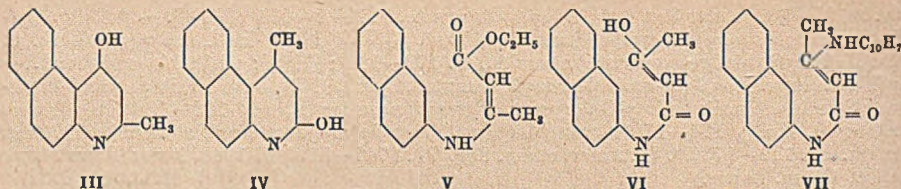
NH-(CH₂)_n-NH-R'

Versuche: N¹-(β -[6-Methoxychinolyl-(8)-amino]-äthyl)-guanidin, beim Kochen von 8-(β -Aminoäthylamino)-6-methoxychinolin mit S-Methylisothioharnstoffsulfat in wss. Propanol-(1) (18 Stdn.) u. Zers. des entstandenen Sulfats mit wss. NaOH. Reinigung über das Carbonat, Dihydrochlorid u. Dinitrat, C₁₃H₁₇ON₅·2 HNO₃, Kristalle aus A., sintert bei 191° u. schm. bei 193—193,5°; Ausbeute 29%. — N¹-(γ -[6-Methoxychinolyl-(8)-amino]-propyl)-guanidindinitrat, C₁₄H₁₉ON₅·2 HNO₃, analog vorst. Verb., sintert bei 219° u. schm. bei 221,5—223°; Ausbeute 18%. — N¹-(δ -[6-Methoxychinolyl-(8)-amino]-butyl)-guanidindinitrat, C₁₅H₂₁ON₅·2 HNO₃, sintert bei 173° u. schm. bei 173,5—174,5°; Ausbeute 35%. — N¹-(ϵ -[6-Methoxychinolyl-(8)-amino]-amyl)-guanidindinitrat, C₁₆H₂₃ON₅·2 HNO₃, sintert bei 180° u. schm. bei 182—183°. — 8-(β -Aminoäthylamino)-6-methoxychinolinmonohydrochlorid, C₁₂H₁₅ON₂·HCl, Kristalle aus A., sintert bei 206° u. schm. bei 207—212°; Monopikrat, C₁₈H₁₉O₃N₆, rötlich-purpurfarbene Nadeln, sintert bei 205° u. schm. bei 206—207°. — 8-(δ -Aminobutylamino)-6-methoxychinolindipikrat, C₂₈H₂₅O₁₅N₉, orangegelbe Nadeln, sintert bei 180° u. schm. bei 181—182,5°. — N-(β -Bromäthyl)-phthalimid, durch portionsweises Eintragen von 0,5 Mol K-Phthalimid in eine sd. Lsg. von 1,0 Mol Äthylendibromid in Aceton u. nachfolgendem Kochen (24 Stdn.), Kristalle aus A., F. 79—81°; Ausbeute 90%. Auf ähnliche Weise wurden δ -Brombutyl- u. ϵ -Bromamyl-phthalimid erhalten; Ausbeuten oberhalb 70%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2425—27. Juli 1949. College Park, Md., Univ.)

HILLGER. 3221

Walther Dilthey und Anneliese Kaiser, *2- und 4-Methyl-5,6-benzochinoline*. Durch Umwandlung des Kondensationsprod. von β -Naphthylamin mit Acetessigester in Oxychinaldin u. dessen Zn-Staubdest. wollte KNORR (1884) 2-Methyl-5,6-benzochinolin (I) erhalten haben, während CONRAD u. LIMPACH (1888) bei Nachprüfung der KNORR'schen Arbeiten ein Benzochinolon erhielten, das nicht mit der von KNORR erhaltenen Verb. ident. war, u. dem sie die Formel III zuerteilten, während sie der Verb. von KNORR die Formel IV gaben. Nach KNORR spaltet das β -Naphthalid der β -Naphthylaminocrotonsäure (VII) durch vorsichtige Verseifung das säurcamidartig gebundene Naphthylamin ab. Nach CONRAD u. LIMPACH ist diese Annahme jedoch nicht richtig, denn sie fanden, daß bei der Kondensatemp. von 100° (statt 150—180°) nur 1 Mol Naphthylamin mit Acetessigester reagiert unter W.- u. nicht unter Äthylalkoholaustritt. Der Verb. mußte daher die Formel V zukommen. Dieses Ergebnis konnte bestätigt werden. Der Naphthylaminocrotonsäureester V ergab bei 240° das 4-Oxy-2-methylbenzochinolin, dessen Konst. III sein muß. Dann muß dem Verseifungsprod. von VII die Formel VI u. dem hieraus entstehenden Chinolon die Formel IV zukommen. Verseifung von VII ergab VI, aus dem das Chinolon IV erhalten wurde. IV wurde über die Cl-Verb. in 4-Methyl-5,6-benzochinolin (II) u. III in I übergeführt.

Versuche: Acetessigsäure- β -naphthalid (VI), C₁₄H₁₃O₂N, aus dem bei 150—155° dargestellten VII beim Kochen mit verd. HCl; aus Ligroin Nadeln, F. 102°. — 2-Oxy-

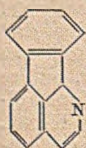


4-methyl-5,6-benzochinolin (IV), $C_{14}H_{11}ON$, aus VII mit $CH_3OH-HCl$; Kristalle aus CH_3OH , F. 286°. — 4-Methyl-5,6-benzochinolin (II), $C_{14}H_{11}N$, aus dem durch Kochen von IV mit $POCl_3$ erhaltenen 2-Chlor-4-methyl-5,6-benzochinolin (F. 158°) mit Hydrazinhydrat nach BUSCH; aus PAe. große Prismen, F. 100–101°. — 4-Oxy-2-methyl-5,6-benzochinolin (III), durch Erhitzen von V auf 240°; aus A., F. 350°. — 4-Chlor-2-methyl-5,6-benzochinolin, $C_{14}H_{10}NCl$, aus Bzl. Blättchen, F. 100°. — 2-Methyl-5,6-benzochinolin (I), aus vorst. Verb. nach BUSCH; aus PAe., F. 81°. (Liebigs Ann. Chem. 563. 11–14. 1949.) CORTE. 3221

Alfred H. Stepan und Cliff S. Hamilton, *Die Synthese einiger Phenanthridinderivate*. Da quaternäre Phenanthridinverbb. ausgeprägte chemotherapeut. Wrkg. zeigen (vgl. WALLS, C. 1948. I. 1006), haben Vff. eine Anzahl von in 4-Stellung substituierten Phenanthridinen dargestellt, die strukturverwandt sind mit Acridin- u. Chinolinderiv. wie Chinacrin u. Pamachin. Die meisten der bisher bekannten Phenanthridinsynthesen erfordern hohe Temp. u. andere drast. Bedingungen, die ihre Anwendbarkeit eng begrenzen. Vff. fanden, daß sich 3-Nitro-2-acetaminodiphenyl (I) in Ggw. von $POCl_3$ leicht nach der Meth. von MORGAN u. WALLS (J. chem. Soc. [London] 1931. 2447) zu 4-Nitro-6-methylphenanthridin (II) cyclisieren läßt, aus dem durch katalyt. Red. 4-Amino-6-methylphenanthridin (III) gewonnen werden konnte. Durch Kondensation von III mit β -Chloräthyl-diäthylaminhydrochlorid (IV) wurde 4- $[\beta$ -Diäthylaminoäthylamino]-6-methylphenanthridin erhalten. III läßt sich nach HODGSON u. WALKER (J. chem. Soc. [London] 1933. 1620) in 4-Chlor-6-methylphenanthridin überführen. Oxydation von II mit Dichromatlg. gab 4-Nitrophenanthridon, während Kondensation von II mit Formaldehyd u. nachfolgende Oxydation des Zwischenprod. zu 4-Nitrophenanthridincarbonsäure-(6) führte.

Versuche (prozentuale Ausbeuten in []): 3-Nitro-2-acetaminodiphenyl (I), aus 2-Acetaminodiphenyl u. konz. HNO_3 (D. 1,42) in Acetanhydrid bei 20–25°, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 185–187°; [30%]. — 4-Nitro-6-methylphenanthridin (II), $C_{14}H_{10}O_2N_2$, aus I u. $POCl_3$ in Nitrobenzol bei 130–140°, Kristalle aus A., F. 167–167,5°; [60%]. — 4-Amino-6-methylphenanthridin (III), $C_{14}H_{12}N_2$, aus II bei der Red. mit H_2 in Ggw. von RANEY-Ni in Aceton bei Zimmertemp. unter Druck, bräunliche Plättchen, F. 111–112. — 4- $[\beta$ -Diäthylaminoäthylamino]-6-methylphenanthridin, $C_{20}H_{26}N_3$, beim Kochen von III mit IV u. Na-Acetat in A., F. 56–57°; [80%]. — 4-Chlor-6-methylphenanthridin, $C_{14}H_{10}NCl$, durch Zugabe einer Lsg. von diazotiertem III zu einer Mischung von $CuCl$ u. kalter konz. HCl , Kristalle aus verd. A., F. 113–114°; [95%]. — 4-Acetamino-6-methylphenanthridin, $C_{16}H_{14}ON_2$, Kristalle aus Bzl., F. 142–143°; [91%]. — 4-Nitrophenanthridon, $C_{14}H_8O_3N_2$, beim Kochen von II mit $Na_2Cr_2O_7$ in Eisessig, Kristalle aus Nitrobenzol, F. 257–258°. — 4-Nitrophenanthridincarbonsäure-(6), $C_{14}H_8O_4N_2$, beim Kochen von II mit Formalin in 95% ig. A. u. Oxydation des Reaktionsprod. mit KILIANIS Dichromatgemisch in sd. 2n H_2SO_4 , gelbe Nadeln aus A., F. 247–248°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2438–39. Juli 1949. Lincoln 8, Nebraska, Univ., Avery Labor.) HILLGER. 3221

Otto Kruber, *Über das 2-Azafluoranthren im Steinkohlenteer*. Aus der von 380–390° sd. Fluoranthrenfraktion (I) wurde eine Base $C_{15}H_9N$ isoliert, die durch $KMnO_4$ zu Fluorenoncarbonsäure-(I) (II) u. 4-Azafluorenoncarbonsäure-(I) (III) oxydiert wurde u. dadurch als 2-Azafluoranthren (IV) erschien.

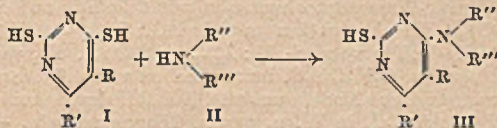


Versuche: 500 kg I wurden nach Verdünnen mit der 1½fachen Menge Xylol mit 12% ig. $NaOH$ u. dann mit 20% ig. H_2SO_4 ausgezogen. Die H_2SO_4 -Lsg. wusch man mit Bzl. klar u. fällte mit NH_3 . Nach Aufnehmen in Bzl. u. Vakuumdest. 24 kg zähes Öl vom Kp. 300 bis >400°. Fraktionierung u. Verdünnung der Fraktion 380–390° mit Bzn. gab 65 g IV, $C_{15}H_9N$, hellgelbe Kristalle aus Bzn. + Bzl., F. 83°, Kp. 760 388°, ohne jede Zers., blumig riechend. Vermutlich ist in I weit mehr IV enthalten. — $(C_{15}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$, hellgelbe Nadelchen, Schwärzung bei ca. 260°, Sintern >330°; Pikrat, $C_{21}H_{12}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus Dioxan. — 3,5 g in 50 cm³ W. verührtes IV wurden bei 70–80° innerhalb 4 Stdn. mit 700 cm³ 3% ig. $KMnO_4$ versetzt. Verd. HCl fällt aus dem eingeeignen u. neutralisierten Filtrat zuerst 0,9 g orangefarbene II aus, Nadeln aus verd. A. oder Eisessig, F. 192°. — Dann fielen 0,8 g III, $C_{15}H_7O_3N$, hellgelbe Nadeln aus Eisessig, F. 260°. —

Durch Glühen von II mit CaO entstand *Fluorenon*. Die gleiche Behandlung von 2 g III gab ein rotes erstarrendes Öl, das nach Abpressen auf Ton u. Wasserdampfdest. 0,2 g weiße Kristalle von *4-Azafluorenon* gab, F. 139–140° (aus A.). (Chem. Ber. 82. 199–201. Mai 1949. Duisburg-Meiderich, Ges. für Teerverwertung.) LEHMSTEDT. 3221

Peter B. Russell, Gertrude B. Elion, Elvira A. Falco und Georges Hitchings, *Eine Synthese von 4-Amino-2-thiopyrimidinen*. Die aus Uracilen, Thiouracilen u. 4-Oxy-2-äthylmercaptopyrimidinen leicht zugänglichen 2,4-Dimercaptopyrimidine (ELION u. HITCHINGS, C. 1948. II. 965) liefern mit NH₃ u. Aminen 4-Amino-2-mercaptopyrimidine. Die erhaltenen Prodd. wurden teilweise in bekannte Verbb. übergeführt. Die Allgemeingültigkeit der Rk. scheint durch ster. Faktoren beeinflusst zu werden. Ein in 5-Stellung unsubstituiertes Dimercaptopyrimidin (I;

R = H) reagiert leicht mit NH₃, prim. aliph. u. aromat. Aminen (II; R'' = H, R''' = Alkyl oder Aryl), cycl. sek. Aminen (II; R'' u. R''' = -CH₂, CH₂ · X · CH₂ · CH₂-, in denen X = CH₂, O oder N · CH₃ ist) u. mit sek.



aliph. u. aromat. Aminen, in denen wenigstens einer der Substituenten eine CH₃-Gruppe ist (II; R'' = CH₃, R''' = Alkyl oder Aryl). Die Rk. versagt mit Diäthylamin u. höheren sek. Aminen. Bei aromat. Aminen muß bei etwas höherer Temp. gearbeitet werden. Substituenten in 6-Stellung des Pyrimidinringes (I; R = H, R' = Alkyl oder Aryl) scheinen wenig Einfl. auf den Reaktionsverlauf zu haben, da *2,4-Dimercapto-6-methyl-* u. *-6-phenylpyrimidin* die gleichen Rkk. geben wie Dithiouracil. In 5-Stellung substituierte Pyrimidine (I; R = Alkyl, Aryl oder Aryloxy) reagieren glatt mit prim. aliph. u. aromat. Aminen, dagegen nicht mit sek. Aminen. Die Rk. versagt auch mit Benzhydramin, so daß es ohne Zweifel ist, daß die Umsetzung durch ster. Behinderung entscheidend beeinflusst wird. Die Annahme, daß durch Blockierung der 4-Stellung im Pyrimidinring die Reaktionsfähigkeit der 2-Stellung gesteigert werden könnte, erwies sich als nicht zutreffend.

Versuche: Die Darst. von Dithiouracil, Dithiothymidin u. Dithiochinazolin ist bereits früher beschrieben worden (ELION u. HITCHINGS, l. c.); *6-Methyldithiouracil* wurde in gleicher Weise aus *6-Methyl-2-thiouracil* bei 190–200° (3 Stdn.) gewonnen. — *2,4-Dimercapto-5-benzylpyrimidin*, C₁₁H₁₀N₂S₂, beim Erhitzen von *5-Benzyluracil* auf P₂S₅ in Tetralin auf 200° (2½ Stdn.), gelbe Nadeln aus A., F. 262° (Zers.). — *2,4-Dimercapto-5-phenoxy-pyrimidin*, C₁₀H₈ON₂S₂, analog aus *4-Oxy-5-phenoxy-2-mercaptopyrimidin* (2 Stdn.), gelbes Kristallpulver aus A., F. 287° (Zers.). — *6-Amino-2,4-dimercaptochinazolin*, C₈H₇N₃S₂, beim Erhitzen von *p-Nitrobenzoylenharnstoff* mit P₂S₅ in Tetralin auf 160–180° (2 Stdn.) u. Versetzen der Lsg. des entstandenen Reaktionsprods. in heißer wss. NaOH mit Essigsäure, ist bei 390° noch nicht geschmolzen (nicht rein erhalten); Ausbeute 75%; fast unlösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. — Die nachst. beschriebenen 4-Amino-2-mercaptopyrimidine wurden dargestellt durch Vermischen der entsprechenden 2,4-Dimercaptopyrimidine mit 3 Äquivalenten des betreffenden Amins u. Erhitzen der entstandenen Lsg. zum Sieden oder im geschlossenen Rohr auf 100°; das Rohprod. wurde aus W., wss. oder absol. A. umkr. (prozentuale Ausbeute in []): *4-Amino-2-mercaptopyrimidin*, C₄H₆N₃S, F. 278° (Zers.); [91%]. — *4-Methylamino-2-mercaptopyrimidin*, C₅H₇N₃S, Prismen aus W., F. 236–237°; [60%]. — *4-n-Amylamino-2-mercaptopyrimidin*, C₈H₁₁N₃S, aus *2,4-Dimercapto-pyrimidin* u. *n-Amylamin* bei 100° oder *Di-n-amylin* bei 150°, F. 218°; [85%]. — *4-n-Tetradecylamino-2-mercaptopyrimidin*, C₁₈H₃₃N₃S, F. 148–149°; [80%]. — *4-Benzylamino-2-mercaptopyrimidin*, C₁₁H₁₁N₃S, F. 248–249°; [75%]. — *4-Benzhydramino-2-mercaptopyrimidin*, C₁₇H₁₅N₃S, F. 250 bis 260° (Zers.); [70%]. — *4-[β-Oxyäthylamino]-2-mercaptopyrimidin*, C₆H₉ON₃S, F. 226 bis 238°; [82%]. — *4-[β-Diäthylaminoäthylamino]-2-mercaptopyrimidin*, C₁₀H₁₆N₄S, F. 114 bis 115°; [50%]. — *4-[β-Morpholinoäthylamino]-2-mercaptopyrimidin*, C₁₀H₁₆ON₄S, F. 242 bis 243° (Zers.); [85%]. — *4-Morpholino-2-mercaptopyrimidin*, C₈H₁₁ON₃S, F. 248–250°; [65%]. — *4-Piperidino-2-mercaptopyrimidin*, C₉H₁₃N₃S, F. 227–228°; [60%]. — *4-[N-Methylpiperazino]-2-mercaptopyrimidin*, C₉H₁₄N₄S, F. 257°; [60%]. — *4-Dimethylamino-2-mercaptopyrimidin*, C₆H₉N₃S, F. 280–283° (Zers.); [55%]. — *4-Methylpropylamino-2-mercaptopyrimidin*, C₈H₁₃N₃S, F. 194–195°; [50%]. — *4-Anilino-2-mercaptopyrimidin*, C₁₀H₉N₃S, F. 285° (Zers.); [90%]. — *4-[p-Chloranilino]-2-mercaptopyrimidin*, C₁₀H₈N₃ClS, F. 299° (Zers.); [90%]. — *4-[p-Methoxyanilino]-2-mercaptopyrimidin*, C₁₁H₁₁ON₃S, F. 264,5° [85%]. — *4-[N-Methylanilino]-2-mercaptopyrimidin*, C₁₁H₁₁N₃S, F. 250–253°; [40%]. — *2,4-Diamino-6-methylpyrimidin*, beim Erhitzen von *2,4-Dimercapto-6-methylpyrimidin* mit überschüssigem NH₄OH auf 120° (68 Stdn.); [25%]; beim 18std. Erhitzen auf 100°

entsteht 4-Amino-2-mercapto-6-methylpyrimidin; [60%]. — 4-n-Amylamino-2-mercapto-6-methylpyrimidin, C₁₀H₁₇N₃S, F. 221° (Zers.); [75%]. — 4-Piperidino-2-mercapto-6-methylpyrimidin, C₁₀H₁₅N₃S, F. 203—205°; [85%]. — 4-Anilino-2-mercapto-6-methylpyrimidin, C₁₁H₁₁N₃S, F. 230° (Zers.); [80%]. — 4-n-Amylamino-2-mercapto-6-phenylpyrimidin, C₁₅H₁₆N₃S, F. 227—228°; [68%]. — 4-Amino-2-mercapto-5-methylpyrimidin, C₈H₇N₃S, F. 273—274° (Zers.); [95%]. — 4-n-Amylamino-2-mercapto-5-methylpyrimidin, C₁₀H₁₇N₃S, F. 198°; [60%]. — 4-Anilino-2-mercapto-5-methylpyrimidin, C₁₁H₁₁N₃S, F. 232—234°; [68%]. — 4-Methylamino-2-mercapto-5-benzylpyrimidin, C₁₂H₁₃N₃S, F. 247—248° (Zers.); [58%]. — 4-Amino-2-mercapto-5-phenoxypyrimidin, C₁₀H₉ON₂S, F. 270° (Zers.); [43%]. — 4-Amino-2-mercaptochinazolin, C₈H₇N₃S, F. 290—293° (Zers.); [80%]. — 4,6-Diamino-2-mercaptochinazolin, C₈H₈N₄S; [66%]. — 4-Oxy-2-mercaptochinazolin, beim Erhitzen von 4-Amino-2-mercaptochinazolin mit 2,5nHCl auf dem Wasserbad, F. 290—293° (Zers.); [90%]. UV-Absorption in 0,1nHCl: λ_{max} = 2850 Å, E_m = 23000; in einem Glycin-NaOH-Puffer vom p_H 11: λ_{max} = 2820 Å, E_m = 17500. — 6-Amino-4-oxy-2-mercaptochinazolin, C₈H₇ON₂S, beim Kochen von 4,6-Diamino-2-mercaptochinazolin mit 2nHCl, orangefarbene Nadeln aus wss. NH₄OH durch Ansäuern mit Essigsäure, besitzt keinen F.; [66%]; unlösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. — 4-Anilino-2-äthylmercaptopyrimidin, beim Kochen von 4-Anilino-2-mercaptopyrimidin mit C₂H₅J in wss.-alkoh. NaOH, Öl; Hydrochlorid, Kristalle aus HCl-haltigem A., F. 190—197° (Zers.). — 4-Anilino-2-carboxymethylmercaptopyrimidin, C₁₂H₁₁O₂N₃S, beim Erhitzen von 4-Anilino-2-mercaptopyrimidin mit Chloressigsäure in W., Nadeln aus A., F. 197° (Zers.); Ausbeute fast quantitativ. — 4-Anilino-2-oxypyrimidin (N-Phenylcytosin), C₁₀H₉ON₂, aus vorst. Verb. beim Kochen mit konz. HCl, Plättchen aus A., F. 272—274° (Zers.). — 4-Anilino-2-carboxymethylmercaptopyrimidin mit RANEY-Ni u. Na₂CO₃ in A., Kristalle aus verd. A., F. 143—144°. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2279—82, Juli 1949. Tuckahoe 7, N. Y., Wellcome Res. Laborr.) HILLGER. 3252

J. J. Denton, R. J. Turner, W. B. Neier, Virginia A. Lawson und H. P. Schedl, *Antispasmodica*. 1. Mitt. *Substituierte β-Aminoketone*. Substituierte β-Aminoalkylarylketone zeigen bekanntlich antispasmod. Wirkung. Da aber über die Beziehungen zwischen der chem. Struktur u. antispasmod. Eig. dieser Klasse von Verb. wenig bekannt ist, haben Vff. eine Anzahl bas. Ketone vom Typ R·CO·CH(R')·CH₂·Am (R = Aryl oder heterocycl. Gruppe, R' = H oder C₆H₅, Am = substituierte NH₂-Gruppe) synthetisiert u. ihre antispasmod. Wrkg. bestimmt. Derartige β-Aminoketone lassen sich leicht mit Hilfe der MANNICH-Rk. gewinnen (vgl. BLICKE, Org. Reactions, 1, [1942.]303). Fast alle als Ausgangsmaterial benutzten Ketone sind in der Literatur beschrieben. 6-Acetyl-1,4-benzodioxan wurde nach FRIEDEL-CRAFTS dargestellt; die Stellung der Acetylgruppe wurde durch Oxydation zu 1,4-Benzodioxancarbonsäure-(6) bewiesen. Die pharmakol. Prüfung ergab, daß die substituierten β-Aminopropiophenone u. Propionaphthone antispasmod. akt. sind, daß die Piperidylgruppe am wirksamsten u. die Morpholinylgruppe am wenigsten wirksam ist, daß einfache Substituenten in p-Stellung des aromat. Ringes der Propiophenone die Aktivität vermindern u. daß durch Einführung einer C₆H₅-Gruppe in α-Stellung nur bei einigen Propiophenonen eine Erhöhung der Aktivität erfolgt.

Versuche (FF. korrigiert; prozentuale Ausbeute in Klammern): Die nachst. beschriebenen Aminoketone wurden wie folgt dargestellt: Man kocht äquimol. Mengen der betreffenden Aminhydrochloride u. Ketone mit 2,5 Mol Paraformaldehyd u. überschüssigem HCl in A. bzw. Pentasol oder man fügt eine 35% ig. wss. Formaldehydsg. tropfenweise zu 1 Mol desamins in verd. A. bei 5—10°, versetzt das auf Zimmertemp. erwärmte Reaktionsgemisch mit 1 Mol des entsprechenden Ketons u. erhitzt 1—4½ Stdn. zum Sieden. Die Zeichen in () geben an den Grad der Aktivität verglichen mit β-Diäthylaminoäthyl-diphenylacetat (Trasentil) (++) u. Papaverin (+). — Hydrochloride von: β-Dimethylaminopropiophenon (+). — β-Diäthylaminopropiophenon (+). — β-[Piperidyl-(1)]-propiophenon (++) . — β-[Morpholinyl-(4)]-propiophenon (—). — β-[1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinyl-(2)]-propiophenon (+). — β-[4-Methylpiperazyl-(1)]-propiophenon (C₁₄H₂₀ON₂·2HCl·0,75H₂O, F. 187,1—188,5° (Zers.); [15,7%]; (+). — β-β'-Methylimino-bispropiophenon (++) . — β-[Piperidyl-(1)]-4-chlorpropiophenon, C₁₄H₁₆ONCl·HCl, F. 186,0—187,2° [18,8%]; (—). — β-[Piperidyl-(1)]-4-brompropiophenon, C₁₄H₁₆ONBr·HCl, F. 206,0—207,5°; [62,0%]; (+); freie Base, F. 52,3—54,1°. — β-[Piperidyl-(1)]-4-methylpropiophenon, F. 171,3—172,5°; [46,6%]; (+). — β-[Morpholinyl-(4)]-4-methylpropiophenon, C₁₄H₁₉O₂N·HCl, F. 224,3°; [69,0%]; (—). — β-[Piperidyl-(1)]-4-äthylpropiophenon, C₁₆H₂₃ON·HCl, F. 177,9—178,8°; [45,5%]; (+). — β-[Piperidyl-(1)]-4-methoxypropiophenon (—). — β-[Piperidyl-(1)]-3,4-methylenedioxypropiophenon, C₁₅H₁₉O₂N·HCl·0,5H₂O, F. 212,0—212,8°; [39,3%]; (+). — β-[Piperidyl-(1)]-3,4-dimethoxypropiophenon (—). — β-[Piperidyl-(1)]-4-acetaminopropiophenon, C₁₆H₂₂O₂N₂·HCl, F. 263,5°;

[28,3%]; (—). — β -Dimethylamino- α -phenylpropiofenon, C₁₇H₁₉ON·HCl, F. 157,2 bis 158,5°; [49,6%]; (+). — β -[Piperidyl-(1)]- α -phenylpropiofenon (++) — β -[Morpholinyl-(4)]- α -phenylpropiofenon, C₁₉H₂₁O₂N·HCl, F. 166,8—167,0°; [50,1%]; (++)
 freie Base, F. 125,0—125,5°; — 6-[β -Piperidyl-(1)-propionyl]-1,4-benzodioxan, C₁₈H₂₁O₃N·HCl·H₂O, F. 219,5—220,0°; [41,0%]; (+). — 6-[β -Morpholinyl-(4)-propionyl]-1,4-benzodioxan, C₁₉H₂₃O₃N·HCl, F. 218,1—219,0°; [52,2%]; (+). — β -Dimethylamino-2-propionaphthon, C₁₅H₁₇ON·HCl·H₂O, F. 165,0—166,0°; [51,0]; (+). — β -Diäthylamino-2-propionaphthon, C₁₇H₂₁ON·HCl, F. 146,5—147,9°; [23,5%]; (+). — β -[Piperidyl-(1)]-1-propionaphthon, C₁₈H₂₁ON·HCl, F. 181,8—182,5°; [28,2%]; (+). — β -[Piperidyl-(1)]-2-propionaphthon, C₁₈H₂₁ON·HCl, F. 194,6—195,0°; [63,0%]; (+). — β -[Morpholinyl-(4)]-1-propionaphthon, C₁₇H₁₉O₂N·HCl, F. 164,7—167,3°; [28,5%]; (—). — β -[Morpholinyl-(4)]-2-propionaphthon, C₁₇H₁₉O₂N·HCl, F. 197,7—198,2°; [51,5%]; (—). — β -[1,2,3,4-Tetrahydrochinolyl-(2)]-2-propionaphthon, C₂₂H₂₁ON·HCl, F. 201,2—202,0°; [34,6%]; (+). — β -[Piperidyl-(1)]-4-chlor-1-propionaphthon, C₁₈H₂₀ONCl·HCl, F. 183—185°; [54,0%]; (+). — 1,4-Bis-[β -benzoyläthyl]-piperazin, (—). — β -[Thenoyl-(2)-äthyl]-dimethylamin, (—). — 1-[β -Thenoyl-(2)-äthyl]-piperidin, (++) — 4-[β -Thenoyl-(2)-äthyl]-morpholin, (—). — 2,4-Dimethyl-5-[β -piperidyl-(1)-propionyl]-pyrimidin, C₁₄H₂₀ON₃·HCl, F. 148,0 bis 148,8°; [5,2%]; (—). — {Bis-[piperidyl-(1)-methyl]-methyl-[piperidyl-(3)]-keton, C₁₀H₂₀ON₃·2HCl, F. 125—206° (Zers.); (—); freie Base, F. 82,3—83,3°; [68%]}. — β - β -Bis-[piperidyl-(1)]-pivalophenon, C₂₁H₃₂ON₂·2HCl, F. 169,0—170,0°; [43,0%]; (++) — 6-Acetyl-1,4-benzodioxan, C₁₀H₁₀O₃, durch tropfenweise Zugabe eines Gemisches aus 1 Mol 1,4-Benzodioxan u. 1,34 Mol Acetylchlorid zu 1 Mol AlCl₃ in 800 cm³ CS₂ u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden (4 Stdn.), Plättchen aus A., F. 84—85°; [85,5%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2048—50. Juni 1949. Bound Brook, N. J., American Cyanamid Co., Res. Dep. of the Calco Chem. Div.)

HILLGER 3262

J. J. Denton, Virginia A. Lawson, W. B. Neier und R. J. Turner, *Antispasmodica*.

2. Mitt. Tertiäre β -Aminoalkohole. (1. vgl. vorst. Ref.) In der Annahme, daß die Überführung der in vorst. Mitt. beschriebenen substituierten β -Aminoketone in tert. Alkohole eine Verstärkung der antispasmod. Eig. zur Folge haben würde, wurde die Synth. einer Anzahl tert. Aminoalkohole vom Typ RR'C(OH)CH(R'')CH₂·Am in Angriff genommen, in denen R = Aryl oder heterocycl. Gruppe, R' = Alkyl oder C₆H₅, R'' = H, CH₃ oder C₆H₅ u. Am eine tert. NH₂-Gruppe ist. Die Darst. dieser tert. Alkohole erfolgte durch Grignardierung der zuvor beschriebenen substituierten Ketone entsprechend der Rk.:

$$R \cdot CO \cdot CH(R'') \cdot CH_2 \cdot Am \xrightarrow{R'MgX} RR'C(OH) \cdot CH(R'') \cdot CH_2 \cdot Am$$
 Bei der Umsetzung von β - β -Bis-[piperidyl-(1)]-pivalophenon (I) mit überschüssigem C₂H₅MgBr entstand statt des erwarteten Prod. 2-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3) (II). Die pharmakol. Prüfung ergab, daß 1-[Piperidyl-(1)]-3-arylalkanole-(3) stärkere antispasmod. Wrkg. zeigen als die Ketone, C₆H₅·CO·C·CH₃, aus denen sie dargestellt sind, daß die Einführung einfacher Substituenten in p-Stellung der C₆H₅-Gruppen der 1-[Piperidyl-(1)]-3-phenylalkanole-(3) nicht die Wrkg. erhöht u. daß ferner bei der Überführung von β -Amino- α -phenylpropiofenonen in tert. Alkohole keine Verstärkung der antispasmod. Eig. erreicht wird.

Versuche (FF. korr., prozentuale Ausbeute in Klammern). Die nachst. beschriebenen tert. Alkohole wurden aus den im vorst. Ref. beschriebenen Ketonen durch Umsetzung mit GRIGNARD-Reagenzien (Molekularverhältnis 1:2 bzw. 1:3) im sd. Ae. oder Dibutyläther bei 40° gewonnen. Die Hydrochloride wurden aus A. oder A + Ae. umkristallisiert. 3-Äthyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), beim Erhitzen von 1-Chlor-3-äthylpentanol-(3) mit Piperidin auf dem Wasserbad, Kp.₃ 81—86°; [63,4%]; Hydrochlorid, C₁₂H₂₅ON·HCl, F. 159,1—159,9°; (+). — Nachst. Hydrochloride wurden untersucht: 1-[Piperidyl-(1)]-3-[thienyl-(2)]-pentanol-(3), C₁₄H₂₃ONS·HCl, F. 207—208,3°; [20%]; (+). — 3-[4-Bromphenyl]-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₁₆H₂₄ONBr·HCl, F. 243,5—244,1°; [13,4%]; (++++). — 3-[4-Bromphenyl]-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3), C₁₈H₂₈ONBr·HCl, F. 242,2—242,6°; [35%]; (++++). — 3-[4-Chlorphenyl]-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₁₆H₂₃ONCl·HCl, F. 231,2—232°; (31,4%); (++++). — 3-p-Tolyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₁₇H₂₇ON·HCl, F. 172—174,5°; [16,5%]; (++++). — 3-[4-Methoxyphenyl]-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₁₇H₂₇O₂N·HCl, F. 172—174,5°; [18,4%]; (+). — 3-[4-Äthylphenyl]-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3), C₂₀H₃₃ON·HCl, F. 229—229,2°; [20%]; (++) — 3-[Naphthyl-(1)]-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₂₀H₂₇ON·HCl, F. 150,0—154,0°; [49%]; (++) — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₁₈H₂₅ON·HCl, F. 185,0—185,5°; [22,8%]; (++++); freie Base, F. 82,5—83,0°. — 2-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3) II, F. 216,5—218,3°; [26,5%]; (+). — 1,2-Diphenyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1),

$C_{20}H_{25}ON \cdot HCl$, durch Red. von α -Phenyl- β -[piperidyl-(1)]-propiofenonhydrochlorid mit H_2 bei Ggw. von 10% ig. Pd-C in absol. A. im Autoklaven bei 93°, F. 264,5—265,5°; [90%]; (++++); freie Base, 92,3—93,4°. — 2,3-Diphenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), $C_{22}H_{29}ON \cdot HCl$, F. 227—228,7°; [69,7%]; (+); freie Base, F. 133,8—135,2°. — 2,3-Diphenyl-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3), $C_{24}H_{31}ON \cdot HCl$, F. 208,5—210°; [32,8%]; (—); freie Base, F. 69,2—71,0°. — 6-Methyl-2,3-diphenyl-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3), $C_{26}H_{35}ON \cdot HCl$, F. 222—226,5°; [7,5%]; (+). — 1,2,3-Triphenyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1), $C_{28}H_{37}ON \cdot HCl$, F. 204—205,5°; [27,2%]; (++++); freie Base, F. 172,5—174°. — 1-Dimethylamino-2,3-diphenylpentanol-(3), $C_{19}H_{25}ON \cdot HCl$, F. 230—232°; [46%]; (+); freie Base, F. 105,5—106,5°. — 2,3-Diphenyl-1-[morpholinyl-(4)]-pentanol-(3), $C_{21}H_{27}O_2N \cdot HCl$, F. 231,8—232,5°; [39,8%]; (+); freie Base, F. 153,6—154,3°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2050—52. Juni 1949.)

HILLGER. 3262

J. J. Denton, W. B. Neier und Virginia A. Lawson, *Antispasmodica*. 3. Mitt. *Untersuchung über die Aminogruppe in den tertiären β -Aminoalkoholen*. (2. vgl. vorst. Ref.) In Fortsetzung ihrer Unterss. beschreiben Vff. nunmehr eine Reihe tert. Alkohole vom Typ $C_6H_5 \cdot C(R)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Am$, in denen $R = C_6H_5$, $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ oder Cyclohexyl u. $Am = Dimethylamino$, Diäthylamino, Piperidyl, Morpholinyl, Tetrahydroisochinoly oder eine 4-Methylpyrazylgruppe ist. Die Darst. erfolgte durch Zugabe des GRIGNARD-Reagens zu dem betreffenden Keton. Von den 15 im Versuchsteil beschriebenen tert. Aminoalkoholen zeigen 12 stärkere antispasmod. Wrkg. als die Ketone, aus denen sie dargestellt wurden; nur 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-[1,2,3,4-tetrahydroisochinoly-(2)]-propanol-(1) ist weniger wirksam als das Ausgangsketon. Vielversprechend als Antispasmodica sind 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1) u. 6-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3).

Versuche (FF. korrr., prozentuale Ausbeute in Klammern): 3-Dimethylamino-1-phenylpropanol-(1), $C_{11}H_{17}ON \cdot HCl$, Bldg. nach der Meth. von MANNICH u. LAMBERNG (Ber. dtisch. chem. Ges. 55. [1922.] 3510), Kristalle aus A. + Ac., F. 134,3—135,0°; [67,5%]; (—). — 1-Dimethylamino-3-phenylpentanol-(3), $C_{13}H_{21}ON \cdot HCl$, F. 125,2—125,8°; [26,2%]; (+); freie Base, F. 45,4—46,2°. — 3-Dimethylamino-1-phenyl-1-cyclohexylpropanol-(1), $C_{17}H_{27}ON \cdot HCl$, F. 210,5—212,5° (im auf 205° vorgewärmten Bade); [23,2%]; (++++). — 1-Diäthylamino-3-phenylpentanol-(3), $C_{15}H_{25}ON \cdot HCl$, F. 167,0—167,5°; [13,9%]; (++++). — 1-Diäthylamino-6-methyl-3-phenylheptanol-(3), $C_{18}H_{31}ON \cdot HCl$, F. 206,7—207,0°; [6,0%]; (++++). — 3-Diäthylamino-1-phenyl-1-cyclohexylpropanol-(1), $C_{19}H_{31}ON \cdot HCl$, F. 186,9—187,4°; [13,1%]; (++++). — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3); (++++). — 6-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3), $C_{19}H_{31}ON \cdot HCl$, F. 240,0—240,5°; [34,7%]; (++++); freie Base, F. 59,0—59,5°. — 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1), $C_{20}H_{31}ON \cdot HCl$, F. 258,5° (Zers.); [13,7%]; (++++); freie Base, F. 114,3—115,0°. — 3-Phenyl-1-[morpholinyl-(4)]-pentanol-(3), $C_{15}H_{23}O_2N \cdot HCl$, F. 179,3—179,7°; [10,0%]; (+); freie Base, F. 57,8—58,4°. — 6-Methyl-3-phenyl-1-[morpholinyl-(4)]-heptanol-(3)-hydrochlorid, $C_{15}H_{29}O_2N \cdot HCl$; [8,5%]; (++++), — 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-[morpholinyl-(4)]-propanol-(1), $C_{19}H_{29}O_2N \cdot HCl$, F. 225°, sublimiert oberhalb des F.; [24,4%]; (++++); freie Base, F. 116,3—117,0°. — 3-Phenyl-1-[1,2,3,4-tetrahydroisochinoly-(2)]-pentanol-(3), $C_{20}H_{25}ON \cdot HCl$, F. 202,2—203,0°; [28,7%]; (++++); freie Base, F. 92,2—93,1°. — 6-Methyl-3-phenyl-1-[1,2,3,4-tetrahydroisochinoly-(2)]-heptanol-(3), $C_{23}H_{31}ON \cdot HCl$, F. 185,2—186,0°; [7,3%]; (+). — 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-[1,2,3,4-tetrahydroisochinoly-(2)]-propanol-(1), $C_{24}H_{31}ON \cdot HCl$, F. 219,6—220,4° [8,3%]; (—); freie Base, F. 148,8—149,4°. — 3-Phenyl-1-[4-methylpiperazyl-(1)]-pentanol-(3), $C_{16}H_{26}ON_2 \cdot HCl \cdot 0,5H_2O$, F. 216,8—217° (Zers.); [24,2%]; (++++). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2053—54. Juni 1949.)

HILLGER. 3262

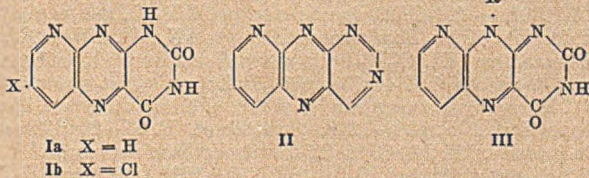
J. J. Denton, H. P. Schedl, W. B. Neier und Virginia A. Lawson, *Antispasmodica*. 4. Mitt. *Morpholinyl- und Piperidyl-tertiäre Alkohole*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Erhöhung der antispasmod. Wrkg. durch Überführung entsprechender Ketone in tert. Morpholinyl- u. Piperidylalkohole (vgl. vorst. Ref.) gab die Anregung zur Darst. von tert. Alkoholen vom Typ $C_6H_5 \cdot C(R)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Am$, in denen $Am = Morpholinyl$ bzw. Piperidyl ist. Die pharmakol. Prüfung ergab, daß die Wrkg. der Morpholinylalkohole größer ist als die des β -[Morpholinyl-(4)]-propiofenons, von dem sie sich ableiten, Keiner dieser tert. Alkohole zeigte indessen die maximale Intensität von (++++). Von den 17 dargestellten Piperidylalkoholen erwiesen sich 9 als höchst aktiv. Einzelheiten über Zusammenhänge zwischen Struktur u. antispasmod. Wrkg. vgl. Original.

Versuche (FF. korrr., prozentuale Ausbeute in Klammern): Die Darst. der nachstehend beschriebenen Hydrochloride erfolgte nach den in der 2. Mitt. (vgl. vorvorst. Ref.) angegebenen Methoden: 3-Phenyl-1-[morpholinyl-(4)]-pentanol-(3); (+). — 3-Phenyl-

nyl-1-[morpholinyl-(4)]-hexanol-(3), C₁₆H₂₅O₂N·HCl, F. 211,0—212,4°; [22,5%]; (++) . — 4-Methyl-3-phenyl-1-[morpholinyl-(4)]-pentanol-(3), C₁₆H₂₅O₂N·HCl, F. 203,5—204,8°; [10,5%]; (++) . — 3-Phenyl-1-[morpholinyl-(4)]-heptanol-(3), C₁₇H₂₇O₂N·HCl, F. 227,1 bis 228,1°; [30,8%]; (++++); freie Base, F. 59,2—60,6° . — 3-Phenyl-5-methyl-1-[morpholinyl-(4)]-hexanol-(3), C₁₇H₂₇O₂N·HCl, F. 231,8—233,3; [7,2%]; (++++); freie Base, K_{p.}, 151—159° . — 3-Phenyl-6-methyl-1-[morpholinyl-(4)]-heptanol-(3); freie Base, (++++) . — 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-[morpholinyl-(4)]-propanol-(1); freie Base; (++++) . — 1-Phenyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1); freie Base; (++) . — 2-Phenyl-4-[piperidyl-(1)]-butanol-(2), C₁₅H₂₃ON·HCl, F. 200,3—200,9°; [14,6%]; (++) ; freie Base, K_{p.}, 137—142° . — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3); (++++) . — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-hexanol-(3), C₁₇H₂₇ON·HCl, F. 202—203,5°; [35,6%]; (++++); freie Base, F. 92,2—94,0 . — 4-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₁₇H₂₇ON·HCl, F. 175° (im vorgewärmten Bad); [26,0%]; (++++); freie Base, F. 72,7—75,1° . — 1-Allyl-1-phenyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1), C₁₇H₂₅ON·HCl, F. 180,5—182,9°; [21,6%]; (++) . — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3), C₁₈H₂₉ON·HCl, F. 223—224° (Zers.); [25,9%]; (++++); freie Base, F. 54,4—56,7° . — 5-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-hexanol-(3), C₁₈H₂₉ON·HCl, F. 218,2—219,7°; [7,2%]; (++++); freie Base, F. 53,1—56,6° . — 4-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-hexanol-(3), C₁₈H₂₉ON·HCl, F. 210—212,5°; [7,7%]; (++++) . — 4,4-Dimethyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentanol-(3), C₁₈H₂₉ON·HCl, F. 228,5—230°; [2,1%]; (++++) . — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-octanol-(3), C₁₈H₃₁ON·HCl, F. 200 bis 204,5°; [11,1%]; (++++); freie Base, F. 63,5—65,5° . — 6-Methyl-3-phenyl-1-[piperidyl-(1)]-heptanol-(3); (++++) . — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-decanol-(3), C₂₁H₃₅ON·HCl, F. 207—209,5°; [13,0%]; (++) ; freie Base, F. 63—65,5° . — 3-Phenyl-1-[piperidyl-(1)]-pentadecanol-(3), C₂₆H₄₅ON·HCl, F. 192—193,5°; [22,8%]; (—) . — 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1); (++++) . — 1,1-Diphenyl-3-[piperidyl-(1)]-propanol-(1) C₂₀H₂₅ON·HCl, F. 233,8—234,4° (im auf 228° vorgewärmten Bad); [23,2]; (++++); freie Base, F. 115,8—116,9° . — 1,2-Diphenyl-4-[piperidyl-(1)]-butanol-(2), C₂₁H₂₇ON·HCl, F. 239—240,5°; [35,8%]; (++++). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2054—56. Juni 1949.)

HILLGER 3262

J. Benjamin Ziegler, *Einige 9-Azaalloxazine*. VI. synthetisiert Verb. von Typ I, die als Abkömmlinge des bisher noch nicht beschriebenen *Pyrido-[2,3-b]-pyrimido-[5,4-e]-pyrazins* (II) angesehen werden können. Die ähnlich gebauten *10-Alkyl-9-azaisoalloxazine* (10-Alkyl-9-azalavine) (III) sind bereits von RUDY u. MAJER (C. 1939. II. 414) beschrieben worden. Es war anzunehmen, daß bei der Kondensation von 2,3-Diaminopyridinen mit Alloxan sich Verb. von Typ I unter Austritt von 2 Mol H₂O bilden würden. Erhalten wurde aber aus 2,3-Diaminopyridin u. Alloxan in Eisessig unter Austritt von nur 1 Mol H₂O eine Verb., in der wahrscheinlich das von RUDY u. MAJER (l. c.) bereits dargestellte 2-Oxy-8-azachinoxalincarboxureid-(3) vorliegt. Dagegen gelang es, bei Ggw. von H₃BO₃ in Eisessig das gewünschte 9-Azaalloxazin (Ia) darzustellen. Bei dem Vers., 7-Chlor-9-azaalloxazin (Ib) in gleicher Weise aus 5-Chlor-2,3-diaminopyridin u. Alloxan zu synthetisieren, wurde wiederum nur 1 Mol H₂O abgespalten, aber bei Verwendung von Bortrifluorid-Ätherat an Stelle von H₃BO₃ konnte Ib gewonnen werden. Da die bisher bekannten Synthesen für die Darst. von 2,3-Diaminopyridin (SCHICKH, BINZ u. SCHULZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 69. [1936.] 2593, u. a.) unbefriedigend sind, wurde die Verb. ausgehend von 2-Aminopyridin, über das 5-Chlor-2-aminopyridin u. Red. des hieraus erhaltenen 3-Nitro-5-chlor-2-aminopyridins mit einer Gesamtausbeute von 20% dargestellt.



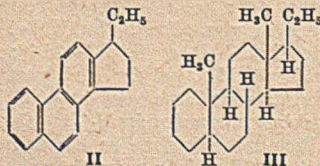
Versuche: 2,3-Diaminopyridin, bei der Red. von 3-Nitro-2-aminopyridin mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ in A. unter Druck bei Zimmertemp. oder beim Schütteln von 5-Chlor-3-nitro-2-aminopyridin mit RANEY-Ni-Al-Legierung in wss.-alkoh. NaOH bei 60—65°, später bei 80—85°; rötlichgraue Nadeln aus Bzl. oder Bzl. + Pae., F. 133—114°; Pikrat (nicht umkrst.) F. 258° (Zers.). — 5-Chlor-2,3-diaminopyridin, bei der Red. von 5-Chlor-3-nitro-2-aminopyridin mit H₂ bei Ggw. von PtO₂ in A. unter Druck bei 40—45°, bräunlichgraue Kristalle, F. 172—173°. — 2-Oxy-8-azachinoxalincarboxureid-(3) (?), C₉H₇O₂N₃, beim Erhitzen von 2,3-Diaminopyridin mit Alloxanmonohydrat in Eisessig auf dem Wasserbad, blaßbräunliche Kristalle, zers. sich bei 275—280°; zeigt in wss. Pyridin unter UV-Licht blaßgraublaue Fluorescenz. — 9-Azaalloxazin (Ia), C₉H₇O₂N₃, beim Erhitzen von 2,3-Diaminopyridin mit Alloxanmonohydrat bei Ggw. von H₃BO₃ in

Eisessig auf dem Wasserbad rotbraune Kristalle, ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — Verb. C₉H₆O₃N₅Cl, aus 5-Chlor-2.3-diaminopyridin, analog vorst. Verb., blaßgelbe Kristalle aus Eisessig, ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — 7-Chlor-9-azaalloxazin (Ib), C₉H₄O₂N₆Cl, beim Erhitzen von 5-Chlor-2.3-diaminopyridin mit Alloxanmonohydrat bei Ggw. von Borfluorid-Ätherat in Eisessig auf dem Wasserbad, gelblichbraunes Kristallpulver, ist bei 380° noch nicht geschmolzen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1891—93. Mai 1949. Phillipsburg, N. J., J. T. Baker Chem. Co.)

HILLGER. 3303

Robert D. Haworth, James McKenna und Nazar Singh, *Konstitution von Conessin*. 1. Mitt. (Vorläufige Mitt. vgl. C. 1948. II. 1192.) Der durch Pyrolyse von Conessindihydrojodid erhaltliche KW-stoff „Conessen“, C₂₁H₃₀ (vgl. SIDDIQUI u. SHARMA, C. 1938. I. 3342) liefert bei der Selen-Dehydrierung als wichtigstes Prod. einen KW-stoff C₁₉H₁₈ (I), höchstwahrscheinlich ein durch geringe Mengen 3'-Methyl-1.2-cyclopentenophenanthren verunreinigtes 3'-Äthyl-1.2-cyclopentenophenanthren (II). Für II u. 2'.3'-Dimethyl-1.2-cyclopentenophenanthren werden Synthesen beschrieben. Eindeutig bewiesen wird die Steroidstruktur des Conessins durch das Ergebnis der Hydrierung des KW-stoffes C₂₀H₃₀, der beim EMDE-Abbau von Apoconessinchlormethylat entsteht (vgl. SPÄTH u. HROMATKA, Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 126). Hierbei wird außer dem von SPÄTH u. HROMATKA beschriebenen KW-stoff C₂₁H₃₆ (F. 56—58°) ein mit diesem isomerer KW-stoff (F. 84°) erhalten, der mit 5-Allopregnan (III) ident. ist. Conessin stellt demnach eine Steroidbase mit einer Äthylendoppelbindung, einer Dimethylamino- u. einer cycl. Methylidengruppe dar.

Versuche: Conessin wird aus den Samen von *Holarrhena antidysenterica* nach der Vorschrift von SIDDIQUI (C. 1934. II. 1791) gewonnen u. über das Hydrogenoxalat gereinigt. — Conessen, aus Conessindihydrojodid durch trockene Dest. in H₂, Kp._{0,1} 185 bis 170°, [α]_D = +32° (A.). — KW-stoff C₁₉H₁₈ (I), aus Conessen durch Erhitzen mit Se auf 325°, chromatograph. Aufteilung der erhaltenen Prodd. u. fraktionierte Kristallisation aus A., F. 78—79°; *Trinitrobenzolderiv.*, C₂₅H₂₁O₆N₃, braunorange, F. 119—120°; *Pikrat*, C₂₅H₂₁O₇N₃, orangegelb, F. 95—96°; *Semipikrat*, C₁₄H₃₉O₇N₃, dunkelrot, F. 96; *Trinitrotoluolderiv.*, C₂₈H₂₃O₆N₃, hellgelb, F. 90—91°; *Styphnat*, C₂₅H₂₁O₈N₃, F. 121 bis 123°; 2.7-Dinitroanthrachinonderiv., rot, F. 234—236°; *Tetrahydro-I*, C₁₉H₂₂, aus I durch Hydrierung mit PtO₂ in A., Kp._{0,05} 140—145°, liefert bei der Dehydrierung mit Se I. — KW-stoff C₁₉H₁₆ (IV), Nebenprod. bei der Bldg. von I aus Conessen, F. 195—196°; *Trinitrobenzolderiv.*, C₂₅H₁₉O₆N₃, orangefarbt, F. 138—139°. — 1-Äthylcyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester, C₁₀H₁₆O₃, aus Cyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester, Na u. Äthyljodid, Kp.₁₈ 120—122°. — α-Äthyladipinsäureäthylester, C₁₅H₂₂O₄, aus vorst. Verb. u. NaOC₂H₅, Kp.₁₂ 139—140°. — 3-Äthylcyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester, C₁₀H₁₆O₃, aus vorst. Verb. u. Na in Bzl. + A., Kp.₁₈ 127—130°. — 1.3-Diäthylcyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester, C₁₂H₂₀O₃, aus vorst. Verb., Na in Bzl. u. Äthyljodid, Kp.₁₃ 128 bis 130°. — 2.5-Diäthylcyclopentan-2-on-1-carbonsäureäthylester, C₉H₁₆O₃, aus vorst. Verb. durch Kochen mit konz. HCl, Kp. 182°; *Semicarbazon*, C₁₀H₁₉ON₃, F. 195—196°. — 3'-Äthyl-1.2-cyclopentenophenanthren (II), C₁₉H₁₈, aus vorst. Verb. durch Kondensation mit der GRIGNARD-Verb. aus 2-α-Naphthyläthylbromid, Dehydratisierung des gebildeten Carbinols mit P₂O₅ (150°), Dehydrierung mit Se (330°) u. chromatograph. Aufteilung, F. 84—85° (*Trinitrobenzolderiv.*, F. 120—121°; *Semipikrat*, F. 95—96°; *Styphnat*, F. 120—122°; *Trinitrotoluolderiv.*, F. 94—95°; 2.7-Dinitroanthrachinonderiv., F. 234—236°); als Nebenprod. 1.4-Dinaphthylbutan, C₂₂H₂₂, F. 100—102° (*Dipikrat*, F. 174°) u. IV, C₁₅H₁₆, F. 194 bis 195° (*Trinitrobenzolderiv.*, F. 138—139°). — β-2-Phenanthrylmethylbuttersäure, C₁₉H₁₈O₂, aus Na-Methylmalonsäureäthylester u. Phenanthryläthylbromid in Bzl., Hydrolyse (KOH) u. Decarboxylierung (180°), Form A, F. 144—146°; Form B, F. 121—123°. — 1'-Keto-2'.3'-dimethyl-1.2-cyclopentenophenanthren, C₁₉H₁₈O, aus vorst. Verb. (A + B-Gemisch) durch Umwandlung in das Säurechlorid u. Cyclisierung mit AlCl₃ in Nitrobenzol, Form A, F. 119—120°; Form B, F. 99—101°. — 2'.3'-Dimethyl-1.2-cyclopentenophenanthren, Form A, C₁₉H₁₈, aus vorst. Verb. (Form A) durch CLEMENSEN-Red., F. 119—120°; *Trinitrobenzolderiv.*, C₂₅H₂₁O₆N₃, gelb, F. 143—144°; *Pikrat*, C₂₅H₂₁O₇N₃, goldrot, F. 119—121°. — 2'.3'-Dimethyl-1.2-cyclopentenophenanthren, Form B, C₁₉H₁₈, aus der 1'-Keto-verb. (Form B) analog, F. 143 bis 144°; *Trinitrobenzolderiv.*, C₂₅H₂₁O₆N₃, gelb, F. 155 bis 156°; *Pikrat*, C₂₅H₂₁O₇N₃, goldrot, F. 125—127°. — 5-Allopregnan (III), C₂₁H₃₆, aus dem KW-stoff C₂₁H₃₀ (vgl. SPÄTH u. HROMATKA, l. c.) durch Hydrierung mit Pd-C in Eisessig, F. 83—84°, [α]_D = +15° (Chlf.), ident. mit einem aus Progesteron über 5-Allopregnan-3.20-dion dargestellten Präp. (vgl. BUTENANDT u. FLEISCHER, Ber. dtsh.



chem. Ges. 68. [1935.] 2096). — *KW-stoff* C₂₁H₃₃, aus der Mutterlauge von III, F. 56—58°, [α]_D = +17° (Chlf.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 831—38. April. Sheffield, Univ.)

BOIT. 3500

Hermann Leuchs, *Über die Hydrierung des Strychnins und Umwandlungen des Dihydro- und Pseudostrychnins*. 122. Mitt. *über Strychnosalkaloide*. (121. vgl. C. 1945. II. 1330.) Bei der katalyt. Hydrierung von Strychnin in saurer Lsg. wird neben *Dihydrostrychnin* (I) in 3% ig. Ausbeute ein neues, in A., Ae. u. CHCl₃ schwerer als I lösli. *Tetrahydrostrychnin* (II) der Zus. C₂₁H₂₈O₂N₂ erhalten, verschied. von dem gleichnamigen von TAFEL (F. 202°) mit der Gruppierung (a) NH(OH)CH₂. Die Bldg. von II soll so erfolgt sein, daß, solange die Strychnindoppelbindung noch nicht vollständig ist, in schwachem Maße eine reduktive Ablösung des Allylsauerstoffs stattfindet mit anschließender Hydrierung der Lückenbindung unter Bldg. der Gruppierung (a) N·CO·CH₂·CH(OH), H₃C·CH₂·CH·CH₂·N (b). Daß die OH-Gruppe wirklich in β-Stellung am Tetrahydropyridonring haftet, zeigt ihre Abspaltbarkeit als H₂O beim Kochen von II mit Acetanhydrid unter Bldg. eines α.β-ungesätt. Amids, welches als Perchlorat isoliert wird, u. welches isomer, aber verschied. von dem aus Dihydrostrychnin durch HBr u. Zn-Red. gewonnenen, eine β.γ-Doppelbindung enthaltenden Dihydrodesoxystrychnin (vgl. C. 1942. II. 1351) ist. — Beim Kochen von I mit NaOH in Amylalkohol kann eine Aufspaltung der Säureamidgruppe nachgewiesen werden dadurch, daß I dabei alkalilösl. wird; jedoch konnte das Hydrat selbst nicht isoliert werden, wohl dagegen die durch Kochen mit Säuren aus diesem zurückgewonnene Base, die sich durch F. 250° u. [α]_D = +7,6° als *Isodihydrostrychnin* erweist. In geringer Menge wird ein auch durch Kochen von Dihydroisostrychnin mit NaOH u. Amylalkohol zugängliches, wahrscheinlich isobenzalartiges (keine OTTO-Rk.) Kondensationsprod. der Dihydrobase mit einem Isovaleraldehyd erhalten von der Zus. C₂₆H₃₂O₂N₂ u. F. 203°. — Die Darst. von Isopseudostrychnin geschieht durch Kochen der Base mit HBr + Eisessig u. saurer Hydrolyse des bromhaltigen Zwischenproduktes.

Versuche: *Hydrierung von Strychnin*: 10,02 g Base werden unter Zugabe von 160 (95) mg PtO₂ je ½ Mol Salz-, Schwefel- u. Essigsäure + 170 cm³ W. gelöst. H₂-Aufnahme 110—113% der für 2H berechneten Menge. Durch fraktionierte Kristallisation der isolierten (NH₃ + CHCl₃) Reaktionsprodd. aus Aceton-erhält man neben 8 g Dihydrostrychnin (derbe Kristalle) eine Ausscheidung, die zusammen mit den Rückständen der Aceton-Mutterlauge 0,3 g des neuen *Tetrahydrostrychnin* (II) darstellt. Aus absol. A. domat. Prismen, durch Umfällen in CH₃COOH/NH₃ kurze Nadeln der Zus. C₂₁H₂₈O₂N₂, F. (Vakuum) 255—257° (ab 250° Sintern), [α]_D²⁰ = +45° (absol. A.); *Perchlorat*, rhomb. glänzende Blättchen, F. 247—265° (Zers.). — *Anhydrid des Tetrahydrostrychnins*: 1std. Erhitzen vorst. Base mit Acetanhydrid u. wenig Na-Acetat auf 100°; *Perchlorat*, C₂₁H₂₄ON₂·HClO₄, derbe Prismen u. Säulen, F. 254° (Zers.), Sintern ab 240°. — *Umwandlung von Dihydrostrychnin in Dihydroisostrychninsäure*, durch Kochen (¼ Stde.) von 2 g Dihydrostrychnin mit 30 cm³ Amylalkohol u. 2 g NaOH. Die durch zweimaliges Auswaschen mit W. erhaltene alkal. Lsg. gibt erst dann CHCl₃ ab, nachdem sie angesäuert, kurz erhitzt u. wieder alkal. gemacht worden ist. Der CHCl₃-Rückstand gibt aus A./W. (1:2) 0,5 + 0,3 g Nadeln, später flache Prismen des aus seinem Hydrat zurückgebildeten *Dihydroisostrychnins*, F. 250°, [α]_D²⁰ = +7,6° (CHCl₃). Bei entsprechender Behandlung von Dihydroisostrychnin mit Amylalkohol u. NaOH krist. der CHCl₃-Rückstand bei 0° beim Anreiben mit Aceton; durch Umfällen aus nH₂SO₄/NH₃ bald erstarrendes Salz, aus Ae. Blättchen u. Nadeln der Zus. C₂₆H₃₂O₂N₂, F. (Vakuum) 203°. — *Isopseudostrychnin*, C₂₁H₂₂O₃N₂, aus Pseudostrychnin durch Kochen mit HBr + Eisessig u. anschließende saure Hydrolyse, F. 315° (Zers.); *Methyläther*, C₂₂H₂₄O₃N₂, F. 310—315° (Zers.). (Ber. dtsch. chem. Ges. 77. 875—79. 1944. Berlin, Univ., Chem. Inst.) MENGELBERG. 3500

Hermann Leuchs, Margarete Mengelberg und Lieselotte Hemmann, *Zur Kenntnis der Isostrychninsäure*. 123. Mitt. *über Strychnosalkaloide*. (122. vgl. vorst. Ref.) Die Acetylverb. der *Isostrychninsäure* (I) (vgl. C. 1944. I. 650) erweist sich als N-Acetylderiv. (Ausbleiben der FeCl₃-Rk., keine Bldg. einer N-Nitrosverb. u. keine Verseifung durch kalte NaOH). Das Nichtauffinden eines alkoh. Hydroxyls in I steht im Einklang mit den Ergebnissen ihrer katalyt. Hydrierung, bei welcher unter Aufnahme von 7 H neben einer außer an der Strychnin-Lückenbindung im arom. Kern hydrierten Aminosäure eine tetrahydrierte Base mit rückgebildetem α-Amid erhalten wird, welche außer an der Strychnin-Lückenbindung 2H-Atome aufgenommen hat unter reduktiver Ablösung des Allylsauerstoffes, der dann — wenn man in I einen Sauerstoff-6-Ring an Stelle des geöffneten Ätherringes im Isostrychnin voraussetzt — als am Piperidonring γ-ständiges Hydroxyl erscheinen müßte: :NH[HO₂C·(CH₂)₂·C·O·CH₂·CH·C: → N·CO·(CH₂)₂·C·(OH)·H₃C·CH₂·CH: u. mit Acetanhydrid unter Bldg. von *Dihydrodesoxyisostrychnin*

als W. abspaltbar sein müßte. Das aus I erhaltene *Tetrahydrostrychnin* ist verschied. von dem bei der katalyt. Hydrierung von Strychnin gewonnenen Tetrahydrostrychnin mit β -ständiger OH-Gruppe (vgl. vorst. Ref.). — Die Hydrierung der *Acetyloxystrychninsäure* liefert neben einer dihydrierten Aminosäure das Perchlorat einer tetrahydrierten Verb., welche bei Zutreffen eines Sauerstoff-6-Ringes in der Isosäure ebenfalls ein γ -ständiges, durch Acetanhydrid abspaltbares Hydroxyl enthalten müßte. Für das Vorliegen eines Sauerstoffringes spricht auch die Bromierung von I, bei der sofort 2 H-Atome des Benzolkernes substituiert werden, also der hier diskutierte Teil des Mol. dasselbe passive Verb. zeigt wie im Strychnin selbst, so daß wohl in I kein offener Allylalkohol- oder Propylenrest anzunehmen ist. Es werden Harnstoffderiv. aus I u. Phenylisocyanat bzw. Phenylsenföln beschrieben.

Versuche: *Isostrychninsäure:* Perchlorat, $C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot 2HClO_4$, Tafeln u. Prismen, F. 240—265° (Zers.); $C_{21}H_{22}O_3N_2 \cdot HClO_4$, aus vorst. Verb. durch Umlösen aus W., domat. Kristalle, F. 235—242° (Zers.); *Methylester*, $C_{22}H_{26}O_3N_2$, 2 HCl aus I u. methanol. HCl, F. (Vakuum) 225—230°; *Jodmethylat*, $C_{22}H_{26}O_3N_2$, CH_3J , domat. Prismen, F. 252 bis 255°; *Äthylester*, HCl-Salz u. Dipikrat amorph, *Jodmethylat* krist., F. 246°. — *N-Acetyloxystrychninsäure*, $C_{23}H_{26}O_4N_2$, durch Erhitzen von I u. Acetanhydrid auf 100°. *Perchlorat*, Lanzetten, F. 250—285° (Zers.); *Äthylester*, aus vorst. Perchlorat u. alkoh. HCl; $C_{25}H_{30}O_4N_2$, $HClO_4$, aus absol. A., Prismen, F. 210—220°; *Jodmethylat* des freien Esters, F. 252 bis 253°. — Bei der katalyt. Hydrierung der *Acetyloxystrychninsäure* wird aus der salzsauren Reaktionslg. eine dihydrierte Acetyloxystrychninsäure, $C_{23}H_{28}O_4N_2$, als *Pikrat* erhalten, Blättchen u. Nadeln aus CH_3OH , F. 248—254°. Aus dem Pikrat durch Verreiben mit $HClO_4$ u. Ae. derbe Prismen des *Perchlorats*, $C_{23}H_{28}O_4N_2$, $HClO_4$, F. 210°. Als Nebenprod. wird in kleiner Ausbeute das *Perchlorat* einer *Tetrahydroverb.* erhalten; $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot HClO_4$, F. 230—235°. — *Methylperchlorat der Acetyloxystrychninsäure*. a) Das aus I (Na-Salz) mit CH_3J in CH_3OH erhaltene *Jodmethylat* (F. des entsprechenden Methylperchlorats, F. 260—275°) mit Acetanhydrid u. Acetat erhitzt u. Reaktionsprod. als *Perchlorat* in Blättchen u. Tafeln gefällt, F. 248—252°. OTTO-Rk. positiv. b) Acetyloxystrychninsäure mit Na-Methylat u. CH_3J behandelt u. Reaktionsprod. als Perchlorat gefällt. — *Dibromisostychninsäure:* Aus dem aus I in HBr auf Zusatz von Br-HBr-Säure entstandenen gelben, mit schwefliger Säure in einen farblosen Stoff umgewandelten Reaktionsprod. wird durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 das *Sulfat* der *Dibromisostychninsäure* in Prismen erhalten. *Perchlorat*, $C_{21}H_{22}O_3N_2Br_2 \cdot HClO_4$, Nadeln. Aus dem *Sulfat* mit W. oder NH_3 prismat. Nadeln der freien Säure, F. ab 252°, $[\alpha]_D^{18} = -102^\circ/D$ (in 6 Mol n/10 NaOH). *N-Nitrosoderiv.*, $C_{21}H_{21}O_4N_3Br_2 \cdot HCl$, aus der Säure in salzsaurer Lsg. durch Zugabe von Nitrit bei 0°, gelbe Nadeln, F. 240° (Zers.). — *Methyl- u. Äthylester*, durch Kochen der Säure mit alkoh. Salzsäure, Isolierung als amorphe Pikrate, $C_{22}H_{24}O_3N_2Br_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ bzw. $C_{23}H_{26}O_3N_2Br_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$. — *N-Acetylderiv.*, aus der Säure in üblicher Weise isoliert als *Perchlorat*, $C_{23}H_{26}O_4N_2Br_2 \cdot HClO_4$, F. 258—260° (Zers.). — *Phenylcyanatisostychninsäure* (*N*-[Phenylcarbamidoyl]-*isostychninsäure*), $C_{28}H_{29}O_4N_3$, durch Schütteln von I in n/20 NaOH bei 0° mit Phenylisocyanat u. Ausfällen des Reaktionsprod. mit $HClO_4$ in Polyedern u. Tafeln, F. 225—238°. Daraus durch Acetatzusatz derbe Prismen, F. 205° (ab 190—194° Aufschäumen); keine $FeCl_3$ -Reaktion. *Phenylsenfölisostychninsäure*, $C_{28}H_{29}O_3N_3S$, aus I u. Phenylsenföln, lange Prismen, F. 170°; in der Kälte keine $FeCl_3$ -Reaktion. (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 737—41. 1944.) MENGELBERG 3500

Hermann Leuchs und Margarete Mengelberg, *Über ein neues Tetrahydrobrucin und Versuche mit Dihydrobrucin und dessen Isomeren II*. 124. Mitt. über Strychnosalkaloide. (123. vgl. vorst. Ref.) Bei der katalyt. Hydrierung von Brucin in saurer Lsg. mit PtO_2 wird neben Dihydrobrucin (I) in geringer Menge eine als *Tetrahydrobrucin II* (II) bezeichnete, von dem auf elektrolyt. Wege gewonnenen Tetrahydrobrucin (vgl. GULLAND, PERKIN u. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1927. 1627) verschied. Base, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot 4H_2O$, F. 110—120°, $[\alpha]_D = +33^\circ/D$ (Chlf.) bzw. $+34,1^\circ/D$ (absol. A.), erhalten, die zweifellos dem analog dargestellten Tetrahydrostrychnin II entspricht (vgl. LEUCHS u. SCHULTZ, C. 1944. I. 650) u. auf Grund der geringeren Löslichkeit ihres Perchlorats von I-Perchlorat abgetrennt werden kann. Salze: *Perchlorat*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot HClO_4$, F. oberhalb 300° (Zers.); *Hydrobromid*, F. 230—280°; *Pikrat*, orange, F. 181—183° (Zers.); *Jodmethylat*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot CH_3J$, F. 225°. Entsprechend dem Verb. des Tetrahydrostrychnins II geht II beim Kochen mit Acetanhydrid oder mit 5n H_2SO_4 in eine *Anhydroverb.* $C_{23}H_{28}O_4N_2$ über (*Hydrobromid* $C_{23}H_{28}O_3N_2 \cdot HBr \cdot 7H_2O$, F. 55—60° u. 240—250°; *Perchlorat*, F. 255—263°). — Von I (Tetrahydrat, $[\alpha]_D = -17,4^\circ/D$ [absol. A.] werden die folgenden Salze bzw. Deriv. dargestellt: *Perchlorat* (Dihydrat), F. 185—190° (wasserfrei), 205—210°; *Hydrobromid*, F. 115—135°; *Sulfat*, F. 203—205°; *Nitrat*; *Aminoxyd*, $C_{22}H_{25}O_5N_2 \cdot 6H_2O$, F. 186—190°; wird durch H_2SO_4 in das *Sulfaminsäureanhydrid*, F. 245—248° (Zers.) übergeführt, das beim Kochen I zurückbildet; *Aminoxydperchlorat*, F. 250—255° (Zers.). — Durch sd.

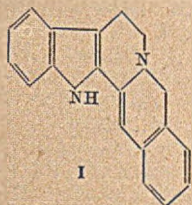
amylalkoh. NaOH u. anschließende Behandlung mit Mineralsäure oder durch Kochen mit $13nH_2SO_4$ wird I in *Dihydroisobrucin II* (III), $[\alpha]_D = -25,5^\circ/D$ (Chlf.), verwandelt (*Perchlorat*, F. 215—218°; *Jodmethylat*, F. 203—213°). III läßt sich durch Oxydation mit $5nHNO_3$ (0°) u. Red. des gebildeten Chinons mit H_2SO_3 zu *Dihydrobisapomethylisobrucin II* (*Perchlorat*, $[\alpha]_D = +28,5^\circ$ [50% ig. Essigsäure]) entmethylieren, welches mit der aus *Dihydrobisapomethylbromdesoxyisobrucin* durch saure Hydrolyse erhaltenen Verb. ident. ist. (Chem. Ber. 82. 247—50. Mai 1949.)

BOIT. 3500

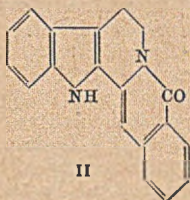
Hermann Leuchs und Margarete Mengelberg, *Darstellung und Konstitution der Isobrucinsäure*. 125. Mitt. über *Strychnosalkaloide*. (124. vgl. vorst. Ref.) Bruicin wird durch sd. amylalkoh. NaOH in die der Isostrychninsäure analoge *Isobrucinsäure* (I), $C_{23}H_{29}O_5N_2$, F. 215—220°, $[\alpha]_D = -123,6^\circ/D$ (n/10NaOH), umgewandelt; *Perchlorat*, F. oberhalb 270°; *Pikrat*, F. 255—260° (Zers.); *Äthylesterdipikrat*, $C_{25}H_{32}O_5N_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$; *Äthylesterperchlorat*, F. 248—250° (Zers.); *Äthylesterjodmethylat*, $C_{26}H_{35}O_5N_2J$, F. 232 bis 238° (Zers.); *Jodmethylat*, F. 195—205°; *Methylperchlorat*, F. 260°. I gibt mit HNO_3 u. $FeCl_3$ -Lsg. gelbgrüne Farb-Rk.; im letzteren Falle erfolgt beim Erwärmen Umschlag nach Tiefrot. Mit Acetanhydrid bildet I ein (nicht verseifbares) *N-Acetylderiv.* (II), $C_{25}H_{30}O_6N_2$, F. 185—200°, welches rote HNO_3 -Rk. zeigt; *Perchlorat*, F. 290°; *Pikrat*, F. 264° (Zers.); *Jodmethylat*, F. 190—210°; *Methylperchlorat*, F. 264° (Zers.); *Äthylesterpikrat*, $C_{27}H_{34}O_6N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 142—153°. Phenylisocyanat liefert eine *N-(Phenylcarbaminy)-Verb.* (IV), F. 185—192° (Zers.); *Perchlorat*, $C_{30}H_{33}O_6N_3 \cdot HClO_4$, F. 221 bis 226° (Zers.); Phenylsenföle die entsprechende *Thioverb.*, $C_{30}H_{33}O_5N_3S \cdot H_2O$, F. 145—153°. Bei der Hydrierung von I mit PtO_2 in n/10 HCl werden *Dihydroisobrucinsäure* (*Pikrat*, $C_{23}H_{30}O_5N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 167—172°) u. ein dem Isotetrahydrostrychnin (vgl. 123. Mitt.) analoges *Isotetrahydrobrucin* (III), F. 245—250°, $[\alpha]_D = -70,2^\circ/D$ (Chlf.), *Perchlorat*, $C_{23}H_{30}O_4N_2 \cdot HClO_4$, F. 198—205°, erhalten. III besitzt wahrscheinlich eine zur Lactam-CO-Gruppe γ -ständige tert. OH-Gruppe u. liefert demgemäß beim Erhitzen mit Acetanhydrid eine *Anhydroverb.*, $[\alpha]_D = -26,4^\circ/D$ (Chlf.); *Perchlorat*, $C_{23}H_{28}O_3N_2 \cdot HClO_4$, F. 265° (Zers.), die möglicherweise mit dem Wasserabspaltungsprod. aus Tetrahydrobrucin II (vgl. vorst. Ref.) ident. ist. II geht bei der Hydrierung mit PtO_2 in n/10 HCl in *Tetrahydroacetylisobrucinsäure*, *Perchlorat*, $C_{25}H_{34}O_6N_2 \cdot HClO_4$, F. 236—244° (Zers.), über, während aus IV (in Essigsäure) ein *Dihydroderiv.*, *Perchlorat*, $C_{30}H_{35}O_6N_3 \cdot HClO_4$, F. 195—205°, erhalten wird. (Chem. Ber. 82. 250—53. Mai 1949.)

BOIT. 3500

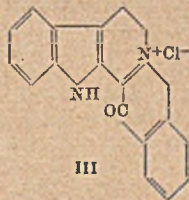
O. E. Edwards und Léo Marion, *Über die Struktur des Sempervirins*. Die Verb. I wird aus Tryptamin u. Homophthalsäureanhydrid über das Lactam II synthetisiert u. erweist sich, entgegen der Annahme von PRELOG (C. 1948. II. 852), als verschied. von Sempervirin. Das Hydrochlorid von I wird an der Luft schnell zu einem quartären Salz $C_{19}H_{15}ON_2Cl \cdot H_2O$, wahrscheinlich III, oxydiert. — Bei Verss. zur Best. des Mol.-Gew. von Sempervirin zeigt sich, daß die Moll. in wasserfreien Mitteln stark assoziiert sind u. daß der Assoziationsgrad mit der Hydratisierung des Mittels sinkt. In absol. CH_3OH liegt jedoch (lt. Nachschrift) die wasserfreie Base in Einzelmoll. vor.



I



II



III

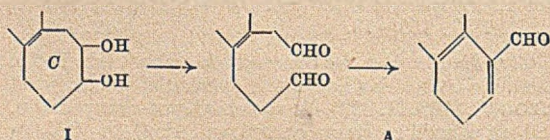
Versuche (alle FF. korr.): *N-(2- β -Indolyläthyl)-homophthalimid*, aus Tryptamin u. Homophthalsäure bei 180 u. 250°, F. 214°. — *N-(α -Carboxymethylbenzoyl)-tryptamin*, $C_{19}H_{18}O_3N_2$, aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit 0,5nNaOH, F. 156° (Zers.). — *N-(α -Carboxyphenylacetyl)-tryptamin*, aus Tryptamin u. Homophthalsäureanhydrid durch Kochen in Bzl., F. 146°. — II, $C_{19}H_{14}ON_2$, aus vorst. Verb. durch Behandlung mit äther. CH_2N_2 u. Kochen des gebildeten Methylesters mit $POCl_3$, hellgelb, F. 307° (Vakuum). — I, $C_{19}H_{16}N_2$, aus vorst. Verb. in Dioxan durch Kochen mit $LiAlH_4$ in Ae. unter N_2 , gelb, F. 248°, pk 4,9—5,1 (titrimetr.); *Hydrochlorid*, $C_{19}H_{16}N_2 \cdot HCl \cdot 1,5H_2O$, gelborange, F. 317°, geht in wss. CH_3OH oder CH_3OH -Ae. an der Luft in ein *quartäres Chlorid* (III), $C_{19}H_{15}ON_2Cl \cdot H_2O$, goldorange, F. 357°, pk 11,6—11,7, über. — *Sempervirin*, orange, F. 275° (Vakuum), pk 10,9; *Hydrochlorid*, F. 352°. — Die UV-Absorptionsspektren von I, I-Hydrochlorid, III u. Sempervirin sind abgebildet (vgl. hierzu WOODWARD u. a., C. 1950. I. 68). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1694—96. Mai 1949. Ottawa, Canada, Nat. Res. Council, Chem. Div.)

BOIT. 3500

R. Delaby, R. Baronnet und J. Guy, *Sarothamnin, das feste Alkaloid des Besenginsters (Sarothamnus scoparius)*. VII. Isoliertes das von VALEUR (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 167. [1918.] 26) beschriebene Alkaloid des Besenginsters, *Sarothamnin* (I), dessen Existenz später bezweifelt worden war. Sie verwenden zwei Arten von Mutterlaugen als Ausgangs-prodd.: A, solche von der Kristallisation des Sparteinsulfats wie VALEUR, u. B, solche aus der gegenwärtigen Spartein-Industrie. A ergibt je kg Mutterlauge 7 g I-Chlf., B gibt keine krist. Additionsverb.; die Ggw. von I wird jedoch in einem Petrolätherextrakt durch fraktionierte Fällung eines mit dem I-Pikrat ident. Pikrates bewiesen. Die Ansicht, es handle sich bei I um ein *Dehydrosparteïn*, C₁₅H₂₄N₂, wird widerlegt; es wird vielmehr ein *Disparteïn*, C₃₀H₅₀N₄, vermutet u. dafür verschied. chem. u. physikal. Eig. angeführt.

Versuche (FF. im MAQUENNE-Block bestimmt): Extraktion des I. 1 kg Mutterlauge A wird mit 200 g NaOH gegen Kongorot neutralisiert, mit 2500 cm³ 20% ig. Na₂CO₃-Lsg. versetzt u. in 2 Anteilen mit 2 Liter Ae. extrahiert. Die Äthylätherlsg. wird mit 200 cm³ dest. W. gewaschen, getrocknet, der Ae. abgedampft u. das Öl bei 20 mm dest.; 198 g flüchtige Prodd.: fester Rückstand aus Chlf. u. wenig A. krist. ergibt 7 g der Base als Chloroformverbindung. B wird analog aufgearbeitet. Der Rückstand wird in alkoh. Lsg. mit 5% ig. Pikrinsäure fraktioniert, gefällt u. die mittleren Fraktionen aus Aceton mit A. ausgefällt; F. 139—140°, Misch-F. mit I-Pikrat ohne Depression. — *Krist. I*, C₃₀H₅₀N₄, wird am besten aus Isopropylxyd erhalten, F. 173—174°, Mol.-Gew. aus Bzl. 461, [α] = -48,4° (c = 0,03896; Chlf.), -47,6° (c = 0,01975); Infrarotabsorption gleich mit Sparteïn, keine Banden für C=C, C=N, -CH₃ u. =NH. Hydrierung von I nach ADAMS ergibt Abwesenheit einer Äthylenbindung. — Additionsverb. von I: I-Chlf., C₃₀H₅₀N₄·CHCl₃, Kristalle, F. ca. 131—132° (Zers.); I-Dioxan, C₃₀H₅₀N₄·C₄H₈O₂, Kristallo, F. ca. 128—129° (Zers.); I-A., C₃₀H₅₀N₄·C₂H₆O, F. ca. 110—115° (Zers.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 152—54. Jan./Febr. 1949. Paris, Fac. de Pharmacie, Labor. de Pharmacie chim.) ROTTER. 3500

H. R. V. Arnstein, D. S. Tarbell, G. P. Scott und H. T. Huang, *Untersuchungen über die Struktur von Colchicin. Die Struktur des Ringes C*. (Vorläufige Mitt. vgl. C. 1949. I. 599.) *Colchicin*, C₂₁H₂₅O₆N, F. 175—175,5° (wasserfrei), dargestellt aus Colchicin durch Erhitzen mit 0,25% ig. HCl, wird durch RANEY-Ni in CH₃OH zu *Hexahydrocolchicin* (I),

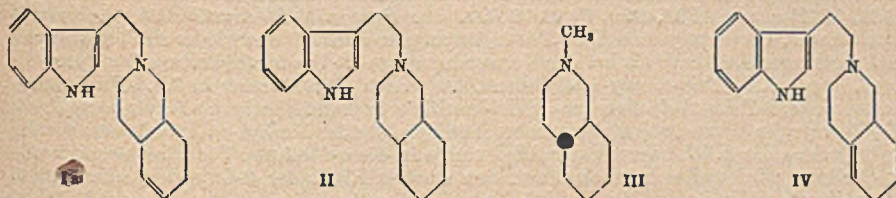


C₂₁H₂₉O₆N, F. 205,5—206°, hydriert (vgl. BURSIA, C. 1938. I. 3052); *Diacetal*, C₂₅H₃₅O₈N, F. 167—167,5°; *Brom-I*, C₂₁H₂₅O₆NBr, aus I u. Br₂ in Chlf., F. 281—283° (Zers.); *Diacetal*, C₂₅H₃₂O₈NBr, F. 226

bis 227°. Aus der Mutterlauge von I wird nach Acetylierung ein *Acetal*, C₂₅H₃₅O₈N, F. 241 bis 242°, isoliert, das bei der Hydrolyse mit wss.-methanol. KOH ein I-Stereoisomeres, C₂₁H₂₉O₆N, F. 201—202° (F.-Depression mit I), liefert. Mit Pd-C in CH₃OH läßt sich Colchicin zu einer amorphen *Tetrahydroverb.* hydrieren, die als *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₇H₃₁O₉N₅, F. 230—231°, kristallisiert. Perphthalsäure oxydiert I zu I-Epoxyd, C₂₁H₂₉O₇N, F. 185—186°, I-Diacetal zu I-Epoxyddiacetal, C₂₅H₃₃O₉N, F. 202,5—203,5°, Hexahydrocolchicin zu *Hexahydrocolchicinepoxyd*, F. 203—204° (vgl. BURSIA, l. c.). I verbraucht in wss. CH₃OH (p_H 5) innerhalb von 10 Min. fast genau 1 Mol. Perjodat; das danach isolierte gelbe Öl zeigt Aldehydeigg. (positive SCHIFF- u. TOLLENS-Rk., Red. von FEHLING-Lsg.) u. kann als amorphes *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₇H₂₉O₉N₅ (oder C₂₇H₂₇O₉N₅), F. 103—107° (Zers.), isoliert werden. I-Epoxyd verbraucht wie I 1 Mol. Perjodat; die Oxydation des Reaktionsprod. mit Peressigsäure führt zu keiner einheitlichen Verbindung. Aus diesen Vers. folgt, daß I entsprechend der Colchicinformel von DEWAR (Nature [London] 155. [1945.] 141. 479) ein 1.2-Diol ist u. kein 1.3-Diol, wie es die Formel von WINDAUS (Liebigs Ann. Chem. 439. [1924.] 59) fordert; der als Dinitrophenylhydrazon gefaßte Aldehyd entsteht offenbar aus dem zunächst gebildeten, nicht isolierten Dialdehyd durch Aldolkondensation entsprechend der Reaktionsfolge A. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2448—52. Juli 1949. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.) BOIT. 3500

Bernhard Witkop, *Über die Stereochemie des Yohimbins*. Das aus Yohimboensäure durch Dest. mit TiOH (oder Ti₂CO₃) erhaltene „*Desoxyyohimbol*“ (I), C₁₈H₂₄N₂ (vgl. WITKOP, C. 1943. II. 904), gibt starke HOPKINS-COLE- u. EHRlich-Rk., bildet chromoisomere Pikrate (gelb → rot) u. läßt sich zu einer *Dihydroverb.* II, C₁₈H₂₈N₂, hydrieren. Diese Eig. weisen darauf hin, daß in I der Ring C zwischen C₂ u. C₃ geöffnet, I also als *Chanodesoxyyohimbol* (Ia) zu formulieren ist, wobei die Lage der Doppelbindung noch unbewiesen bleibt. Diese Formulierung wird bestätigt durch das Ergebnis des HOFMANN-schen Abbaus von II, bei dem *d-N-Methyl-trans-dekahydroisochinolin* (III), ident. mit

einem synthet. Prod., entsteht. I liefert entsprechend *N*-Methyl-trans-oktahydroisochinolin; das zweite Bruchstück (vermutlich β -Vinylindol) kann in beiden Fällen nicht gefaßt werden. Die Tatsache, daß III in opt.-akt. Form erhalten wird, beim Abbau des Yohimbins zu III also keine Konfigurationsänderung erfolgt, beweist die trans-Verknüpfung der Ringe D u. E im Yohimbin. — *Quebrachamin*, für welches SCHOLZ (Diss., ETH Zürich, 1934) die Formel II in Betracht gezogen hat, ist nicht ident. u. wahrscheinlich auch nicht diastereomer mit II. In pharmakol. Hinsicht ähneln I u. II dem Yohimbin u. nicht dem Quebrachamin.



Versuche: *Chanodesoxyyohimbol* (Ia), aus Yohimboasäure durch Dest. mit TiO₂ oder mit Ti₂CO₃ (im letzteren Falle wird als Nebenprod. Yohimbon, F. 302°, isoliert), F. 151°; rotes Pikrat, F. 224°; gelbes Pikrat, F. 245°. — *Chanodihydrodesoxyyohimbol* (II), C₁₉H₂₃N₂, aus I durch Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig, F. 130°, [α]_D = -2,5°; gibt wie I u. Quebrachamin dunkelblaue HOPKINS-COLE- u. purpurrote EHRlich-Rk.; Pikrat, C₂₅H₂₉O₇N₅, gelb → rot, F. 190°. — *Chanoisodesoxyyohimbol* (IV?), C₁₉H₂₃N₂, aus den in der Mutterlauge von I verbliebenen Prodd. durch Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig, F. 206°, linksdrehend; *Jodmethylat* A, C₁₉H₂₃N₂·CH₃J, ohne F.; *Jodmethylat* B, C₁₉H₂₃N₂·CH₃J, aus der Mutterlauge von A, F. 254°. — *N*-Methyl-trans-oktahydroisochinolin, aus I-Jodmethylat durch Umsetzung mit Ti₂O₃ u. Dest. der quartären Base; Pikrat, C₁₀H₁₇N·C₈H₃O₃N₃, gelb, F. 229—231°. — *d*-*N*-Methyl-trans-dekahydroisochinolin (III), aus II-Jodmethylat (nicht krist.; Methylpikrat, F. 223—225°) durch Umsetzung mit Ti₂CO₃ u. Dest. des Methylcarbonats; *Hydrochlorid*, C₁₀H₁₉N·HCl, F. 225—227°, [α]_D = +1,4° (W.); Pikrat, C₁₀H₁₉N·C₆H₃O₃N₃, gelb, F. 234—237°; *Pikrolonat*, C₁₀H₁₉N·C₁₀H₈O₅N₃, goldgelb, F. 199—201°; *Chloroaurat*, C₁₀H₁₉N·HAuCl₄, F. 99—92°; *Bidibenzoyl-l-tartrat*, C₂₈H₃₃O₄N, F. 167—168° (Zers.), [α]_D = +82,2° (CH₃OH). — *Isochinolinbioxalat*, C₁₁H₉O₄N, F. 148°. — *N*-Äthyldekahydroisochinolin, aus Isochinolin (gereinigt über das Bioxalat) durch Hydrierung (mit PtO₂ in Eisessig) zur *Py*-Tetrahydroverb., Überführung in *N*-Acetyl-tetrahydroisochinolin (F. 45°) u. Hydrierung in absol. A. mit RANEY-Ni (164°/3000 lbs/sq. in); Pikrat, C₁₁H₂₁N·C₆H₃O₃N₃, gelb, F. 154°. — *trans*-Dekahydroisochinolin, aus Isochinolin in Methylcyclohexan durch Hydrierung mit RANEY-Ni (180°/4000 lbs/sq. in), selektive Dehydrierung mit Pd-Schwarz, Acetylierung u. Verseifung mit 4nNCl; *Hydrochlorid*, F. 222—224°; *Benzoylderiv.*, C₁₆H₂₁ON, F. 97—99°. — *d*-*N*-Methyl-trans-dekahydroisochinolin-*D*-bitartrat, C₁₄H₂₅O₆N, aus *trans*-Dekahydroisochinolin durch Methylierung u. Umsetzung der *N*-Methylverb. in CH₃OH mit *d*-Weinsäure in A., F. 167—169°; [α]_D = +14,6° (W.); *Hydrochlorid*, F. 225—227°, [α]_D = +1,6° (W.); Pikrat, F. 234—237°; *Bidibenzoyl-l-tartrat*, C₂₈H₃₃O₄N, F. 167—168°, [α]_D = +82,5° (CH₃OH); α -Bromcampher- π -sulfonat, C₂₀H₃₄O₄NBrS, F. 170—172°, [α]_D = +71,4° (CH₃OH). — *dl*-*N*-Methyl-trans-dekahydroisochinolinbidibenzoyl-*l*-tartrat, aus rac. *N*-Methyl-trans-dekahydroisochinolin u. Dibenzoyl-*l*-weinsäure in CH₃OH, F. 158°, [α]_D = +86,2° (CH₃OH); *Hydrochlorid*, F. 224—226°, [α]_D = 0°; *Pikrolonat*, F. 216—219°. — *dl*-*N*-Methyl-cis-dekahydroisochinolinhydrochlorid, aus dem Pikrat (vgl. WITKOP, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2617), F. 164—165°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2559—66. Juli 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) BOIT. 3500

E. Chain, *Die chemische Konstitution des Penicillins*. Russ. Übersetzung des Nobelpreisträgeres von CHAIN, 1948, ergänzt durch Veröffentlichungen des Autors in Endeavour, 1948. 7. 83. 153. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 22—45. Jan./Febr. 1949.)

K. MAIER. 3850

V. M. Trikojus und D. E. White, *Die Synthese von Myristicin*. Von THOMAS (Ber. dtsch. chem. Ges. 36. [1903.] 3446) wurde gefunden, daß *Myristicin* (V), der Hauptbestandteil der höhersd. Fraktionen des Muskatnuß- u. Macisöls, das *1*-Methoxy-2,3-methylenedioxy-5-allylbenzol, darstellt. Diese Konst. wurde bereits früher (WAKER u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1932. 1281) durch die Synth. des Myristicaldehyds bestätigt u. wird nun durch die Synth. des V selbst (vgl. auch C. 1940. I. 1977) erhärtet. — Die Allylierung von *Pyrogallol-1-methyläther* (I) (BAKER u. SAVAGE, C. 1939. I. 642) führte zu 2 im Kp. um 5° verschied. Monoallyläthern. Der niedriger sd. Äther wurde durch Methylierung zum *1,3-Dimethyläther* (IIa) als *Pyrogallol-1-methyl-2-allyläther* (II) identifiziert.

Pyrolyse von II führte zu *2,3-Dioxy-1-methoxy-5-allylbenzol* (IV), das bei Behandlung mit Methyljodid u. K_2CO_3 nach PERKIN u. TRIKOUJUS (J. chem. Soc. [London] 1927. 1663) V ergab. Der Beweis für die Identität dieses synthet. V mit dem natürlichen Prod. aus Muskataußel wurde durch Vgl. der Proben von *Tetrobrommyristicin* (VIII), *Isomyristicin* (IX) u. *Tetrobromisomyristicin* (X) aus natürlichem u. synthet. V erbracht. — Der höher sd. Monoallyläther wurde als *Pyrogallol-1-methyl-3-allyläther* (III) durch Methylierung u. Pyrolyse identifiziert, die das gleiche Phenol ergab, wie die Pyrolyse eines authent. *1,2-Dimethoxy-3-allyloxybenzols* (IIIa), das nach BAKER u. SMITH (J. chem. Soc. [London] 1931. 2542) u. nach BAKER u. SAVAGE (l. c.) aus *Pyrogallol-1,2-dimethyläther* hergestellt worden war. Die Pyrolyse des III u. Methylierung des Prod. führte wieder zu V, wenn auch mit geringerer Ausbeute als bei der Verwendung von II. Die Methylierung des Pyrolyseprod. ergab *3,4,5-Trimethoxy-1-allylbenzol*, das durch Überführung in *3,4,5-Trimethoxybenzoesäure* (*O-Trimethylgallussäure*. VII) identifiziert wurde. Hier ist die Allylgruppe durch die Pyrolyse in die m-Stellung gewandert. Die Pyrolyse des Methyl- u. Äthyläthers von III zeigt jedoch die n. Wanderung der Allylgruppe in die o-Stellung. Die Wanderung in die m-Stellung wird wahrscheinlich durch den starken Einfl. der 2-Oxygruppe bewirkt u. kann die ausschließliche Bldg. des *1,2-Dioxy-3,4-dimethoxy-5-allylbenzols* bei der Pyrolyse des rohen Monoallyläthers des *1,2-Dioxy-3,4-dimethoxybenzols* (BAKER u. Mitarbeiter, J. chem. Soc. [London] 1934. 1681) erklären.

Versuche: Allylierung von I (l. c.); Org. Syntheses 26. [1946.] 90) zu dem Gemisch von II u. III. Trennung durch mehrmalige Dest. mit WIDMER-Kolonnen. — II, $C_{10}H_{12}O_3$, $Kp_{0,25}$ 92,5—94°; *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{17}H_{14}O_8N_2$, aus 90% ig. A. Nadeln, F. 111—112°. Identifizierung von II: Mit Dimethylsulfat behandelt, wurde IIa erhalten, dessen *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{18}H_{16}O_8N_2$, aus A. kanariengelbe Nadeln, einen F. 129—130° besitzt; die gleiche Verb. wurde aus *Pyrogallol-1,3-dimethyl-2-allyläther* (IIa) (MAUTHNER, Liebigs Ann. Chem. 414. [1917.] 250; HAHN u. WASSMUTH, Ber. dtsh. chem. Ges. 67. [1934.] 696) über *2-Oxy-1,3-dimethoxy-5-allylbenzol* als Dinitrobenzoat erhalten. — Beim Erhitzen von II in H_2 -Atmosphäre auf 170—175° steigt die Innentemp. rasch auf 237° an u. nach Rückgang der Temp. liefert weiteres Erhitzen auf 200° (1 Min.) IV, $C_{10}H_{12}O_3$, viscoses Öl vom $Kp_{0,22-0,3}$ 112,5—115°; mit Essigsäureanhydrid in Pyridin entsteht hieraus bei Raumtemp. nach 24 Stdn. das *Monoacetat*, $C_{12}H_{14}O_4$, Nadeln aus verd. A. u. Ae.-Pae., F. 98 bis 99°; bei 100° entsteht *2,3-Diacetoxy-1-methoxy-5-allylbenzol*, $C_{14}H_{16}O_5$, aus Ae.-Pae. dicke Prismen, F. 75—76°. — V, $C_{11}H_{12}O_3$, durch Methylierung von 2,9 g IV in H_2 -Atmosphäre unter Rückfluß, $Kp_{0,2}$ 95—97°, $n_D^{20} = 1,5426$; Ausbeute 1,03 g. — VIII, $C_{11}H_{10}O_3Br_4$, durch Bromierung von V unter 0°, aus A. Nadeln, F. 128°, ident. mit VIII aus natürlichem V (Kp_{18} 148—151°, $n_D^{20} = 1,5403$). — IX wird aus synthet. V durch 48std. Erhitzen mit KOH u. A. auf dem Wasserbad erhalten; aus A. Nadeln, F. 43°, ident. mit jenen aus natürlichem V. — X, F. 159°. — III, $C_{10}H_{12}O_3$, nach Abtrennung von 2 Zwischenfraktionen aus dem Allylierungsgemisch erhalten, $Kp_{0,2}$ 99—104°; *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{17}H_{14}O_8N_2$, helle strohgelbe Nadeln aus A., F. 133—134° (SURREY, C. 1949. II. 1180 mißlang die Trennung der Monoallyläther wahrscheinlich wegen Verunreinigung mit I oder Oxydationsprodukten). Identifizierung von III: a) Methylierung mit Dimethylsulfat u. Pyrolyse bei 235°, 15 Min. (Zwischenprod. $Kp_{0,12}$ 95—100°); *3,5-Dinitrobenzoat*, $C_{18}H_{16}O_8N_2$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 118—119,5°. b) Pyrolyse von IIIa, $C_{11}H_{14}O_3$, Öl, $Kp_{0,2}$ 98—103°, wie oben gab ein *Prod.* (XI), $C_{11}H_{14}O_3$, $Kp_{0,25}$ 103—105°; *3,5-Dinitrobenzoat*, aus A. wie oben, F. 118—119,5°. c) Das orientierte XI, *3-Oxy-1,2-dimethoxy-(x)-allylbenzol*, wird mit Dimethylsulfat methyliert, 10 Min. auf 100° erhitzt, die Allylgruppe durch 48std. Erhitzen in A. isomerisiert, das Prod. abdest. u. mit $KMnO_4$ zu VII, F. 99 bis 102°, oxydiert. — XI liefert mit Äthylsulfat *1,2-Dimethoxy-3-äthoxy-4-allylbenzol*, $C_{13}H_{18}O_3$, ein hellgelbes Öl, Kp_{22} 150—152°. Isomerisierung durch 48std. Erhitzen in A. auf dem Dampfbad gibt *1,2-Dimethoxy-3-äthoxy-4-propenylbenzol*, $C_{13}H_{18}O_3$, Öl, Kp_{24} 163—167°. Die $KMnO_4$ -Oxydation zur Identifizierung gibt *3,4-Dimethoxy-2-äthoxybenzoesäure*, $C_{11}H_{14}O_5$, aus CH_3OH Nadeln, F. 79—81°. — Pyrolyse von III in H_2 bei 190° gibt ein viscoses Öl, $C_{10}H_{12}O_3$, $Kp_{0,2}$ 114—116°, das nach Methylierung zu V, $Kp_{0,2-0,13}$ 86—87°, führt. Das Pyrolyseprod. wurde methyliert, isomerisiert u. mit $KMnO_4$ oxydiert: Das Prod. besaß einen F. 169—170°, aus W., u. zeigte keine Depression mit VII. (J. chem. Soc. [London] 1949. 436—39. Febr. Univ. of Melbourne, Univ. of Western Australia.)

ROTTER. 3900

N. N. Schorygina, T. Ja. Kefeli und A. F. Ssemetschkina, *Die Spaltung des Lignins durch metallisches Natrium in flüssigem Ammoniak*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1949. II. 323.) Der bei Aufspaltung des Lignins (I) durch Na in fl. NH_3 aus dem alkal. Reaktionsgemisch durch Ae. extrahierbare Anteil in einer Menge von 8,4% ergab nach Reinigung in der Hauptsache *Dihydroeugenol* (II) u. geringe Mengen eines *KW-stoffes* $C_{18}H_{24}$ oder $C_{18}H_{26}$, noch unbekannter Konst., Mol.-Gew. 244—247, Kp_{20} 140—145°, F. 43—44,5°, $n_D^{41,5} = 1,4640$. Auch

bei Einw. von Na in fl. NH₃ auf *Coniferylalkohol* läßt sich II erhalten; Ausbeute 86%. Die Vers. der Vff. sind ein weiterer Beweis dafür, daß I zu einem wesentlichen Teil aus Deriv. des 4-Oxy-3-methoxyphenylpropane entstanden ist. Als Primärprod. der I-Aufspaltung durch Na ist ein Stoff vom Typ des *Coniferylalkohols* anzunehmen. Auch bestätigt es sich, daß zwischen I u. dem *Coniferin* des Kambialsaftes ein Zusammenhang besteht. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1558—66. Aug. 1949. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Cellulose u. Lignin.)

ULMANN. 3900

K. Kratzl, *Über die Konstitution der Ligninsulfonsäure* (Vorläufige Mitt.) Auf Grund von Modellvers. konnte Vf. zeigen, daß Lignin als ätherartig kondensierter *Coniferylaldehyd* aufzufassen ist, der bei der Hydrolyse neben *Vanillin* noch *Acetaldehyd* (I) erwarten läßt. I läßt sich in guten Ausbeuten durch alkal. Hydrolyse der *Ligninsulfonsäure* (II) als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isolieren. Die Bromierung von II läßt sich so leiten, daß *Dibromacetaldehydhydrat* entsteht. Somit ist für einen Teil von II die Struktur als *polymere Coniferylaldehydhydrosulfonsäure* weitgehend sichergestellt. (Mh. Chem. 78. 173—74. Jan. 1948. Wien, Univ., I. Chem. Labor., Org. Abt. u. Abt. für Chem. des Holzes.)

TOEPEL. 3900

K. Kratzl, *Formaldehyd als Produkt der alkalischen Spaltung von Ligninsulfonsäure*. (Kurze Mitt.) Frühere Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) haben gezeigt, daß durch alkal. Hydrolyse der Fichtenligninsulfonsäure *Vanillin* u. CH₃CHO erhalten werden können u. daß für einen Teil der Ligninsulfonsäure die Struktur einer polymeren *Coniferylaldehydhydrosulfonsäure* feststeht. Als weiteres Prod. der alkal. Hydrolyse wird HCHO nachgewiesen. Verschied. Modellverb. mit freien oder markierten Methylolgruppen ergeben bei alkal. Spaltung ebenfalls wechselnde Mengen HCHO. Dagegen führt eine entsprechende Behandlung von Holz u. von Salzsäurelignin nicht zu HCHO. Es ist nicht zu bezweifeln, daß der HCHO aus den Seitenketten der Ligninsulfonsäure stammt. (Mh. Chem. 80. 314—15. April 1949. Wien, Univ., I. Chem. Labor.)

WESLY. 3900

D₂. Makromolekulare Chemie.

H. Mark, *Über den Mechanismus der Mischpolymerisation*. 1. Mitt. Zusammenfassender Bericht über neuere Arbeiten von ALFREY, EVANS, FORDYCE, GOLDFINGER, LEWIS, MAYO, PRICE, WALL u. WALLING (Experimentelle Grundlagen für die Theorie der Mischpolymerisation). Phänomenolog. Theorie. Vers. zur Rationalisierung des Verh. von Monomeren in der Mischpolymerisation. Reaktionsfähigkeit der Doppelbindung in Abhängigkeit von den verschied. Substituenten. (Angew. Chem. 61. 313—18. Aug. 1949. Brooklyn, Polytechn. Inst., Inst. Polym. Res.)

ZAHN. 4000

A. R. Miller, *Die Verdünnungsentropie eines Systems Polymeres-Lösungsmittel*. Unter Berücksichtigung der räumlichen Anordnung der Polymeren- u. Lösungsmittelmoll. wird eine Formel für die Verdünnungsentropie angegeben. (Nature [London] 163. 838—39. 28/5. 1949. Cambridge, Royal Society Mond Labor.)

BROSER. 4000

E. Jenckel, H. Eckmans geb. Mettegang und B. Rumbach, *Über die Polymerisationskinetik des Vinylchlorids*. Die Polymerisationsgeschwindigkeit von *Vinylchlorid* (I) bei 50° unter Zusatz verschied. Mengen *Benzoylperoxyd* (I) als Katalysator wurde untersucht durch Best. des Umsatzes *U*, des Mol.-Gew. *M* u. der Trübungszeit *t*. *U* steigt zunächst langsam, dann schneller mit der Zeit an, über 80—90% nimmt er nur noch sehr langsam zu, so daß die letzten 1—2% nicht mehr polymerisieren. Mit sinkender I-Konz. verlangsamt sich die Rk. derart, daß sich die *U*-Zeitkurven durch Dehnung der Zeitachse proportional der Wurzel der ursprünglichen I-Konz. zur Drehung bringen lassen. Bis zu 70—80% läßt sich *U* durch eine einfache Gleichung gut darstellen. Am Ende der Rk. ist das unverbrauchte Monomere HCl-haltig. *M* nimmt mit steigender I- u. O₂-Konz. ab, *t* ist der Wurzel der I-Konz. umgekehrt proportional u. weiterhin unter reinem O₂ größer, unter N₂ kleiner als unter Luft. I verschwindet während der Polymerisation (P), u. zwar um so stärker, je höher seine ursprüngliche Konz. u. um so weniger, je größer die O₂-Konz. ist. — Die Beobachtungen führen zu einem Reaktionsschema, bei dem der Start-Rk. eine Dissoziation von I in 2 Radikale vorgelagert ist. Die Hemmung der P durch dritte Stoffe wurde bei einer Anzahl von Substanzen orientierend, bei *Styrol* eingehender untersucht. Schwache Reduktionsmittel, Vinylverb. u. einige anorgan. Stoffe hemmen die P, während indifferente Chemikalien sie nicht beeinflussen. Vermutlich beruht die Hemmung auf vorzeitigem Kettenabbruch. (Makromolekulare Chem. 4. 15—40. Okt. 1949. Aachen, TH, Inst. für theoret. Hüttenkunde u. physikal. Chem.)

BROSER. 4010

Max S. Matheson, E. E. Auer, Ellen B. Bevilacqua und E. J. Hart, *Geschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation freier Radikale*. 1. Mitt. *Methylmethacrylat*. Vff. untersuchen die Polymerisation von *Methacrylsäuremethylester* nach der Meth. von BRIERS,

F. 145°. — Aus den vereinigten Fraktionen 3—4, sowie 2 weiteren Fraktionen aus dem Rückstand *Ba-Salz*, durch Veresterung mit methanol. HCl *methylierter Aldopolyonsäure-methylester*, dessen Hydrolyse mit H₂SO₄ u. Oxydation mit Br₂ bei Wiederveresterung unverändertes Oligosaccharid ergab. (J. chem. Soc. [London] 1949. 121—24. Jan. Christchurch, N. Z., Canterbury Univ. Coll.) EBEN. 4050

H. H. Schlubach und H. P. Hoffmann-Walbeck, *Über das native Pektin*. Durch Wahl des günstigsten Reifezustandes der Äpfel, Ausschaltung der Enzymtätigkeit, Einhaltung niedriger Extraktionstemp. u. geeigneten p_H-Werten konnte ein nur wenig abgebautes *Apfelpektin* erhalten werden, dessen Methoxylgeh. dem für eine vollständig veresterte Polygalakturonsäure sehr nahe kommt. Das Mol.-Gew. wurde viscosimetr. an dem nach einer neuen, schonenderen Nitrierungsmeth. dargestellten Pektinnitrat ermittelt, wobei Werte erhalten wurden, die höher als die bisher beobachteten liegen. — Das „freie“ Pektin des Apfelsaftes zeigte den gleichen Methoxylgeh., besaß jedoch ein geringeres Mol.-Gewicht. (Makromolekulare Chem. 4. 5—14. Okt. 1949. Hamburg, Univ., Chem. Staatsinst.) BROSER. 4050

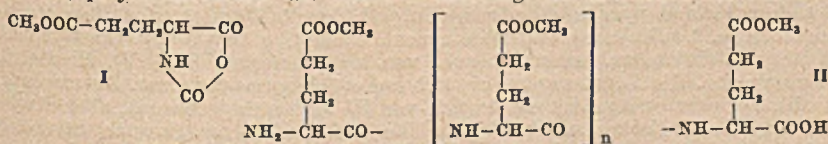
F. A. Henglein, H. Krässig und A. Steimming, *Der Phosphorsäuregehalt von Pektinen*. Der P₂O₅-Geh. in der Asche von Pektinpräp. stammt teils von Begleitstoffen, teils aber auch von Veresterungen der Pektinkette durch H₃PO₄; im Protopektin der Pflanzen hat man Vernetzungen der Pektinketten durch Phosphorsäurebrücken zu „Übermoll.“ annehmen, die zahlenmäßig jedoch geringer sind als die Vernetzungen durch mehrbas. Metallionen. (Makromolekulare Chem. 4. 78—90. Okt. 1949. Karlsruhe, TH, Inst. für chem. Technik.) BROSER. 4050

P. Desnuelle, *Einige neue Veröffentlichungen chemischer Art über die Struktur der Proteine*. Überblick über den heutigen Stand der Eiweißchemie, die Spaltprodd. u. deren Analyse mit 175 Literaturzitaten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D 251—64. Mai/Juni 1949. Marseille, Faculté des Sciences, Labor. de Chimie Biologique.) ROTER. 4070

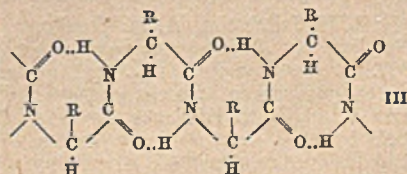
Lawrence Bragg, *Riesenmoleküle*. Vortrag über die röntgenograph. Unters. der Struktur kristalliner Proteine. Behandelt wurden u. a. die allg. Bauprinzipien der Eiweißkörper, die Schwierigkeiten, die bei der Röntgenstrukturanalyse der Proteine zu überwinden sind, die PATTERSON-Synth. u. ihre Ergebnisse bei der Unters. des Hämoglobins u. Myoglobins. (Nature [London] 164. 7—10. 2/7. 1949.) FAESSLER. 4070

Käte Dornberger-Schiff, *Zur Deutung der Röntgendiagramme gewisser Eiweißstoffe*. I. Mitt. Die bes. bei krist. Proteinen zu erwartenden Röntgendiagramme werden diskutiert u. eine neue Meth. der Auswertung wird vorgeschlagen. Vf. lehnt die von BERNAL u. FANKUCHEN (C. 1943. I. 1482) u. SCHRAMM (C. 1948. I. 1026) vorgeschlagenen Modelle des Tabakmosaikvirus ab u. schlägt ein spiralförmiges Modell vor, das durch die Ergebnisse elektronenmkr. u. chem. Unterrs. gestützt wird. Ähnliche Verhältnisse sollen auch bei anderen Proteinen vorliegen, worauf elektronenmkr. Aufnahmen des Tomaten-Bushy-Stunt-Virus hindeuten. (Ann. Physik [6] 5. 14—32. 1949. Berlin-Buch, Inst. für Medizin u. Biologie der deutschen Akad. der Wissensch.) FAESSLER. 4070

E. J. Ambrose und W. E. Hanby, *Über die Wahrscheinlichkeit der Kettenfaltung in einem synthetischen Polypeptid und in Keratin*. Das N-Carbonsäureanhydrid des γ -Methylglutamins (I) wurde durch drei Monate langes Stehen im Exsikkator zu dem Polypeptid (II) polymerisiert. Aus der heißen m-Kresollsg. von II wurden auf dünnen Cd-



Blättchen Filme gegossen u. dann auf 500% gedehnt. Mit einem Polarisationsinfrarotspektrometer von hohem Auflösungsvermögen wurde das Spektr. parallel u. senkrecht zur Dehnungsrichtung aufgenommen. Aus dem Verhältnis der opt. D. der Absorptionsbanden in den beiden Richtungen (dichroit. Verhältnis) ergibt sich, daß die NH- u. die CO-Bindungen annähernd parallel zur Kettenachse liegen. Es wird daraus geschlossen, daß die Peptidketten gefaltet sind (III). Es ist wahrscheinlich, daß die Faltung eine Folge der ster. Hinderung der H-Bindungen zwischen den Ketten ist, die durch die großen Seitenketten hervorgerufen wird. Infrarotbeobachtungen an hochorientiertem α -Keratin führten zu ähn-



lichen Ergebnissen wie bei den synthet. Polypeptiden. Es wird daraus gefolgert, daß das α -Keratin in ähnlicher Weise gefaltet ist u. ein ausgedehntes gummiartiges Mol. bildet, bei dem Seitenketten u. siebengliedrige Ringe in der Ebene des Gummis liegen. (Nature [London] 163. 483—84. 26/3. 1949. Maidenhead, Berks., Courtaulds, Ltd., Res. Labor.) O. ENGEL. 4070

E. Schauenstein und E. Treiber, *Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Myosinfilmen durch Dehnung.* (Vgl. KRATKY, SCHAUENSTEIN, TREIBER, C. 1949. II. 37.) Bei 10—30% ig. Dehnung von in W. gequollenen unorientierten *Actomyosin*-Filmen erfährt das UV-Absorptionsspektr. die gleiche Veränderung, wie wenn der p_H -Wert des Quellungs- bzw. Lösungspuffers auf $< 8,4$ gebracht wird. Diese Änderung ist auf die Entstehung der C=N-Bindung durch Enolisierung der Peptidbindung zurückzuführen, die ermöglicht wird sowohl durch Alkalisierung als auch durch Ausldg. von H-Brücken zwischen den Peptidgruppen durch Orientierung der Kettenmoll. beim Dehnen. Dementsprechend wurde auch beim Dehnen eine insgesamt geringfügige Zunahme der elektr. Leitfähigkeit beobachtet, derart, daß zu Beginn ein steiler Anstieg erfolgt u. daß bei weiterer Dehnung Konstanz eintritt. Wegen der Geringfügigkeit der Leitfähigkeitseffekte wurde eine hochempfindliche Brückenschaltung angewendet. (Makromolekulare Chem. 4. 91—96. Okt. 1949. Graz, Univ., Inst. für theoret. physikal. Chem.) BROSER. 4070

Ss. Ja. Demjanowski, *Organische und biologische Chemie.* Teil III. M. Utschpedgls. 1949. (172 S.) 7 Rbl. 15 Kop. [in russ. Sprache].

G. Malcolm Dyson, *A new notation and enumeration system for organic compounds.* 2nd ed. London: Longmans, Green. 1949. (138 S.) 10 s. 6 d.

Hugh C. Muldoon, *Organic Chemistry.* 3rd ed. Philadelphia: Blakiston Co. 1948. (VIII + 648 S. m. 31 Taf.) \$ 5,50.

G. W. Pigulewski, *Chemie der Terpene.* L. Verlag der Leningrader Shdanow-Univ. 1949. (188 S.) 20 Rbl. [in russ. Sprache].

Arthur Edward Remick, *Electronic interpretations of organic chemistry.* 2nd ed. New York: Wiley. 1949. (607 S.) \$ 6,—.

J. L. Simonsen, *The Terpenes.* Vol. II. *The Dicyclic Terpenes.* 2nd ed. London: Cambridge U. P. 1949. (XII + 620 S.) s 35,—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Ss. R. Mardaschew, R. N. Etingof und L. Ja. Marmalewskaia, *Über den Einfluß des p_H des Mediums auf die Bildung decarboxylierender Enzyme bei Bakterien.* Bei gleichbleibendem p_H -Wert war die decarboxylierende Aktivität beim *Bacterium cadaveris* (*Lysin-decarboxylase*) u. *Pseudomycobacterium* n. sp. (*Asparaginsäuredecarboxylase*) in sauren sowie in alkal. Nährböden ca. die gleiche. Die Aktivität der *Tyrosindecarboxylase* (in Präpp. von *Streptococcus faecalis*) setzte sich bei Kultivierung in alkal. Nährböden nur etwas herab. Bei *Escherichia coli* dagegen fiel bei steigender Alkalität des Nährbodens die decarboxylierende Aktivität (*Arginindecarboxylase*) bedeutend. (Микробиология [Microbiol.] 18. 238—44. Mai/Juni 1949. Moskau, I. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.)

GORDIENKO. 4210

Robert J. Fitzgerald, Frederick Bernheim und Dorothea B. Fitzgerald, *Die Wirkung verschiedener Verbindungen auf die adaptive Enzymbildung in Mycobakterien.* *Fluoracetal* (I), *Jodacetal* (II) u. *2,4-Dinitrophenol* (III) hemmen die adaptive Enzymldg. von *Mycobacterium lacticola* (IV) u. wahrscheinlich auch von *Mycobacterium* BCG (V). Hierbei ist I am wirksamsten. Die Anpassung bezieht sich auf *m-Oxybenzoesäure* bzw. *Benzoessäure* als C-Quelle. Die sehr geringe Autorespiration von IV wird nicht gehemmt, aber die Oxydation zugesetzter Zucker u. Fettsäuren. Die Bldg. adaptiver Enzyme beginnt bei p_H 6,0 u. wird bei p_H 8,0 beschleunigt. I u. II wirken bei beiden p_H -Werten in gleicher Weise hemmend. III ist im sauren p_H -Bereich wirksamer. I, II u. III regen die Autorespiration von V an. Die Zucker- u. Fettsäureoxydation wird dabei durch I u. II gehemmt, durch III erhöht. (Arch. Biochemistry 20. 83—89. Jan. 1949. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Phys. and Pharmacol.) CARLS. 4210

L. M. Jakobsson, A. Ss. Konikowa, M. G. Kritzman und Ss. Ss. Melik-Ssarkissjan, *Synthese von Aminosäuren aus Ammoniak und Ketosäuren durch verschiedene Bakterien.* Vff. untersuchten die Synth. von Aminosäuren aus NH_3 u. α -Ketosäuren durch verschied. Arten pathogener u. nicht pathogener Bakterien u. stellten dabei fest, daß Kulturen von *B. subtilis* u. *Vibrionen* der asiat. Cholera in hohem Maße zu einer solchen Synth. befähigt sind. Letztere unterscheiden sich dadurch wesentlich von anderen *Vibrionen* u. Bakterienarten, durch die eine Bldg. von Amino-N aus den genannten Substraten prakt.

nicht erfolgt. Die Fermentsysteme, die die Synth. von Aminosäuren in Ggw. von NH_3 aus *Brenztraubensäure* (I), *Ketoglutarinsäure* (II), *Phenylbrenztraubensäure* (III) u. *Äpfelsäure* (IV) bewirken, weisen ausgeprägte Unterschiede bzgl. ihrer Spezifität auf. So sind die Fermentsysteme der Aminosäuresynth. aus I u. α -II Aceton gegenüber beständig, während die Systeme der Synth. aus III u. IV unter der Einw. von Aceton ihre Aktivität beträchtlich verringern. Zur Bldg. von Aminosäuren aus I u. II ist die Ggw. von *Glucose* (V) u. *Cozymase* (VI) unerlässlich, während die Synth. von Phenylalanin aus NH_3 u. III katalysierenden Fermentsysteme für ihre Tätigkeit wohl V, jedoch nicht VI benötigen. Die Synth. von Aminosäuren aus IV in Ggw. von NH_3 erfolgt ohne Zugabe von V u. VI. — Das p_{H} -Optimum der die Synth. von Aminosäuren aus I u. III katalysierenden Fermentsysteme liegt bei allen von Vff. untersuchten Bakterienarten bei p_{H} 8,3, das Wirkungsoptimum des Glutaminsäure aus α -II synthetisierenden Ferments bei p_{H} 7,5. (Биохимия [Biochimia] 14. 14—19. Jan./Febr. 1949. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) v. PEZOLD. 4210

Ss. R. Mardaschew, L. A. Ssemina, R. N. Etingof und A. I. Baljassnaja, *Über den Mechanismus des Zerfalls von l-Asparaginsäure unter dem Einfluß von bakterieller Aspartic-decarboxylase*. In Fortführung früherer Arbeiten (Микробиология [Microbiol.] 16. [1947.] 469; Биохимия [Biochimia] 13. [1948.] 315, 402) untersuchen Vff. den Mechanismus der Decarboxylierungs-Rk. von *l-Asparaginsäure* (I) unter dem Einfl. von Mycobakterien. Die früher (l. c.) vermutete Bldg. von β -Alanin (II) als Reaktionsprod. konnte weder mit chem. (über Acrylsäure) noch mit mikrobiol. (*Saccharomyces cerevisiae*) Methoden bestätigt werden. Mittels verteilungschromatograph. Meth. (Filtrierpapier) konnte jedoch bewiesen werden, daß bei der Decarboxylierung von *l-I* durch Mycobakterien α -II entsteht. Das Decarboxylierungsprod. enthält eine Aminogruppe, u. die Decarboxylierung von I wird nicht von ihrer Desaminierung begleitet. (Биохимия [Biochimia] 14. 44—50. Jan./Febr. 1949. Moskau, I. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.) v. PEZOLD. 4210

Ss. R. Mardaschew, R. N. Etingof und A. I. Baljassnaja, *Aminosäureoxydase bei einigen decarboxylierenden Bakterien*. Es wird festgestellt; daß *B. cadaveris*, *E. coli* u. *Pseudo-Mycobacterium n. sp.* sehr akt. *Glutaminsäure*-, *Asparaginsäure*-, α -Alanin(I)-, *Serin*-, *Asparagin*- u. *Cystinoxydase*n besitzen. *Pseudo-Mycobacterium n. sp.* weist außerdem noch α -Aminobuttersäure- u. *Prolinoxydase*n auf. Es ist auffallend, daß alle untersuchten decarboxylierenden Bakterienstämme, obwohl sie sich bzgl. ihrer morpholog. Besonderheiten wesentlich unterscheiden, fast gleiche Desaminasen besitzen, die mit annähernd gleicher Geschwindigkeit u. gleicher opt. Spezifität die Oxydation der Aminosäuren bewirken. Die außerordentliche Aktivität der I-Oxydase bei *Pseudo-Mycobacterium n. sp.* deutet auf eine spezif. Rolle von I für diese Kultur hin. Möglicherweise besitzt die Decarboxylierungs-Rk., bei der I gebildet wird, nicht nur einen „neutralisierenden“ Effekt, sondern nimmt auch einen bestimmten Platz im Aminosäurestoffwechsel der Zelle ein, insofern als sie die Bldg. von I im sauren Medium ermöglicht; p_{H} -Optimum für die Decarboxylierung ist p_{H} 5—5,6. Anschließend könnte I dann dem oxydativen Zerfall erliegen, der intensiv in genügend breitem p_{H} -Intervall erfolgt. — Abschließend bemerken Vff., daß die *Aminosäure-Desaminasen* bei allen untersuchten Bakterienstämmen unter Bedingungen gebildet werden, die die Anhäufung von *Decarboxylasen* ebenfalls begünstigen. Die Angaben von GALE (Chemical Activities Bacteria, London [1947]) über die Unerläßlichkeit antagonist. Bedingungen für die Bldg. dieser Enzyme können somit nicht bestätigt werden. (Биохимия [Biochimia] 14. 118—23. März/April 1949. Moskau, I. Med. Inst., Lehrstuhl für Biochem.) v. PEZOLD. 4210

N. M. Ssissakjan und A. M. Kobjakowa, *Die fermentative Aktivität von Protoplasmastrukturen*. In Fortführung früherer Arbeiten (Биохимия [Biochimia] 9. [1944.] 126; 13. [1948.] 88; Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 57. [1947.] 479; 60. [1948.] 1213; 62. [1948.] 121) untersuchen Vff. die fermentative Aktivität von Zellstrukturen u. den Festigkeitsgrad der adsorptiven Bindung der Fermente an den Lipoidkomplex der Plastide an den Beispielen von *Invertase* (I), *Phosphorylase* (II), *Peroxydase* (III) u. *Polyphenoloxydase* (IV). Es wird festgestellt, daß eine Maximalausbeute an gleichnamigen Plastidfermente bei der Autolyse der Plastide bei verschied. p_{H} erzielt werden kann. Größe des p_{H} -Wertes u. Charakter der Pufferlsg. für die Extraktion der Fermente bei der Autolyse ändern sich je nach äußeren Einww. u. physiol. Zustand der Plastide. Erhöhter osmot. Druck in der umgebenden Lsg. begünstigt den Austritt der an den Plastiden adsorbierten Fermente in die Lösung. Langdauerndes Zentrifugieren der Plastide in Pufferlsgg. bewirkt ebenfalls vollständigen Austritt der Fermente. Die Adsorptionsbindung Ferment-Lipoproteidkomplex ist bei I u. II wesentlich fester als bei III u. IV. Die Hauptmenge der Zellfermente befindet sich in den Plastiden; die enzymat. Aktivität des Zellsaftes nach Entfernung der Plastide ist gering. Durch die

Adsorption hydrolyt. Fermente an den Protoplasmastrukturen werden die Bedingungen für eine Verschiebung der Rkk. in Richtung der fermentativen Synth. begünstigt. — Folgerichtigkeit u. Verkettung der fermentativen Prozesse in der lebenden Zelle sind das Resultat der Reversibilität des Adsorptionsprozesses u. der Änderungen der adsorptiven Eigg. der Plastide während des Lebenscyclus. (Биохимия [Biochimia] 14. 86—93. Jan./Febr. 1949. Moskau, Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. PEZOLD. 4210

Je. W. Kolobkova, *Die proteolytischen Fermente der Blätter phylogenetisch entfernter pflanzlicher Formen*. Wie Vf. zeigt, besitzen die proteolyt. Fermente von Pflanzenblättern einer bestimmten Familie verhältnismäßig gleiche Eigg., die sich deutlich von denjenigen anderer Familien unterscheiden. Aus der Aktivitätsbest. bei 14 u. 24° wird der Temperaturkoeff. nach VAN'T HOFF Q_{10} bestimmt. Bei der Familie *Leguminosae* (I) findet Vf. durchschnittlich $Q_{10} = 1,64$, bei *Ranunculaceae* (II) $Q_{10} = 2,18$ in Übereinstimmung damit, daß I als eine jüngere Familie auf einem höheren energet. Niveau steht als II. Dieser Unterschied drückt sich auch im N-Geh., des pflanzlichen Trockenmaterials aus (I durchschnittlich 37,64, II 25,16 mg N/g Trockensubstanz). (Доклады Академии Наук CCCP [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 107—09. 1/9. 1949.) ULMANN. 4210

Irwin W Sizer, *Die oxydative Inaktivierung des allergisch wirkenden Efeugiftes und verwandter Produkte durch Laccase*. Aus dem Gift der Efeublätter u. aus dem Saft des japan. Lackbaumes gewonnene Laccase (I)-Präpp. inaktivieren ebenso wie Tyrosinase (II) durch Oxydation gewisse allerg. Efeugifte (III). Zu III gehören 3-n-Pentadecylcatechin, Anacardol, Anacardinsäure u. Urushiol. Die oxydative Inaktivierung durch I wurde nachgewiesen auf Grund des erhöhten O₂-Verbrauchs, der Erhöhung der Absorption im sichtbaren u. im UV-Spekt. u. der verminderten biol. Wirksamkeit im Hauttest beim Meer-schweinchen u. beim Menschen. In ähnlicher Weise wie I u. II scheint Kupfer (bzw. Cu enthaltende Cytochrome) die Allergene inaktivieren zu können. (Arch. Biochemistry 20. 103—12. Jan. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) CARLS. 4210

N. Ss. Gelman, *Über die Dehydrasen der Weizenkeimlinge*. Etiolierte Weizenkeimlinge besitzen wesentlich aktivere Dehydrasen (I) als das ruhende Korn. Endospermauszüge sind durch hohe I-Aktivität charakterisiert, während Auszüge aus den Sprossen im Gegensatz dazu sehr wenig akt. sind. Die in Sproß u. Endosperm enthaltene I besitzt Hefetypus, weswegen ihre Konz. in ersterem auch gering ist. — In den lebenden Trieben ist ein ausgedehntes Syst. von H-Überträgern vorhanden, das beim Zerreiben des Gewebes an der Luft inaktiviert wird. (Биохимия [Biochimia] 14. 79—85. Jan./Febr. 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR., Bach-Inst. für Biochem.) V. PEZOLD. 4210

Walter C. Schneider, *Intracelluläre Verteilung von Enzymen*. 3. Mitt. *Die Oxydation von Caprylsäure durch Fraktionen der Rattenleber*. (2. vgl. C. 1949. I. 1264.) Rattenleberhomogenat wurde durch Zentrifugieren aufgeteilt in Kern-, Mitochondrien-, submkr. Teilchenfraktion sowie überstehende Flüssigkeit. In diesen Fraktionen wurde die Verteilung von *Pentosenucleinsäure* (I) u. von *Desoxy-pentosenucleinsäure* (II) bestimmt. Die gesamte II findet sich in der Kernfraktion. I wird in allen Fraktionen gefunden: bes. reich an I ist die Fraktion der submkr. Teilchen, welche 52,6% der I des Homogenates enthält. — Von dem Enzymsyst., welches Caprylsäure oxydiert, der sog. *Octanoxydase*, findet sich der größte Teil in der Mitochondrienfraktion. (J. biol. Chemistry 176. 259—66. Okt. 1948. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

Walter C. Schneider und Van R. Potter, *Intracelluläre Verteilung von Enzymen*. 4. Mitt. *Die Verteilung der Oxalessigsäureoxydase in Fraktionen der Leber und Niere von Ratten*. (3. vgl. vorst. Ref.) Das Syst. der *Oxalessigsäureoxydase* (I) ist ein Komplex von Enzymen. Trotzdem wird dieser Sammelname zunächst beibehalten. Es wird untersucht, wie bei Aufteilung der Homogenate aus Rattenleber u. Rattenniere durch Zentrifugieren in nucleare, mitochondriale, submkr. Teilchen u. eine „lösl.“ Proteinfraktion sich die I sowie die Nucleinsäuren verteilen. — Die Verteilung der Nucleinsäuren entsprach der in früheren Arbeiten festgestellten. *Desoxy-pentosenucleinsäure* findet sich vorzugsweise in der 1. Fraktion. *Pentosenucleinsäure* findet sich in allen Fraktionen. — Den höchsten Geh. an I findet man in der 2. Fraktion; die dort vorhandene Menge beträgt jedoch nur 45 bzw. 30% der im Homogenat der Leber bzw. Niere gefundenen Menge. In den anderen Fraktionen war die Menge sehr viel geringer. Die Summe stimmt nicht mit der des Ausgangsmaterials überein. Bei Vereinigung aller Fraktionen erhielt man aber annähernd den ursprünglichen Wert. Hieraus schließen Vff., daß der größte Teil der Enzyme des Syst. I mit den Mitochondrien vergesellschaftet ist, daß aber die volle Aktivität auf Ggw. von accessor. Enzymen oder Coenzymen, welche in die anderen Fraktionen gehen, beruht. (J. biol. Chemistry 177. 893—903. Febr. 1949. Madison, Univ. of Wisconsin.) HESSE. 4210

A. N. Petrowa, *Über die chemischen Eigenschaften und die Methode der Isolierung von Amylose-Isomerase aus Muskeln*. Ausarbeitung eines Tests zur Best. der *Amylose-Isomerase* (I)-Aktivität, der auf der Fähigkeit von I zur Spaltung bzw. Synth. der Verzweigungsbindungen von Polymaltosiden beruht, sowie einiger Verbesserungen der früher (Биохимия [Biochimia] 13. [1948.] 244) beschriebenen Meth. der Isolierung von I aus Muskeln. Mit Hilfe der neuen Meth. erhält man das Ferment in reinerer u. aktiverer Form als früher.

Versuche: Kaninchenmuskeln wurden gemahlen u. der Brei in der Kälte 40 Min. mit dem zweifachen Vol. Pufferlsg. (0,06 mol. KCl + 0,1% Na₂CO₃ + 0,36% NaHCO₃) extrahiert u. abgepreßt. Der Preßsaft wurde filtriert, mit gekühltem W. auf das sechsfache Vol. verd. u. auf p_H 5,5 (Methylrot) gebracht. Am nächsten Tag wurde der ausgefallene Nd. von der klaren Fl. durch Dekantieren getrennt u. in 1/4 Vol. (bezogen auf den ursprünglichen Extrakt) Pufferlsg. (0,06 mol. KCl + 0,01% Na₂CO₃ + 0,03% NaHCO₃) gelöst; p_H 7,2—7,5. Nach Entfernen des Rückstandes wurde der Extrakt erneut mit W. auf das sechsfache Vol. verd., I wie oben beschrieben durch Ansäuern der Lsg. ausgefällt u. wieder in 1/10 Vol. Pufferlsg. gelöst. Durch 3—4 malige Wiederholung dieser Operation erhält man I in reiner myosinfreier Form. — I kann in gelöster Form unter Toluol mehrere Wochen im Eisschrank aufbewahrt werden. — Die chem. Eigg. von I sind in Tabellen wiedergegeben. (Биохимия [Biochimia] 14. 155—62. März/April 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR., Labor. für physiol. Chem.)
v. PEZOLD. 4210

A. W. Kotelnikowa, *Über die Phosphomutase der Adenosindiphosphorsäure tierischer Gewebe*. Mit Hilfe von 3 verschied. enzymat. Tests (Hexokinase-, Myosin- u. Desaminasestest) beweist Vf. die Ggw. von *Adenosindiphosphorsäure-Phosphomutase* (I) in wss. Extrakten aus Herz, Nieren u. Erythrocyten von Kaninchen. Die im Plasma festgestellte I-Aktivität ist unbedeutend im Vgl. zu der des Erythrocytenextraktes. Beim Behandeln mit HCl behält I die Aktivität, während die der *Adenosindiphosphatase* unter den gleichen Bedingungen völlig zerstört wird. I aller vom Vf. untersuchten tier. Gewebe bewahrt ihre Wirksamkeit ebenfalls bei kurzem Kochen in saurem Medium; im neutralen Medium wird I aus Leber u. Erythrocyten durch kurzes Kochen fast restlos zerstört, während I aus Nieren u. Herz auch hier noch einen gewissen Teil der Aktivität behält. Die Halbwertszeit der Inaktivierung von I beim Kochen im neutralen Milieu ist für Muskel-I 14 mal größer als für Nieren-I u. 28 mal größer als für Leber-I. Ferner wird festgestellt, daß beim Aufbewahren Nieren-I bedeutend beständiger ist als Herz- u. Erythrocyten-I. — Abschließend bemerkt Vf., daß die I-Aktivität der von ihm untersuchten Gewebeextrakte nicht geringer ist als die von Muskelextrakten. (Биохимия [Biochimia] 14. 145—54. März/April 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR., Labor. für physiol. Chem.)
v. PEZOLD. 4210

Allan L. Grafflin und D. E. Green, *Untersuchungen über das Cyclophorase-System*. 2. Mitt. *Die vollständige Oxydation von Fettsäuren*. (1. vgl. C. 1949. I. 1380.) Mit den gleichen Enzympräpp., mit denen nach der 1. Mitt. die Oxydation von Brenztraubensäure zu CO₂ + H₂O auf dem Wege des Citronensäurecyclus erfolgt, werden auch Fettsäuren zu CO₂ + H₂O oxydiert. (J. biol. Chemistry 176. 95—115. Okt. 1948. New York, Columbia Univ.)
HESE. 4210

Eugene Knox, B. N. Noyce und V. H. Auerbach, *Untersuchungen über das Cyclophorase-System*. 3. Mitt. *Obligatorisches Auslösen der Fettsäureoxydation*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Oxydation von Fettsäuren u. ihren Derivv. mittels der Enzyme der Kaninchenniere erfolgt nur, wenn eine kleine Menge des Substrates der Cyclophorase zunächst oxydiert ist, um die Rk. zu initiieren. Eine ähnliche Wrkg. kann man erzielen durch Zusatz eines Extraktes aus gekochtem Herzmuskel. Dieser Einfl. von Komponenten des Citronensäurecyclus besteht in prim. Aktivierung der Fettsäure u. einer späteren Kondensation zwischen einem Substrat der Cyclophorase u. dem während der Rk. gebildeten Acetat bzw. Acetacetat. (J. biol. Chemistry 176. 117—22. Okt. 1948.)
HESE. 4210

William A. Atehley, *Untersuchungen über das Cyclophorase-System*. 4. Mitt. *Direkter Nachweis einer β-Oxydation*. (3. vgl. vorst. Ref.) *Valeriansäure* u. *Isocaproensäure* werden von dem Fettsäureoxydationssystem der Niere oxydiert zu *Propionsäure* bzw. zu *Isobuttersäure*. Ein Teil der *Isobuttersäure* wird weiter oxydiert zu *Propionsäure*. Die Reaktionsfolge stimmt mit der Theorie von KNOOP über β-Oxydation von Fettsäuren überein. — Zum Nachw. der Fettsäuren wurde die Gegenstrom-Verteilungsmeth. von CRAIG (C. 1945. II. 863; J. biol. Chemistry 161. [1945.] 321; 168. [1947.] 687) angewendet. Diese Meth. beruht auf dem verschied. Verh. von Verb. mit verschied. Verteilungskoeff. zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. (J. biol. Chemistry 176. 123—31. Okt. 1948.)
HESE. 4210

John V. Taggart und Richard B. Krakaur, *Untersuchungen über das Cyclophorase-System*. 5. Mitt. *Die Oxydation von Prolin und Oxyprolin*. (4. vgl. vorst. Ref.) Das Cyclophorase-Syst. stellt einen Komplex von Enzymen dar, welcher die vollständige Oxydation von Brenztraubensäure u. Fettsäuren auf dem Wege des Tricarbonsäuren-Cyclus katalysiert. Schon frühzeitig wurde auch die Oxydation gewisser *l*-Aminosäuren beobachtet. Es wird jetzt gezeigt, daß die vollständige Oxydation von *l*-Prolin zu CO₂, NH₃ u. H₂O über Glutaminsäure u. den Tricarbonsäuren-Cyclus verläuft. Als Zwischenprodd. erscheinen entsprechend dem Schema von STETTEN u. SCHOENHEIMER (J. biol. Chemistry 153. [1944.] 113) möglich: Dehydrierung zu Pyrrolincarbonsäure, Hydrolyse des Ringes zwischen N u. δ -C-Atom (\rightarrow Glutaminhalbaldehyd = α -Keto- δ -aminovaleriansäure) u. schließlich Oxydation zu Glutaminsäure. Andere Möglichkeiten halten Vff. für ausgeschlossen. α -Amino- δ -ketovaleriansäure konnte in Form des 2.4-Dinitrophenylhydrazons isoliert werden u. als ident. mit einem aus d.l.-Prolin mittels Flavoprotein-d-aminosäureoxydase (Schafniere) erhaltenen Präp. erwiesen werden. In Abwesenheit von Adenylsäure + Mg⁺⁺ wird Prolin nur bis zur Glutaminsäure oxydiert, deren Ggw. nachgewiesen wurde. — Obwohl Oxyprolin offensichtlich oxydiert wird, u. zwar zur Oxy-pyrrolincarbonsäure, konnte die weitere Oxydation noch nicht sichergestellt werden. — Die in dem Syst. der Cyclophorase vorkommende Prolinoxidase ist nicht ident. mit der aus der Niere u. Leber von Ratten isolierten Flavoprotein-*l*-aminosäureoxydase. Unterschiede liegen in der Spezifität, in den Endprodd. u. im Verh. gegen Hemmstoffe, wie Caprylalkohol u. Cyanid. (J. biol. Chemistry 177. 641—53. Febr. 1949. New York, Columbia Univ.) HESSE. 4210

R. J. Cross, John V. Taggart, G. A. Covo und D. E. Green, *Untersuchungen über das Cyclophorase-System*. 6. Mitt. *Die Kopplung zwischen Oxydation' und Phosphorylierung*. (5. vgl. vorst. Ref.) Die in den vorangehenden Mitteilungen beschriebenen Vorgänge sind begleitet von Umwandlungen der Phosphate, u. zwar werden alle oxydativen Stufen von einer Esterifizierung von anorgan. Phosphat begleitet. Dabei werden je Atom adsorbierten Sauerstoffs 2—3 Atome P in Esterform überführt. Das anorgan. Phosphat scheint für jede der oxydativen Rkk. ein wesentliches Erfordernis zu sein. In Abwesenheit eines Phosphatacceptors wird das verschwindende Phosphat als Pyrophosphat angehäuft. — Die Esterbdg. wird durch Gramacidin u. Dinitrophenol verhindert, ohne daß die Geschwindigkeit der Oxydation in vergleichbarem Maße beeinflußt wird. — Gramacidin u. Dinitrophenol verhindern außerdem auch die verschied. mit der Oxydation von Fettsäuren zusammenhängenden, von gleichzeitiger Oxydation eines Substrates des Cyclophorase-Syst. abhängigen Reaktionen. (J. biol. Chemistry 177. 655—78. Febr. 1949.) HESSE. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Kurt Marcuse, *Molke als Milchzuckerersatz für Typhusnährböden*. Zur Diagnose von Typhuskrankheiten wird für die Nährböden Milchzucker verwendet. Der Milchzucker der Molke kann erfolgreich als Ersatz verwendet werden. Die Molke kann durch Zusatz von Lab aus Süßmilch hergestellt werden, man kann aber ebenso gut die käufliche Molke aus Sauermilch verwenden. Vf. bespricht verschied. Methoden zur Herst. von Endo-Agar- u. Bromthymolblau-Nährböden. In allen Fällen wurden mit den Molkenährböden die gleichen Ergebnisse erzielt wie mit den Kontroll-Milchzuckernährböden. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 153. 40—44. 3/1. 1949.)

KORTE. 4310

Bernard D. Davis, *Isolierung biochemisch unzureichender Mutanten von Bakterien durch begrenzte Anreicherung des Nährmediums*. Durch UV-Bestrahlung von *Escherichia Coli* (I) erhaltene Mutanten konnten durch Anwendung eines Nährbodens mit begrenzten Konz. der Ergänzungsstoffe erkannt werden. Die untersuchten Bakterien haben eine erhöhte Fähigkeit, Wachstumsfaktoren ihrer Umgebung zu entnehmen. Z. B. wächst ein *Tryptophan* erfordern Mutant auf einem Nährboden, der 0,001% enzymat. hydrolysiertes Casein enthält, wie auf einem mit 0,2% angereicherten Nährboden. Allerdings sind die Kolonien auf dem begrenzten Nährboden nur mikroskopisch. Der Nährboden enthält *Ammoniumlactat*, Glucose u. Sulfat als N-, C- bzw. S-Quelle, sowie Hefeextrakt oder reine Wachstumsfaktoren. In wenigen Wochen gelang es, Mutanten eines Stammes „WAKSMAN“ mit individuellen Wachstumsbedingungen für 12 Aminosäuren, 4 Vitamine u. Bestandteile des Hefeextraktes zu isolieren. (Arch. Biochemistry 20. 166—67. Jan. 1949. New York, Cornell Univ., Med. Coll., and U. S. Publ. Health Service, Tuberculosis Res. Labor.)

CARLS. 4310

Thomas L. Hartman, John S. Hoes und Winifred Cary, *Das Vorkommen eines sulfadiazinresistenten hämolytischen Streptococcus vom Typ 5*. Die Empfindlichkeit von 96 Stämmen hämolyt. Streptokokken der Gruppe A gegen Sulfadiazin (I) wurde geprüft. Zwei

Stämme vom Typ 5 waren resistent gegen Na-I (Konz. 5 mg-%), dagegen empfindlich gegen 0,015 E. *Penicillin*. (J. Pediatrics 34. 331—37. März 1949. Washington, Boston, Cooperstown, N. Y.) EBERLE. 4320

Irving Goodman, Saburo Katsura und Karl Dittmer, *Die Wirkung von Aminosäure-Antagonisten auf die Atmung von Escherichia Coli*. Die Aminosäure-Antagonisten β -2-Thienylalanin, β -2-Furylalanin u. *Allylglycin* vermindern die Geschwindigkeit des Sauerstoffverbrauchs von *Escherichia Coli* durch Wachstumshemmung erheblich. Diese Hemmung wurde durch spontane Zugabe natürlicher Aminosäuren, von *Phenylalanin* u. *Methionin*, aufgehoben. Die Verss. wurden mit dem WARBURG-App. durchgeführt. (Arch. Biochemistry 20. 95—102. Jan. 1949. Boulder, Col., Univ., Dep. of Chem.) CARLS. 4330

Mary Barber, *Resistente Staphylokokken*. *Penicillinase* bildende Staphylokokken können durch die Meth. der doppelten Resistenzbest. nach GILSON u. PARKER (vgl. J. Bacteriol. 55. [1948.] 801) näher charakterisiert werden. Mit dieser Meth., die die *Penicillin*-Resistenz bei einer kleinen (1000 Keime) u. einer großen Einsaat (1000000 Keime) bestimmt, werden 18 Staphylokokkenstämme klassifiziert. Für die Prognose einer *Penicillin*-Behandlung in einem gegebenen Falle wäre es allerdings noch wissenswert zu wissen: die Anzahl der Keime im betroffenen Fall, die *Penicillinase*-Bldg. der Erreger in vivo u. nicht nur in vitro, u. das Ausmaß einer allfälligen Einstellung der *Penicillinase*-Prod. auf die *Penicillin*-Konzentration. (Brit. med. J. 1949 I. 151. 22/1. London, St. Thomas's Hosp.) JUNKMANN. 4340

T. D. M. Martin und J. E. M. Whitehead, *Vorkommen von penicillinresistentem Staphylococcus pyogenes bei gesunden Personen*. Von 50 gesunden Versuchspersonen wurden aus Rachen, Nase, Speichel u. aus von 6 verschied. Hautstellen gewonnenen Abstrichen 340 Staphylokokkenkulturen gewonnen. Davon waren 83 koagulase-positiv. Von letzteren waren 15 *penicillin*resistent. Diese stammten von 6 der Versuchspersonen, von denen 5 noch nicht mit *Penicillin* behandelt worden waren. Die Verteilung der Staphylokokkenträger war ähnlich, wie schon von WILLIAMS (vgl. J. Pathol. Bacteriology 58. [1946.] 259) beobachtet. Die aufgefundenen *penicillin*resistenten Stämme inaktivierten *Penicillin*. Die Bedeutung der Befunde hinsichtlich Deutung der zunehmenden *Penicillin*-Resistenz bei Infektionen wird erörtert. (Brit. med. J. 1949. I. 173—75. 29/1. London, St. Thomas's Hosp., Med. School, Dep. of Bacteriol.) JUNKMANN. 4340

A. Voureka und W. Howard Hughes, *Häufigkeit von penicillinresistenten Staphylokokken*. Von nicht an Staphylokokkeninfektionen leidenden ambulanten Patienten wurden aus der Nase Staphylokokkenkulturen gewonnen. Von 241 Patienten ergaben sich 315 Stämme, davon 191 St. albus, 121 Stämme aureus u. 3 St. citreus. 185 waren koagulase-positiv. 26 Stämme erwiesen sich als *penicillin*resistent, 11 davon produzierten *Penicillinase*. Die Resistenzgrenze der einzelnen Stämme wurde bestimmt. (Brit. med. J. 1949. I. 395. 5/3. London, St. Mary's Hosp., Wright-Fleming Inst. of Microbiol.) JUNKMANN. 4340

Kurt Liebermeister, *Zur routinemäßigen Bestimmung der Empfindlichkeit von Bakterien gegenüber Penicillin, Streptomycin und Sulfonamiden*. Zugleich mit der bakteriol. Identifizierung kann eine Empfindlichkeitsbest. der zur Unters. kommenden Bakterien durchgeführt werden durch gleichzeitige Beimpfung eines Teils der Kulturplatte mit einem Standard-Staphylokokkenstamm, Auflage eines mit einer Standardlsg. von 1 I.E. *Penicillin* oder 50 γ *Streptomycin* getränkten (auf Vorrat haltbaren) Filtrierpapierscheibchens von 2 cm Durchmesser u. Vgl. der nach Bebrütung auftretenden Hemmungszone. Für Prüfung gegen *Sulfonamide* werden Agarplatten mit abgestuftem Geh. an z. B. Supronal oder ähnlichen Eräpp. vorrätig gehalten, die mit der zu untersuchenden geeignet verd. keimhaltigen Lsg. beimpft u. bebrütet werden; hier ist zur Beurteilung des Ergebnisses zu beachten, daß auch ein über alle Platten sich erstreckendes gleichmäßig partiell gehemmtes Wachstum der Bakterien Zeichen einer chemotherapeut. ausreichend bakteriostat. Wrkg. des Sulfonamides sein kann. (Aerztl. Forsch. 3. Nr. 6. Arbeits- u. Problemler. 85—87. 25/3. 1949. Stuttgart, Württemberg, Med. Landesuntersuchungsamt.) GIBIAN. 4360

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Emile Rinck und Jean Brouardel, *Über die angeblichen Umwandlungen von Elementen in den Pflanzen: Das Jod bei Laminaria flexicaulis*. Nach Unterss. verschied. Algenarten schwankte der J-Geh. der einzelnen Exemplare u. Teile der Algen stark. Vff. analysierten mehr als 500 Exemplare von *Laminaria flexicaulis* zu verschied. Zeitabschnitten u. fanden, abweichend von FREUNDLER u. SPINDLER (Bull. Soc. Chim. ind. 4. Ser. 37. [1925.] 1466) hierbei folgendes: 1. Algen, am gleichen Ort u. zur gleichen Zeit entnommen, hatten nicht den gleichen J-Geh. (Unterschiede bis zu 100%). 2. Es besteht keine Gleichmäßigkeit

der Verteilung an J. Der Unterschied des J-Geh. zweier benachbarter Exemplare kann 25% erreichen. Der J-Geh. erhöht sich regelmäßig mit der Entfernung vom Fußteil des Thallus. Bei einer Länge von 15 cm kann man in gewissen Fällen eine Verdoppelung des J-Geh. feststellen. 3. Der J-Geh. von Exemplaren, die nach verschied. Zeitintervallen untersucht u. mit dem Ausgangsmaterial (teils durch Einfrieren bei -80° , teils durch Erhitzung konserviert) verglichen wurden, erwies sich in allen Fällen als unverändert, was eine intramol. Jodumwandlung ausschließt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 263—65. 17/1. 1949. Labor. maritime de Dinard.) WALCKER. 4410

C. M. Martin und F. H. Reuter, *Isolierung einer pektinartigen Substanz aus der Passionsblume (Passiflora edulis)*. Vff. stellten aus den Schalen reifer Früchte der Passionsblume mit 0,5% ig. Citronensäure Extrakte her, aus denen durch Fällung mit A. oder Aceton ein amorphes Pektin in anscheinend einheitlicher Zus. erhalten wurde. Gegen saure Hydrolyse war es recht beständig, bei enzymat. Abbau (mit *Pectinol 100D*) entstanden u. a. *d-Galakturonsäure*, *l-Arabinose* u. *l-Sorbose*. Galaktose wurde nicht isoliert. (Nature [London] 164. 407. 3/9. 1949. Ultimo, Sidney, N. S. W., Sydney Techn. Coll., Chem. Dep.) ERXLEBEN. 4420

Karl Paech, *Über die „keimungshemmenden“ Stoffe aus Früchten*. Daß die im Fruchtfleisch saftiger Früchte (z. B. Äpfel u. Birnen) befindlichen Samen nicht auskeimen, wird auf das Vorhandensein von keimhemmenden Stoffen, sogenannte „Blastokoline“ (I), zurückgeführt. Ihre Wrkg. ist noch umstritten, ihre chem. Zus. unbekannt. — Die Stärke solcher I wird seit WIESNER vornehmlich mit Samen von *Lepidium sativum* ausgetestet, durch die prozentuale Hemmung des Längenwachstums der Radicula gegenüber der Kontrolle. — Da es bes. von Kakaosamen (*Theobroma cacao*) (II) bekannt ist, daß sie oft in der Frucht auskeimen u. die Samen zudem von einer dicken Schleimschicht eingehüllt sind, untersuchte Vf. diese II auf I u. prüfte ihr Verh. bei der Keimung. — Er fand hierbei, daß wirklich keimhemmende Stoffe nur in den Schleimhüllen unreifer II nachgewiesen werden können. Die Schleimextrakte der späteren Reifestadien wirken zwar noch stark hemmend auf das Wurzelwachstum bei *Lepidium*-Keimlingen, aber nicht auf das Auskeimen der *Lepidium*-Samen oder II selbst, obwohl die I diese in höherer Konz. umgeben, als in den Extrakten getestet wurde. Das Auskeimen von II in der Frucht setzt in späteren Reifestadien immer dann ein, wenn das Pericarp von Schimmelpilzen befallen worden ist, ohne daß aber eine im *Lepidium*-Test nachweisbare Schwächung der I eingetreten wäre. Die Faktoren, die das Auskeimen der Samen in gesunden, reifen Früchten verhindern, sind demnach andere als die nachgewiesenen I. (Z. Naturforsch. 4b. 46—50. April/Mai 1949. Tübingen, Univ., Botan. Inst.) WALCKER. 4455

L. Je. Subkowitsch und T. F. Andrejewa, *Über die photochemische Aktivität von isolierten Chloroplasten*. In *Chloroplasten*-Suspensionen von *Phaseolus vulgaris* (P) u. *Beta vulgaris* (B) wurden zur Klärung der Inaktivierung bei Aufbewahrung bei $2-3^{\circ}$ u. bei Erwärmung auf $28-30^{\circ}$ neben der photochem. Aktivität das Absorptionsspektr. bei $645-685 \mu\mu$, Stabilität der *Chlorophyll*-Bindung an *Eiweiß*, *Chlorophyllkonz.* u. *Fluoreszenz* bestimmt. In beiden Fällen bleiben Maximum u. Kurvenverlauf der Absorption bei der Inaktivierung der Suspension unverändert u. die Fluoreszenz erhalten. Die Stabilität der *Chlorophyll*-*Eiweiß*bindung wurde bei P nicht, bei B nur bei Aufbewahrung bei $2-3^{\circ}$ verändert. Da bei $28-30^{\circ}$ die Stabilität unverändert bleibt, werden die Eigg. des *Chlorophyll*-*Eiweiß*komplexes von der *Eiweiß*umwandlung nicht entscheidend beeinflußt. Der *Chlorophyll*geh. der *Chloroplasten*suspensionen bleibt prakt. unverändert, u. die Inaktivierung ist nicht mit einer Zerstörung von *Chlorophyll* verbunden. Der Aktivitätsverlust ist offenbar durch Störungen im Fermentsyst. bedingt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 165—68. 1/7. 1949. Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 4460

Hedwig Claes und Georg Melchers, *Der nächtliche Stärkeabbau bei einer Kurztag- und einer tagneutralen Sippe von Xanthium in verschiedenen photoperiodischen Bedingungen*. GRAINGER hatte auf Grund eigener Verss. (Ann. appl. Biol. 25. [1938.] 1 u. C. 1943. II. 2067) die Hypothese aufgestellt, daß zu lang anhaltendes Licht bei einer Kurztagsippe (KT) den Stärkeabbau hemmt. Vff. suchten nun die naheliegende Frage zu klären, ob bei KT-Pflanzen durch zu lang anhaltendes Licht die Stärkehydrolyse stärker gehemmt wird als bei Langtag (LT) oder tagneutralen (TN) Pflanzen. Falls dies zutrif, war zu erwarten, daß bei der KT der Stärkeabbau im Dunkeln unter LT-Bedingungen sowie im Anschluß an eine durch Störlicht unterbrochene, lange Dunkelzeit gegenüber n. KT-Bedingungen gehemmt war, bei einer TN-Sippe sollten entsprechende Unterschiede nicht auftreten. Die Verss. wurden vorgenommen mit der TN-Sippe X7 (Samen X. *Strumarium*) von *Xanthium* u. einer KT-Sippe X82 (Samen X. *brasilicum*). Als Test für die Amylaseaktivität wurde die in verschied. Zeitpunkten vorhandene Stärkekonz. in den

Blättern bestimmt. Die Versuchspflanzen wurden in natürlichem LT, 14std. KT u. KT mit Unterbrechung der Dunkelzeit durch 1 Min. Belichtung gehalten. — Ergebnisse: Unter den Versuchsbedingungen läßt sich kein Unterschied im nächtlichen Stärkeabbau nachweisen. Die Stärke verschwindet unter den verschied. Bedingungen mit gleicher Geschwindigkeit bei der TN- u. bei der KT-Sippe. Bei den in LT gehaltenen Gruppen beider Sippen wird bereits am Ende der Lichtzeit Stärke abgebaut. Licht hemmt also offenbar die Kohlenhydratmobilisierung nicht. In LT, KT u. KT mit Störllicht lassen sich während der ganzen Dunkelzeit lösl., reduzierende Kohlenhydrate nachweisen. — Diese Feststellungen widerlegen also die eingangs aufgestellte Hypothese, nach der für das Ausbleiben der Blütenbildg. bei KT-Pflanzen eine Hemmung des nächtlichen Stärkeabbaus u. ein daraus folgender Mangel an disponiblen lösl. Kohlenhydraten in der Dunkelzeit verantwortlich ist. Daher erscheint es Vff. wenig aussichtsreich, die Frage der Bedeutung des Stärkeabbaus für die Physiologie der Blütenbildg. mit empfindlicheren Methoden anzugreifen. (Z. Naturforsch. 4 b. 38—45. April/Mai 1949. Tübingen, KWI für Biologie.)

WALCKER. 4460

K. D. Stojew, *Über die Wege der Synthese und des Zerfalls der Stärke des Weinstocks*. Synth. u. Zerfall von Stärke (I) in der Weinrebe erfolgen auf verschied. Wegen. Die Synth. verläuft anscheinend am schnellsten über Saccharose (II): sie erfolgt bei Infiltration von Rohrzucker in die lebende Zelle durchschnittlich doppelt so rasch wie bei Infiltration der entsprechenden Menge Invertzucker. Der I-Zerfall geht über Maltose (III) vor sich. Während der Ruheperiode im Herbst u. Winter wird III in beträchtlichen Mengen gespeichert u. ist im Vgl. zu den anderen Zuckerformen dominierend. In der Zerfallsperiode dagegen erfolgt die Zunahme der Monosaccharide auf Kosten von III. Anscheinend spielt III hierbei eine wichtige Rolle. Die Speicherung von II erfolgt als Resultat der Synth. von Monosen. Synth. u. Zerfall von I im Weinstock lassen sich wie folgt schemat. darstellen: *Monosen* → *Saccharose* → *Stärke* → *Maltose* → *Monosen* u. so fort. Bei den einzelnen Gliedern dieser Kette ist jedoch eine gewisse Umkehrbarkeit nicht ausgeschlossen. (Биохимия [Biochimia] 14. 5—13. Jan./Febr. 1949. Krasnodar, Inst. für Nahrungsmittelind.)

v. PEZOLD. 4460

W. A. Brilliant, *Über den Einfluß einiger Faktoren auf die Licht- und Dunkelreaktionen der Photosynthese von Wasserpflanzen*. An Fadenalgen u. höheren Wasserpflanzen wird bei verschied. Lichtstärke der Einfl. von KCN u. p_{H_2} auf die Licht-(Lph.-) u. Dunkelphase (Dph.) der Photosynth. (Phs.) untersucht. 0,0001 mol. KCN im Leitungswasser bewirkt bei 14000 Lx. eine mittlere Herabsetzung der Phs. auf 23%, bei 1500 Lx. auf 57%. Die Atmung wird bei allen Pflanzen gehemmt. In der Rk. auf KCN besteht kein Unterschied zwischen Algen u. Blütlern. Die Intensität der Dph. wird bei Algen um 80%, bei Blütlern um 70% gesenkt, in der Lph. um 46 bzw. 41%. Bei starker Belichtung wird bei p_{H_2} -Erhöhung über 7 bei *Fadenalgen* u. *Blütlern* die Intensität der Phs. herabgesetzt, wobei *Vaucheria* u. *Rhizoclonium* stärker ansprechen als *Spyrogyra* u. *Hydrodictyon*. Die Algen sind laugenunempfindlicher. Die p_{H_2} -Steigerung von 5,7—6,1 auf 7,3—7,7 bewirkt bei Blütlern eine starke Herabsetzung der Phs., während bei Algen selbst bei p_{H_2} 9,0 eine O₂-Entw. auftritt. Bei schwacher Belichtung (nahe dem Kompensationspunkt) wird die photochem. Rk. bei der Änderung schwach sauer → stark alkal. herabgesetzt, was bei der Steigerung des p_{H_2} von 7,3 auf 9,0 fast nie beobachtet wird. Die größere Empfindlichkeit der höheren Wasserpflanzen gegen hohe p_{H_2} -Werte ist nicht immer deutlich ausgeprägt u. ursächlich noch ungeklärt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 567—70. 1/2. 1949. Kamarow-Inst. für Botanik.) der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG.

Hermann Künning und Hans Söding, *Über die Wirkstoffregulation der Kambiumtätigkeit*. Um die Frage zu klären, welche Stoffe die verstärkte Kambium(I)-Tätigkeit der Pflanzen im Frühjahr auslösen, stellten Vff. Verss. an, bei denen Keimpflanzen der Feuerbohne (*Phaseolus multiflorus*) ca. 1 cm unter dem ersten Laubblattpaar geköpft u. an der Schnittfläche mit einer Paste bestrichen wurden, die bestimmte zu prüfende Stoffe enthielt. Ihre Wrkg. auf Bldg. u. Tätigkeit des I in den Bohnenstengeln wurde mkr. verfolgt. — Es wurde festgestellt, daß Reibsel u. Extrakte nicht nur von tätigem, sondern auch von ruhendem I der Linde wirksam waren. Ferner erwiesen sich als wirksam Extrakte von jungen Früchten, der Blutungssaft von *Vitis vinifera*, Holzzuckerhefe, ferner bes. stark: Heteroauxin, Ascorbinsäure u. Aneurin. Von den letzten 3 Stoffen kann höchstens das Heteroauxin als ein Wuchsstoff aufgefaßt werden, dessen Wrkg. wahrscheinlich über den Wuchsstoff Auxin erfolgt, der aber meist auch nur eine Zellstreckung u. nicht eine Zellteilung bewirkt. — Am überraschendsten ist aber die Tatsache, daß die I-Tätigkeit bei der gleichen Art u. zur gleichen Zeit durch ganz verschied. Wirkstoffe, wie Aneurin u. Auxin, ausgelöst werden kann. Die Regulation der I-Teilung erfolgt also offensichtlich nicht durch spezif. Teilungsstoffe, sondern durch bestimmte

Konzz. oder auch Kombinationen von Wirkstoffen mit ganz unspezif. Grundreaktionen. — Vff. nehmen daher an, daß in die Regulation der I-Tätigkeit eine Art autokatalyt. Wuchsstoffentstehung oder Aktivierung eingeschaltet ist, wodurch die I-Tätigkeit „angekurbelt“ wird, dann aber unter Wuchsstoffldg. eine Weile weiterläuft. Das Prod. der unspezif. Einzelfaktoren muß vermutlich eine bestimmte Größenschwelle erreichen, wobei es nicht darauf ankommt, welcher Faktor gerade vergrößert wird. (Z. Naturforsch. 4b. 55. April/Mai 1949. Hamburg, Staats-Inst. für allg. Botanik.) WALCKER. 4485

D. R. Hoagland, Lectures on the Inorganic Nutrition of Plants. Waltham, Mass.: Chronica Botanica. Groningen, Holland: N. V. Erven P. Noordhoff. 1948. (226 S.) \$ 4,50. j

E₅. Tierchemie und -physiologie.

T. N. A. Jeffcoate und Betty Hargreaves, *Weitere Erfahrungen mit Äthynylöstradiol bei der Unterdrückung der Lactation* Von der Annahme ausgehend, daß Äthynylöstradiol (I) prolongierte Wrkg. besitze, wird das früher zur Lactationshemmung mitgeteilte Dosierungsschema (vgl. Brit. med. J. 1948. II. 809), das 0,55—0,75 mg (verteilt auf die ersten 7 Tage des Puerperiums) vorsah u. das bei 24 von 27 Fällen ausgezeichnete Resultate ergeben hatte, variiert: 0,55 mg, verteilt auf 3 Gaben am 1. Tag in 4stündlichen Intervallen, oder 0,75 mg ebenso, oder 1,0 mg in 4 Einzelgaben in 4stündlichen Intervallen wirkten bei 4 Fällen gut, bei 11 mäßig oder unzureichend, 0,3 mg am 1. Tag + 0,55 mg am 4. Tag, oder 0,4 mg am 1. Tag + 0,75 mg am 4. Tag, oder 0,5 mg am 1. Tag + 0,5 mg am 4. Tag des Puerperiums hatten ebenso keinen durchgehend guten Erfolg. Die zuerst vorgeschlagene Dosierung ist demnach vorzuziehen. (Brit. med. J. 1949. I. 664. 16/4. 1949. Liverpool, Univ., Dep. of Obstetrics and Gynecol.) JUNKMANN. 4559

Hanns Kreuziger und Hanna Asteroth, *Phäochromocytom und Adrenalinwirkung*. Beschreibung eines Falles von Phäochromocytom, seiner Wrkg. auf den Organismus [kurzdauernde heftige Anfälle infolge Adrenalin (I)-Ausschüttung durch den Nebennierentumor], der erfolgreichen Operation u. der postoperativen Normalisierung von Blutdruck, Blutzucker, Blutbild u. Serumwerten (im Vgl. zu den Befunden vor, im u. kurz nach Anfall). Die Best. des I im Tumorextrakt nach ZANFROGNINI-KONSCHEGG ergab am ersten Tag 55,5, am zweiten Tag 94,3 u. am dritten Tag 69,4 mg; offenbar wird durch die zugesetzte Säure I aus seinen Verbb. erst allmählich in Freiheit gesetzt. Die Hyperadrenalinämie im venösen Blutplasma, vor allem während eines Anfalles, ließ sich am LÄWEN-TRENDELENBURGsehen Froschgefäßpräp. nachweisen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 194. 386—95. 1949. Frankfurt/M., Univ., Med. Klin.) SCHLOTTMANN. 4561

S. L. Simpson, *Die tödliche Gefahr von Desoxycorticosteron-Überdosierung*. Vf. macht auf die Gefahren einer Überdosierung von Desoxycorticosteron (I) aufmerksam, das nur auf den W.- u. Salzhaushalt, nicht aber auf den Kohlenhydratstoffwechsel wirke. Diese Gefahren sind bes. bei der Implantationsbehandlung von ADDISSON-Kranken zu berücksichtigen, deren individuelle Empfindlichkeit gegenüber I durch eine längere Injektionsbehandlung festgestellt werden muß, ehe man zur Implantation schreitet. Vf. scheint sein eigener Vorschlag für die Größe des ersten I-Implantats (100 mg für jedes pro Tag injizierte mg entsprechend einem Implantat von 400 mg im Durchschnitt) nunmehr zu hoch, u. er empfiehlt daher jetzt als Durchschnittsimplantatdosierung 200 mg. Es ist auch zu beachten, daß die I-Wrkg. durch gleichzeitige Testosteron-Behandlung verstärkt werden kann. (Brit. med. J. 1949. I. 679—80. 16/4. 1949. London, W 1.) JUNKMANN. 4561

Peter Holtz und Hans-Joachim Schümann, *Über den Arteriengehalt des Nebennierenmarks. Versuche mit Hormonkristallisaten*. Ein aus Rindernebennieren gewonnenes krist. „Rohadrenalin“ verhält sich im Blutdrucktest u. in Blutzuckerverss. an Katze u. Kaninchen wie ein Gemisch von Adrenalin (I) + Arterenol (II). Die Amino-N-Werte nach VAN SLYKE deuten auf einen Geh. des Hormonkristallisats an II von 25—30%. — Physiol. Bedeutung u. Wirkungsmechanismus von II als selbständiges Markhormon, seine Beziehungen zu Oxytyramin u. Epinin, Melaninldg. usw. werden diskutiert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 206. 484—94. 1949. Rostock. Univ., Pharmakol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4561

Günter Stüttgen, *Die Gefäßreaktionen der menschlichen Haut auf blutdrucksteigernde Nierenextrakte*. Vf. fand bei Verarbeitungen von Nierenfermenten, die Renin (I) enthalten, daß diese auch in der Haut eine sichtbare Wrkg. auf die Substrate haben, die der allg. bekannten I-Wrkg., wie periphere Gefäßkonstriktion, gleicht. Der fermentative Charakter der I-Wrkg. läßt sich in der Haut darstellen. Die durch I gesetzten Hautveränderungen zeigen mit peripherer Progredienz u. Ringldg. Parallelen zu klin. Erscheinungsformen verschied. Erytheme. Es besteht bei der I-Wrkg. eine Schwankungs-

breite individueller Art, im Ausmaß der Konstriktion der Hautendgefäße, wie sie bereits von anderen vasokonstriktor. Substanzen bekannt ist. Als Nebenerscheinung traten mitunter handtellergroße Quaddeln um die Injektionsstelle auf, die an eine allerg. Sofort-Rk. denken ließen; dieser Effekt wurde nicht durch eine 20 Min. vorhergehende Injektion von 2,0 cm³ *Anist'in* intramuskulär deutlich gehemmt. (Klin. Wschr. 27. 20. 1/1. 1949. Düsseldorf, Med. Akademie, Hautklinik.) BAERTICH. 4566

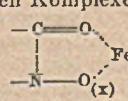
Heim Ziemke, *Bluthistaminspiegel und örtliche Erfrierung*. Die Verss. des Vf. führen zu dem Ergebnis, daß die Folgen der örtlichen Kälteeinw. eine Erkrankung des gesamten Organismus darstellen, die sehr wohl mit anatom. nachweisbaren Schädigungen der inneren Organe einhergehen kann. Nach Aufhören der Kälteeinw. durch den Kohlen-säureschnee kommt es zu einer deutlichen Vermehrung des Bluthistamins mit einem Steigerungswert von 50%. Auch bei anderen äußeren Schädigungen, wie posttraumat. Schock, postoperativen Thrombosen, asept. Muskelnekrosen, Einw. von heißem W., Sublimat u. Phenol ist das Freiwerden von Histaminsubstanzen bekannt. Bei allen diesen Befunden scheint es sich um eine der gesetzmäßigen Rkk. des Körpers zu handeln. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 288—91. 4/3. 1949. Kiel, Univ., Pharmakol. Inst.) BAERTICH. 4572

Arthur L. Schade, Robert W. Reinhart und Hilton Levy, *Kohlendioxyd und Sauerstoff bei der Komplexbildung mit Eisen und Siderophilin, der Eisen-Bindungskomponente des menschlichen Plasmas*. Zur Entw. der lachsroten Farbe ($\epsilon_{1\text{cm}}^{400\text{m}\mu} = 0,046$) (I) bei Zugabe von Ferro-Eisen ($1\gamma\text{ Fe}^{++}/\text{cm}^3$) zu *Siderophilin* (β_1 -Pseudoglobulin) unter aeroben Bedingungen ($p_{\text{H}} 7,5$) ist Zugabe von NaHCO₃ (optimal 1 Mol: 1 Atom Fe) erforderlich. Unter anaeroben Bedingungen führt die Zugabe von Fe⁺⁺ zum Protein bei Überschuß von NaHCO₃ zur Entw. eines gelben Komplexes ($\epsilon_{1\text{cm}}^{430\text{m}\mu} = 0,017$), in Ggw. von neutralisierter Ascorbinsäure (ca. $6 \cdot 10^{-3}$ Mol) (II) ebenfalls zur I-Bildung. Wird Siderophilin durch Conalbumin des Eiweißes ersetzt, so erhält man ähnliche Ergebnisse, also anaerob bei Fehlen von II kein Absorptionsmaximum zwischen 400—500 $\mu\mu$. Ersetzt man Fe⁺⁺ durch ein- oder zweiwertiges Cu, so findet man mit Siderophilin u. NaHCO₃ eine charakterist. Absorption bei $\lambda = 435\text{m}\mu$ ($\epsilon_{1\text{cm}}^{435\text{m}\mu} = 0,026$; $1\gamma\text{ Cu}/\text{cm}^3$, $p_{\text{H}} 8$). (Arch. Biochemistry 20. 170 bis 172. Jan. 1949. New York, Overly Biochem. Res. Found., Inc.) CARLS. 4572

Silvio Fiala und Dean Burk, *Über die Art der Eisenbindung durch Siderophilin, Conalbumin, Hydroxylamin, Aspergillsäure und andere Hydroxamsäuren*. Aspergillsäure (N-Oxy-3,6-di-sec.-butylpyrazon-(2) (I) u. Hydroxylamin (II) bilden Eisenkomplexe wie Conalbumin (III) u. Siderophilin (IV) mit Absorptionsmaxima (460—465 $\mu\mu$) ($\epsilon = 0,025$ bis $0,05/\text{cm}$, $1\gamma\text{ Fe}/\text{cm}^3$). Ferrioxaspergillsäure u. die Ferriverbb. von N-Oxy-4-methylpyridon-(2), N-Oxy-5-brompyridon-(2) u. N-Oxy-4,6-dimethylpyrimidon-(2) (V) haben Absorptionsmaxima bei annähernd 460 $\mu\mu$. I u. die genannten cycl. Hydroxamsäuren (V) benötigen im Gegensatz zu III u. IV kein CO₂ bzw. NaHCO₃. Die lachsroten Komplexe von I u. V sind oberhalb $p_{\text{H}} 4$ im sauren Medium beständig, I liefert auch einen gelben Komplex. Die stöchiometr. Verhältnisse werden erörtert. Das Absorptionsmaximum bei 460 $\mu\mu$ wird der Gruppe (s. nebenst.) zugeschrieben. (Arch. Biochemistry 20. 172—75. Jan. 1949. Bethesda, Md., National Inst. of Health and National Cancer Inst.) CARLS. 4572

K. Bingold und W. Stich, *Propentdyopent. Bildung, Nachweis und klinische Bedeutung*. Überblick über das Problem des *Pentdyopents* (I), das als rotes Na-Salz eines Dioxypyromethans entsteht, bei der Na-Hydrosulfitred. von vorwiegend oxydativ aus Blut- oder Gallenfarbstoffen entstehendem, farblosem Propentdyopent (II). Besprechung der Technik, Fehlerquellen sowie der Verwendbarkeit der I-Rk. zur Unterscheidung von Uro- u. Stereobilin. Überblick über Vork. u. klin. Bedeutung des II sowie dessen Beziehung zu den Blutfarbstoffabbauprodukten Bilileukan u. Bilifuscin. — 30 Literaturzitate. (Med. Mschr. 3. 243—45. April 1949. München, Univ., I. Med. Klinik.) GIBIAN. 4572

Wolfgang Heubner, *Theoretisches zur Toxikologie des Blutfarbstoffes*. Die Erythrocyten enthalten bestimmte Fermentsysteme, die eine Entstehung von *Hämoglobin* (I) in größerer Menge durch dauernde Red. verhindern. Die I-Bldg. durch arom. N-Verbb. (Nitrobenzol, Anilin u. seine Substitutionsprodd. wie Acetanilid, Phenacetin, Sulfonamide) erfolgt stets durch ein zunächst entstehendes *Redoxsyst.* C₆H₅NH·OH (II) \rightleftharpoons C₆H₅NII·O (III). Das Radikal III ist das eigentliche Oxydationsmittel für das Hämoglobin-Fe; es wird zu II red., erneut zu III oxydiert usw. — Bei Chloratvergiftung reagiert nicht ClO₃ unmittelbar mit dem Blutfarbstoff, sondern wahrscheinlich das durch Red. innerhalb der Erythrocyten entstehende ClO'. — Da die Geschwindigkeit der I-Bldg. mit der Konz. an Hb u. mit der jeweils vorhandenen Menge I wächst, so kommt I eine autokatalyt. Funktion zu. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 439—41. 1949. Berlin.) SCHLOTTMANN. 4572



F. Grosse-Brockhoff und G. Karcher, Hämolytine bei kongenitalem hämolytischem Ikterus. Milzextrakt, Milz- u. Cubitalvenenserum zweier Fälle von kongenitalem hämolyt. Ikterus hämolytierten eigene u. blutgruppengleiche Erythrocyten. Nach Milzextirpation zeigte das Cubitalvenenserum keine hämolyt. Eig. mehr. Durch Erwärmen auf 56° erfolgte Inaktivierung der hämolyt. Faktoren; Zusatz von n. Serumkomplement ergab keine Reaktivierung. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 455—58. 1949. Bonn.)

SCHLOTTMANN. 4573

Th. Halse und M. Schmitz, Thrombostatische und thrombolytische Wirkung eines synthetischen Heparinpräparates. Experimentelle und klinische Erfahrungen mit dem Heparinoid Thrombocid. Das synthet. Heparinoid „Thrombocid“ mobilisiert intravital (nicht in vitro) die Serumphosphatide u. aktiviert entsprechend das fibrinolyt. Ferment. Die optimale Wrkg. ist bereits ca. 1 Stde. nach der Injektion erreicht. Blutdruck u. Atmung werden nicht beeinflusst. Klin. Erprobung mit gutem Erfolg bei schwerer Lungenembolie u. Thrombose sowie Austestung usw. werden beschrieben. (Med. Klin. 44. 857—61. 8/7. 1949. Freiburg/Br., Univ., Chirurg. Klinik.)

SCHLOTTMANN. 4573

H. Bayerle und R. Marx, Über Cumarinderivate als Antithrombotica. 1. Mitt. Cumarin u. 13 seiner Deriv. werden in vitro sowie an Kaninchen bei peroraler u. subcutaner Applikation in ihrer Wrkg. auf die Faktoren des Blutgerinnungssyst. geprüft. Als einziger der untersuchten Stoffe drückt das „Dicumarin“ (3,3'-Methylenbis-[4-oxycumarin]) (I) den Prothrombingeh. in vivo bei peroraler, subcutaner u. intravenöser (0,5—1 mg/kg Körpergewicht) Verabfolgung energ. (für mehrere Tage) herab. Vitamin K, Sangostop u. Clauden vermögen den Prothrombinspiegel nicht wieder zu heben; Acetylcholin zeigt nur geringfügige Wrkg. in dieser Richtung. Sehr hohe Dosen I, z. B. 250 mg/kg subcutan, verursachen Leberschäden u. Blutungen in Lunge, Niere, Magen, Darm, Uterus u. Muskulatur. Anreicherung in der Leber u. Ausscheidung in wirksamer Form durch den Harn sind nicht festzustellen. Eine Umkehr der I-Wrkg. durch Applikation kleiner Dosen wird nicht beobachtet. (Biochem. Z. 319. 18—46. 1/11. 1948. München, Univ., Pathol. Inst.)

SCHLOTTMANN. 4573

Hans Bayerle und Rudolf Marx, Über Cumarinderivate als Antithrombotica. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) 1. Pyrifieber bewirkt keine Sensibilisierung gegen Dicumarin (I) bei Kaninchen; die Prothrombinzeit bleibt unbeeinflusst. (An Meerschweinchen ließ sich weder durch Pyrifir noch durch Typhusvaccine Hyperthermie erzielen.) 2. Die Blutungen bei Skorbutmeerschweinchen werden durch I (10 mg/kg subcutan) verstärkt. Die Hämorrhagien werden durch Vitamin P (eine Pille Citrin täglich) nicht beeinflusst. 3. Die Retraction von Kaninchenblut ist weder nach I- noch nach Neodymacetatbehandlung der Tiere verändert. 4. Die Prothrombinzeit bei Kaninchen wird durch Fütterung mit Salicylsäure, Acetylsalicylsäure u. Nipagin kaum beeinflusst. Vereinzelt tritt nach 8 tägiger Fütterung Senkung des Prothrombinspiegels um 30—35% auf. (Biochem. Z. 319. 397—406. 1949.)

SCHLOTTMANN. 4573

Eugene C. Loomis, Albert Ryder und C. George jr., Fibrinolytin und Antifibrinolytin: Biochemische Konzentration von Antifibrinolytin. Nach der von Vff. angegebenen Meth. läßt sich Antifibrinolytin (I) aus Serum u. Plasma mit einer Ausbeute von 60% u. in hohem Reinheitsgrad darstellen, wobei ein Überschuß an Fibrinolytin (II) in 0,9 cm³ NaCl + 0,1 cm³ I hinzugefügt wird. Am Ende der 1. Stde. wird der Überschuß an II bestimmt; als Einheit von I wird die Menge definiert, die eine Einheit II, gepuffert mit Imidazol bei pH 7,2 in 1 Stde. bei 26° genau zu neutralisieren vermag. — Die Aktivität an I wird aus der Differenz erkannt. Es wurde gefunden, daß in vitro 1 Stde. für die Neutralisation von II durch I genügt. Läßt man die Rk. noch 30 Min. länger vor sich gehen, so treten weniger als 10% I zusätzlich auf. Diese langsamere Rk. steht im scharfen Gegensatz zu der unmittelbaren Neutralisation des injizierten II durch I in vivo. So wurde I aus Rinder-, Pferde- u. Menschenblut (Oxalatblut besser als Citrat-) hergestellt. Aus Plasma oder Serum wurden 60000 Einheiten I/Liter erhalten. Da Sojaantitrypsin einen Einfl. auf den Gerinnungsmechanismus des Blutes zeigt, untersuchen Vff. die Einw. von I auf die Umwandlung von Prothrombin zu Thrombin bzw. die enzymat. Rk. der Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin. Aus den Verss. wird erkannt, daß I kein Antithrombin, Antiprothrombin u. kein Antithromboplastin darstellt. Es übt keinen Einfl. auf die Aktivität eines Globulin- oder Fibrinogenaccelerators aus. Das trockene I enthält weniger als 1% Feuchtigkeit, ist ca. 90 Tage bei 50° stabil, was ungefähr einer Zeit von 3—4 Jahren bei einer Temp. von 25° entspricht. Lsgg. von I behalten ihre Wirksamkeit mehrere Tage bei 25°, 1 bis 2 Wochen bei +3°, wenigstens 60 Tage bei —7° u. 2—4 Monate bei —40°. (Arch. Biochemistry 20. 444—49. Febr. 1949. Detroit, Mich., Parke, Davis & Co.)

Fritz Hartmann, Serumweißveränderungen bei perniziöser Anämie. Bei der dekompensierten perniziösen Anämie sind die Globuline n. oder erhöht, die Regeneration des

roten Blutbildes geht mit einem Absinken des Serumglobulingeh. bis auf unternormale Werte einher, um nach Abschluß der Regeneration sich auf ein physiol. Niveau einzustellen. Dieses Absinken bei Einsetzen einer starken Hämoglobinsynth. kann so gedeutet werden, daß Eiweißmaterial der Globulinfraktion (I) entnommen wird, wobei die Frage nach einer bestimmten I so lange nicht eindeutig beantwortet werden kann, wie uns die quantitative Erfassung der Globulinunterfraktionen versagt bleibt. (Klin. Wschr. 27. 210—11. 15/3. 1949. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) BAERTICH. 4574

Herbert Luckner und Karl Scriba, *Über die hydripische und cardiovascular Form der Beriberi und ihre Entstehung. Tierexperimentelle Untersuchungen zur Ätiologie der Beriberi.* Das Problem der menschlichen Beriberi u. der experimentellen B₁-Avitaminose bei Mensch u. Tier wird an Hand umfangreicher Literatur eingehend diskutiert. — Durch Fütterung von (220) Ratten mit Eiweiß- u. Vitamin B₁-Mangeldiät wird bei den Tieren neben einer Wasserretention in Form von Ödemen u. dem neuropatholog. Krankheitsbild als neues Syndrom ein cardiovascularer Symptomenkomplex (blasse Cyanose, Dyspnoe, starke Dilatation des Herzens, bes. seines rechten Abschnittes, ausgesprochene Leberstauung usw.) hervorgerufen. Das Gesamtbild darf mit guten Gründen als experimentelle Beriberi bezeichnet werden. Eine krit. Betrachtung der Literatur ergibt, daß jede Diät, die zu Spontanberiberi führt, neben Aneurin- auch Eiweißmangel, vor allem an biol. hochwertigen S-haltigen Aminosäuren, aufweist. Die degenerativen Veränderungen an Herz-, Skelett- u. glatter Muskulatur sind prim. Folgen des Eiweißmangels. Es ergibt sich somit, daß das wesentliche ätiolog. Moment der Beriberi ein kombinierter Eiweiß- u. Aneurinmangel ist, deren ineinandergreifen das cardiovascular Syndrom verursacht, das sich weder bei der reinen B₁-Avitaminose noch beim Ernährungsoedem findet. (Dtsch. Arch. klin. Med. 194. 396—433. 1949. Hamburg, Univ., Physiol. Inst.) SCHLOTTMANN. 4587

T. B. Darkanbajew, *Über den Gehalt an Thiamin, Riboflavin und Nicotinsäure im Korn des Weizens aus Kasachstan.* Unters. von 19 Weizensorten ergab in bezug auf Thiamin (I) (Thiochrommeth.) keine größeren Unterschiede bei weichem, hartem u. einheim. Weizen. Durchschnittlich findet Vf. 4,34 µg/g im absol. trockenen Korn. In jeder der 3 Weizengruppen können Sorten mit höheren u. niederen Gehh. an I vorkommen. Mehl von 70% Ausmahlung besitzt nur 1,56 µg/g I. — Der Geh. an Riboflavin (II) (modifizierte fluorometr. Meth.) liegt bei allen 3 Weizengruppen zwischen 0,80—1,32 µg/g. Mehl besitzt nur 0,30—0,82 µg/g II. — An Nicotinsäure (III) (mikrobiol. Meth.) zeigen die Sorten des harten Weizens höheren Geh.: 56,65 µg/g, während die übrigen Sorten ca. 52,3 µg/g III enthalten. Mehl besitzt nur 13,86—22 µg/g III. Wie ersichtlich, ist das Weizenmehl aus Kasachstan von 70% Ausmahlung an I u. II nicht vollwertig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 695—97. 1/3. 1949. Alma-Ata, Kasachische staatl. Kirow-Univ.) ULMANN. 4587

H. G. Buyze und Chr. Engel, *Verwertung von Folsäureconjugat beim Menschen.* Bei einer Wiederholung der Verss. von HEINLE u. WELCH (Ann. New York Acad. Sci. 48. [1946]. 343) wurde gefunden, daß Hepta-Folsäureconjugat durch n. Magensaft zwar verändert wird, daß dabei jedoch keine freie Folsäure auftritt. (Nature [London] 163. 135. 22/1. 1949. Utrecht, Centr. Inst. for Nutrit. Res. T. N. O.) SCHORMÜLLER. 4587

Heward Bell, *Vorkommen von Krämpfen während Calciferolbehandlung.* Ein 10jähriger Knabe wurde wegen Mesenterialdrüsentuberkulose mit 2mal täglich 50000 Einheiten Calciferol (I) durch mehrere Wochen per os behandelt. Vor dem Auftreten der Nebenerscheinungen (allg. Krämpfe, Bewußtseinstrübung) war zusätzlich eine Dosis von 600000 Einheiten gegeben worden. Blut-Ca 18 mg-%. Besserung u. vollkommene Erholung durch Hexobarbiton u. Phenobarbiton. Vf. bezieht den Zwischenfall auf eine direkte zentral tox. Wrkg. von I, nicht auf den erhöhten Blut-Ca-Spiegel, der sich eher gegensinnig auswirken müßte. (Brit. med. J. 1949. I. 139. 22/1.) JUNKMANN. 4587

Nancy S. Conway, *Tetanie nach Entfernung eines Parathyreoidea-Adenoms mit Knochenerkrankung. Schließlich gebessert durch Calciferol.* Bericht über einen Fall, der nur schwierig durch 200 Einheiten Parathyreoideahormon, Calciumgluconat u. Calciumlactat im Gleichgewicht gehalten werden konnte. Als die Injektionen von der Patientin abgelehnt wurden, wurde Calciferol versucht, wobei 40000 Einheiten sich als unzureichende Tagesdosis erwiesen. Erst bei 300000 Einheiten täglich konnte der schwere Zustand beherrscht werden. Nach einer Gesamtgabe von 19 Millionen Einheiten, die ohne Nebenwirkungen ertragen wurden, konnte dann die Behandlung abgesetzt werden. (Brit. med. J. 1949. I. 14—15. 1/1. 1949. Glasgow, Univ., Gardiner Inst. of Med. and Western Infirmary.) JUNKMANN. 4587

Kärber, *Hygienische Schäden infolge falscher oder mangelhafter Ernährung.* Zusammenfassung der Ergebnisse der Ernährungsüberwachung im Berliner Westen. Große

Teile der Untersuchten zeigten Folgen einer calor. Unterernährung (bes. Personen über 40 Jahre u. Kinder von 8—14 Jahren). Eine qualitative Unterernährung durch Mangel an tier. Eiweiß sowie an den Vitaminen A, B₂ u. Nicotinsäureamid war weit verbreitet, aber im allg. leichter Art u. zum Teil jahreszeitlich verschieden. Chron. Eiweißmangel führte zu einem ständigen Neuauftreten von Hungerödemen u. einer erheblichen Hypoproteinämie. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig., Ber. 1. Tag. dtsh. Hygieniker, Mikrobiologen. 1947. Göttingen. 153. 36*—43*. 3/1. 1949. Berlin-Dahlem, Zentral-Inst. für Hygiene u. Gesundheitsdienst.) SCHEUNERT. 4589

M. Gülzow, *Wiederernährung erwachsener Dystrophiker ohne tierisches Eiweiß*. An 4 unterernährten Männern wird gezeigt, daß eine hochcalor., an Protein ausschließlich pflanzliches Eiweiß enthaltende Kost zu völliger Wiederherst. führt, wenn der Organismus durch eiweißarme Vorkost angepaßt ist, u. wenn ein bestehendes Defizit an lebenswichtigen Aminosäuren durch vorherige Zufuhr von tier. Eiweiß u. Transfusion gedeckt ist. Aminosäuregemisch bzw. Cystin sind im Stadium ausgesprochener Hypoproteinämie nicht instande, die Plasmaeiweißregeneration zu bessern, während die Zugabe von Fett in manchen Fällen hierfür entscheidend sein kann. (Dtsch. Arch. klin. Med. 194. 486—98. 1949. Greifswald, Univ., Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 4589

H. Mislin, *Über die Beteiligung des Sauerstoffs bei der Tätigkeit der isolierten, aktiv pulsierenden Flughautvene (Microchiroptera)*. Ggw. von Sauerstoff ist für die Venentätigkeit notwendig. Die Atmung der tätigen wie der ruhenden Flughautvene ist gegen Atmungsgifte empfindlich. Sowohl mit Fe⁺⁺ wie mit Fe⁺⁺⁺ reagierende Atmungsgifte legen die Venenmotorik still. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 15—16. Juni 1949. Basel, Univ., Zool. Anstalt.) HELLMANN. 4596

A. Raffy, *Veränderungen der Atmungsintensität bei Fischen in alkoholhaltigem Wasser*. Schleien, Rotaugen, Gobius minutus u. paganelus steigern ihren O₂-Verbrauch in alkoholhaltigem W. (0,25—1,5% A.). Motella mustela u. Blennius pholis dagegen zeigen meist eine Senkung. Vermutlich dürfte die O₂-Verbrauchssteigerung auf einer zentralen Erregung u. damit gesteigerter Muskelaktivität beruhen, welche bei den beiden letzten, an sich muskelträgen Arten, nicht in Erscheinung tritt. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 143. 70—71. Jan. 1949.) JUNG. 4596

A. I. Lansing, T. B. Rosenthal und M. D. Kamen, *Die Wirkung des Alters auf die Bindung von Calcium in der Mäuseleber*. Die Verteilung von Radiocalcium ⁴⁵Ca in der Leber junger u. alter Mäuse wurde untersucht. Hierbei wurde das freie Ca vom gebundenen Ca durch Ultrafiltration getrennt. Im jungen Gewebe ist die Ca-Aufnahme gering u. der Ca-Umsatz hoch. Im alten Gewebe ist umgekehrt die Ca-Aufnahme hoch u. der Umsatz gering. Das intracelluläre Ca kann durch ein Fett u. durch einen Ribonucleoproteinkomplex gebunden sein. (Arch. Biochemistry 20. 125—30. Jan. 1949. Washington, Univ., Dep. of Anatomy, and St. Louis, Missouri, Mallinckrodt Inst. of Radiology.) CARLS. 4596

H. A. Heinsen, *Stoffwechseluntersuchungen bei Funktionsstörungen des diencephal-hypophysären Systems*. Mit einer kombinierten Untersuchungsmethodik des Eiweiß-, Kohlenhydrat- u. Wasserstoffwechsels wurden Stoffwechselunters. bei verschied. Krankheiten, bei denen Mitbeteiligung des diencephal-hypophysären Syst. vermutet wurde, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen Regulationsstörungen der Hypophyse u. des Zwischenhirns an. Die kombinierte Stoffwechselmethodik ist für Diagnostik u. Therapie von Bedeutung. Einzelheiten vgl. Original. (Dtsch. Arch. klin. Med. 194. 236. 1949. Zeven, Hann., Waldkrankenhaus für innere Krankheiten.) KUNZMANN. 4596

D. E. Grodzenski und Je. I. Korolewa, *Untersuchung des Phosphorstoffwechsels bei eiweißarmer Diät nach der Methode der indizierten Atome*. Bei wachsenden Ratten unter eiweißarmer Diät stellten Vff. unter Verwendung von radioakt. P-Verbb. eine Beschleunigung des P-Stoffwechsels in der Leber im Vgl. zu Kontrolltieren fest. Die Beschleunigung ist annähernd proportional dem Eiweißmangel. In der Leber „eiweißarmer“ Ratten ist die Esterifizierung von H₃PO₄ relativ beschleunigt u. in etwas geringerem Maße die Synth. von Phospholipoiden, während die Synth. P-haltiger Proteine verlangsamt verläuft. Die beobachtete Beschleunigung des P-Stoffwechsels findet anscheinend auch in anderen Organen statt. (Биохимия [Biochimia] 14. 35—43. Jan./Febr. 1949. Ernährungswiss. Forschungsinst. des Obersten Rates der UdSSR, Abt. für Biochemie.) v. PEZOLD. 4596

N. A. Judajew, *Carnosin- und Kreatingehalt in „ionischen“ und „nichtionischen“ Frostmuskeln*. Vff. bestimmt den Carnosin (I)- u. Kreatin (II)-Geh. in verschied. Teilen des *M. ileofibularis* von *Rana temporaria* u. zeigt, daß der ton. Teil des Muskels mehr I u. weniger II enthält als der nichttonische. Analoge Verhältnisse zwischen I u. II werden beim Vgl. des typ. ton. *M. fl. carpi radial.* mit dem typ. nichtton. *M. sartorius* beobachtet. Bei Unters. der ton. Muskeln von Weibchen u. Männchen wird festgestellt, daß die des letzteren bedeutend I-reicher als die des ersteren sind, während der II-Geh. bei beiden

gleich ist. Funktionell sind diese Muskeln dad. gek., daß sie lange im Zustand der Kontraktion verharren. Sie besitzen keine Ruhepause u. die Resynth. der energiereichen P-Verbb. muß im Prozeß eben dieser Kontraktion erfolgen. Unter Berücksichtigung des für diese Muskeln charakterist. hohen I-Geh. u. der Tatsache des Einfl. von I auf den Kohlenhydrat-P-Stoffwechsel kommt Vf. zum Schluß, daß die Rolle von I in der Muskel-dynamik durch seine Beteiligung am Prozeß der Resynth. bestimmt wird. (Бюхмия [Biochimia] 14, 51—57. Jan./Febr. 1949. Moskau, Gesundheitsministerium der RSFSR, Medizin. Inst., Lehrstuhl für Med. Chemie.) V. PEZOLD. 4596

M. Gülzow, *Hypoproteinämie und Blutzuckerregulation. Tierexperimentelle Untersuchung.* Unters. der Kohlenhydratstoffwechselstörung bei Unterernährung an 16 Hunden durch intravenöse Traubenzuckerbelastung (5 g innerhalb 1/2 Min.; Blutzuckerbest. 5 u. 15 Min. nach der Injektion): 1. im absol. Hunger (13 Tage), 2. nach Plasmaentzug (an 3—4 aufeinanderfolgenden Tagen 6—9 mal je 1/2 der Blutmenge entnommen, Erythrocyten in RINGER-Lsg. sofort nach Zentrifugieren reinjiziert), 3. wie 2. nach vorherigem Hunger, 4. wie 2. bei gleichzeitiger Zufuhr von Percorten (mehrfach 50—70 mg intramuskulär). Ergebnisse: Die Kohlenhydratstoffwechselstörung im Hunger verläuft a) in einer hyperglykäm., b) in einer hypoglykäm. Phase. Der Übergang von a nach b erfolgt rasch nach Erschöpfung der Leberglykogenvorräte, die sich durch Plasmaentzug auch ohne Hungerperiode in wenigen Tagen erreichen läßt. Die hypoglykäm. Rk. nach Plasmaentzug wird durch Percorten weitgehend verhindert (Glykoneogenese u. Glykogenanreicherung der Leber). Ausschlaggebend für die hypoglykäm. Stoffwechselstörungen bei Inanitionshypoproteinämie sind somit 1. Glykogenverarmung der Leber, 2. Eiweißverarmung des Organismus, 3. Insuffizienz der Nebennierenrinde u. des Inselsystems. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4, 155—58. März 1949. Greifswald, Univ., Med. Klinik.) SCHLOTTMANN. 4596

Emil Aberbalden, *Lehrbuch der physiologischen Chemie.* In 37 Vorlesungen. 26., vollst. Neubearb. u. stark erw. Aufl. Basel: Schwabe. 1948. (IV + XVI + 523 S. m. 83 Abb.) sfr 32,—.

E. Frank, *Pathologie des Kohlenhydratstoffwechsels.* Basel: Benno Schwabe & Co. 1949. (342 S. m. 17 Abb. u. 3 Kurven) sfr 24,—.

Robert S. Harris and Kenneth V. Thimann, *Vitamins and Hormones. Advances in Research and Applications.* Vol. VI. New York: Academic Press. 1948. (425 S.) \$ 7,80.

Emil Lehartz, *Einführung in die chemische Physiologie.* 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (XI + 476 S. m. 95 Abb.) DM 24,—.

Emil Lehartz, *Physiologische und Pathologische Chemie einschl. Ernährung.* Bd. 60 der Reihe „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946“. (Für Deutschland bestimmte Ausgabe der FIAT-Review of German Science.) Wiesbaden: Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung. 1948. (348 S.) 8°. DM 10,—.

H.-A. Schweigart, *Vitamine und Hormone.* Hannover: M. u. H. Schaper. 1948. (132 S. m. 12 Taf.)

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Hans Schubert, *Die gemeinsamen Grundlagen von Desinfektion und Chemotherapie.* Die Vermutung wird bestätigt, daß in gewissen Zellen das Gen, in anderen Zellen das Protoplasma eine „positive Autokatalyse“ bewirkt. Die Wechselwrg. zwischen Protoplasma u. Gen ist „das Leben“. Desinfektionsmittel verhindern das Leben der Bakterien, indem sie den Gen-App. angreifen, Chemotherapeutica wirken auf den Protoplasma-App. ein. Virus- u. bakterielle Krankheiten werden unter diesem Gesichtspunkt betrachtet. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 153. 16—27. 3/1. 1949.) KORTE. 4600

H. K. Fuchs und V. Buchtala, *Ergebnisse der Ultraschallbehandlung und experimenteller Untersuchungen.* Bericht über Erfahrungen mit Ultraschalltherapie an 200 Patienten: Gute, teilweise sehr gute Erfolge bei Arthrose, Arthritis, Polyarthritus u. Neuritis, Ulcus cruris, Gefäßerkrankungen u. Durchblutungsstörungen, Lymphomen der Halsregion, entzündlichen Haut- u. Bindegeweberkrankungen. Beschallung des jugendlichen Knochens (Vers. an Hunden), des Ganglion cervicale bei Herzkranken sind zu vermeiden. Wenige durchgeführte Tumorbeschallungen vermochten keinen befriedigenden Effekt zu erzielen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 277—81. 4/3. 1949. Würzburg, Univ., Chirurg. Klinik.) SCHLOTTMANN. 4604

K. Franke, *Beitrag zur Therapie des Röntgenkaters.* Intravenös verabreichter Bienenhonig (M 2 Woelm) wirkt bei ausgezeichneter Verträglichkeit, Wohlbefinden, Verkürzung der Behandlungsdauer u. schnellerer Erholung günstig auf Röntgenkater. (Zbl. Gynäkol. 71. 233—36. 1949.) KANITZ. 4604

Michael G. Good, *Lokalanästhetica.* Allg. Besprechung der Lokalanästhesie u. Lokalanästhetica mit ihren Unterteilungen unter Erläuterung der Permeabilitätserscheinungen sowie der Verteilungskoeffizienten. Beeinflussung der Wrg. von Medikamenten unter Änderung der Lösungsmittel sowie des p_H. Hinweis auf Verwendung der Lokalanästhetica

zur Behandlung von Krankheiten. (Chem. Prod. chem. News 12. [N. S.] 204—06. 220. Mai 1949.) KERN. 4614

Robert D. Dripps, *Selektive Anwendung von Barbituraten, dargestellt durch eine Untersuchung von Butabarbitalnatrium (N.N.R.)*. Nach einleitenden Bemerkungen über bisher bekannte pharmakol. Daten betreffend *Butabarbitalnatrium = 5-Äthyl-5-sek.-butylbarbitursäures Na = Butisol* (MCNEIL LABORATORIES) wird über klin. Verss. an 630 Patienten berichtet. Wirkungseintritt nach 15—30 Min., Wirkungsgipfel nach 1—1½ Stdn., Wirkungsdauer 4—5 Stunden. Einmalige orale Gaben von 0,3 g bewirkten bei 16 von 55 Fällen Übelkeit u. Erbrechen, 0,2 g wurden selbst von lebergeschädigten Patienten gut vertragen. Tagesgaben von 0,05—0,1 g führten durch 3—6 Monate zu keinen unerwünschten Wirkungen. Wegen des langsamen Wirkungseintritts bewährte sich das Mittel in Gaben von 0,1 g weniger als Einschlaf- denn als Durchschlafmittel, bes. bei älteren Personen. Nachwirkungen in Form von Müdigkeit zeigten 18%, von Kopfschmerzen 8% von 155 Fällen. Organ. bedingte Schlafstörungen sprechen weniger gut an. In Tagesgaben von 3—4 mal 15—50 mg war das Präp. ein gutes Sedativum bei verschiedensten nervösen Störungen im Verlauf von Kreislaufkrankungen, Thyreotoxikosen u. anderen Krankheiten. Bei Epilepsie kann es Phenobarbital ersetzen. Als Beruhigungsmittel vor Operationen ist das Präp. wegen des verzögerten Wirkungseintritts u. der relativ langen Nachwrkg. weniger geeignet. (J. Amer. med. Assoc. 139. 148—50. 15/1. 1949. Philadelphia, Pa., Univ., Hosp., Div. of Anesthesiol. and Harrison Dep. of Surgical Res.) JUNKMANN. 4614

H. H. Margulles, *Verschreibung von Barbituraten*. Vf. wendet sich gegen den Vorschlag von FINN (vgl. Brit. med. J. 1949. I. 195), *Barbiturate* mit Emetics zu kombinieren um die Vergiftungsgefahr herabzusetzen. Es müßte dazu die optimal emet. Dosis von *Pulvis Ipecacuanhae* (1,0—1,3 g) mit der mittleren tödlichen Dosis von *Phenobarbiton* (0,32—0,4 g) kombiniert werden. Dies würde erhebliche Belästigung durch die Wirkungen des ersten bedeuten. Außerdem sind die Resorptionsgeschwindigkeiten beider Mittel so different, daß die Gefahr besteht, daß der Patient tot ist, ehe die emet. Wrkg., die außerdem durch das Schlafmittel gehemmt wird, zum Ausdruck kommt. Einschränkung der Verschreibung scheint der einzig gangbare Weg zur Verhütung von Unglücksfällen. (Brit. med. J. 1949. I. 325. 19/2. London.) JUNKMANN. 4614

C. A. Jackson, *Amethocainhydrochlorid. Schwere toxische Reaktionen bei Anwendung zur Bronchoskopie*. Nach einem Überblick über die bisher in der Literatur mit *Amethocain (= Pantocain = Pontocain = Anelthain = Dicain = Tetracain = Decicain)* beschriebenen Zwischenfälle, darunter 12 Todesfälle bei Broncho- oder Gastroskopen u. einer kurzen zusammenfassenden Schilderung der Eigg. dieses Mittels wird über 2 eigene Beobachtungen berichtet. Nach intratrachealer Applikation der Lsg. (4 cm³ *Amethocain* 2% ig + 1 cm³ *Adrenalin* 1 : 1000), bei einem Falle 5 cm³, bei dem 2. 4 cm³ traten schwere, mit Bewußtlosigkeit verbundene Krampfanfälle auf, die künstliche Respiration, intracardial *Adrenalin*, O₂- u. CO₂-Applikation notwendig machten. Ausgang in Heilung. (Brit. med. J. 1949. I. 99—101. 15/1. St. Albans, St. Bartholomew's Hosp., Chest Unit, and Hill End Hosp. and Clinic.) JUNKMANN. 4614

Ewán F. B. Cadman, *Bronchographie ohne Oberflächenanästhesie*. Im Hinblick auf die Zwischenfälle (vgl. JACKSON, vorst. Ref., u. FIELD, Brit. med. J. 1949. I. 236) rät Vf. von der intratrachealen Verwendung von Oberflächenanästhetics, wie *Amethocain*, ab. Die Injektion des Kontrastmittels bei der Bronchographie läßt sich unter Infiltration der Haut u. Subcutis mit Procain durch die Membrana cricothyreoidea auch ohne Oberflächenanästhesie der Trachealschleimhaut ausführen. (Brit. med. J. 1949. I. 324. 19/2. Liverpool.) JUNKMANN. 4614

W. A. Bourne, *Amethocainhydrochlorid*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. diskutiert einen der von THOMPSON u. HANCOCK (vgl. Brit. med. J. 1949. I. 236) beschriebenen Fälle. Der Zwischenfall ist auf unverschuldete Überdosierung zurückzuführen. Zweckmäßig sollte die Schleimhutanästhesie nicht durch Infiltration verstärkt werden, sondern man sollte lieber durch zentrale Beruhigung (*Morphin*) den Zweck zu erreichen suchen. Anschließend beschreiben **Rees u. Wakely** (Liverpool) einen Zwischenfall nach Pinselung des Rachens mit 5 cm³ 2% ig. *Amethocain*. Krämpfe, Koma u. Kreislaufkollaps beherrschten das Vergiftungsbild. Beherrschung durch *Pentothal* u. *Methedrin*. **Tanner** (London) betont, daß die Injektion von 4 cm³ 2% ig. Lsg. die sichere Dosengrenze überschreitet. Nach eigenen Erfahrungen war *Amethocain* in der Oberflächenanästhesie (Pastillen zu 25 mg oder bis zu 5 cm³ 2% ig. Lsg.) u. in der Infiltrations- u. Leitungsanästhesie (350—400 cm³ 0,05% ig. mit *Adrenalin*) ungefährlich in über 5000 Fällen. (Brit. med. J. 1949. I. 367—68. 26/2. Hove, Sussex.) JUNKMANN. 4614

Cransun Walker, *Gefährliche Symptome nach Injektionen von Heroin (Diamorphin)*. Bei 40jähriger Patientin bewirkte die Injektion von 22 mg *Heroin* schwere Cyanose u.

Atemstillstand. Der Zwischenfall konnte nur durch energ. künstliche Atmung, *Nikethamid*, *Lobelin* u. *O₂*-Atmung überwunden werden. Ein ähnlicher, weniger schwerer Fall ereignete sich bei 60jähriger Patientin nach 11 mg *Heroin*. Hier behob künstliche Atmung allein den ebenfalls bedrohlichen Zwischenfall. (Brit. med. J. 1949. I. 619. 9/4.)

JUNKMANN. 4614

E. S. Walls, *Paludrin*. Vf. wendete seit 1947 *Paludrin* bei einem leichten Typ von Malaria an, nachdem Chinin u. Mepacrin nicht befriedigten, u. zwar anfangs 0,1 g 2mal je Woche, dann 3mal, schließlich jeden 2. Tag bzw. täglich mit demselben Resultat wie mit Chinin u. Mepacrin. Da die Prophylaxe nicht immer vollständig war, wird 0,3 g als Einzeldosis 1 mal je Woche vorgeschlagen. (Brit. med. J. 1948. II. 225—26. 24/7. Shenge, Sierra Leone.)

LANGECKER. 4616

J. Norman Dugdale, *Paludrin*. (Vgl. vorst. Ref.) *Paludrin* (I) wird als Antimalariamittel (II) in Malaya bes. bei der Milzvergrößerung der Kinder angewandt. Neben der I-Prophylaxe werden die Wohnräume mit DDT u. „Gammexan“ behandelt. Für die persönliche Prophylaxe sind wenige II geeignet, die präerythrocytären Parasiten im Lebergewebe zu erreichen. Leber- u. Milzvergrößerung sind der Ausdruck neuer Infektionen. Folgende Behandlung schwerer Infekte hat sich bewährt: *Mepacrin* 0,1 g 3mal täglich 1 Woche, I 0,1 g 3mal täglich 1 Woche, *Mepacrin* 0,1 g 2wöchentlich u. 2wöchentlich I alternierend mit *Mepacrin*. Sehr gut waren die Resultate mit der Kombination Chinin 0,3 g u. Plasmochin 0,01 g. (Brit. med. J. 1948. II. 620. 25/9. Johore Bahru, Malaya.)

LANGECKER. 4616

P. H. Abbott, *Proguanil im Sudan*. Entgegen den relativ schlechten Erfahrungen von WALLS (vgl. vorvorst. Ref.) hat Vf. gute Ergebnisse mit einer mit 350 mg je Woche durchgeführten Prophylaxe mit *Proguanil* erzielt. Es handelt sich im Sudan meist um Infektionen mit *Plasmodium falciparum*. Therapeut. erwies sich *Proguanil* dem *Chinin* oder *Mepacrin* unterlegen. Die Wichtigkeit lokaler Erfahrungen u. die nicht allg. Gültigkeit solcher werden betont. (Brit. med. J. 1949. I. 413—14. 5/3. Li Rangu, Sudan.)

JUNKMANN. 4616

G. Covell, W. D. Nicol, P. G. Shute und M. Maryon, „*Paludrin*“ (*Proguanil*) zur Prophylaxe und Behandlung von durch einen westafrikanischen Stamm von *Plasmodium falciparum* verursachten Malariainfektionen. Nach kurzer Besprechung der einschlägigen Literatur wird über eigene Vers. berichtet. 20 Personen wurden durch 6 Wochen einmal wöchentlich entweder durch Stiche infizierter *Anopheles Stephensi* oder durch Injektionen von Speicheldrüsen dieser Mücken infiziert. Die Prophylaxe wurde (beginnend 3 Tage vor der 1. Infektion u. endend 6 Tage nach der letzten) mit 0,1 g täglich, 50 mg täglich, 0,1 g 2mal wöchentlich oder 0,3 g einmal wöchentlich durchgeführt. Es traten keine Parasiten im Blut auf u. klin. Infektionen unterblieben, während nach Prophylaxe mit *Chinin-HCl* (0,32 oder 0,65 g täglich) 7 Tage nach dem Absetzen der Medikation Anfälle auftraten. Die erfolgreich prophylakt. behandelten Fälle sprachen 10 Wochen später auf die Infektion an. Es wurden weiter 25 ausgebrochene Infektionen von mit Speicheldrüsenbrei infizierten Personen behandelt. *Paludrin* allein (0,3 g täglich durch 14 Tage, 0,3 g 2mal täglich durch 7 Tage) unterdrückte zwar die Anfälle, schloß aber Recidive nicht aus. Kombination mit *Mepacrin* (0,3 g am 1. Behandlungstag des 10tägigen Behandlungsturnus 3mal täglich) oder mit *Chinin* (2mal täglich 0,15 g durch 10 Tage) führte zu recidivfreier Heilung. Die Gametocyten waren nach einer solchen Behandlung für Moskitos nicht infektiös. An die Behandlung wird zweckmäßig eine Sicherungskur mit 0,1 g *Paludrin* täglich durch 6 Wochen angeschlossen. (Brit. med. J. 1949. I. 88—91. 15/1. Epsom, Surrey, Horton Hosp., Malaria Labor.)

JUNKMANN. 4616

R. N. Chaudhuri und H. Chakravarti, „*Paludrin*“ (*Proguanil*) intravenös. Bericht über die Behandlung von 8 Infektionen mit *Plasmodium falciparum*, 2 Infektionen mit *Plasmodium vivax* u. einer Mischinfektion mit intravenösen Injektionen von *Paludrinacetat* (Ampullen zu 0,1 g in 2 cm³), das weniger lokale Nebenwirkungen als das *Lactat* hat. 25 mg waren ohne Wirkung. 50 mg 2mal täglich durch 2 Tage waren wirksam. Weiter wurden Gaben bis 600 mg entweder auf einmal oder in unterteilten Dosen gegeben. Dabei verschwanden die Parasiten in 24—48 Stdn. aus dem Blut, die Tempp. wurden in 32 bis 72 Stdn. normal. Sonstige Erscheinungen schwanden, doch blieb eine cerebrale Malaria mit Zeichen von Encephalitis zunächst unbeeinflusst, heilte aber später aus. Nebenwirkungen geringfügig. Gelegentlich leichte Phlebitiden. (Brit. med. J. 1949. I. 91—93. 15/1. Calcutta, School of Tropical Med.)

JUNKMANN. 4616

A. M. Best, *Proguanil* und *Schwarzwasserfieber*. Bericht über einen Fall, der trotz 15 Monate regelmäßig durchgeführter Prophylaxe mit 1 Tablette *Proguanil* jeden 2. Tag an Malaria erkrankte, dabei zum erstenmal 2 g *Chinin-HCl* in 3 Tagen erhielt u. nach 4 Tagen an Schwarzwasserfieber verstarb. (Brit. med. J. 1949. I. 324. 19/2. Mbale, Uganda.)

JUNKMANN. 4616

J. K. Klosa, *Antibiotische Stoffe aus Flechten*. Vf. untersuchte 25 verschied. Flechtenstoffe (Gewinnungsverf. nicht angegeben) auf antibakterielle Wirksamkeit, wobei sich 21 als wirksam erwiesen. Diskutiert werden bes. *Evernsäure* (I), *Usninsäure* (II) u. eine Fraktion der Flechtensubstanzen, vom Vf. *Evosin* (III) genannt, wobei III als ein Gemisch von I u. II u. unbekanntem Substanzen mit einertuberkulostat. Wrkg. von 1 : 2 Millionen angegeben wird. Erfolgreiche Anwendung von III bei infektiösen Hauterkrankungen wird beschrieben. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 88. 165—67. Juni 1949. Udersleben.)

KERB. 4619

Adrian Cowan, *Empfindlichkeit für Penicillin*. Kurzer Bericht über einen Fall, bei dem nach einer prophylakt. bei Kieferoperation verabreichten *Penicillin*-Gabe von 100000 Einheiten eine schwere allerg. Rk. mit Urticaria, Ödemen u. Erschwerung der Respiration auftrat. Besserung unter *Benadryl*-Behandlung in 2 Tagen. (Brit. med. J. 1949. I. 240—41. 5/2. Dublin.)

JUNKMANN. 4619

J. Ungar, *Nichtspezifische Wirkungen von unreinem Penicillin*. Unreine *Penicillin*-G-Präpp. hatten bei Mäusen eine stärkere Schutzwrgk. gegenüber der Infektion mit Typhusbacillen als 95% ig. *Penicillin* G-Präparate. Bei Infektionen mit β -hämolyt. Streptokokken war kein solcher Unterschied feststellbar. Der Verlauf des Blut-Penicillin-Spiegels war am Kaninchen nach den unreinen Präpp. derselbe wie nach reinen Produkten. Aus Verss., die die Schutzwrgk. prophylakt. Injektionen mit der von *Ca-Oleat* vergleichen, ferner aus den Ergebnissen von Verss., in denen die Beibringungsart variiert wurde u. aus der Tatsache, daß unreines *Penicillin* intraperitoneal am stärksten wirkt, u. auch noch nach Inaktivierung eine starke Leukocytose hervorruft u. Schutzwrgk. ausübt, wird geschlossen, daß die verstärkte Wrkg. unreiner *Penicillin*-Präpp. mindestens teilweise auf dieser unspezif. Leukocytose beruht. Dies um so mehr, als auch andere Kolloide (*Ca-Oleat*, *Gold*- oder *Kupfersole*) denselben verstärkenden Effekt auf reines *Penicillin* ausüben. (Brit. med. J. 1949. I. 654—57. 16/4. Greenford, Middlesex, Glaxo Laborr. Ltd.)

JUNKMANN. 4619

W. G. Cross, *Orale Reaktionen auf Penicillin*. Bericht über 59 Fälle lokaler *Penicillin* (I)-Unverträglichkeit nach äußerlicher Anwendung, davon 11 aus eigener Beobachtung. Es kamen vor: schmerzlose Verfärbung der Zunge (black tongue), schmerzhaft Entzündungen der Mund- u. Rachenschleimhaut, manchmal mit langdauerndem Verlust der Geschmacksempfindung. Ursächlich kam Mangel von *Nicotinsäureamid* (Schädigung der produzierenden Darmbakterien) nicht in Betracht. Auch die gewöhnlichen Bestandteile der Pastillen waren unwirksam. Die Nebenwirkungen traten nicht vor 48 Stdn. Behandlungsdauer u. nicht vor dem Verschwinden der I-empfindlichen Bakterien der Mundhöhle auf. Zur Verhütung wird empfohlen, die I-Behandlung zeitlich zu begrenzen. I in Kaugummi stellt eine sehr zweckmäßige, lange wirksame Applikationsform dar. (Brit. med. J. 1949. I. 171—73. 29/1. Eastman Dental Clinic, Inst. of Dental Surgery.)

JUNKMANN. 4619

P. Ellinger und F. Mackenzie Shattock, *Orale Reaktionen auf Penicillin*. Vff. bestreiten die Feststellung von W. G. CROSS (vgl. vorst. Ref.), daß die nach *Penicillin* lokal beobachtete Verfärbung der Zunge nichts mit *Nicotinsäureamid*-Mangel zu tun habe. Eigene frühere Unterss. (vgl. Brit. med. J. 1946. II. 611) ergaben eine Verminderung der Ausscheidung der Stoffwechselprodd. des *Nicotinsäureamids* während einer solchen Komplikation. (Brit. med. J. 1949. I. 411. 5/3. London.)

JUNKMANN. 4619

N. Gohar, *Orale Reaktionen auf Penicillin*. Vf. bezieht sich auf die Notiz von W. G. CROSS (vgl. vorvorst. Ref.). Die nach *Penicillin* beobachtete Glossitis mit Schwarzfärbung der Zunge könnte auf eine mykot. Infektion, die als *lingua nigra pilosa* bekannt ist, zurückgeführt werden. Vielleicht schafft *Penicillin* günstige Bedingungen für das Wachstum des einschlägigen Erregers (*Monilia albicans*). (Brit. med. J. 1949. I. 367. 26/2. Wembley, Park, Middlesex.)

JUNKMANN. 4619

W. G. Cross, *Orale Reaktionen auf Penicillin*. Erwiderung auf die Einwände von ELLINGER u. MACKENZIE SHATTOCK (vgl. vorvorst. Ref.), in der Vf. diese Einwände als berechtigt anerkennt. Die Zungenverfärbungen könnten nach GOHAR (vgl. vorst. Ref.) zu erklären sein. (Brit. med. J. 1949. I. 498. 19/3. London, W. C. 1.)

JUNKMANN. 4619

S. Rauch, *Die granulationshemmende Wirkung bei lokaler Penicillinapplikation, ihr Wesen und ihre Verhütung*. *Penicillin* (I), lokal angewandt, hat eine mäßige Hemmwrgk. auf das Wundgranulationswachstum. Die Ursache liegt in einer tox. Schädigung der Capillaren, wahrscheinlich durch Schädigung der Zwischensubstanz der Gefäßwandzellen infolge lokaler *Vitamin C* (II)-Verarmung durch I. Diese kann sich möglicherweise auch direkt auf das Wachstum der Fibroblasten u. Fibrocyten auswirken, denn beide Effekte (d. h. Exsudation u. verminderte Bindegewebsprossung) sind mit II lokal, kombiniert mit *Vitamin K* (III) intramuskulär zu verhüten. Bedeutsam wird diese tox. I-Wrgk. wohl dann, wenn der Patient innerhalb eines Jahres an einer Mycose oder Furunkulose erkrankt

war, weil damit diese Noxen durch den allerg. Faktor verstärkt werden können. Doch sind diese mit höheren II- u. III-Dosen gut zu beheben. Es ist daher bei jeder offenen Wundbehandlung mit I angezeigt, mit einem Cutantest (0,2 cm³ der verwendeten Konz. intracutan) eine Überempfindlichkeit gegen I auszuschließen, um dann mit II-Gaben lokal u. mit III intramuskulär die granulationshemmende Wrkg. zu verhüten. (Dtsch. med. Wschr. 74.863—67. 15/7. 1949. Tübingen, Univ., Hals-Nasen-Ohren-Klinik.) LAUBSCHAT. 4619

J. F. Curr, *Penicillin und die infizierte Hand*. Vf. weist auf seine eigenen Erfahrungen mit der *Penicillin* (I)-Behandlung von Handeiterungen hin, die teilweise der Veröffentlichung von BARCLEY (vgl. C. 1950. I. 435) widersprechen. Allgemeinbehandlung mit Dauertropfinfusion hatte sehr gute Ergebnisse u. sollte nicht zugunsten lokaler Behandlung zurückgesetzt werden. Gerade bei schweren Infektionen, deren Behandlungsergebnisse vor der I-Ära unbefriedigend waren, bewährt sich die I-Allgemeinbehandlung. Ausbreitung der Infektion bei Diabetes, hohem Alter oder Kreislaufstörungen kann ebenfalls durch I beherrscht werden. Behandlungsfehler durch zu langes Hinauszögern optimaler chirurg. Eingriffe werden diskutiert. (Brit. med. J. 1949. I. 499—500. 19/3. Edinburgh.)

JUNKMANN. 4619

Nevil Leyton, *Penicillin bei Influenza*. Vf. weist auf die Möglichkeit hin, die sonst unbeeinflussbare diesjährige Influenzaepidemie durch massive Dosen von *Penicillin* (750 000—1 000 000 Einheiten 4stündlich) abzukürzen. Damit wird ein Blutspiegel von 7—10 Einheiten erreicht. 12 Fälle entfieberten so in weniger als 24 Stdn., während unbehandelte Kontrollfälle erheblich länger benötigten. (Brit. med. J. 1949. I. 499. 19/3. London, W. 1.)

JUNKMANN. 4619

Vida H. Gordon und Philip J. Almaden, *Streptomycintherapie bei Keuchhusten*. In vitro ist *Streptomycin* (I) gegen *Haemophilus pertussis* wirksam. Die I-Behandlung von Keuchhusten erwies sich ebenfalls als erfolgreich. Als Tagesdosis wurden 25 mg pro ca. 0,5 kg Körpergewicht gewählt. Diese Menge wurde in acht Einzeldosierungen alle 3 Stdn. intramuskulär injiziert. Die Behandlungsdauer schwankte zwischen 1 u. 16 Tagen u. betrug im Mittel 7 Tage. Die Behandlung wurde 3—4 Tage über die Normalisierung der Temp. hinaus fortgesetzt. Die Heilungsquoten gegenüber den unbehandelten Patienten waren gut. Von den behandelten Fällen endeten 0—15%, gegenüber 23,5—53% der unbehandelten, letal. (J. Pediatrics 34. 279—83. März 1949.)

IRRGAR. 4619

A. Loeschke und A. Cochlovius, *Über die Wirkung von Streptomycin bei Dyspepsien und Toxikosen*. Bericht über die Behandlung von 13 Fällen mit *Streptomycin* (I) in Einzeldosen von 25—75 mg 5—8 mal täglich per os. Die Wrkg. trat rasch, innerhalb 24 Stdn., ein u. äußerte sich in Hebung der Trinklust, Verminderung u. Besserung des Aussehens der Stühle, Schwinden der Intoxikationserscheinungen u. raschem Gewichtsanstieg. Die Coli-Flora, der eine ursächliche Bedeutung beim Zustandekommen der Dyspepsien zugesprochen wird, wurde deutlich vermindert. Meist ist eine 7tägige Behandlung ausreichend. Andererseits bedingt zu kurze Behandlungsdauer die Gefahr der I-Resistenz. Die Cöliakie spricht nicht auf I an. Es sind auch nicht alle Dyspepsien u. Intoxikationen der I-Behandlung zugänglich. Betont wird, daß die I-Erfolge auch ohne Änderung des Ernährungsregimes zu erzielen waren. (Arch. Kinderheilkunde 136. 154—71. 1949. Darmstadt, Kinderkrankenh. Eleonorenheim u. Städt. Krankenanst.)

JUNKMANN. 4619

—, *Streptomycin in der Tuberkulosebehandlung. Bericht eines Unterausschusses*. Bericht eines zur Beratung des MINISTRY OF HEALTH u. des DEPARTMENT OF HEALTH FOR SCOTLAND eingesetzten Ausschusses über die Dosierung u. Anwendung von *Streptomycin* bei miliärer u. meningealer Tuberkulose, die zu beobachtenden Nebenwirkungen. Die Bedeutung der Resistenz gegenüber *Streptomycin* u. die sonstigen therapeut. u. prophylakt. Indikationen seiner Anwendung. (Brit. med. J. 1949. I. 280—81. 12/2.)

JUNKMANN. 4619

—, *Behandlung tuberkulöser Meningitis mit Streptomycin. Erfahrungen in Schottland*. Unter dem Vorsitz von DUNLOP berichtet ein Komitee über die bisherigen Erfahrungen mit der *Streptomycin* (I)-Behandlung der tuberkulösen Meningitis an 81 Fällen. I wurde intramuskulär (1,5—2,0 g täglich für Erwachsene u. 20 mg je Pfund für Kinder auf 4 oder meist auf 2 Dosen täglich verteilt) oder intrathecal (100 mg täglich oder jeden 2. Tag, manchmal mit Unterbrechungen, bei Kindern oft nur 50 mg täglich) verabfolgt. Behandlungsergebnisse: 38% Besserungen, 6% Verschlechterungen, 56% Todesfälle. Jugendliche von 4—17 Jahren sprachen besser an als ältere u. jüngere Patienten. Frühfälle u. solche von mittlerer Dauer reagierten besser als zu spät in Behandlung kommende. Als Nebenwirkungen wurden Fieber, Schwindel, Ausschläge, Erbrechen, Taubheit u. Nephritis beobachtet. Die bisherige Beobachtungszeit ist für endgültige Beurteilung der an sich eindrucksvollen Erfolge zu kurz. (Brit. med. J. 1949. I. 628. 9/4.)

JUNKMANN. 4619

A. W. S. Thevathasan, *Sprueähnlicher Mund und Schwellung der Lippen als Manifestation von Streptomycinempfindlichkeit*. Nach 5wöchiger Behandlung eines Falles von Lungentuberkulose mit *Streptomycin* (täglich 2mal 0,5 g intramuskulär) entwickelte sich eine Schwellung der Lippen mit Taubheitsgefühl u. eine schwere ulceröse Stomatitis, die der bei Sprue vorkommenden ähnelte. Die Erscheinungen gingen auf Absetzen des *Streptomycins* u. Behandlung mit *Plexan* u. *Vitamin-B-Komplex* zurück. Eine neuerliche Testdosis von 0,5 g *Streptomycin* rief sie wieder hervor. *Adrenalin* u. *Benadryl* wirkten lindernd, doch erforderte auch der 2. Anfall ulceröser Stomatitis mehrere Wochen zur Heilung. (Brit. med. J. 1949. I. 665–66. 16/4. Singapore.) JUNKMANN. 4619

C. A. Rumball und L. G. Moore, *Erfolgreiche Behandlung eines Typhusbacillenträgers mit Penicillin und Sulfamerazin*. Ein Typhusbacillenträger wurde zunächst erfolglos mit 500 000 Einheiten *Penicillin* 4stündlich + *Sulfamazathin* (2mal 2 g u. anschließend 4stündlich 1 g bis zu Gesamtdosis von 32 g) behandelt. Der Sulfonamidblutspiegel war nur 1,5 mg-% freies u. 1,8 mg-% Gesamt-*Sulfamazathin*. Wiederholung der Kur mit 400 000 Einheiten *Penicillin* 3stündlich bis zu Gesamtdosis von 24 Millionen Einheiten + *Sulfamerazin* (2mal 2 g in 8 Stdn. Abstand u. anschließend 1 g alle 8 Stdn. durch 7 Tage) brachte die Bacillen aus dem Stuhl zum Verschwinden. Der Erfolg wird auf die durch die Verwendung von *Sulfamerazin* bedingte höhere Sulfonamidblutkonz. zurückgeführt. (Brit. med. J. 1949. I. 615–16. 9/4. Halton, Buks., Princes Mary's R. A. F. Hosp.) JUNKMANN. 4619

Alfred Hansknecht, *Heilung eines Lungenabscesses durch kombinierte Behandlung mit Penicillin und De-Ma*. Ein postpneumon. Lungenabsceß wurde mit kombinierter *Penicillin*(I)-*De-Ma*-Behandlung zur Heilung gebracht; Dosierung 3stündlich 30 000 E. I intramuskulär über 9 Tage, am 3. Tag 50 000 E. paraabscedal, insgesamt 2 Mega-Einheiten. Sofort u. nach der I-Anwendung wurde über 37 Tage *De-Ma* in der Gesamtmenge von 142 g gegeben. — Diskussion u. Röntgenbilder. (Med. Mschr. 3. 382–84. Mai 1949. Düsseldorf, St. Martinus-Krankenhaus, Med. Abt.) KUNZMANN. 4619

W. Hahnel, *Beitrag zur kombinierten Supronal–Penicillinbehandlung der Endocarditis lenta*. Da nach **LIEBERMEISTER** bei *Endocarditis lenta* nicht nur verschied. Arten von *Streptococcus viridans*, sondern auch *Enterokokken* als Erreger fungieren, wird als beste Therapie kombinierte *Supronal–Penicillin*-Kur empfohlen. (In einem Spezialfall wurden 260 g *Supronal* u. 2 Mega *Penicillin* nebst *Vitamin C* u. Transfusion von 200 cm³ Citratblut angewandt.) (Dtsch. med. Wschr. 74. 923–24. 29/7. 1949. Moers, St.-Josephs-Krankenhaus.) MARSSON. 4619

Heinz Stückle, *Vergleichende Untersuchungen an chemotherapeutisch behandelten und unbehandelten Fällen von Endocarditis ulcerosa lenta*. Bericht über die Sektionsbefunde von 12 Fällen von *Endocarditis lenta*, die teils mit *De-Ma*, teils mit *Penicillin*, teils mit beiden Präpp. mehr oder minder lange Zeit ohne klin. Erfolg behandelt worden waren. Zum Vgl. werden die Protokolle von 12 chemotherapeut. nicht behandelten analogen Fällen herangezogen; weder in makroskop. noch im mkr. Befund an den Herzklappen, noch im Ergebnis der Unters. der Nieren, der Milz u. des Gefäßsyst., auch nicht in der Verteilung der Todesursachen u. im Nachw. von Erregern in den Veränderungen der Herzklappen ergaben sich zwischen behandelten u. unbehandelten Fällen wesentliche Unterschiede. Die etwas häufigeren Nierenveränderungen u. die häufiger vergrößerte Milz bei den behandelten Fällen werden auf die längere Krankheitsdauer zurückgeführt. Unters. der Arzneiempfindlichkeit der Erreger wurden nicht vorgenommen. (Z. Kreislaufforsch. 38. 214–26. April 1949. Freiburg i. Br., Univ., Pathol. Inst.) JUNKMANN. 4619

A. Herfeld und M. Nase, *Die Behandlung der Vulvovaginitis gonorrhoeica infantum mit Penicillin und Follikelhormon*. Nach vorausgehender Behandlung mit *Cyren B forte* sind die Heilerfolge bei *Vulvovaginitis gonorrhoeica infantum* besser als mit *Penicillin*(I)-Therapie allein. Die Hormonwrkg. wird diskutiert, desgleichen eine anfänglich höhere I-Dosierung ohne Hormonbeigabe. Angewandte I-Dosis: 200 000 E. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 6. 510–14. 1/6. 1949. Bad Salzflun, Kreis-Krankenhaus.) KUNZMANN. 4619

Julius Jensen, *Über die Anwendung von Arzneimitteln bei Herz- und Kreislauf-erkrankungen*. Überblick über Indikationen u. Dosierung von *Digitalis*, *Theophyllin*, *Hg-Diureticis*, *Penicillin*, *Dicumarol*, *Heparin* u. *Chinidin*. (Dtsch. med. Wschr. 74. 531 bis 533. 29/4. 1949. St. Louis, Mo., USA.) MARSSON. 4623

C. W. Gowdey, *Wirkung der N-Methylierung bei bestimmten Imidazolinen*. In Fortsetzung früherer Verss. des Vf. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 3. [1948.] 254), bei denen die *N-Methylierung* von 2-Benzylimidazolin zu unerwarteten Ergebnissen geführt hatte, wurden die Wirkungen von 2-(1'-Naphthylmethyl)-imidazolin (I), 2-(N-Benzyl-anilinomethyl)-imidazolin (II) u. p-Methoxybenzylimidazolin (III) auf den Blutdruck,

das isolierte Herz u. durchströmte Gefäße, auf den Darm u. die Ganglien- u. neuromuskuläre Impulsübertragung verglichen mit denen ihrer *N-Methyl*deriv. (a-Reihe). N-Methylierung verschiebt den Angriffspunkt, so daß die Blutdruck u. Herztätigkeit steigende Wrkg. dieser Verb. nicht auf eine direkte Beeinflussung des peripheren vasculären Syst. zurückzuführen ist, sondern mehr als Resultante eines zentralen Angriffs erscheint: Reizung der symphat. Ganglien, Freiwerden von Adrenalin u. direkte Wrkg. auf den Herzmuskel. Ein der Nicotinwrkg. ähnlicher Effekt am isolierten Darm trat nur bei Ia auf; die anderen Verb. hoben den Tonus auf u. hemmten die durch Acetylcholin hervorgerufene Kontraktion. II u. IIa, III u. IIIa wirkten curareartig auf die Darmperistaltik. Alle Verb. dieser Gruppe, mit u. ohne N-Methyl, zeigten curareähnliche Wrkg. auf das obere cervikale Ganglion u. die neuromuskuläre Impulsübertragung in gleicher Größenordnung. (Versuchstiere: Katzen, Kaninchen, Meerschweinchen u. Ratten.) (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 4. 45—50. März 1949. Oxford, Dep. of Pharmacol.)

SCHULENBURG. 4623

Kurt Rehnel, *Beitrag zur Daphnienwirkung der pflanzlichen Herzgifte*. Bei der Auswertung von Nerium oleander, Digitalis purpurea u. Convallaria majalis im Daphnien-Test ergab sich eine charakterist. Wahrscheinlichkeitsverteilung der Sterblichkeit um die Halbwertszeit. Vf. bezeichnet diese Halbwertszeitkurve als allg. Ausdruck für die Wirkungsweise der *Herzgiftglykoside*. (Pharmazie 4. 282—84. Juni 1949. Bayreuth, Labor. Polypharm.)

WUNDERLICH. 4623

Erich Dudik und Ludwig Delius, *Über Acetylcholinwirkung bei der essentiellen Hypertonie*. Anwendung von *Acetylcholin* bei essentiellen Hypertonien gab keine befriedigenden Dauerresultate. (Dtsch. med. Wschr. 74. 540—41. 29/4. 1949. Freiburg i. Br., Univ., Med. Klinik.)

MARSSON. 4623

Herbert Neugebauer, *Zur Frage der Crataeguswirkung. Crataegusglykosid-Extrakte* zeigen am Gefäßfrosch eine eigenartige Wrkg., nicht nur eine Kontraktion, sondern zuerst immer eine Dilatation. Weitere Zugabe von Extrakt ergibt regelmäßig durch RINGER-auswaschung wieder reversible Gefäßerweiterung u. anschließend Verengung. Mit steigender Crataegusdurchströmung tritt steigende Adrenalinempfindlichkeit auf. (Pharmazie 4. 284—85. Juni 1949. Leipzig, Willmar Schwabe.)

WUNDERLICH. 4623

Otto Dietz, *Die Behandlung stark nässender Ekzeme mit Olobintin 40%*. Nach Ausschließung latenter Infektionen u. Fokalsanierung intramuskuläre Injektion von 0,5 bis 1,0 cm³ *Olobintin forte* (40%) ohne ergänzende Salbenbehandlung. Von 40 Patienten wurden 35 innerhalb von 3—4 Tagen ohne Nebenerscheinungen u. Recidive völlig geheilt. 5 Mißerfolge blieben ungeklärt. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 7. 23—25. 1/7. 1949. Berlin, Polizeikrankenhaus, Dermatol. Abt.)

LAUBSCHAT. 4628

D. C. Sinclair, *Behandlung von Hautverletzungen durch Senfgas*. Bericht über die Behandlungsergebnisse an 438 Senfgasverbrennungen unter Feldbedingungen. Im allg. kann gesagt werden, daß unbehandelte Fälle nicht langsamer oder schlechter heilen als behandelte. Die Behandlung schafft nur gewisse Erleichterungen. Zinksalben- u. Vaselineverbände bewährten sich in dieser Richtung, bei geringerer Ausdehnung der Hautdefekte auch Dreifarbenngemisch. Bei Verbrennungen der Genitalien Vaselineverbände u. Suspension. Die Neigung zur Infektion war auffallend gering. Gegen Schmerzen bewährten sich *Acetylsalicylsäure*, *Bromide*, *Phenacetin* u. *Chloral*, notfalls *Morphin*. Erscheinungen einer allg. Vergiftung waren kaum zu beeinflussen: Alkali linderte Leibscherzen; Kopfschmerz wurden durch *Acetylsalicylsäure*, *Phenacetin* oder *Ergotamin* nicht beeinflusst. (Brit. med. J. 1949. I. 476—78. 19/3. Oxford, Univ., Dep. of Anatomy.)

JUNKMANN. 4628

H. Moers, *Über die Calciumbehandlung der experimentellen Glomerulonephritis*. Die experimentelle „*Masugi-Nephritis*“ des Kaninchens (Injektion des Serums von gegen Kaninchenniere sensibilisierten Enten = „*Nephrotoxin*“) konnte durch gleichzeitige wiederholte *Calciumgluconat*-Injektion nicht verhindert werden. Auch die ausgebildete Nephritis konnte durch Ca nur wenig beeinflusst werden (Rest-N-Senkung, aber keine Senkung des Blutdrucks u. der Eiweißausscheidung). Die nach dem Abklingen der Nephritis-symptome nach 3—4 Monaten durch artfremdes Eiweiß (*Caseosan*) auftretende erneute Nierenschädigung konnte jedoch durch gleichzeitige Ca-Injektion verhindert werden, was als antianaphylakt. Wrkg. des Ca gedeutet wird. (Dtsch. Arch. klin. Med. 194. 65—73. 1949. Bonn, Univ., Med. Klinik.)

OETTEL. 4628

John Craig, N. S. Clark und J. D. Chalmers, *Behandlung akuter Nephritis mit Antihistaminmitteln*. Bericht über 2 leichte u. 6 mittelschwere bis schwere Fälle akuter Nephritis bei Kindern, die mit *Anthisan* (0,1 g 3—6mal täglich durch wechselnd lange Zeit) behandelt wurden im Vgl. mit 3 leichten u. 6 mittelschweren bis schweren Kontrollfällen. Es wurde eine auffallende Abkürzung der Krankheitsdauer (durchschnittlich auf

13 Tage gegenüber 92 Tagen bei den Kontrollfällen) beobachtet. (Brit. med. J. 1949. I. 6—9. 1/1. Aberdeen, Univ., and Royal Hosp. for Sick Children.) JUNKMANN. 4628

E. Chabrol et P. Fallois, La Pénicilline en Pathologie Hépatique. Paris: Masson & Cie. 1949. (144 S. m. 12 Abb.) ffr 350,—.

Hans Dechant, Die Sulfonamldtherapie. Wien: Springer. 1949. (126 S.) DM 6,50.

R. Glauner, Die Indikationen zur Röntgen- und Radlumbestrahlung. Stuttgart: Georg Thieme. 1948. (123 S.) DM 7,20.

W. Hale-White, Materia Medica. Pharmacy, Pharmacology and Therapeutics. 28th ed. London: J. & A. Churchill. 1949. (507 S.) s 16,—.

W. E. Herrell und Ernst Schulze, Penicillina und andere Antibiotica. Stuttgart: S. Hirzel. 1949. (474 S. m. 31 Abb.) DM 24,—.

K. W. Merz, Grundlagen der Pharmakologie. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. 1948. (274 S. m. Index.)

Hans Ritter, Die Behandlung der Herz- und Gefäßkrankheiten unter besonderer Berücksichtigung der Homöopathie. Berlin-Saugau: Karl F. Haug. 1948. (340 S. m. 12 Tab. u. 10 Abb.) DM 14,—.

G. Ruepp, Therapeutisches Taschenbuch. Bern: Hans Huber. 1948. (394 S.) sfr 12,—.

Otto Ruziczka, Streptomycin und die Behandlung hämatogener Tuberkuloseformen. Wien: Springer. 1949. (179 S. m. 20 Abb.) DM 18,—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

H. Kreitmair, *Asperula odorata* — der Waldmeister. Übersicht. (Pharmazie 4. 140—41. März 1949. Buchenau über Hersfeld.) NEUWALD. 4782

H. Rochelmeyer, *Die Systematik der Clavicipiteae und ihre Bedeutung für die Gewinnung von Mutterkorn*. Histor. Betrachtung des Vork. u. der Züchtung von *Clavicipiteae* unter Beschreibung des Entwicklungsprozesses u. des Alkaloidgeh. der verschied. Vertreter mit übersichtlicher Darst. des analyt. Materials in Tabellenform u. Abb. verschied. Wirtspflanzen. (Pharmazie 4. 326—33. Juli 1949. Mainz, Univ., Pharmazeut. Inst.) KERN. 4782

Paul Jaeger und Pierre Duquénois, *Histologische und chemische Untersuchung der Madagaskar-Zimtrinde*. Ausführliche botan. Beschreibung der nicht officinellen Droge, Angabe des W., -Asche-, Mangan-, Cellulose-, Calciumoxalat- u. Gerbstoffgehalts. Vgl. mit officineller Rinde. Ihre Verwendung in Frankreich wird empfohlen. (Ann. pharmac. franc. 7. 51—61. Jan. 1949. Paris, Fac. de Pharmacie.) HERRMANN. 4782

G. Güntert, *Kunststoffe zu Implantationszwecken*. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 311—31. 1/3. 1949. Sigmaringen.) V. KRUEGER. 4798

S. G. Terjesen, *Chemietechnik in der Penicillingewinnung*. Vf. schildert die Entw. der fabrikmäßigen Gewinnung von Penicillin von der Züchtung in zahlreichen Milchflaschen bis zum amerikanischen „Tieftankverf.“ u. dessen einzelne Prozesse. Die besten Extraktionsverff. gestatten eine Gewinnung von bis zu 75% des ursprünglich in der Nähr-Fl. vorhandenen Penicillin G. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 9. 49—54. April 1949.) R. K. MÜLLER. 4810

—, *Neue Arzneimittel. Cystin „Brunner“* (LUDWIG BRUNNER K. G., Homburg v. d. H.): Tabletten zu 0,2 g, Anwendung bei Eiweißmangelschäden, Leberparenchymschäden, Lebercirrhose. — *Ephethymin-Hustensaft* (PHARM. UNION, Berlin-Reinickendorf): Enthält 0,15% Ephedrin. — *Ephethymin-Hustentropfen* (Hersteller wie vorst.): Ephedrinhydrochlorid 0,2, Extractum thymi compositus 20,0. — *Glucocazol „Jenapharm“* (JENAPHARM, Jena): 10% ig. Lsg. von Calciumgluconat. Calciumtherapie. — *Glykofructon „Jenapharm“* (JENAPHARM, Jena): Invertzuckerlsg. zu 10, 25 u. 40%. Zur Traubenzuckertherapie. — *Imo-Kräuterkonzentrate* (IMO-WERKE GmbH., Schwerin): Verschied. Tees. — *Isolonal „Jenapharm“* (JENAPHARM, Jena): TYRODE-Lsg. mit 1% Dextrose. — *Imoval* (IMO-WERKE GmbH., Schwerin): Tropfen aus Baldrian, Tausendgüldenkraut, Johanniskraut, Melisse u. Weißdorn. — *Oplivitan* (LUDWIG BRUNNER K. G., Bad Homburg v. d. H.): Enthält Fe, Cu, Mn, Coffein, Malzextrakt, Hefeextrakt, Sorbussaft, Chinatinktur, A., Zucker u. Traubenzucker. — *Penicillin „Jenapharm“* (JENAPHARM, Jena): Penicillin-Ca zu 120000 u. 200000 I.E. — *Penicillin-Wundpuder „Jenapharm“* (JENAPHARM, Jena): 2500 I.E. Penicillin-Ca in 5 g Milchzucker. — *Reocardin* (LABOR. WALDESRUH, PATRON & EDENS, Dahlwitz-Hoppegarten): Homöopath. Herzmittel. — *Reofrostin* (Hersteller wie vorst.): Frostsalbe mit Campher, Perubalsam, Tannin. — *Reogallin* (Hersteller wie vorst.): Gallenmittel mit homöopath. Verdünnungen, Droгенаuszügen, Hexamethylentetramin. — *Reogallin-Tabletten* (Hersteller wie vorst.): Gallenmittel, Tabletten mit Hexamethylentetramin, Fel taevie, Rhabarber, Chelidonium, äther. Ölen. — *Reogastrin-Tabletten* (Hersteller wie vorst.): Extractum belladonnae 0,01, Bis-mutum subnitricum 0,2, Rhizoma Rhei 0,1, Magnesia usta 0,1, Calcium carbonicum 0,1. —

Septonamid-Salbe (PHARM-UNION, Berlin-Reinickendorf-Ost): Enthält 3% Sulfonamid, 10% ZnO u. Lebertransalbe. — **Septonamid-Wundöl** (Hersteller wie vorst.): Enthält 3% Sulfonamid, 47% ZnO, lebertranhaltige Grundlage. — **Siliferrol** (FRANZ J. PÜTZ, Arzneimittell.- u. Chem. Fabriken, Köln): Koll. Lsg. von Kieselsäure, Vitamin C, FeO, Mn. — **Spasmocholan** (LABOR. WALDESRUH, PATRON & EDENS, Dahlwitz-Hoppegarten): Extractum Stramonii, Tinctura Chelidonii, Tinctura Menthae piperitae, Chologogum. — **Sulfosellan-Augensalbe** (Dr. GERHARD MANN, Berlin): Enthält 4% Sulfonamid u. Sulfonacetamid. — **Sulfosellan nasale** (Herst. wie vorst.): Paraffin-Lanette, Emulsion mit 5% Sulfonamid u. Sulfonacetamid, Ephedrin, p-Methylaminoäthanolphenyltartrat, Al-Salzen, Menthol, Thymol, äther. Öle. — **Sulfosellan nasale mite** ist ähnlich, jedoch schwächer. — **Sulfosellan-Salbe forte** (Hersteller wie vorst.): Enthält 10% Sulfonamid u. Sulfonacetamid, Lebertran, Methyl-p-oxybenzoat. — **Thiocazol „Jenapharm“** (JENAPHARM, Jena): 10% ig. Lsg. von Calciumthiosulfat. — **Thiosulf „Jenapharm“** (Hersteller wie vorst.): 10% ig. Lsg. von Natriumthiosulfat. — **Thymedrin-Sirup** (CHEMIE GRÜNENTHAL GmbH-Stolberg): Ephedrin, Extractum Thymi, Saponin, Ammonsalze. — **Thymedrin-Tropfen** (Hersteller wie vorst.): Ephedrin, Extractum Thymi, Althaeae, Oleum Anisi. — **Tonicum „Grünenthal“** (Hersteller wie vorst.): Enthält Fe-, Mn-, Cu-Salze, Coffein, A., Zucker, Aromatica. — **Wurmmittel T** (FARBWERKE HOECHST, Frankfurt/Main): Granulat mit 10% Diaminomethylacridin. (Pharmazie 4. 295–96. Juni 1949.) HOTZEL 4816

American Viscose Corp., Wilmington, Del., übert. von: **John P. Hollih jr.**, Garden City, Pa., V. St. A., **Synthetisches, chirurgisches Nähmaterial**. Zerfaserté tier. Sehnen, z. B. Rindersehnen, werden in verd. Säure suspendiert u. in einem nicht bas. Koagulationsbad, z. B. Aceton, ausgefällt. Die Fäden werden nach dem Trocknen mit einer wss. Lsg. von 6–6,5 cm³ konz. NH₄OH u. 1–1,2 g NH₄Cl/Liter W. bei 23–28° 5–10 Min. lang behandelt. Hierbei quellen die Fäden nur um das Doppelte ihrer n. Dicke im trockenen Zustand. Sie können während des Trocknens um 14–16% gestreckt werden. Das Endprod. weist eine hohe Dehnbarkeit auf. (A. P. 2 461 602 vom 17/1. 1946, ausg. 15/2. 1949.)

KISTENMACHER. 4795

Knoll Akt.-Ges., Chemische Fabriken, Ludwigshafen/Rhein (Erfinder: **W. Klavehn** und **A. Wolf**), **Herstellung von 6-Isoamylamino-2-methylheptan**. Man kondensiert 2-Methylheptanon-(6) oder 2-Methylhepten-(2)-on-(6) mit Isoamylamin oder 6-Amino-2-methylheptan oder 6-Amino-2-methylhepten-(2) mit Isovaleraldehyd. In diesen beiden letzten Fällen wird gleichzeitig oder hinterher reduziert. Nach Schwed. P. 125 456 läßt man Isoamylaldehyd auf 6-Amino-2-methylheptan oder 6-Amino-2-methylhepten-(2) einwirken, wobei im letzten Fall anschließend hydriert wird. **6-Isoamylamin-2-methylheptan** hat eine wesentlich stärkere *spasmolyt. Wrkg.* als 6-Methylamino-2-methylhepten-(2). (Schwed. PP. 125 454 u. 125 456, beide vom 23/12. 1942, ausg. 12/7. 1949. D. Prior. 13/1. 1942.) J. SCHMIDT. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, übert. von: **Michel Marius Mösner**, Lyon, Rhone, Frankreich, **Acylaminobenzolsulfonylguanidine**. Die Ammoniumsalze von Acylaminobenzolsulfonylcyanamiden der allg. Zus. RCO·NH·C₆H₄·SO₂·NH·CN (RCO = Acylgruppe) können trocken oder in geeigneten Lösungsmitteln, wie W., A., Anisol oder Acetamid, bei Temp. über 130° in Acylaminobenzolsulfonylguanidine umgewandelt werden, aus denen in bekannter Weise die *therapeut.* verwendbaren Aminobenzolsulfonylguanidine, z. B. Sulfaganin, hergestellt werden können. — Man setzt wss. Lsgg. des Ca-Salzes des p-Acetylaminobenzolsulfonylcyanamids (I) u. des (NH₄)₂CO₃ um, filtriert das CaCO₃ ab u. läßt die wss. Lsg. kristallisieren. Erhitzt man das krist. Salz auf 150 bis 170°, so beobachtet man beim Schmelzen einen Temperaturanstieg. Die erhaltene M. wird zerrieben, mit der gleichen Menge W. verrührt, filtriert, gewaschen u. getrocknet. Man erhält **p-Acetylaminobenzolsulfonylguanidin**, F. 268–270°, in prakt. quantitativer Ausbeute. Analog erhält man: aus dem Methylaminsalz des **I p-Acetylaminobenzolsulfonylmethylguanidin**, F. 256°; u. aus dem Diäthylaminsalz von **I p-Acetylaminobenzolsulfonyldiäthylguanidin**, aus A. Kristalle, F. 186°. (A. P. 2 463 793 vom 14/11. 1945, ausg. 8/3. 1949. F. Prior. 24/11. 1944.) ROICK. 4807

Boots Pure Drug Co. Ltd., übert. von **Peter Oxley**, **Thomas David Robson**, **Adolf Koebner** und **Wallace Frank Short**, Nottingham, England, **Nitrile** erhält man in einfacher Weise u. sehr guter Ausbeute durch Erhitzen von substituierten Benzoesäuren der allg. Zus. R·SO₂·C₆H₄·COOH (R = niedrige Alkylgruppe) mit einem Sulfonamid, wie Benzolsulfonamid (I) oder p-Toluolsulfonamid, bes. im mol. Verhältnis 1:2, bei Temp. um 225°. — Die erhaltenen Nitrile R·SO₂·C₆H₄·CN sind **Zwischenprodd.** zur Herst. wertvoller *therapeut. Substanzen*. — 20 (g) p-Carboxyphenylmethylsulfon u. 31,4 I erhitzt man 1 1/4 Stdn. auf 225° oder 2 1/2 Stdn. bei 210°, wäscht nach dem Erkalten nacheinander mit verd. NaOH, verd. HCl u. Wasser. Man erhält **p-Cyanophenylmethylsulfon**, aus wss.

A. Kristalle, F. 140°. Ähnlich erhält man: *p*-Cyanophenyläthylsulfon, F. 96°, *u*-*p*-Cyanophenylpropylsulfon, F. 83—84°. (A. P. 2 461 437 vom 22/10. 1945, ausg. 8/2. 1949. E. Prior. 6/11. 1944.) ROICK. 4807

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., übert. von: John L. Huck jr., Nutley N. J., V. St. A., Oxamide von Dioxybenzoesäuren der Zus. Z (X = zweiwertiger aliph. Rest mit mindestens 2 C-Atomen, der durch Cl- oder Br-Atome substituiert sein kann), die baktericide Wirksamkeit besitzen u. auch als Zwischenprodd. für organ. Synthesen dienen sollen, erhält man durch Rk. von Gentisinsäureestern mit Oxalkylaminen bei 50 bis 180°, bes. 100—130°, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungs- u. Verdünnungsmitteln, wie Bzl., Toluol u. unter Luftausschluß

(N₂- oder CO₂-Atmosphäre). Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 168 g *Gentisinsäuremethylester* (I), 200 cm³ Bzl. u. 244 g *Äthanolamin* (II) unter Rühren u. unter N₂ auf 75—80°, dest. überschüssiges II, Bzl. u. entstandenes Methanol, zum Schluß unter Vakuum bei höchstens 180° ab, säuert den Rückstand mit HCl an u. kühlt, so krist. *Gentisinsäure-β-oxäthylamid* (III) in Form weißer Prismen, F. 145—148°, aus. III entsteht auch bei Ersatz von I durch den entsprechenden Äthylester. Aus I u. 1-Aminopropanol-(2) erhält man analog

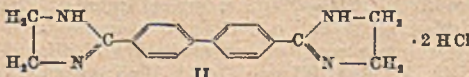
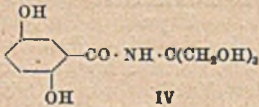
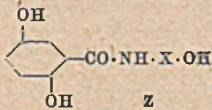
Gentisinsäure-β-oxypyrylamid, F. 141—142°; aus I u. 1,1-Dimethyl-2-oxäthylamin *Gentisinsäure-[1,1-dimethyl-2-oxäthyl]-amid*, F. 179—180°; u. aus I u. β,β'-Trioxytert.-butylamin *Gentisinsäure-[β,β'-trioxytert.-butyl]-amid* (IV), F. 179—180°. (A. P. 2 463 462 vom 31/1. 1948, ausg. 1/3. 1949.) STARGARD. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von 2-[*N*-Phenyl-*N*-benzylaminomethyl]-imidazol (I). Man setzt ein Monosalz (z. B. einer Halogenwasserstoffsäure) des 2-[Phenylaminomethyl]-imidazolins (II) mit einem reaktionsfähigen Ester des Benzylalkohols, z. B. einem Benzylhalogenid, gegebenenfalls in Ggw. von Verdünnungsmitteln, wie A., Dioxan (III) oder Butanol (IV) u. von Katalysatoren, um, wobei überraschenderweise keine Quaternisierung des tert. N-Atoms des II erfolgt. Kocht man z. B. eine Lsg. von 21 (Teilen) II-Monohydrochlorid u. 8 Benzylchlorid in 100 A. (oder III bzw. IV) einige Stdn. am Rückflußkühler, dest. das Lösungsm. ab u. neutralisiert den Rückstand in wss. Lsg. mit Na₂CO₃, so krist. das *Monohydrochlorid* des I aus (F. 227—229°; aus W.), das mit Alkalien I, F. 121—122° (aus Essigester) liefert. I dient als *Therapeuticum* oder als *Zwischenprod.* zur Herst. von *Heilmitteln*. Analog kann man ganz allg. Monosalze von Verbb. von der Zus. X·R·Y (X = sek. Arylaminogruppe, deren N-Atom mit R verbunden ist; R = Alkylrest; Y = stärker bas. Rest) mit reaktionsfähigen Estern von Alkoholen umsetzen. Geeignete Ausgangsverbb. sind aufgezählt. (Schwz. P. 258 585 vom 31/3. 1944, ausg. 16/5. 1949.) G. STARGARD. 4807

Ciba Pharmaceutical Products, Inc., Summit, N. J., V. St. A., übert. von: Max Hartmann, Riehen, und Hans Isler, Böttmingen, Schweiz, bzw. Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Imidazoline*. 2,2'-(Diphenylen-(4,4'))-bis-imidazoline, die bei parenteraler u. peroraler Verabreichung eine gute *trypanocide* Wrkg. besitzen, erhält man durch Rk. von Diphenyldicarbonsäuren oder ihren funktionellen Derivv., mit Alkylendiaminen, deren NH₂-Gruppen an benachbarte C-Atome gebunden sind, z. B. Propylen-1,2-diamin oder Butylen-2,3-diamin (I). — 189 (Gewichtsteile) 95% ig. Äthylendiamin u. 369 Diphenyl-4,4'-dicarbonsäureiminoäthylätherdihydrochlorid, F. 352—354° erhitzt man einige Zeit unter Rühren u. Rückfluß mit 6000 Volumenteilen absol. A., bis kein NH₃ mehr entwickelt wird, dest. den A. ab, behandelt den Rückstand mit ca. 4000 Volumenteilen 2n HCl, erhitzt mit etwas Tierkohle zum Sieden u. filtriert heiß. Aus der klaren Lsg. erhält man beim Erkalten 313 2,2'-(Diphenylen-(4,4'))-bis-imidazolindihydrochlorid (II), Kristalle, F. über

360°. — Durch gründliches Vermischen von 286 diphenyl-4,4'-dicarbonsäurem Na mit 294 Propylen-1,2-diamindihydrochlorid, mehrstd. Erhitzen auf dem Ölbad auf 270°, Behandeln der gepulverten Schmelze mit 3000 nHCl, kurzes Erhitzen mit Tierkohle, Eindampfen des Filtrats im Vakuum zur Trockne u. Aufnehmen des Rückstandes mit A. erhält man 2,2'-(Diphenylen-(4,4'))-4,4'-(oder 5,5')-dimethyl-bis-imidazolindihydrochlorid, Kristallpulver, F. über 360°; freie Base, aus Xylol, Kristalle, F. 277—278°. Ähnlich erhält man mit I-Dihydrochlorid 2,2'-(Diphenylen-(4,4'))-4,5,4',5'-tetramethylbis-imidazol in, aus Toluol Kristalle, F. 325—326°; Dihydrochlorid, F. 360°. — 4 weitere Beispiele. (A. P. 2 461 156 vom 28/10. 1946, ausg. 8/2. 1949. Schwz. Prior. 2/11. 1945. Schwz. P. 258 845 vom 2/11. 1945, ausg. 1/6. 1949.) ROICK. 4807

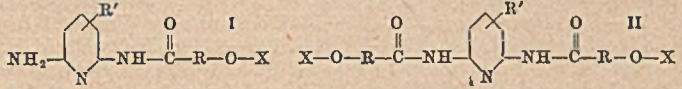
Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: Frank J. Wolf, Westfield, N. J., V. St. A., 2- oder 4-Aminochinazolin, die als *Zwischenprodd.* zur Herst. von *therapeut.*



Mitteln, bes. Sulfanilamidochinazolinen dienen sollen, erhält man durch Rk. von 2- oder 4-Halogenchinazolinen mit alkoh. NH_3 . Man kann z. B. 4,5 g 2-Chlorchinazolin mit 20 cm^3 Methanol, das bei 25° mit NH_3 gesätt. wurde, im Bombenrohr 5 Stdn. auf 100° erhitzen u. danach das Reaktionsgemisch zur Trockne eindampfen, den festen Rückstand in 20 cm^3 5% ig. HCl lösen, die saure Lsg. mit Ae. zur Entfernung von Verunreinigungen extrahieren u. erhält nach Einw. von NaOH-Lsg. 2-Aminochinazolin als weißes Pulver, F. 204 bis 206°. Analog entsteht 4-Aminochinazolin, F. 267—269°, aus 4-Chlorchinazolin u. mit NH_3 gesätt. Methanol. (A. P. 2 461 950 vom 18/1. 1946, ausg. 15/2. 1949.)

STARGARD. 4807

E. R. Squibb & Sons, New York, N. Y., übert. von: William A. Lott, Maplewood, und Jack Bernstein und Barbara Stearns, New Brunswick, N. J., V. St. A., Bis-glykolsäureamide von 2,6-Diaminopyridinen der allg. nebenst. Zus. I oder II (R = Alkyl- oder Arylen, R' =

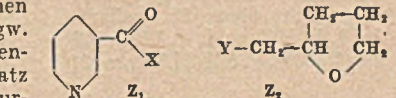


H, Alkyl oder Alkoxy, X = H, Alkyl, Aryl oder Acyl), chemotherapeut. u. bes. als Antimalariamittel verwendbar, erhält man durch Rk. eines Diaminopyridins mit der entsprechenden Oxycarbonsäure oder einem niedrigen Alkylester oder Säurehalogenid dieser Säure unter amidbildenden Bedingungen. — Eine gekühlte Lsg. von 66 (g) 2,6-Diaminopyridin (III) in 500 cm^3 Dioxan (a) versetzt man tropfenweise unter Rühren mit einer Lsg. von 60 Acetylsalicylchlorid in 150 cm^3 a, rührt 1 Stde. weiter, filtriert den entstandenen Nd. ab, dest. unter red. Druck a ab, löst den Rückstand, ein Öl, in 500 cm^3 nHCl, fällt wieder mit einer äquivalenten NaOH-Menge aus u. krist. den Nd. aus Bzl.-absol A. um. Man erhält 2-Amino-6-salicylamidopyridin, F. 178—179°. — Ähnlich erhält man 2-Amino-6-[acetylmandelamido]-pyridin (IV), klebrige Substanz bei n. Temp., aus Acetylmandelchlorid u. III, ergibt mit 5% ig. HCl das Monohydrochloridmonohydrat, leicht gefärbte krist. Substanz, F. 151—153° (aus A.); nach Vakuumtrocknung, F. 159—161°; durch 1std. Erhitzen von IV mit nNaOH unter Rückfluß u. Congoalkalischmachen der erkalteten Lsg. mit verd. HCl erhält man 2-Amino-6-mandelamidopyridin. Durch Verschmelzen von III mit Glykolsäure (IVa) bei 120° unter Vakuum bis zum Festwerden der M. erhält man 2,6-Bis-[glykolamido]-pyridin, F. 210—215° (aus Wasser). — Durch Verschmelzen von 2,6-Diamino-4-methylpyridin (V) (aus 4-Methylpyridin, Dimethylanilin u. NaNH_2 bei 130—200°; Kristalle aus Ae., F. 100°) mit IVa erhält man 2,6-Bis-[glykolamido]-4-methylpyridin, aus 50% ig. A. Kristalle. Analog erhält man: 2,6-Bis-[glykolamido]-3-methylpyridin, aus 2,6-Diamino-3-methylpyridin u. IVa; 2,6-Bis-[glykolamido]-3-methoxyppridin, aus 50% ig. A. Kristalle, aus IVa u. 2,6-Diamino-3-methoxyppridin (erhältlich durch Nitrieren von 3-Methoxyppridin zum 2,6-Dinitro-3-methoxyppridin (VI), aus absol. A. Kristalle, F. 113—114°, Behandeln von VI in Eisessig u. Essigsäureanhydrid mit H_2 bei n. Druck in Ggw. von Pt-Oxyd u. Verseifen des erhaltenen 2,6-Diacetyl-amino-3-methoxyppridin, aus Bzl.-Chlf. Kristalle, F. 173,5—174,5°). Aus 2-Brom-2-aminopyridin u. IVa erhält man bei 120° 2-Brom-6-glykolamidopyridin (VII), aus absol. A. Kristalle, u. durch Erhitzen von VII mit wss. NH_4OH (D. = 0,9) im geschlossenen Rohr 2-Amino-6-glykolamidopyridin, Kristalle aus 50% ig. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. An weiteren Verbb. können noch erhalten werden: 2-Amino-6-lactamido-, 2,6-Bis-[lactamido]-, 2-Amino-6-[α-oxybutyramido]- oder 2,6-Bis-[äthoxyacetamido]-pyridin. — Aufzählung weiterer Kondensationspartner. (A. P. 2 461 119 vom 31/7. 1943, ausg. 8/2. 1949.) ROICK. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Nicotinsäuretetrahydrofurfuryltester (I) erhält man durch Rk. einer Verb. der Zus. Z_1 mit einer Verb. der Zus. Z_2 (X u. Y = 2 sich bei der Rk. mit Ausnahme eines in ihnen enthaltenen O-Atoms abspaltende Reste) zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsm. u./oder Katalysators oder Kondensationsmittels. So erhält man z. B. durch Zusatz einer Lsg. von 112 Gewichtsteilen Tetrahydrofurfurylalkohol in 300 Volumenteilen wasserfreiem Ae. zu einer Lsg. von 142 Gewichtsteilen Nicotinsäurechlorid in 500 Volumenteilen Ae. von 0°. I-Hydrochlorid, das mit gesätt. K_2CO_3 -Lsg. I als wasserhelles, lipid- u. wasserlös. Öl. Kp._{0,25} 114—116°, liefert, das wegen seiner hyperämisierenden Wrkg. auf die Haut als Heilmittel dienen soll. (Schwz. P. 258 714 vom 14/3. 1947, ausg. 1/6. 1949.)

STARGARD. 4807

Winthrop Chemical Co., Inc., Arlo Wayne Ruddy und Theodore John Becker, V. St. A., Herstellung spasmolytischer Verbindungen der allg. Formel $\text{R}_1\text{R}_2\text{CX}-\text{Y}-\text{NR}_3\text{R}_4$, in der R_1 u. R_2 Aryl-, heterocycl. oder Cycloalkylreste, X Wasserstoff oder OH, Y eine — gegebenenfalls durch Alkylgruppen substituierte — Äthylengruppe bedeuten; R_3 u. R_4 für



Wasserstoff oder Alkyl stehen oder zusammen mit dem N-Atom einen heterocycl., 5- bzw. 6-gliedrigen Ring bilden; u. —NR₂R₄ eine sek. oder tert. Aminogruppe ist. Verbb., in denen X für OH steht, gewinnt man, wenn man ein Keton R₁—CO—Y—Z (Z ist der Rest eines sek. oder tert.amins) mit einer Organometallverb. R₂M (M gleich Alkalimetall oder Halogen-Mg-Rcst) umsetzt u. den Komplex hydrolysiert. Die Oxyverbb. lassen sich mit HJ u. P oder dgl. zu Verbb. R₁R₂CH—Y—NR₂R₄ reduzieren. — Z. B. wird aus C₆H₅MgBr u. α-(Piperidinomethyl)-propiophenon (I) (Kp.₁ 129°; aus Propiophenon, Formaldehyd u. Piperidinhydrochlorid nach MANNICH) 1.1-Diphenyl-2-methyl-3-piperidino-1-propanol, F. 120 bis 121°, hergestellt. Hydrochlorid, F. 215,5—216,5°. — Aus C₆H₅MgBr u. β-Piperidino-propiophenon (II) (Kp.₁ 111—115°; aus Acetophenon wie oben) 1.1-Diphenyl-3-piperidino-1-propanol, F. 115—116,5°. Hydrochlorid, F. 229—230°. — Aus α-(Diäthylaminomethyl)-propiophenon, Kp._{1,5} 103—105°, 1.1-Diphenyl-2-methyl-3-diäthylamino-1-propanol, F. 77—78°. Hydrochlorid, F. 183—184°. In analoger Weise 1.1-Diphenyl-2-methyl-3-morpholino-1-propanol, Kp.₁ 170—190°, F. 120—121°; Hydrochlorid, F. 204—205°. — 1.1-Diphenyl-2-äthyl-3-piperidino-1-propanol, F. 123—124°; Hydrochlorid, F. 211,5—212°. — Aus Cyclohexyl-MgBr (III) u. I 1-Phenyl-1-cyclohexyl-2-methyl-3-piperidino-1-propanol, F. 116—117°. Hydrochlorid, Zers. bei 259°. — Aus II u. III 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-piperidino-1-propanol, F. 112—113°; Hydrochlorid, F. 242—243°. — Aus α-(Piperidinomethyl)-butyrophenon, F. 31—32°, u. III 1-Phenyl-1-cyclohexyl-2-äthyl-3-piperidino-1-propanol, F. 86—87°; Hydrochlorid, F. 237—238,5°. — Aus C₆H₅MgBr u. β-Piperidinoäthylcyclohexylketon (IV), Kp.₁ 115—117°, 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-piperidino-1-propanol, F. 112 bis 113°. Diese Verb. auch durch Umsetzung von IV mit Phenyl-Na u. Hydrolyse. — Aus α-Piperidinomethyl-2-propiothienon (Kp.₁ 120—125°; hergestellt aus 2-Propiothienon mit Formaldehyd u. Piperidin nach MANNICH) mit C₆H₅MgBr 1-Phenyl-1-thienyl-(2′)-2-methyl-3-piperidino-1-propanol, F. 103,5—104°. Hydrochlorid, F. 164—165°. — Aus α-(Diäthylaminoäthyl)-2-propiothienon, Kp.₁ 105—110°, u. III 1-Thienyl-(2′)-1-cyclohexyl-2-methyl-3-diäthylamino-1-propanol, Kp.₁ 141—144°. Hydrochlorid, F. 178,5—180°. In analoger Weise 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-dimethylamino-1-propanolhydrochlorid, F. 212 bis 213°, u. 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-dibutylamino-1-propanolhydrochlorid, F. 86—94°. — Weiter genannt: 1.1-Diphenyl-3-methylamino-1-propanol; 1.1-Diphenyl-3-methyl-3-dimethylamino-1-propanol; 1.1-Diphenyl-3,3-dimethyl-3-diäthylamino-1-propanol; 1-(p-Anisyl)-1-phenyl-3-dimethylamino-1-propanol; 1.1-Diphenyl-2-äthyl-3-thiamorpholino-1-propanol; 1-(β-Naphthyl)-1-cyclohexyl-3-dimethylamino-1-propanol; 1-(α-Furyl)-1-cyclohexyl-3-dimethylamino-1-propanol; 1-Veratryl-1-cyclohexyl-3-diäthylamino-1-propanol; 1.1-Dicyclohexyl-3-piperidino-1-propanol; 1-Phenyl-1-cyclohexyl-2,2-dimethyl-3-piperidino-1-propanol; 1-(β-Pyridyl)-1-cyclohexyl-3-dimethylamino-1-propanol; 1-(α-Naphthyl)-1-phenyl-2-methyl-3-morpholino-1-propanol; 1-Phenyl-1-(p-Xenyl)-2-methyl-3-morpholino-1-propanol; 1-Phenyl-1-(p-Tolyl)-2-methyl-3-morpholino-1-propanol; 1-Cyclohexyl-1-phenyl-2-methyl-3-dibutylaminopropan; 1-Phenyl-1-cyclohexyl-3-methylaminopropan; 1-(β-Naphthyl)-1-cyclohexyl-3-dimethylaminopropan; 1-Phenyl-1-cyclohexyl-2,2-dimethyl-3-piperidinopropan; 1-Cyclohexyl-1-thienyl-(2′)-2-methyl-3-diäthylaminopropan; 1-(α-Furyl)-1-cyclohexyl-3-dimethylaminopropan; 1-Veratryl-1-cyclohexyl-3-diäthylaminopropan. — Die Verbb. geben auch mit H₂SO₄, H₃PO₄, Citronen-, Weins-, Sulfaminsäure, HBr usw. im allg. leicht wasserlös. Salze u. zeichnen sich durch ungewöhnlich starke muskultropen Wrkg. bei geringer neurotroper Wrkg. u. Toxizität aus. (F. P. 941 465 vom 12/2. 1947, ausg. 12/1. 1949. A. Prior. 28/2. 1946.) DONLE. 4807

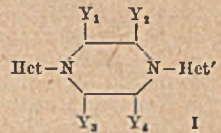
Thurmond A. Williamson, V. St. A., Herstellung von 5.6-Dimethoxy-8-aminochinolin (I). Man bereitet oberhalb 150° ein Gemisch von 4-Acetylamino-5-nitroveratrol, Glycerin u. Arsensäure, fügt H₂SO₄ hinzu, läßt kurze Zeit eine lebhaft exotherme Rk. ablaufen, unterbricht diese jäh, isoliert 5.6-Dimethoxy-8-nitrochinolin, F. 127—128°, u. red. mit SnCl₂ in HCl zu I, F. 148—149°. — Beispiel. — Zwischenprod. für die Herst. von Therapeutica. (F. P. 943 519 vom 21/3. 1947, ausg. 10/3. 1949. A. Prior. 8/4. 1946.) DONLE. 4807

American Cyanamid Co. und Jackson Pollard English, V. St. A., Herstellung von 2-Amino-4-chlorpyrimidin durch Rk. von 2-Amino-4-oxypyrimidinsulfat (Isocytosinsulfat) mit POCl₃. — Beispiele. — Die Verb. kann als Zwischenprod. für Chemotherapeutica (Kondensation mit Acetylsulfanilsäurechlorid) verwendet werden. (F. P. 943 716 vom 23/12. 1946, ausg. 16/3. 1949. A. Prior. 6/8. 1940.) DONLE. 4807

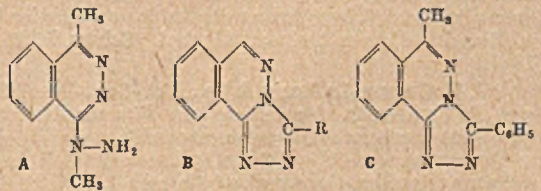
Pyridium Corp., Yonkers, N. Y., V. St. A., 2-[p-Methoxybenzylamino]-pyrimidin (I), das als Therapeuticum oder als Zwischenprod. zur Herst. von Arzneimitteln dienen soll, erhält man durch Rk. von 2-Aminopyrimidin (II) mit Anisaldehyd (III) in Ggw. von HCOOH. Durch 31std. Erhitzen eines Gemisches aus 20 g II, 43 g III u. 60 cm³ wasser-

freier HCOOH auf 130°, Eingießen des Reaktionsgemisches in W., Alkalischstellen der Lsg. mit wss. NaOH u. Extraktion mit Ae. erhält man aus dem Ätherextrakt durch Vakuumdest. I, Kp._{1,5-2} 175—176°, F. 97—99°. (Schwz. P. 258 847 vom 20/12. 1946, aus 16/5. 1949. A. Prior. 8/4. 1946.) STARGARD. 4807

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **John Joseph Denton, Somerville, und Kenneth Leon Howard, Westfield, N. J., V. St. A.,** In 1.4-Stellung heterocyclisch substituierte Piperazine der allg. nebenst. Zus. I (Het u. Het' = gleiche oder verschied. heterocycl. Reste mit 1 oder 2 N-Atomen, z. B. gegebenenfalls substituierte Pyridyl-, Pyrimidyl-, Pyridazol- oder Pyrazylreste, Y₁₋₄ = H oder niedrige Alkylreste), weiße bis gelbbraune krist. Verb., wenig lösl. in W., leicht lösl. in Alkoholen, Chlf., Ae., KW-stoffen usw., von bas. Natur, die zum Teil mit Säuren wasserlösl. gewöhnlich hygroskop. Salze bilden, erhält man durch Rk. von Piperazin mit der ringhalogenierten heterocycl. Verbindung. — Viele der erhaltenen Prodd. sind von *pharmakolog.* Wert. Die Bispyrimidylverb. z. B. sind *krampflösende* Mittel, die 1.4-Di-(2-pyrazyl)-Verb. ist ein *Analgeticum*. — Erhitzt man 46,5 (Gewichtsteile) Piperazin (II) u. 69,6 2-Brompyridin bis 100°, so tritt eine exotherme Rk. ein u. die Temp. steigt schnell bis zum Kp. 240° an. Läßt die exotherme Rk. nach, so erhitzt man ca. 1 Stde. auf 185°, läßt langsam erkalten, laugt mit 30 W. aus, löst den abfiltrierten u. an der Luft getrockneten Rückstand in heißem Butanol u. behandelt mit Entfärbungskohle. Man erhält 1.4-Bis-[2-pyridyl]-piperazin, hellgelbbraun gefärbte Kristalle, F. 124—126°, Dihydrochloridhemihydrat, Kristalle aus n-Butanol, F. 273—275°. Ähnlich werden erhalten: 1.4-Bis-[2-pyrimidyl]-piperazindihydrochlorid, aus II u. 2-Chlorpyrimidin (III) u. Behandlung der Base mit methylalkoh. HCl, gelbe Kristalle, F. 258 bis 260°; 1.4-Bis-[2-pyrazyl]-piperazin, aus II u. 2-Chlorpyrazin, Kristalle aus n-Butanol, F. 197—198°; 1-[2-Pyridyl]-4-[2-pyrimidyl]-piperazin, aus 1-[2-Pyridyl]-piperazin u. III, F. 105—106°, Hydrochlorid, F. 268—272° (Zers.); 1.4-Bis-[2-pyrimidyl]-2.5-dimethylpiperazin, aus 2.5-Dimethylpiperazin u. III, mit alkoh. HCl erhält man ebenfalls das Dihydrochlorid. (A. P. 2 459 367 vom 12/11. 1947, ausg. 18/1. 1949.) ROICK. 4807



Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung neuer Hydrazinverbindungen und ihrer Derivate. Man wandelt in Pyridazinverb., die in o-Stellung zu einem N-Atom des Rings einen geeigneten Substituenten tragen, diesen in eine Hydrazingruppe um u. setzt gegebenenfalls die Prodd. mit Carbylverb. oder Acylierungsmitteln um. Geeignete Substituenten sind bes. veresterte OH-Gruppen, z. B. Halogenatome, oder Phenoxy- bzw. Thioäthergruppen. Hydrazinopyridazine, deren Hydrazingruppe eine unsubstituierte NH₂-Gruppe trägt, entstehen auch durch Red. von Pyridazinen, die in o-Stellung zu einem N-Atom eine Nitroaminogruppe oder dgl. enthalten. An Pyridazinen kommen auch Verb. in Betracht, die einen aromat. Kern als Substituenten, wie in den Aryl- oder Aralkylpyridazinen, oder in kon-



densierter Form, z. B. in den Phthalazinen, aufweisen. Dieser Kern kann durch Alkyl-, Oxy-, Aminogruppen, Halogenatome usw. substituiert sein. Schließlich können auch andere heterocycl. Kerne vorhanden sein. — An Pyridazinen sind genannt: 1-Chlorphthalazin (I), 1-Chlor-4-methyl- oder -4-äthylphthalazin, 3-Chlorpyridazin, 1-Phenoxyphthalazin (III), 1-Methylmercapto-4-methylphthalazin, 6-Chlor-3-phenylpyridino-2':3':4.5-pyridazin, 6-Chlor-3-phenylpyridino-3':4':5.6-pyridazin, 1-Nitroaminophthalazin, 3-Nitroamino-6-phenylpyridazin usw.; an Hydrazinen: Hydrazin (VI), Methyl-, *symm.* u. *asymm.* Dimethylhydrazin, Propyl-, Allyl-, N-Methyl-N-butylhydrazin, N-Aminopiperidin, N-Aminomorpholin, 3-Methylcyclohexylhydrazin u. ihre Salze. — Die Prodd. sind *Therapeutica* oder *Zwischenprodd.* für die *Herst.* von solchen. 1-Hydrazinophthalazin (II) u. 3-Hydrazino-6-phenylpyridazin senken den *Blutdruck* beträchtlich. — Z. B. führt man 30 Teile Phthalazin in I über u. erhitzt I noch feucht mit 100 (Voll.) A. u. 90 Hydrazinhydrat (IV) 2 Stdn. auf dem Wasserbad, usw. II, F. 172—173°; Hydrochlorid, F. 273° (Zers.); Sulfat; Methansulfonat. I kann durch III, F. 107°, ersetzt werden. — Aus 1-Chlor-4-methylphthalazin (V), F. 124°, u. IV 1-Hydrazino-4-methylphthalazin. Hydrochlorid, F. 258° (Zers.). Diese Verb. entsteht auch, wenn 1-Nitramino-4-methylphthalazin (F. 233°; durch Umsetzung von V mit einer alkoh. NH₃-Lsg. bei 160°, dann Nitrierung der Aminoverb. mit rauchender HNO₃ in konz. H₂SO₄) bei Behandlung mit Zn-Staub in 10% ig. NaOH. — Aus 3-Chlor-6-phenylpyridazin u. IV 3-Hydrazino-6-phenylpyridazin, F. 144°. Hydrochlorid, F. 233° (Zers.).

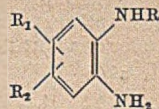
Hydrazon mit Aceton, F. 163°. — Aus 3-Chlor-6-methylpyridazin u. IV 3-Hydrazino-6-methylpyridazin, F. 74—75°. Hydrochlorid, F. 222°. — 1-Chlor-4-(p-methoxyphenyl)-phthalazin (F. 147°), das durch Behandlung von 2-(p-Methoxybenzoyl)-benzoesäure mit VI, dann Chlorierung mit POCl_3 gewonnen wird, gibt mit IV 1-Hydrazino-4-(p-methoxyphenyl)-phthalazin, F. 174—175°. Hydrochlorid, F. 212—213°. — 1-Chlor-4-(p-dimethylamino-phenyl)-phthalazin, F. 195—197°, das durch Rk. von 2-(p-Dimethylaminobenzoyl)-benzoesäure mit VI, dann mit POCl_3 entsteht, gibt 1-Hydrazino-4-(p-dimethylaminophenyl)-phthalazin, F. 203°. — Aus II u. Aceton das Phthalazinylhydrazon von Aceton, F. 114°. — Aus 1-Chlor-4-benzylphthalazin u. IV 1-Hydrazino-4-benzylphthalazin, F. 145—146°. — Aus V u. Methylhydrazinsulfat 1-Methylhydrazino-4-methylphthalazin (A), F. 145°. Hydrochlorid, F. 237°. — Aus II u. Formaldehyd das Formaldehydphthalazinylhydrazon, F. 116°. — Aus II u. Brenztraubensäure das Brenztraubensäurephthalazinylhydrazon, F. 180° (Zers.). — Aus II u. Acetylchlorid in wasserfreiem Pyridin bei Eiskühlung die Verb. B ($\text{R} = \text{H}$), F. 190—191°. F. 171—172°. — Aus II u. HCOOH in der Siedehitze Verb. B ($\text{R} = \text{H}$), F. 190—191°. — Aus 1-Hydrazino-4-methylphthalazin u. Benzoylchlorid die Verb. C, F. 212°. — Man erhitzt 5 (Teile) β -Benzoylpicolinsäure (F. 148°; aus Chinolinsäureanhydrid u. Bzl. in Ggw. von AlCl_3) mit 500 W. u. 2,5 Voll. IV, führt das entstehende Phenylpyridinopyridazon, F. 236°, mit POCl_3 in die Cl-Verb. über u. setzt diese in Ggw. von A. mit IV zu 6-Hydrazino-3-phenylpyridino-2'-3':4,5-pyridazin um. — Aus 1-Chlor-4-phenylphthalazin, F. 160°, u. IV 1-Hydrazino-4-phenylphthalazin. Hydrochlorid, F. 89—90° bzw. (nach Wasserabspaltung) 290°. (F. P. 943 728 vom 30/12. 1946, ausg. 16/3. 1949. Schwz. Priorr. 21/12. 1945 u. 29/11. 1946.) DONLE 4807

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, [6-Methylergolenyl-8]-carbamidsäuremethylester (I), Zwischenprod. zur Herst. von *therapeut.* Verbb., erhält man durch Rk. von 6-Methylergolenyl-8-isocyanat (II) (erhältlich durch Umwandlung der nach STOLL u. HOFMANN, C. 1943. II. 221. 222, herstellbaren Azide der Lyserg- oder Isolysergsäure [IV]) mit Methanol. Versetzt man z. B. eine Lsg. von 1,14 g d-Lysergsäurehydrazid in 40 cm³ 0,1n HCl mit 40 cm³ 0,1n NaNO_2 u. tropft bei 0° 45 cm³ 0,1n HCl zu, so beginnt das Lysergsäureazidhydrochlorid auszukristallisieren. Nach 5 Min. werden 15 cm³ n. NaHCO_3 zugesetzt, das Säureazid wird in 400 cm³ Bzl. aufgenommen u. man führt es durch 5 Min. langes Kochen in der Benzollsg. in II über. In die sd. Lsg. gießt man ohne Isolierung des II 100 cm³ Methanol u. kocht zur Vervollständigung der Methanblgd. weitere 5 Minuten. Als Rückstand hinterbleiben 0,9 g krist. Roh-I, F. nach Umkristallisation aus Methanol u. Chlf. 236—237°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +50^\circ$ (Pyridin) bzw. $+53^\circ$ (Chlf.), Menge 0,55 g. KELLERSche Farb.-Rk.: wie Lysergsäure (III). Analoge Urethane von der Zus. $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{COO} \cdot \text{R}'$ ($\text{R} = \text{um die COOH-Gruppe vermindertes Rest } \text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2$ - der III oder IV; $\text{R}' = \text{Alkyl}$) erhält man ganz allg. durch Überführung der Azide von III oder IV in die entsprechenden Isocyanate u. Rk. derselben mit einem Alkohol. (Schwz. P. 258 846 vom 18/12. 1946, ausg. 16/5. 1949.) STARGARD 4807

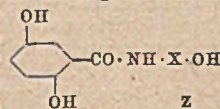
F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: O. Isler, W. Guex und P. Treadwell), Herstellung von Vitamin-A-Acetat. 1-Oxy-3-methylpenten-(2)-in-(4) wird in Ae. mit Äthylmagnesiumbromidlg. bei 60—70° umgesetzt u. mit 4-[2'.6'.6'-Trimethylcyclohexen-(1')-yl]-2-methylbuten-(2)-al-(1) am Rückflußkühler erhitzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsprod. erhält man 1.6-Dioxy-3.7-dimethyl-9-[2'.6'.6'-trimethylcyclohexen-(1')-yl]-nonadien-(2.7)-in-(4) als gelbes, sehr viscoses Öl, F. 57° (I). I wird mit Acetylchlorid in Pyridin in 1-Stellung acetyliert, gelbes Öl, dann mit Pd-Kohle zum 1-Acetoxy-3.7-dimethyl-6-oxy-9-[2'.6'.6'-trimethylcyclohexen-(1')-yl]-nonatrien-(2.4.7) (II) hydriert. II wird in Toluol u. Pyridin mit POCl in Vitamin A-Acetat umgewandelt, das die gleiche biol. Aktivität wie das Vitamin A-Acetat aus Naturstoffen aufweist. (Schwed. P. 124 522 vom 30/3. 1948, ausg. 5/4. 1949.) J. SCHMIDT 4809

Merck & Co., Inc., und Paul Stecher, V. St. A., Herstellung haltbarer, ziemlich konzentrierter wässriger Lösungen von Riboflavin (Vitamin B₂) (I). Man schm. I mit einem Amid zu einer M. zusammen, die in neutralem u. in saurem Medium sehr leicht lösl. ist. Der Schmelze wird zweckmäßig ein saures Salz zugesetzt, das die wss. Lsg. des erschmolzenen Prod. auf ein in der Nähe des isoelekt. Punktes von I liegendes pH einstellt, z. B. $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder Thiaminhydrochlorid. I u. Amid sollen in ca. äquimol. Mengen verwendet werden. Es entstehen offenbar chem. definierte Verbb.; ihre Lsgg. zeigen die gesamte physiol. Wrkg. von I. Die Konz. der Lsgg. an I kann bis zu 6% betragen. — Z. B. mischt man 2,5 g I, 22,5 g Harnstoff u. 5 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. erhitzt ca. 5 Min. auf 140°. Die klare rote Schmelze wird abgekühlt, die M. dann pulverisiert usw. Sie enthält 84,1 mg I pro g. Die 1% ig. Lsg. hat ein pH von 6,3. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von I mit Nicotinsäureamid, Acelamid, Urethan. (F. P. 942 612 vom 3/3. 1947, ausg. 14/2. 1949. A. Prior. 2/3. 1946.) DONLE 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, Leo A. Flexer und Walter G. Far-
kas, V. St. A., Herstellung von Isoalloxazinen. *o*-Diamine oder ihre Salze der nebenst.
allg. Formel, in der R eine Alkyl-, Polyoxyalkyl- oder Polyacyloxyalkyl-
gruppe, u. R₁ u. R₂ Wasserstoff oder niedrige Alkylgruppen bedeuten,
werden mit *Alloxan* (I) in Ggw. von *Alloxanthin* (II) kondensiert. II kann
während der Rk. durch ein Reduktionsmittel gebildet werden. Das mol.
Verhältnis von I : II beträgt z. B. 1 : 1. Geeignete Reduktionsmittel sind
H₂S, SnCl₂, Dialursäure usw. — Für die Synth. von Lactoflavin bedeuten
R₁ u. R₂ Methylgruppen u. R die Ribitylgruppe oder auch Tetraacetylgruppe. — 30,6 g
1,2-Dimethyl-4-d-ribitylamino-5-aminobenzol werden in 300 cm³ 95% ig. A. unter Rühren
am Rückfluß zum Sieden erhitzt u. innerhalb 3 Stdn. im H₂S-Strom allmählich mit
19,2 g I versetzt. Dann läßt man noch ½—1 Stde. sd., verd. mit W. u. isoliert 6,7-
Dimethyl-9-d-ribitylisoalloxazin (*Lactoflavin*). Ausbeute: 31,7 g. — Ein weiteres Beispiel.
(F. P. 942 759 vom 8/3. 1947, ausg. 17/2. 1949. A. Prior. 4/4. 1946.) DONLE. 4809

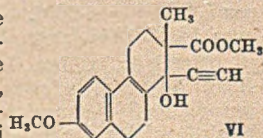


Hoffmann-La Roche, Inc., übert. von: Max Hoffer, Nutley, N. J., V. St. A., *Wäßrige
Lösungen von Riboflavin* (I). Um I mit seiner geringen Wasserlöslichkeit (0,013%) in für
pharmazeut. Zwecke brauchbare Lsgg. zu bringen, verwendet man als Lösungsvermittler
Gentisinsäureoxalkylamide der Zus. Z (X = 2wertiger Alkylrest
mit 2—3 C-Atomen), die bei parenteraler oder oraler Applikation
keine tox. Nebenwirkungen zeigen, bes. säure- u. alkalibeständig
sind u. daher eine kombinierte Anwendung von I mit Vitamin B₁-
Hydrochlorid, Pantothensäure, Vitamin C u. dgl. ermöglichen. Man
erhält die Lösungsvermittler durch Rk. von Gentisinsäureestern mit Oxalkylaminen. So
entsteht z. B. durch Erhitzen von 168 g Gentisinsäuremethylester (III) in 200 cm³ Bzl.
mit 244 g Äthanolamin (II) unter Rühren auf 75—80° unter N₂-Atmosphäre u. unter
ständiger Abdest. des Bzl. u. des entstandenen CH₃OH, zum Schluß unter Vakuum auf
höchstens 180° zur Abdest. des nicht umgesetzten II u. Ansäuern des Rückstandes mit
HCl *Gentisinsäure-β-oxäthylamid* (IV), Prismen, F. 145—148°. Analog entsteht *Gentisin-
säure-β-oxypyrylamid*, Prismen, F. 141—142°, aus III u. 1-Amino-2-propanol. Ihre An-
wendung erfolgt so, daß man z. B. eine 50—60° warme Lsg. von 20 g IV in 600 cm³ W.
nach Zusatz von 3,3 g I solange am Rückflußkühler erhitzt, bis alles I gelöst ist, worauf
die Lsg. mit dest. W. auf 1000 cm³ aufgefüllt wird. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 463 461
vom 31/1. 1948, ausg. 1/3. 1949.) STARGARD. 4809



Simon Lyon Ruskin, V. St. A., Herstellung von Nucleotidverbindungen mit Bestand-
teilen des Vitamin B-Komplexes, wie *Aneurin* (III), *Riboflavin* (V), *Nicotinsäureamid* (II),
Vitamin B₆ (IV) und *Cholin* (VI). *Adenylsäure* (I) wird zweckmäßig in stöchiometr. Menge,
mit dem Vitaminbestandteil in wss. Lsg. oder Suspension umgesetzt u. das Prod. durch
Eindampfen oder mittels eines organ. Lösungsm. ausgefällt. Liegt die Vitaminkomponente
als Hydrochlorid oder anderes Salz vor, so gibt man NaOH bis zu neutraler Rk. zu. —
Z. B. suspendiert man 0,347 g I in 10 cm³ W., gibt 0,244 g II zu, erhitzt zum Sieden u.
engt im Vakuum bis zur Trockne ein. Weißes, kristallin. *Dinicotinamidadenylat*. — Aus
I u. III-Hydrochlorid in Ggw. von NaOH kristallin. III-*Adenylat*. — In analoger Weise
IV-*Adenylat*, Mono- oder Diadenylat von V, VI-*Adenylat*. — Gut lösl., haltbare Prodd. von
kombinierter u. erhöhter Wirksamkeit. (F. P. 942 978 vom 10/3. 1947, ausg. 23/2. 1949.
A. Prior. 21/6. 1944.) DONLE. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von Tetrahydrophenanthrencarbonsäuren
und ihren Derivaten. Um in 1-Stellung einen KW-stoffrest einzuführen, setzt man 1-Keto-
1,2,3,4,9,10-hexahydrophenanthrene, die in 2-Stellung außer einem KW-stoffrest auch
eine Carboxylgruppe in Form eines funktionellen Deriv. tragen, mit einer Organometall-
verb. um, trennt aus dem Reaktionsgemisch gegebenenfalls die 1-Oxyhexahydrophen-
anthrene oder die 1-Alkylidenhexahydrophenanthrene, die sich in Neben-Rkk. gebildet
haben können, sowie die bereits fertigen 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthrene ab u. wandelt
in anfallenden Hexahydrophenanthrene durch Behandlung mit Dehydrierungs- u.
Isomerisierungsmitteln in 1,2,3,4-Tetrahydrophenanthrene um. In den Prodd. können die
in 2-Stellung stehenden funktionellen Carboxylderivatgruppen u./oder die zu Oxygruppen
umwandelbaren Substituenten in freie Carboxylgruppen oder Oxygruppen übergeführt
u. die nichtaromat., zwischen C-Atomen bestehenden Doppel-
bindungen hydriert werden. In 7-Stellung der Ausgangsstoffe
steht gegebenenfalls eine freie, verätherte oder veresterte Oxy-
gruppe, eine NO₂-, NH₂-Gruppe oder ein Halogenatom. Die
KW-stoffreste der 2-Stellung sind z. B. Methyl, Äthyl, Propyl,
Allyl; die funktionellen Carboxylderivatgruppen eine Carbome-
thoxy-, Carbäthoxy-, Carbobenzyloxy- oder Nitrilgruppe. — Bei



der GRIGNARD-Rk. mit Organo-Mg- oder Organo-Zn-Halogeniden usw. werden die prim. Kondensationsprodd. großenteils sogleich zu 1-Alkyliden-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthrenen dehydratisiert, die sich sehr leicht zu den stabileren 1-Alkyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthrenen isomerisieren. — Für Dehydratisierung u. Isomerisierung eignen sich außer den GRIGNARD-Verbb. anorgan. u. organ. Säuren u. Anhydride, wie HCOOH, HCl, P₂O₅; Salze, wie ZnCl₂, KHSO₄; Basen, wie NaOH, KOH, Ca(OH)₂; auch katalyt. wirkende Mittel, z. B. Jod u. die Metalle Pt, Pd, Cr u. ihre Oxyde. — Z. B. rührt man eine aus 8,1 (Teilen) Mg u. 36,6 C₂H₅Br in 300 Voll. Ae. bereitete GRIGNARD-Lsg. bei 0° in eine Lsg. von 67 7-Methoxy-1-keto-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (V) in 300 Voll. Bzl. ein, wobei das Additionsprod. als gelbe M. ausfällt, gibt 100 Voll. Ae. zu, läßt 15 Min. unter Rückfluß sd., kühlt ab, zers. mit NH₄Cl-Lsg., wäscht mit W., trocknet, verdampft das Lösungsm. u. erhält 70 klares gelbes Öl, das, nach Aufslg. in Methanol, folgende Fraktionen gibt: 1. 7-Methoxy-1-oxy-1-äthyl-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (II), Kristalle vom F. 91—92°; 2. 7-Methoxy-1-äthyliden-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (I), F. 146—147°, u. etwas Carbinol vom F. 91—92°; 3. bei chromatograph. Trennung vom öligen Prod. inakt., dimorphes 7-Methoxy-1-äthyl-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (FF. 116 bis 117° u. 112—114°) u. die physiол. akt. Form (III) vom F. 75—76°; außerdem I. — Durch Erhitzen von II mit etwas Jod in Chlf., dann Hydrolyse der Carbomethoxygruppe gewinnt man 7-Methoxy-1-äthyl-2-methyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (sehr wirksam) (IV), F. 228—230°, das mit Pyridinhydrochlorid bei 170—180° zu 7-Oxy-1-äthyl-2-methyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 204—205°, hydrolysiert werden kann. — Man schm. 5 (Teile) I, gibt 2 Pd-Kohlekatalysator zu, erhitzt ½ Stde. auf 270—300°, löst die M. in Methanol, filtriert sie, engt das Filtrat ein. Methylester III der Säure IV. Ein unwirksames Isomeres von IV hat F. 204—205°. — Aus V, suspendiert in Ae., u. Na-Acetylid, gelöst in fl. NH₃, durch Umsetzung bei -60°, Verdampfung von Ae. u. NH₃ u. Zers. des Prod. mit NH₄Cl-Lsg. 7-Methoxy-1-oxy-1-äthyl-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren (VI), F. 116—118°. Hieraus durch Hydrierung in Ggw. von PtO₂ II. — Aus V u. CH₃MgJ schließlich 7-Methoxy-1.2-dimethyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren, F. 228°. — Aus I durch Erhitzen mit KOH u. A. im geschlossenen Rohr auf 200° 7-Oxy-1-äthyl-2-methyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (wirksame Form, F. 204°; isomere Form, F. 238—240°). — *Therapeutica u. Zwischenprodukte.* (F. P. 942 591 vom 3/3. 1947, ausg. 11/2. 1949. Schwz. Priorr. 7/3., 19/11. 1946 u. 6/2. 1947.)

DONLE. 4809

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande (Erfinder: J. van der Vliet und W. Stevens), Herstellung von 7-Dehydrosterinen. Zur Herst. von 7-Dehydrosterinen, bes. 7-Dehydrocholesterin, werden 7-Halogensterinverbb. mit Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln, bes. tert. Aminen, vorzugsweise in Abwesenheit von Sauerstoff, behandelt. Die 7-Halogensterinverbb. stellt man durch Einw. von Halogen substituierenden Mitteln auf ein Sterinacetat, -stearat, -formiat oder -dioxalat her. Die Prodd. zeichnen sich durch starke antirachit. Wrkg. aus. Z. B. wird Cholesterinacetat mit N-Bromylacetamid im Unterschuß bromiert, worauf man Bromwasserstoff mit Chinolin bei ca. 90° abspaltet. (Schwed. P. 124 520 vom 25/1. 1944, ausg. 5/4. 1949. Holl. Priorr. 28/1. u. 12/11. 1943.)

J. SCHMIDT. 4809

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande (Erfinder: J. van der Vliet und W. Stevens), Herstellung von Bestrahlungsprodukten von einem 7-Dehydrosterin. Aus einem 7-Halogensterin oder dessen Derivv. spaltet man Halogenwasserstoff ab u. bestrahlt die so erhaltenen 7-Dehydrosterine, bes. 7-Dehydrocholesterin, mit UV-Licht. Die Prodd. zeichnen sich durch hohe antirachit. Wirksamkeit aus. (Schwed. P. 124 523 vom 25/1. 1944, ausg. 5/4. 1949. Holl. Priorr. 28/1. u. 12/11. 1943.)

J. SCHMIDT. 4809

Merck & Co., Inc., Robert Lawrence Peck, Donald Edwin Wolf und Karl August Folkers, V. St. A., Veresterung von Penicillin G (I). Das mit *Penicillium notatum* 832 NRRL herstellbare I wird in das Na-Salz übergeführt, dieses mit Säure wieder zu I zers. u. I mit Diazomethan, Diazoäthan u. dgl. verestert. — Z. B. löst man 239 mg I-Na-Salz in 25 cm³ W., kühlt die Lsg. auf 0—5°, säuert sie auf pH 2 an, extrahiert sie mit Ae., behandelt die äther. Lsg. 3—5 Min. im Eisbad mit Diazomethan, dampft unter vermindertem Druck ein. Methylpenicillin G, C₁₇H₂₀O₄N₂S, [α]_D²³ = +289° in Methanol. — Äthylester von I, [α]_D²³ = +200°. — *Antibiotica von prolongierter therapeut. Wirkung.* (F. P. 943 704 vom 18/12. 1946, ausg. 16/3. 1949. A. Prior. 20/12. 1945.)

DONLE. 4811

Merck & Co., Inc., Ralph Mazingo, Karl Folkers und Nelson Roy Easton, V. St. A., Herstellung von Zwischenprodukten für die Synthese von Penicillamin. Zu 2-Alkyl-4-iso-propyliden-5(4)-oxazolonen, ihren Hydratations- u. Zwischenprodd. gelangt man in einer Reaktionsfolge, die mit der Umsetzung eines N-α-Halogenacylvalins mit einer heterocycl.

N-Verb. zu einer salzartigen Additionsverb. beginnt. Aus dieser kann das entsprechende 2-Alkyl-4-isopropyliden-5(4)-oxazolone durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gewonnen werden. Im allg. wird jedoch das Oxazolone nicht isoliert, sondern zu der entsprechenden α -Acylamino- β , β -dimethylacrylsäure gespalten, die, gegebenenfalls als Ester, mit H_2S in Methylalkohol bei Ggw. von Na-Methylat zum N-Acylpenicillamin(ester) umgesetzt werden kann. Hieraus durch Behandlung mit wss. Mineralsäure *dl*-Penicillamin (*dl*- β , β -Dimethylcystein). — Z. B. rührt man in eine eisgekühlte Lsg. von 29,2 g *dl*-Valin in 250 cm³ n-NaOH 23,25 g Chloracetylchlorid ein, gibt gleichzeitig 250 cm³ n-NaOH zu, rührt 40 Min., versetzt mit 20,5 cm³ konz. HCl in 50 cm³ W., engt unter Vakuum auf das halbe Vol. ein, filtriert die Kristalle von *dl*-Chloracetylvalin (I) ab, F. 128—130° (aus Methylalkohol). — Eine Lsg. von I in Pyridin wird 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Quaternäres Salz, vom F. 212—213°, gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid bis zur Entstehung einer klaren Lsg., Eingießen in W., Extrahieren mit Chlf. u. Eindampfen als festen Rückstand α -Acetylamino- β , β -dimethylacrylsäure (II), F. 198—200° (aus Aceton). Sublimiert man jedoch das Reaktionsgemisch bei 0,1 mm Hg u. einer bis zu 100° gehenden Badtemp., so kann als Zwischenprod. 2-Methyl-4-isopropyliden-5(4)-oxazolone, F. 35—36°, isoliert werden, das sich mit der Luftfeuchtigkeit zu II umsetzt. (F. P. 943 779 vom 22/3. 1947, ausg. 17/3. 1949. A. Prior. 22/3. 1946.) DONLE 4811

Merck & Co., Inc., John Clark Sheehan, Ralph Mazingo, Karl Folkers und Max Tishler, V. St. A., Herstellung von *dl*-Penicillamin (I) und dgl. Ein 2-Alkyl-4-isopropyliden-5(4)-oxazolone oder eine α -Acylamino- β , β -dimethylacrylsäure (vgl. F. P. 943 779; vorst. Ref.) wird mit absol. H_2S -gesätt. Methanol behandelt, das Gemisch mit wasserfreier Mineralsäure neutralisiert u. das Lösungsm. entfernt. Dabei fällt eine 2-Alkyl-5,5-dimethyl- Δ^2 -thiazolin-4-carbonsäure an, die unter Wasseranlagerung in ein *dl*-Acylpenicillamin übergeführt werden kann. Hieraus mit Halogenwasserstoff *I-Hydrohalogenid*, dann mit Pyridin freies I. — Die Oxazolone usw. erhält man auch, wenn man aus Dimethylacrylsäure α -Amino- β -methoxyisovaleriansäure (II) herstellt u. diese mit einem niedrigen aliphat. Säureanhydrid behandelt. — Z. B. erwärmt man 73,5 g II, 180 cm³ Essigsäureanhydrid u. 1 cm³ Triäthylamin $\frac{1}{2}$ Stde. schwach u. isoliert 2-Methyl-4-isopropyliden-5(4)-oxazolone, $C_7H_9O_2NS$. Hieraus mit H_2S in Methanol 2,5,5-Trimethyl- Δ^2 -thiazolin-4-carbonsäure, $C_7H_{11}O_2NS$, F. 130—132°, dann mit warmem W. *N*-Acetyl-*dl*-penicillamin, $C_7H_{13}O_3NS$. Diese Verb. auch aus dem aus II bereiteten Azlacton. — *I-Hydrochlorid*, F. 145—148° (Zers.). — I, F. 201—202° (Zers.). (F. P. 943 780 vom 22/3. 1947, ausg. 17/3. 1949. A. Prior. 22/3. 1946.) DONLE 4811

Merck & Co., Inc., Ralph Mazingo, James F. McPherson und Karl Folkers, V. St. A., Herstellung von Zwischenprodukten für die Synthese von Penicillin. Man setzt eine α -Acylamido- β , β -dimethylacrylsäure mit einer aliphat. Thiocarbonsäure zu einer α -Acylamino- β -acylthioisovaleriansäure (N.S.-Diacyl-*dl*-penicillamin) um u. hydrolysiert diese zur *rac.* α -Amino- β -mercaptoisovaleriansäure, d. h. zu *dl*-Penicillamin (I). — Z. B. erhitzt man 2 g α -Acetamido- β , β -dimethylacrylsäure (Zers. 200—201°) mit 7 cm³ Thioessigsäure vom Kp. 88—89° 16 Stdn. unter Rückfluß u. dampft die klare orangefelbe Lsg. zur Trockne. Die dabei entstehende α -Acetamido- β -acetothioisovaleriansäure wird mit 31 cm³ Eisessig, 5 cm³ konz. HCl u. 19 cm³ W. 2 Stdn. auf 90° erwärmt u. die hydrolysierte Lsg. unter vermindertem Druck zur Trockne gedampft, wobei *I-Hydrochlorid* zurückbleibt. Es wird in W. gelöst, mit NaOH auf pH 6 gestellt u. mit $HgCl_2$ -Lsg. versetzt. Gelbliches *I-HgCl_2*-Additionsprod., das mit H_2S zers. u. wieder in *I-Hydrochlorid*, F. 145—148°, übergeführt wird. Hieraus reines I, F. 201—202°. — Analoge Rkk. können mit α -Propionamido- β , β -dimethylacrylsäure, α -Benzamido-, α -Butyramido- oder α -Phenacetylamido- β , β -dimethylacrylsäure einerseits u. mit Thiopropion- oder Thiobuttersäure andererseits ausgeführt werden. (F. P. 943 781 vom 22/3. 1947, ausg. 17/3. 1949. A. Prior. 22/3. 1946.) DONLE 4811

L. M. Spalton, Pharmaceutical emulsions and emulsifying agents. London: Morgan Bros. 1949. (132 S.) 8 5.—

— Katalog pharmazeutischer Spezialerzeugnisse, Ausgabe 1949. Stuttgart: Stuttgarter Adressenverlag. 1949. (1000 S.) DM 25.—

— Lehrbuch für Drogisten. Bd. 2, T. 2: Drogenkunde. Bearb. v. Adolf Rettenmaler. 5. Aufl. Oldenburg: Verl.-Ges. R. Müller. 1949. (VIII + 258 S. m. Abb.) 8°. DM 10,50.

G. Analyse. Laboratorium.

J. B. Niederl, D. R. Kasanof, G. K. Kisch und D. Subba Rao, Molekulargewichtsbestimmung durch isothermische Mikrodestillation. Die seinerzeit beschriebene Abänderung des Verf. von BARGER (C. 1928. II. 918) zur Best. des Mol.-Gew. durch isotherme Mikrodest. mit Hilfe von parallelen Zwillingscapillaren wird durch eine neues einfaches Verf. mit

Hilfe von gegenübergestellten Zwillingscapillaren dargestellt. Durch Verringerung der Dampfraumlänge auf einen Mindestwert von 6–8 mm u. Verwendung von geeigneten Lösungsmitteln erhält man in 24 Stdn. Änderungen, die 10–20 mal so groß wie bisher sind, u. endgültige Ergebnisse innerhalb von 48 Stunden. Das Verf. erfordert für einen Vers. nur 25 cm³ Lsg. von 0,5 mg Ausgangsstoff, der wiedergewonnen werden kann. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 132–41. 1/4. 1949. New York, Univ., Graduate School. [Orig.: engl.]

WESLY. 5011

A. L. Biermasz und H. Hoekstra, *Die Messung von Längenänderungen mit Hilfe von Dehnungsmeßstreifen*. Es werden Dehnungsmeßstreifen nach dem KELVINschen Prinzip (Änderung des elektr. Widerstandes mit der mechan. Spannung) beschrieben, die zur Best. von Längenänderungen oder Schwingungen von Konstruktionsteilen in Gebrauch sind. Sie bestehen aus zickzackförmig gebogenen Drähten, die auf einem genügend dünnen papierenen Träger aufgeleimt sind. Als Draht hat sich Konstantan bewährt. (Philips techn. Rdsch. 11. 25–34. Juli 1949.)

KLEFFNER. 5048

William N. Carson jr., *Gasblasenerzeuger*. Das Gerät kann leicht als Gaswäscher Gasabsorber oder Drucksicherheitsregler ausgebildet werden u. besitzt 2 Auffangräume, deren einer das Rücksaugen der Fl. in die Gaszuleitung verhindert u. deren anderer Flüssigkeitströpfchen aus dem Gasstrom zurückhält u. wieder der Hauptmenge zuführt, auch solche, die wie Hg-Tröpfchen nur schwer aus einem schnellen Gasstrom abzuscheiden sind. (Analytic. Chem. 21. 538. April 1949. Columbus, O., The Ohio State Univ.)

METZENER. 5086

Robert Kunin, *Ionenaustausch*. Literaturübersicht, bes. aus den Jahren 1940–48, mit ausführlichen Erörterungen, Tabellen u. Diagrammen über die analyt. Anwendung von Ionenaustauschprozessen. Die Arbeit enthält eine Tabelle über die im Handel befindlichen Ionenaustauschmaterialien, ihre Hersteller, Zus. u. Kapazität, Diagramme über die Trennung von Gemischen *seltener Erden* durch fraktionierten Ionenaustausch sowie ein Schema zur Trennung von *Aminosäuregemischen*. — 54 Zitate. (Analytic. Chem. 21. 87 bis 96. Jan. 1949. Philadelphia, Pa., Röhm & Haas Co.)

GERHARD GÜNTHER. 5050

R. P. Loveland, *Farbige Mikrophotographie im Laboratorium*. VI. beschreibt einen App. u. eine Meth. zur vereinfachten Mikrophotographie. Die Anwendung von Rollfilmkamera u. Blitzlicht machen eine Verdunkelung überflüssig. Visuelle u. photoelektr. Photometer werden diskutiert. Methoden zur qualitativen u. quantitativen Analyse der Beleuchtung werden beschrieben u. Kriterien zur optimalen Belichtung gegeben. Die Verwendung eines Photometers, dessen spektrale Empfindlichkeit der des Farbfilms angepaßt ist, vereinfacht die Beleuchtungsanalyse. Es wird ein Verf. angegeben, aus den Photometeranzeigen bei verschied. vorgeschalteten Farbfiltern die Eignung der Lichtquelle für die Farbenphotographie zu kennzeichnen. (Analytic. Chem. 21. 467–74. April 1949. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Comp.)

LINDBERG. 5056

W. R. Domingo, *Das Pulfrich-Photometer, Typ I b/7, umgebaut für photoelektrische Messungen*. Das PULFRICH-Photometer für visuelle Colorimetrie läßt sich leicht zu einem photoelektr. Absorptionsmeßgerät umbauen, bei dem die Effekte von Schwankungen der Spannung an der Lampe eliminiert sind. Zu den Hauptteilen des ursprünglichen Instrumentes kommen für diesen Zweck hinzu: 2 Linsen von +15 Dioptrien, 2 Prismen, 1 veränderlicher Widerstand zur Empfindlichkeitseinstellung, 2 kreisrunde Selen-Sperrschicht-Photozellen mit 25 mm Durchmesser, ein doppelter Satz von ILFORD-Spektralfiltern Nr. 600–609 u. ein Galvanometer. Schema der opt. u. elektr. Anordnung u. Bild des umgebauten Instrumentes. (Chem. Weckbl. 45. 425–27. 25/6. 1949. Kampen, Nordostpolderwerke, Bodenkundl. Labor.)

FAESSLER. 5064

Philipp R. Fehlandt, *Das Einstellen von Natronlauge*. Als instruktive Übung für Anfänger wird die Normalität einer dünnen NaOH-Lsg. ermittelt durch Entnahme eines möglichst genau abgelesenen Vol. mittels Meßzylinder, Eindampfen mit HCl in kleinem Überschuß in gewogener Schale, Trocknen u. Wägen des erhaltenen NaCl u. Berechnen der Anzahl Mole für einen Liter der Lauge. (J. chem. Educat. 26. 322–23. Juni 1949. Tacoma, Wash., Coll. of Puget Sound.)

BLUMRICH. 5070

Georg Roeder, *Normallösungen*. Eingehende Beschreibung u. Ableitung des Begriffes der Normalisg. mit Beispielen. Bericht über die Herst. u. Titerstellung von CO₂-haltiger u. CO₂-freier Natronlauge. Beschreibung der Herst. u. Handhabung eines Spritzkölbchens, um aus Stammlsg. Verdünnungen herzustellen, deren Titer gleich dem der Stammlsg. ist. Hinweis auf die Notwendigkeit einwandfreien dest. Wassers. (Molkerei-Ztg. 2. 569–70. 11/12.; 589–90. 18/12. 1948; 3. 5–7. 1/1. 1949. Gießen.)

GRAT. 5070

L. Rosenthaler, *Die Kaliumjodidampulle in der Bromo-Jodometrie*. Als sicherstes Mittel zur Vermeidung von Bromverlust wird die Verwendung einer starkwandigen

Flasche für die Ausführung der Best. u. anfänglicher Zusatz der notwendigen KJ-Menge in einer dünnwandigen Ampulle, die leicht durch Ausziehen eines kleinen Reagensglases hergestellt werden kann, vorgeschlagen. Nach Beendigung der Bromeinw. wird die Flasche so stark geschüttelt, daß die Ampulle zerbricht. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 188. Mai 1949. Istanbul, Univ., Galen. Inst.) NEUWALD. 5066

Wm. Seaman, W. H. McComas jr. und G. A. Allen, *Feuchtigkeitsbestimmung mit dem Karl-Fischer-Reagens*. Gegenüber der ursprünglichen Meth. mit einer einzigen Reagenslsg., die infolge Zers. immer neu eingestellt werden muß, wird das Verf. von JOHANNSEN empfohlen, bei dem die Probe mit einer SO_2 -Lsg. in Methanol-Pyridin gemischt wird, zu der eine methanol. Jodlsg. bis zur bleibenden Färbung zugesetzt wird. Die Rk. verläuft unter diesen Umständen stöchiometrisch ohne Neben-Rkk.: $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{J}_2 = \text{SO}_3 + 2\text{HJ}$. Bei Berechnung nach dieser Gleichung ist aber der Wassergeh. der methanol. J-Lsg. zu berücksichtigen, u. es ist deshalb praktischer, die gegen Luftfeuchtigkeit geschützte, haltbare Lsg. empir. zu eichen. Ferner werden die Bedingungen der Rücktitration bei Anwendung eines J-Überschusses, der nicht zu groß sein darf u. zwischen -10 u. -15° eine Aufbewahrungszeit von 10 Min. zuläßt, festgelegt, wodurch die elektrometrische Endpunktsbest. durch Titration mit Lsgg. von bestimmtem Wassergeh. ermöglicht wird. (Analytic. Chem. 21. 510—12. April 1949. Bound Brook, N. J., Amer. Cyanamid Co., Calco Chem. Div.) METZENER. 5074

A. W. Kisselew, W. F. Kisselew, N. N. Mikoss, G. G. Muttik, A. D. Runow und K. D. Schtscherbakowa, *Automatisches Calorimeter mit konstantem Wärmeaustausch zur Untersuchung der Adsorptionswärmen von Gasen und Flüssigkeiten*. Vff. beschreiben 2 Calorimetertypen mit sorgfältiger automat. Steuerung der elektr. Heizung des Calorimetermantels zwecks Herabdrückung vor allem der Strahlungsverluste. Für die Gasadsorptionscalorimeter geben Vff. eine Empfindlichkeit von 0,00005—0,0002 cal/1 g Adsorbens u. für das Flüssigkeitsadsorptionscalorimeter eine solche von 0,0005—0,002 an. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 577—94. Mai 1949. Moskau, Lomonossow-Univ., Labor. für Adsorption, u. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für physikal. Chem., Labor. für Sorptionsprozesse.) AMBERGER. 5084

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Raoul Villière, *Vorbereitung und Probenahme zur chemischen Analyse von Gußeisen*. Allg. Anweisungen zur Probenahme. Bei Grauguß ist vor der Entnahme von Spänen durch Bohren oder Fräsen die Gußhaut abzuschleifen. Die Späne werden durch ein Sieb von 0,5 mm Maschenweite gegeben, der Rückstand gemörsert u. erneut gesiebt, bis die Gesamtprobe diese Körnung hat. Bei Temperguß geht man in gleicher Weise vor, gibt jedoch den Siebrückstand nicht in den Mörser, sondern analysiert Rückstand u. Feinanteile getrennt. Durch Umrechnung der anteiligen Gewichte findet man die Analyse der Gesamtprobe. Weißes Gußeisen wird in erbsengroße Stücke zerkleinert, diese in Rechteckform ausgelegt, Diagonale gezogen u. 2 gegenüberliegende Sektoren entfernt, der Rest erneut ausgelegt usw., bis die endgültige Probe übrigbleibt. Diese wird gemörsert, bis sie durch ein Sieb mit der Maschenweite von 0,25 mm hindurchgeht. (Fonderie 1949. 1711—13. Aug.) KRÄMER. 5110

E. C. Zuppan und A. E. Martin, *Schnellanalyse saurer Schlacken*. Vff. beschreiben die Entw. einer Schnellmeth. zur Best. von FeO , MnO u. Cr mit dem Reflektionsspektrophotometer. Eine feingemahlene Schlackenprobe wird mit Immersionsöl gemischt, mit einem Deckglas versehen u. in der Reflektionseinrichtung eines üblichen Spektrophotometers untersucht. Aus den Reflektionswerten lassen sich nach angegebenen Tabellen MnO -, FeO - u. Cr -Gehh. bestimmen. Diese Meth. zeichnet sich durch größere Genauigkeit aus als andere Schnellmethoden. (Amer. Foundryman 15. Nr. 4. 126—32. April 1949.) KRÄMER. 5110

Alfred Woldan, *Silbernachweis in Silicaten*. Es wird ein Verf. entwickelt, um Ag mittels des wasserlöslichen, tief orangefarbenen, komplexen Tetrapyridino-Silber(II)-per-sulfates, $[\text{Ag}(\text{II})(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4]_2\text{S}_2\text{O}_8$, qualitativ u. quantitativ zu bestimmen. Für die qualitative Best. eignet sich $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ für die quantitative, colorimetr. Best. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in natronalkal. Lsg. am besten. Mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ lassen sich noch 0,05 γ Ag nachweisen. Für die quantitative Best. wird eine Eichkurve für Ag-Konz. von 1,8—18,0 γ/cm^3 aufgestellt, die einen stetigen, in einem bestimmten Bereich dem LAMBERT-BEERschen Gesetz folgenden Verlauf zeigt. Fremdelemente stören nicht; doch ist es ratsam, Fe vor der Ag-Best. zu entfernen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 192—200. 1/4. 1949. Graz, TH, Inst. für Mikrochem. u. Geochem.) WESLY. 5110

Moss Vernon Davis und Fred H. Heath, *Die qualitative Trennung von Cadmiumion und Cupriion*. Anstatt Cu^{++} mit dem giftigen KCN zu fällen, wird seine Trennung von Cd^{++}

durch dessen Fällung als farbloses Cyanat in neutraler oder schwach saurer Lsg. mit dem harmlosen KCNO vorgenommen, wobei Cu⁺ in einem dunkelblauen Komplex in Lsg. bleibt. (J. chem. Educat. 26. 277. Mai 1949. Gainesville, Flor., Univ. of Florida.)

BLUMRICH. 5110

C. W. Barker, M. Cahill und R. S. Young, *Trennung von Cadmium bei Anwesenheit großer Gehalte an Zink*. Beim Ausfällen von Cd aus schwach sauren Lsgg. mit H₂S wird auch schlecht filtrierbares ZnS ausgeschieden. Die Trennung gelingt erst nach mehrmaliger Abscheidung mit H₂S. Zur Vermeidung des schlechtens Filtrierens des CdS-ZnS-Nä. wird das Cd mit Zn-Staub niedergeschlagen. Durch 2 nachfolgende Trennungen mit H₂S erhält man Zn-freies CdS. Eine genaue Arbeitsanweisung wird gegeben. (Metallurgia [Manchester] 39. 260. März 1949. Rhodesia Broken Hill Developm. Co., Ltd.)

STEIN. 5110

b) Organische Verbindungen.

L. N. Petrowa, *Bestimmung der Bromzahl von ungesättigten Carbonylverbindungen*. Die Meth. von KAUFMANN zur Best. der Bromzahl hat sich bei vielen ungesätt. Aldehyden bewährt. Bei Ketonen u. Säuren mit Doppelbindung in α -Stellung zum Carbonyl oder Carboxyl hingegen ist die übliche Meth. der Rücktitrierung von Br ungeeignet. Vi. stellt fest, daß bei Anwendung von Anethol bei der Rücktitrierung brauchbare Ergebnisse erzielt werden. Die Geschwindigkeit der Br-Addition hängt von der Stellung der Doppelbindung ab u. kann zur Aufklärung des Reaktionsvorganges dienen. α -Jonon zeigt nach 10 Min. die Bromzahl 83 (2 Br), nach 12 Stdn. erhöht sich der Wert auf 166 (4 Br), bei β -Jonon bleibt der Wert (83) auch bei langem Stehen unverändert. Bei der Isomerisation von Pseudojonon zu Jonon erhält man erst nach 2 Stdn. einen konstanten Wert, es bildet sich vorübergehend ein Hydrat. Tabellen im Original. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 122—27. Febr. 1949.)

OBERN. 5360

Nydia Goetz-Luthy, *Schmelzanalyse, eine Schnellmethode zur Identifizierung organischer Verbindungen*. Es wird die von L. u. A. KOFLER (Mikromethoden zur Kennzeichnung organ. Stoffe u. Stoffgemische) als Kontaktmeth. bezeichnete Beobachtung von Schmelz- u. Erstarrungserscheinungen unter dem Polarisationsmikroskop beschrieben u. ihr Nutzen am Beispiel der schnellen Identifizierung der Bestandteile eines Gemisches von 2-Amino- u. 2-Methylaminochinolin u. der Erkennung der 2-Dimethylverb. als Verunreinigung dargelegt. (J. chem. Educat. 26. 159—62. März 1949. Stanford, Calif., Stanford Univ.)

BLUMRICH. 5364

F. Turba, R. Haul und G. Uhlen, *Colorimetrische Bestimmung von Nitroparaffinen*. Es werden Methoden zur Best. von prim. (I) u. sek. (II) Nitroparaffinen u. von Dinitroparaffinen (III) angegeben. Die Best. von I geht auf eine von V. MEYER u. G. AMBÜHL (Ber. dtsh. chem. Ges. 7. [1874.] 670) gefundene Kupplungs-Rk. von Diazoniumsalzen mit den Alkalisalzen von I zurück. Die dabei prim. gebildeten Azoverbb. lagern sich in Phenylhydrazonen von Nitroaldehyden um, die colorimet. bestimmt werden. Man verwendet diazotierte Sulfanilsäure als Diazoniumverb. u. arbeitet bei dem durch Glykokollpuffer eingestellten p_H 6; I wird in 10% ig. wss. Methanol gelöst. Nitromethan (IV) gibt so eine spezif. kirschrote Färbung, die in einem Konzentrationsbereich von 0,01—0,1 Gewichts-% mit Hilfe des Filters S 55/37 auswertbar ist. Nitroäthan (V) u. 1-Nitropropan (VI) geben beide einen gelben Farbton, den man in einem Konzentrationsbereich von 0,01—0,25 bzw. 0,02—0,25 Gewichts-% mit Hilfe des Filters K 7/37 oder in einem Konzentrationsbereich von 0,005—0,025 bzw. 0,0005—0,0025 Gewichts-% mit Hilfe des Filters S 43 auswerten kann. Schichtdicke bei allen Messungen: 1 cm. Mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen: 1—5%. II u. Alkylnitrite stören nicht; IV kann neben V u. VI bestimmt werden, V u. VI können nicht nebeneinander, jedoch als Summe in Abwesenheit von IV bestimmt werden. Auf eine weitere Möglichkeit der Best. von IV durch die Kondensation mit 1,2-naphthochinon-4-sulfosaurem Na in alkal. Lsg. zu einem violettroten Farbstoff wird hingewiesen. II bestimmt man durch Ausschütteln der durch Umsetzung mit HNO₂ entstehenden Pseudonitrile mit Toluol, in dem sich diese mit blauer Farbe lösen, u. Messung innerhalb eines Konzentrationsbereichs von 0,25—1,25 Gewichts-% mit dem Filter S 61 bei der Schichtdicke 3 cm im PULFRICH-Photometer. Die Farb-Rk. wird nicht gestört durch I, 1,1-Dinitropropan u. Alkylnitrite. III bestimmt man durch Messung der gelben Farbe der Alkalisalze einer 0,003—0,2% ig. Lsg. in 50% ig. Methanol mit Hilfe des Filters S 43 bei der Schichtdicke 1 cm. (Angew. Chem. 61. 74—75. Febr. 1949. Bad Ems, KWI für Arbeitsphysiol. u. Hamburg, Chem. Staatsinst.)

K.-F. MÜLLER. 5400

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

V. Podroužek, *Die serographische Reaktion*. Als „serograph. Rk.“ wird eine analyt. Meth. zur Best. der Veränderung des physikal.-chem. Charakters einer Eiweißpartikel bezeichnet, deren Grundlage auf dem polarograph. Nachw. der Veränderung des Verh.

des Eiweißes gegen ein proteinabbauendes Reagens beruht. Man kann diese Meth. zur Best. der Synapsis irgendeines Stoffes im Eiweißträger verwenden, sei es von Substanzen, die den Originalsimplex nicht stören (Elektrolyte, Aminosäuren usw.), sei es von Substanzen, die prim. den Eiweißträger angreifen (Immunoreagine). In beiden Fällen ist sowohl die quantitative Auswertung der Rk. als auch die Best. der Simplexsusceptibilität gegen das untersuchte Ergon möglich. Man kann daher aus den Ergebnissen der serograph. Rk. quantitative ergonometr. Schlüsse ziehen u. die entsprechende Feron-Empfindlichkeit bestimmen. Die serograph. Rk. ist daher in erster Linie zum Studium physiol. u. pathophysiol. Vorgänge bestimmt, die sich in den Eiweißsimplexten des Blutplasmas abspielen. (Casopis českého Lékárnictva. Vědecká příloha 62. 16—21. 1949.)

STEINER. 5728

Frederick C. Bauer jr. und Edwin F. Hirsch, *Eine neue Methode zur colorimetrischen Bestimmung der Gesamtfettsäureester im menschlichen Serum*. Die von Vf. entwickelte Meth. beruht auf der Überführung der Fettsäureester in *Hydroxamsäuren* u. darauffolgender Herst. gefärbter Ferrisalze. Die Ester werden mit einer Mischung von 3 Teilen 95% ig. A. u. 1 Teil Ae. dem Serum entzogen u. in der Wärme mit $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ behandelt. Bldg. der Ferrisalze bei 25°; Best. im COLEMAN-Spektrophotometer. Da die Kurven für Palmitin-, Olein-, Linol- u. Myristinsäure fast gleichartig sind, wurde mit Palmitinsäure die Calibrierung vorgenommen. Zur Herst. der Ferriverbb. wird *Ferriperchlorat* verwendet. (Arch. Biochemistry 20. 242—50. Febr. 1949. Chicago, Univ., Dep. of Patholog. St. Lukes-Hosp.)

BAERTICH. 5728

Ernst Kirberger, *Eine einfache colorimetrische Bestimmung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure im Harn und ihre Bedeutung für die Leberfunktionsprobe mit Testacid*. Für die von Vf. mitgeteilte klin. Routinemeth. zur Best. der p-Oxyphenylbrenztraubensäure (I) (Testacid „Homburg“, CHEMIEWERK HOMBURG A. G., Frankfurt/M.) wird die bei der Phenylbrenztraubensäure angewandte $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen-Rk., die Bldg. eines Hydrazons mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, das sich in NaOH unter Rotfärbung löst, benutzt u. die Messung durch Verwendung des Stufenphotometers wesentlich vereinfacht. Der Harn darf kein Aceton u. keine Acetessigsäure enthalten, ebenso wie auch therapeut. Vitamin C-Zufuhr während der Zeit der Funktionsprobe zu unterlassen ist, da alle diese Substanzen wegen ihrer eigenen Ketongruppen die Best. stören. *Glucose* in 5% ig. Lsg. beeinträchtigt die Bestimmung. Der Gesunde scheidet lediglich kurzfristig in geringen Mengen I aus, während bei dem Leberinsuffizienten die Ausscheidung wesentlich erhöht ist u. protrahiert verläuft. (Klin. Wschr. 27. 48—50. 15/1. 1949. Hamburg, Univ., Physiol.-Chem. Inst.)

BAERTICH. 5732

Foxboro Co., Foxboro, übert. von: Wilfred H. Howe, Sharon, Mass., V. St. A., *Bestimmung der Dichte* von Fl. oder Suspensionen fester Stoffe in Fl., auch bei hohen Drucken in geschlossenen Behältern, durch Fernmessung des Auftriebs eines Schwimmers. Der Auftrieb wird z. B. auf einen flachen, biegbaren Bauteil übertragen, der beiderseits mit den bifilar verlegten Drähten je eines zug- u. druckabhängigen elektr. Widerstandes belegt ist. Quotientenmessung. — 7 Zeichnungen. (A. P. 2460 503 vom 26/2. 1945, ausg. 1/2. 1949.)

B. SCHMIDT. 5043

Davison Chemical Corp., übert. von: Paul Bell Davis, Baltimore, Md., V. St. A., *Mittel zum Anzeigen der Gegenwart und der Menge von Feuchtigkeit in einer Gasatmosphäre* durch Farbänderung, bestehend aus *Silicagel* als Adsorptionsmittel u. Trägermaterialie die wasseranziehende Substanz, z. B. *Co-Sulfat*, *Co-Bromid*, *Co-Phosphat*, *Co-Chlorid*, *Co-Jodid*, *Co-Thiocyanat*, *Cu-Bromid*, *Cu-Chlorid*, *Co-Fluorsilicat*, welche bei Wasseraufnahme ihre Farbe ändern. Z. B. ist CoCl_2 in wasserfreiem Zustande blau u. in wasserhaltiger Form rosarot gefärbt. — *Silicagel* wird auf 850° F erhitzt u. auf eine Teilchengröße von 6—16 Maschen gebracht. Danach wird das Gel mit einer CoSO_4 -Lsg. imprägniert, so daß ca. 2% CoSO_4 von dem *Silicagel*, auf Trockenprod. berechnet, aufgenommen werden. Das bei 300° F getrocknete Prod. wird bei 475° F aktiviert. Es ist dunkelpurpurfarben u. hat einen MUNSSELL-Farbwert von 5,0 P 4/12. Bei Aufnahme von 0,25—0,5% W. ändert sich die Farbe in ein helleres Purpurrot mit dem Farbwert zwischen 7,5 P 4/8 u. 5,0 RP 6/10 M.C.V. — *Silicagel* wird mit 2% CoBr_2 imprägniert u. bei 200° F getrocknet. Das Prod. hat einen MUNSSELL-Farbwert von 10,0 GY 3/4. Bei Aufnahme von 10% Feuchtigkeit ändert sich der Farbwert auf 5,0 YR 7/8 M.C.V. u. von 20% Feuchtigkeit auf 2,5 YR 7/6 M.C.V. — *Silicagel* wird mit 0,5% $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ imprägniert, bei 250° F getrocknet u. bei 400° F aktiviert. Der Farbwert des Trockenprod. ist 7,5 PB 3/10. Nach Aufnahme von 10% W. beträgt der Farbwert 5,0 R 8/4 M.C.V. u. von 20% W. 2,5 R 8/4 M.C.V. — *Silicagel* wird mit 4% CuBr_2 imprägniert, bei 250° F getrocknet u. bei 600° F aktiviert. Das Prod. hat den MUNSSELL-Farbwert von ca. 5,0 GY 2/2. Bei Aufnahme von 5% W. ändert sich der Wert in 5,0 G 5/8 M.C.V. u. bei 10% W. in 10,0 G 5/6 M.C.V.

(A. PP. 2 460 065, 2 460 066, 2 460 067, 2 460 068, 2 460 069, 2 460 070, 2 460 071, 2 460 072, 2 460 073 u. 2 460 074, alle vom 7/2. 1945, ausg. 25/1. 1949.)

F. MÜLLER. 5075

Bailey Meter Co., Del., übert. von: **Anthony J. Hornfeck**, Cleveland Heights, O., V. St. A., *Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen*. Der O₂-Geh. von Verbrennungsgasen läßt sich magnet. bestimmen, weil die magnet. Permeabilität von O₂ ($= 1 + 1,95 \cdot 10^{-6}$) wesentlich höher als die aller anderen Gemischbestandteile ist. Zwischen den mit Windungen versehenen Weicheisenpolschuhen eines permanenten Magneten aus „Alnico“ läuft eine sternartige Scheibe um, derart, daß der Zwischenraum zwischen den Polen abwechselnd mit dem zu untersuchenden, in die Vorr. eingeleiteten Gasgemisch u. dem Stoff (Glas, Quarz, plast. M.), aus dem die Scheibe gebildet ist, ausgefüllt ist. Hat dieser Stoff die Permeabilität 1, ist die Spannung des durch die Vorr. erzeugten Wechselstroms ein lineares Maß für den O₂-Geh. (u. zwar O₂-Mol./cm³) des Gasgemisches. Die Spannung wird über Verstärkerröhren, Bandfilter u. Induktion auf das Meßgerät übertragen. Ist die Permeabilität der Scheibe ungleich 1, wird der Fehler beseitigt, indem entweder die Wechselspannung gleichgerichtet u. durch eine Zusatzspannung berichtigt wird; oder es wird eine 2. mit N₂ gefüllte gleiche Vorr. der 1., mit dem zu untersuchenden Gemisch gefüllten, synchron angetriebenen Vorr. elektr. entgegengeschaltet, oder die Scheibe wird aus para- u. diamagnet. Stoffen in verschied. Schichtdicke zusammengesetzt, z. B. durch Beschichten einer Scheibe aus einem Celluloseester mit einer Fe-Oxydlackschicht. Zur Vermeidung von elektrost. Aufladungen wird die Scheibe aus halbleitendem Stoff hergestellt oder mit einem Anstrich aus koll. Graphit versehen u. geerdet. — Auch Prüfung von *plast. MM.* auf Fe-Geh. durch Vgl. von 2 Scheiben. — Ausführliche rechner. Ableitungen. — 7 Zeichnungen. (A. P. 2 467 211 vom 24/2. 1944, ausg. 12/4. 1949.)

B. SCHMIDT. 5087

C. J. Van Nieuwenburg et P. C. Wenger, *Tableaux des Réactifs pour l'analyse minérale. Troisième rapport de la Commission internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux de l'Union internationale de Chimie*. Paris: Libr. Istra. 1948. (204 S.)

Hobart H. Willard and others, *Instrumental methods of analysis*. London: Macmillan, 1949. (248 S. m. Abb.) 27 s. 6 d.

—, *Analyse der Metalle*. Hrsg. vom Chemiker-Fachausschuß d. Ges. Dt. Metallhütten- u. Bergleute e. V. Bd. 1 Schiedsverfahren. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1949. (VIII + 508 S. m. 25 Textabb.) 4^o. DM 36,—.

—, *Die Bestimmung schädlicher Stoffe in der Luft von Industrieräumen*. M.-L.: Goschmisdat, 1949. (288 S.) 16 Rbl. [in russ. Sprache]

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

René Dubrissay, *Die Entwicklung der angewandten Chemie von 1939—1949. Einfluß der neueren Thermodynamik*. Erläuterung des thermodynam. Verf. für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten an einigen techn. wichtigen Beispielen, wie Wassergas-Rk., Synth. von NH₃, CH₃OH, HCOH, HCl-Dissoziation u. Isobutanumlagerung. (Ind. chimique 36. 185—90. Sept. 1949.) HENTSCHEL. 5800

K. W. Fröhlich, *Die Bedeutung der Edelmetalle für die deutsche chemische Industrie 1939—1949*. Übersicht über die Verwendung von Ag, Au u. Pt-Metallen in der deutschen chem. Industrie, bes. im Apparatebau u. für Elektroden sowie für Katalysatoren unter Anführung der techn. damit durchgeführten katalyt. Reaktionen. (Chemie-Ing. Techn. 21. 267—68. Juli 1949. Frankfurt a. M., Degussa.) GERHARD GÜNTHER. 5810

F. Heinrich, *Der heutige Stand im Säureschutz und Säurebau*. Beschreibung des gegenwärtigen Standes von Forschung u. Produktion in Deutschland auf dem Gebiet des Säureschutzes u. des Baues säurefester Anlagen. Als Säureschutzwerkstoffe werden besprochen: Keram. Werkstoffe, Gummierungen, Anstriche, Kitte, Bitumina u. Kunststoff-Folien u. -überzüge. (Chemie-Ing. Techn. 21. 271—73. Juli 1949. Frankfurt a. M.) GERHARD GÜNTHER. 5814

J. Henry Rushton, *Mischen*. Literaturübersicht 1947/48 auf dem Gebiet des Mischens von Stoffen, bes. in fl. Phase (vgl. C. 1949. II. 1327). — 21 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 61—64. Jan. 1949. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) GERHARD GÜNTHER. 5826

—, *Ein hochempfindliches Differentialmanometer*. Das Manometer besteht aus zwei am Rande vereinigten Membranen. Der innere Hohlraum u. der Außenraum dienen der Druckmessung. Die Spreizung der Membranen ist ein Maß der Druckdifferenz; durch Beeinflussung von Widerstandsdrähten in WHEATSTONEscher Schaltung wird die Druckmessung auf elektr. Wege erreicht. Die Druckdifferenzmessung ist bis auf 0,001 mm Hg möglich, der Meßbereich ist 1 mm — 1 at. Druckdifferenzen sind bis zu 1 at meßbar.

der höhere Druck muß dabei außen liegen. Der Innendruck darf dagegen nur bis 0,2 at höher sein. Zwischen 20 u. 50° ist die Temperaturabhängigkeit der Empfindlichkeit gering; der Nullpunkt bleibt für wenigstens einen Tag auf 0,005 mm konstant auch bei Druckdifferenzänderungen von 0,2 at u. Temperaturänderungen von einigen Grad. Brauchbar ist das Instrument für Gase, organ. Dämpfe u. nichtkorrodierende Flüssigkeiten. Ein Tropfen einer Fl. genügt zur Feststellung der Temperaturabhängigkeit ihres Dampfdruckes durch Vgl. mit einem bekannten Dampfdruck. Das Gerät ist tragbar u. braucht nicht nivelliert zu werden. (J. Franklin Inst. 247. 66—67. Jan. 1949.)

SCHÜTZA. 5832

Hans Machemer, Analytische Betriebskontrolle von Luftzerlegungsanlagen. Vf. beschreibt eine Betriebs-Schnellmeth. der Best. von *Acetylen* in fl. *Sauerstoff*, die mit einfachen Mitteln von Schichtarbeitern ausgeführt werden kann. Die Meth. beruht auf Adsorption des C_2H_2 an Silicagel, Desorption, Umsetzung des C_2H_2 zu *Silber-* oder *Kupferacetylid* u. Abschätzung der Menge des Acetylid-Nd. durch das in einem genormten Fällrohr eingenommene Volumen. Die Meth. gestattet den sicheren Nachw. von $\frac{1}{50000}$ Vol.-% C_2H_2 in O_2 . Des weiteren wird eine ähnliche Meth. zur Best. von CO_2 + KW-stoffen beschrieben. Hierbei werden die KW-stoffe über CuO zu CO_2 verbrannt u. das Gesamt- CO_2 im Fällrohr als $BaCO_3$ erfäßt. Unterschiede von 0,5 mg C bei Verwendung von 5 Liter fl. O_2 werden noch deutlich erkannt. (Chemie-Ing. Techn. 21. 58—60. Febr. 1949. Mannheim-Rheinau.)

GERHARD GÜNTHER. 5848

I. Lewin, Thermodynamische Gegenüberstellung von Kälteaggregaten unter Bedingungen des Kreisprozesses. Vf. hat sich zur Aufgabe gestellt, Gleichungen zu entwickeln, mittels derer man mit genügender Genauigkeit die Kältecoeff. bei Kreisprozessen verschied. Körper mit bekannten thermodynam. Eig. berechnen kann. Hierzu wurden für verschied. Kühlmittel der Charakter der Änderung des Kältecoeff. beim Kreisprozeß mit gleichen gegebenen Kondensations- u. Siedetemp. untersucht u. dabei eine Gesetzmäßigkeit festgestellt, die besagt, daß der Kältecoeff. beim Kreisprozeß von Kühlmitteln ein u. derselben Gruppe im Bereich des gleichen, verhältnismäßig kleinen Temperaturintervalls eine konstante oder fast konstante Größe ist. Auf Grund dieser Gesetzmäßigkeit kann der zahlenmäßige Wert des Kältecoeff. beim Kreisprozeß für ein bestimmtes Betriebsmittel vorausgesagt werden, von dem nur bekannt ist, zu welcher Gruppe es hinsichtlich des Druckes gehört. Der zahlenmäßige Wert des Kältecoeff. charakterisiert aber den theoret. Leistungsverbrauch einer Kältemaschine für die gegebene Kälteerzeugung. (Холодильная Техника [Kälte-Techn.] 21. Nr. 1. 60—68. Jan./März 1949.)

R. RICHTER. 5850

Fredrik André Möller und Simon Hendrik Bertram, Holland, Herstellung von Wasser-in-Öl-Emulsionen. Als Emulgiermittel werden Prodd. verwendet, die im Mol. die Reste eines mehrwertigen Alkohols, einer Fettsäure u. einer mehrbas., organ. Säure enthalten u. unter Erhitzen polymerisiert u./oder kondensiert wurden. Das optimale Emulgiervermögen wird häufig erst kurz vor dem Gelpunkt erreicht; im allg. tritt dabei ziemlich plötzliche Eindickung auf. Bes. zweckmäßig ist es, von einem mit einer Fettsäure völlig oder teilweise veresterten mehrwertigen Alkohol oder einem Gemisch solcher Ester auszugehen u. dieses Material mit einer mehrbas. Säure umzuestern bzw. partiell zu verestern, dann das Prod. bis zum Auftreten der optimalen Emulgierkraft zu erhitzen. — Das Verf. unterscheidet sich von der Herst. modifizierter Glyptalharze oder Alkydharze dadurch, daß die Erhitzung mehrfach unterbrochen wird; auch ist es weder nötig noch erwünscht, von ungesätt. Fettsäuren oder ungesätt. Oxyfettsäuren auszugehen. — Die Auflösung der Prodd. gelingt beim Erhitzen mit einem unbehandelten Öl, das mit dem Ausgangsmaterial ident. sein kann. Sie eignen sich zum *Emulgieren von W. in Mineralöl*, für die *Herst. von kosmet. Präpp., Textilhilfsmitteln, Lederbehandlungsmitteln, Lecithinersatzstoffen*; geht man von Stoffen aus, die in ebaren Ölen u. Fetten vorkommen, so können die Prodd. bei der *Bereitung von Margarine, Mayonnaisen u. dergleichen* verwendet werden. — Die mehrbas. Säuren sollen nicht zu viele Oxygruppen enthalten. Wein- u. Citronensäure sind daher weniger, Äpfelsäure schon besser, *Malein-, Fumar-, Sebacinsäure* u. dergleichen am besten geeignet. Bevorzugte mehrwertige Alkohole sind *Glykol u. Glycerin*; am einfachsten ist es, von Triglyceriden auszugehen. Der oft ziemlich hohe Geh. der Prodd. an freier Säure wird mit Triäthanolamin oder dergleichen neutralisiert, ohne daß das Emulgiervermögen wesentlich beeinflußt wird. — Verbesserte Ergebnisse werden in verkürzter Umsetzung erhalten, wenn *Glycerin* zugesetzt wird, nachdem die Kondensation mit der mehrbas. Säure schon einige Zeit läuft; auch *Polyglycerin, Glykol, Polyglykol, Mannit* usw. kann man für diesen Zweck benützen. — Z. B. werden äquivalente Mengen *Erdnussölmonoglycerid* u. *Sebacinsäure* 7 Stdn. im CO_2 -Strom gerührt. Nun tritt ziemlich rasch Gelierung ein u. wird eine gleiche Gewichtsmenge

frisches Erdnußöl zugegeben. 0,5—1,5% des Prod. werden unter schwachem Erwärmen mit 99,5—98,5% Speiseöl oder -fett gemischt. Mit W., Milch usw. werden sehr haltbare W.-in-Öl-Emulsionen gewonnen. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 671 vom 5/3. 1947, ausg. 15/2. 1949. Holl. Prior. 8/3. 1946.) DONLE 5827

N. V. Algemeene Norit Mij., Holland, *Reinigung von Flüssigkeiten*, wie Lsgg. von Zuckern, organ. Säuren u. ihren Salzen mittels granulierter Aktivkohle. Man schickt die Fl. durch eine oder mehrere Kolonnen, die mit granulierter Kohle von folgenden Eigg. gefüllt sind: maximale D. 250 g/Liter; Benetzungswärme für Bzl. mindestens 23 cal/g trockene Kohle; Benzoladsorption aus einem bei 20° zu 92,7% gesätt. Luftstrom 60 g/100 g Kohle. Man regeneriert die Kohle in situ durch Behandlung mit einer alkal. u. gegebenenfalls anschließend mit einer sauren Flüssigkeit. Die Korngröße soll bei 0,5—1,5 mm liegen. Lyophile Koll. usw., die die Poren der Kohle rasch verstopfen, müssen vorher durch Behandlung mit Bentonit usw. aus den Fl. entfernt werden. — Die Kontaktdauer beträgt ½ Stde. oder mehr. — Die Regenerierungs-Fl. werden im Gegenstrom bei 50—100° durch die Kohle geführt. (F. P. 941 945 vom 18/2. 1947, ausg. 25/1. 1949. Holl. Prior. 30/4. 1943.) DONLE 5829

Infilco Inc., Chicago, Ill., übert. von: **Walter H. Green**, Geneva Township, Kane County, Ill., **George A. McBride**, Grosse Pointe, Mich., und **George A. Hertzog**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Leicht filtrierbare Niederschläge*. An sich schlecht filtrierbar ausfallende Ndd., von denen >1 Teil in 1000 Teilen des Lösungsm. lösl. ist, aus konz. Lsgg., z. B. aus MgCl₂- oder MgSO₄-Lsgg. oder aus Meerwasser mit Kalk ausgefälltes Mg(OH)₂ oder der bei der Reinigung von Rohrzuckerlsg. mit Kalk entstehende Nd., werden grob u. gut filtrierbar ausgefällt, wenn die Lsg. kontinuierlich unter heftiger Durchmischung mit frischer Rohlsg. u. Fällmittel, die beide an verschied. Stellen zugeführt werden, im Kreislauf bewegt wird. Dabei entsteht eine z. B. 25fache oder z. B. 170fache Verdünnung der Rohlsg., so daß die Bldg. u. das Wachstum von Kristallen verhältnismäßig langsam vor sich gehen. Von diesem 1. wird ein 2. Kreislauf abgezweigt. Dieser führt durch einen trichterartigen Absetzraum, aus dem sich unten die von der Lsg. mitgeführten groben Kristalle abscheiden, oben niederschlagsfreie Fl. abfließt u. in der Mitte Lsg. mit Geh. an feinen Kristallen (als Kristallkeime) zum 1. Kreislauf zurückkehrt. — 12 Zeichnungen. (A. P. 2 458 261 vom 26/4. 1947, ausg. 4/1. 1949.) B. SCHMIDT. 5831

National Carbon Co., Inc., New York, übert. von: **Nathaniel M. Winslow**, Lakewood, und **George W. Heise**, Rocky River, O., V. St. A., *Poröser Reaktionsraum*. Zur Halogenierung von KW-stoffen, zur Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine, zur Hydrierung, Hydratisierung, Oxydation usw. dient ein mit poröser amorpher Kohle, Graphit, Koks-, Elektroden-, Hartholzkohle oder porösem Metall von mindestens der Wärmeleitfähigkeit von Kohle ausgefüllter Reaktionsraum. Der poröse Kern wird mit einer Kohle- oder Graphitschicht in eine heizbare, gasdichte Wandung aus Kohle oder Metall eingebaut, wobei auf gleichen Wärmeausdehnungskoeff. überall im fertigen Körper Wert gelegt ist. Durch die Vorr. soll die sonst bei Füllungen von Reaktionsräumen leicht auftretende Bldg. von Schichtungen, z. B. eines festen Katalysators, ferner von größeren Hohlräumen, die zu unerwünschten, an der Rk. nicht beteiligten Nebenströmen von Reaktionsteilnehmern oder auch bei exothermen Rkk. zu Überhitzungen führen können, vermieden werden. — Es wird z. B. zur Red. von 1 cm³/Min. Nitrobenzol bei 100° mit H₂ (175% des theoret. Bedarfs) in Ggw. von Pt als Katalysator unter Bldg. von fl. Anilin (mit z. B. 97% Ausbeute) neben W. Hartholzkohle bei 600° mit Wasserdampf bis zu 20% Gewichtsverlust oxydiert, dann zu einem Zylinder von 4,75 (inch) Länge u. 5/8 Durchmesser geformt u. mit Graphit in ein Fe-Rohr eingekittet. Die poröse Kohle wird darauf mit einer derartigen Lsg. von PtCl₄ getränkt, daß sie nach dessen Zers. 0,5% metall. Pt enthält. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 459 907 vom 4/9. 1942, ausg. 25/1. 1949.) B. SCHMIDT. 5843

Hermann Moor, Basel, Schweiz, *Erzeugung von Kälte*. In einem Kreislaufsystem wird durch eine Strahlpumpe eine Fl., z. B. Glycerin, gefördert, deren Dampfdruck bei gleicher Temp. geringer ist als der des Kältemediums, z. B. Aceton. Beschreibung einer geeigneten Vorr. u. ihrer Wirkungsweise. (Schwz. P. 258 415 vom 2/7. 1947, ausg. 2/5. 1949.) BEIERSDORF. 5851

American Cyanamid Co. und **Carl Eddie Mensing**, V. St. A., *Extraktionsvorrichtung*, die mit Lösungsmitteln im Gegenstrom u. in aufeinanderfolgenden Phasen arbeitet. Die Durchmischung von Extraktionsgut u. Extraktionsmittel besorgt der Sog einer rotierenden Flügelschraube, die durch den Deckel eines Behälters von oben in einen konzentriert angebrachten, oben offenen zylind. Raum hineinreicht. Am unteren Ende dieses Raumes werden in getrennten Leitungen die beiden Substanzen zugeführt. Nach Durchmischung sinken sie über den oberen Rand in den äußeren Behälter. Hier erfolgt Entmischung u.

Trennung durch Überlaufvorrichtungen. Mehrere Geräte dieser Art können zu einer Batterie vereinigt werden. — Beispiele. (F. P. 942 299 vom 25/2. 1947, ausg. 3/2. 1949. A. Prior. 16/1. 1945.)

DONLE 5861

P. C. Carman, Chemical constitution and properties of engineering materials. London: E. Arnold. 1949. (XII + 894 S. m. Abb.) s 50.—

—, DECHEMA-Werkstoff-Tabelle 1948. Bearb. von E. Rabald. Frankfurt a. M.: DECHEMA. 1948. (134 S.) DM 24,80.

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

—, *Gasentfernung aus Behältern. Methoden der Gasauswechslung unter Beibehaltung der Betriebssicherheit.* Als Behälter, aus denen von Fall zu Fall explosive u. oft giftige Brenngase entfernt werden müssen, werden genannt: große Gasleitungen, Speicheranlagen, Reinigerkästen, Wäscher, Kühler, Teerscheider. Bei Außerbetriebnahme derartiger Apparate zum Zweck von Reparaturen muß das Gas durch die Luft verdrängt werden. Umgekehrt muß bei Inbetriebnahme dieser Anlagen die Luft durch Gas ersetzt werden. Ein Brenngas gilt dabei erst dann als ungefährlich hinsichtlich der Explosionsmöglichkeit, wenn sein Sauerstoffgehalt höchstens 1% beträgt. Die Bldg. explosionsfähiger Gas-Luftgemische wird durch Anwendung inerte Gase als Verdrängungsmittel prakt. vollständig unmöglich gemacht. Als inerte Verdrängungsmittel kommen in Betracht: CO_2 , N_2 u. Wasserdampf. CO_2 ist am günstigsten. Es steht in reinem Zustand oder in Form von Verbrennungsgasen aller Art zur Verfügung. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 76—80. 15/7. 1949.)

F. SCHUSTER. 5910

Karl Guthknecht, *Lüftungsprobleme in der Spritzlackiererei.* Auf die Bedeutung des Spritzlackierens in Handwerksbetrieben u. Industrie u. die damit verbundenen Gefahren für die Gesundheit der mit Spritzarbeit beschäftigten Personen wird hingewiesen. Daneben wird die Explosions- u. Feuergefährlichkeit des Verf. erwähnt. Eine gewerbehygien. einwandfreie Maßnahme zur Behebung dieser Übelstände ist die Farbnebelabsaugung. Die Bedingungen einer einwandfreien Absaugung werden behandelt. (Gesundheitsing. 70. 152—54. Mai 1949. Berlin.)

BRAUKMANN. 5912

R. L. Lincoln und T. J. Atkins, *Elektrostatische Luftreinigung in der Textilindustrie.* (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 3. 94—95. März 1949.)

FRIEDEMANN. 5916

Rudolf Freitag, *Brände und Explosionen, die man nicht erwartet.* Besprochen werden: Explosionen in Kälteanlagen, beim Öffnen alter, leerer Eisenfässer, in Druckluftanlagen, beim Arbeiten mit Vakuumgefäßen u. Selbstentzündungen mit 99—99,5% ig. HNO_3 . (Brauwelt 1949. 559. 11/8.)

v. KRUEGER. 5932

Boyle-Midway Inc., New York, N. Y., übert. von: Jonas Kamlet, New York, N. Y., V. St. A., *Luftverbesserungsmittel.* Zur Luftverbesserung, bes. zur Beseitigung unangenehmer u. schädlicher Gerüche in geschlossenen Räumen verwendet man eine stabile feste M. aus einem Gemisch von CH_2O -Polymeren, von denen 10—90% aus *Paraformaldehyd* (I) u. der Rest aus *symm. Trioxan* (II), F. 61—62°, bestehen, mit 0,1—10% festes Depolymerisationskatalysatoren u. gegebenenfalls CH_2O -beständigen Parfümsubstanzen (III) u. festen Verdünnungsmitteln, die mit I u. dergleichen verträglich sind u. einen so hohen Dampfdruck besitzen, daß sie bei n. Temp. spontan sublimieren. Infolge der großen Reaktionsfähigkeit der CH_2O -Dämpfe können sie allein durch chem. Rk. mit in fast allen schädlichen chem. dampfförmigen Verunreinigungen enthaltenen reaktionsfähigen Gruppen unter Bldg. hochmol. Prodd. mit geringem Dampfdruck u. geringer Flüchtigkeit die Beseitigung der störenden Stoffe aus der Luft bewirken, ohne in geruchsbelästigenden Konz. angewendet werden zu müssen. II dient als Lösungsm. u. Plastifizierungsmittel für I, das es in geschmolzenem Zustand ohne Zers. löst. Es sublimiert aus dem I-II-Gemisch schneller als I u. hinterläßt eine schwammige, großoberflächige I-M., aus der I leichter sublimiert. Die Ggw. von II unterdrückt ferner die in Ggw. von sauren Katalysatoren leicht erfolgende Depolymerisation von I zu II. Als Depolymerisationskatalysatoren eignen sich HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , ZnCl_2 , CaCl_2 , NaH_2PO_4 u. KHSO_4 ; u. als leicht sublimierbare Verdünnungsmittel p-Dichlorbenzol (IV), Naphthalin, Campher (V), Menthol, Methylcyclohexanol u. dergleichen. Brauchbare Präpp. erhält man z. B. durch Erhitzen von 117,5 (lbs.) II auf 70—75°, Zumischen von 352,5 I, 5 HCl (7° Bé) u. 25 III bei gleicher Temp. u. Abfüllen der homogenisierten Mischung in Metall-, Glas- oder Porzellanbehälter bzw. solchen aus keram. Material, die bis zur Verwendung der Präpp. unter Verschuß gehalten werden müssen; ferner aus 235 II, 235 I, 5 ZnCl_2 , 5 W. u. 20 III; 117,5 II, 235 IV, 117,5 I, 10 50% ig. H_3PO_4 u. 20 Pineöl; 150 II, 225 V, 100 I, 5 ZnCl_2 , 5 W. u. 15 IV. (A. P. 2 464 043 vom 21/7. 1945, ausg. 8/3. 1949.)

STARGARD. 5917

III. Elektrotechnik.

Norman R. Beers, *Wetterurmmeteorologie und atmosphärische Einrichtungen für radioaktive Abgase*. Die in der Umgebung der Laborr. aufgestellten Versuchstürme dienen der Unters. der Luftströme oberhalb der Laborr., um radioakt. Versäuchungen durch Niederschlagen radioakt. Abgase aus den U-Brennern zu verhindern. Bei der Aufstellung eines Kontrollsysst. müssen folgende Parameter berücksichtigt werden: Höhe u. Durchmesser der Wettertürme, Witterungseinflüsse, Bodenbeschaffenheit des die Brenner umgebenden Gebietes, Wind, Geschwindigkeit u. Richtung sowie Feuchtigkeitsgeh. der Luft. Die Kriterien werden angeführt, bei denen ein Weiterarbeiten der Brenner wegen Versäuchungsgefahr der Umgebung nicht möglich ist. (Nucleonics 4. Nr. 4. 28—38. April 1949. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) G. SCHMIDT. 5962

N. B. Bogoroditzki, *Fragen der elektrischen Isolation bei der Herstellung von Leitermaterialien und in der Hochfrequenztechnik*. Übersicht über DE., Verlustwinkel u. Spannungsfestigkeit in Abhängigkeit von der Temp. für anorgan. u. organ. Isolationsmaterialien. Als feste organ. Materialien sind *Polydichlorstyrol*, *Polyvinylcarbazol*, *Polytetrafluoräthylen*, als plast. nur *Styroflex*, als elast. *Polyäthylen*, *Polysisobutylen* u. als fl. Kondensatoröle (mineral.), siliciumhaltige organ. Öle angeführt. Untersuchte hochfrequenzkeram. Materialien sind *Bariumtitanat* u. als *Tikont*, *Thermokont*, *Ultraporzellan* + *Radiostealit*, *Mullit*, *Radioporzellan*, *Aluminiumoxyd* u. *Radiostealit* bezeichnete Stoffe. Als hochspannungsfeste Kondensatoren werden bes. hermet. abgeschlossene Konstruktionen behandelt, die sich in Vakuum oder Gasatmosphäre befinden. Eine Übersicht über die Arbeitsspannungsbereiche verschied. Kondensatortypen (Elektrolyt-, Metallpapier-, Folie- u. Papier-, Glimmer-, Styroflex-Kondensator) bezogen auf die Flächeneinheit je μF ist angefügt. (Электричество [Elektrizität] 1949. Nr. 3. 72—76. März. Leningrad, Elektrotechn. Inst.) KUNZE. 5978

W. T. Renne, *Berechnung der dielektrischen Suszeptibilität von getränktem Papier*. Unter Verwendung verschied. Ersatzschaltbilder wird die DE. von getränktem Papier als Funktion der DE. des Imprägniermittels berechnet, wobei für Papier eine DE. von 7 angenommen wird. Ein Ersatzschaltbild mit Parallelschaltung der Kapazität von Papier u. Imprägniermitteln befriedigt nicht einmal qualitativ. Dagegen kommt eine Reihenschaltung der Kapazität von Papierimprägniermitteln u. Luftspalten den gemessenen Kurven am nächsten. (Электричество [Elektrizität] 1949. Nr. 1. 57—58. Jan.) SACHSE. 5976

E. E. Halls, *Gasförmige Halogenide für gasförmige Isolation*. Während Methylchlorid sowie Difluordichlormethan ähnlich wie Ammoniak oder Schwefeldioxyd schon des längeren in der Kältetechnik verwendet werden, ist bisher über die Anwendung von Schwefelhexafluorid noch wenig bekannt geworden. Es wird nun gezeigt, daß diese Gase auch in Hochspannungsisolatoren verwendbar sind u. sich für diesen Zweck seit kurzem auch Schwefelhexafluorid als bes. geeignet erwiesen hat. Es werden die Eigg. dieser Verbb. wie chem. Verh. u. physikal. Daten u. so auch seine Eignung als Isolator im Vgl. zu den bisher gebräuchlichen Isolatoren beschrieben u. die Vorteile, die Schwefelhexafluorid für die verschied. Zwecke in elektr. Anlagen bietet, zur Kenntnis gebracht. (Ind. Chemist. chem. Manufacturer 25. 222—24. April 1949.) DIETL. 5976

British Insulated Callender's Cables Ltd., London, übert. von: **Joshua Creer Quayle**, **Helsby**, und **Peter Jones**, Kelsall bei Chester, England, *Zusammenschmelzen von isolierenden Stoffen* (thermoplast. MM.) ohne Naht zwischen 2 Elektroden für Hochfrequenzheizung unter Druck. Damit der Wärmeübergang zu den Elektroden hin gering ist, wird auf diese eine 0,01—0,1 dicke Schicht eines porösen, d. h. schlecht wärmeleitenden Stoffes mit hohem Energieverlustfaktor, d. h. eigener hoher Wärmeentw., z. B. mit Polyvinylacetal, aufgeklebt. Solche Stoffe sind durch Erhitzen von Ton u. Talk oder der reinen Bestandteile auf 1250° synthet. hergestellter Cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) oder ein poröses Porzellan oder eine schaumige, in der Wärme erhärtende plast. M. (Phenol-, Kresol-, Melamin-, Harnstoffformaldehydharze, auch poröses Polyvinylidenchlorid). Damit die zusammenzufügenden Teile nicht an der porösen Schicht haften bleiben, kann diese zusätzlich mit einer nicht porösen, dünnen Schicht aus gleichem oder anderem Stoff abgedeckt sein. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 463 054 vom 9/4. 1945, ausg. 1/3. 1949. E. Prior. 22/4. 1944.) B. SCHMIDT. 5977

M-O-Valve Co. Ltd., London, England (Erfinder: **J. Bell** und **H. D. Stannard**), *Gitterelektrode*, bestehend aus einem Grundring aus Cu oder einer Cu-Te-Legierung, Höhe 27 mm, Stärke 2,2 mm, in den oben ein ca. 3 mm hoher u. 1,2 mm starker Ni-Ring eingelötet ist. Dieser ist in das untere Ende der das Gitter bildenden Drähte eingepaßt, die ca. 9 mm oberhalb des Ni-Ringes in die Abschlußplatte aus 0,2 mm starkem Ni-Blech enden. Die

Gitterelektrode weist gute elektr. Eigg. auf u. leitet die Wärme gut ab. (Schwed. P. 125 472 vom 24/7. 1945, ausg. 12/7. 1949. E. Prior. 24/7. 1944.) J. SCHMIDT. 5983

General Dry Batteries, Inc., Cleveland, O., übert. von: Charles G. Birdsall, Rocky River, O., V. St. A., *Trockenelement* (bes. für Taschenlampen u. dergleichen), das bei Erschöpfung nicht schwillt, leckt oder in der Hülse haften bleibt. Ein metallener (zylindr.) Behälter wird mit einer Schicht Isoliermaterial (asphaltgetränktes Papier, biegsame Kunststoffolie) ausgekleidet. Auf dieser befindet sich, gut anliegend, ein ca. 0,003 bis 0,007 inch dicker Zn-Ring. Der obere Behälterrand wird nach innen bis zur Berührung mit dem Zn-Ring umbogen, um elektr. Kontakt herzustellen. Die Innenseite des Zn-Ringes wird mit einer ca. 0,003—0,007 inch dicken Lage Papier, das mit der Elektrolytpaste getränkt u. bedeckt ist, ausgekleidet. Der Innenraum wird völlig mit Depolarisatormischung gefüllt, in der (konzentriert) die den Boden nicht berührende C-Elektrode steckt, u. in üblicher Weise verschlossen. Der Behälter erhält eine oben u. unten offene Papierumhüllung. Kontaktstellen: unbedeckte Behälterbodenaußenseite u. (mit einer Messingkappe bedeckte, aus der Verschlussmasse herausragendes) oberes Ende der C-Elektrode. Da das Elektroden-Zn nicht (wie sonst üblich) gleichzeitig als Behälter dient, kann seine Menge so bemessen werden, daß sie bei Erschöpfung des Depolarisators ebenfalls verbraucht ist. Es kommt daher nicht zu einem Durchfressen des Behälters (Lecken) oder Aufblähen dünn gewordener Stellen durch das entstandene, voluminöse $ZnCl_2$. — Abbildungen. (A. P. 2 463 454 vom 2/6. 1945, ausg. 1/3. 1949.) SCHREINER. 5985

Federal Telephone and Radio Corp., New York, N. Y., übert. von: Eugene P. Sauerborn, Newark, N. J., V. St. A., *Selengleichrichter*. Trockengleichrichter mit halbleitender Schicht zwischen 2 flachen Elektroden, bes. Se-Gleichrichter, lassen sich aus gesinterten Pulvern von 60—300, z. B. 80—200 Maschensiebgroße, herstellen. Die 3 Pulverschichten (Grundelektrode, Se-Schicht u. Gegenelektrode) werden getrennt oder gemeinsam unter Druck bei höheren Temp. behandelt. Grundplattenpulver für Se-Gleichrichter bestehen aus Mischungen von Cd, Bi, Sn, Ni, Al, Fe (rein), Cr, Mg, Pt, Pd, Ag, Zn, Sb, z. B. aus Zuss. mit Sintertemp. 216°, 61(%) Sn + 39 Cd oder 89 Sn + 11 Sb: Eine Pulverschicht dieser Zus. wird z. B. in einer heizbaren Preßform mit einer Se-Pulverschicht bedeckt u. dann zunächst 2 Min. lang bei 100—140° einem Druck von 2500 lbs/sq.in. ausgesetzt. Dadurch erhält die Grundplatte eine geringe Festigkeit u. das Se wird zu einer festen Schicht unter Bldg. von Kristallkeimen geformt. Nun folgt eine 2. Wärmebehandlung bei etwas unter 217° in Ggw. von Luft oder bes. unter CO_2 , H_2 oder N_2 , u. zwar 15 Min. bis 1 Stde. lang, bis das Se in seine graue Modifikation umgewandelt u. die Grundplatte zu gehöriger Festigkeit zusammengesintert ist. Anschließend kann die Gegenelektrode wie üblich aufgebracht oder von vornherein als 3. Pulverschicht über den beiden anderen ausgebreitet u. zusammen mit diesen gepreßt u. mit Wärme behandelt werden. Sie muß dann eine passende sinterfähige Zus., z. B. auch 61 Sn u. 39 Cd, haben. Aus dem der Form entnommenen Preßkörper wird schließlich, wie üblich, die Gleichrichterzelle fertiggestellt. — 6 Zeichnungen. (A. P. 2 462 906 vom 29/4. 1944, ausg. 1/3. 1949.) B. SCHMIDT. 5989

G. F. J. Garlick, *Luminescent materials*. London: Oxford U. Pr. 1949. (254 S.) s 21.—

F. Seitz and G. Fonda, *Preparations and Characteristics of Solid Luminescent Materials*. London: Chapman & Hall. 1948. (XVI + 459 S.) s 30.—

IV. Wasser. Abwasser.

A. J. Orenstein, *Verhandlung über die „Nutzbarmachung von Abwasserschlämmen“*. Einführung zu den im folgenden referierten Einzelvorträgen; zwischen den Gesichtspunkten der Verwertung von Schlamm zur Nahrungsmittelerzeugung u. der dabei möglichen gesundheitlichen Gefahren muß ein vernünftiger Ausgleich geschaffen werden. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 69—70.) MANZ. 6042

A. L. Abbott, *Was ist Klärschlamm und wie wird er behandelt?* Die Zus. u. der für die weitere Verarbeitung wichtige Wassergeh. des Klärschlammes ist abhängig von der Art des Abwassers, der Wrkg. der Absetzbecken u. der weiteren Reinigung des Abwassers. Von allen bekannten Verff. der Schlammverwertung stellt die Kompostierung von Schlammfilterkuchen mit Müll u. pflanzlichen Abfällen die günstigste, in allen Fällen anwendbare Lsg. dar, die einen sicher keimfreien Trockenschlamm liefert. Das Auswaschen des Faulschlammes verminderte den $FeCl_3$ -Bedarf vor der Filterung von 8 auf 4% der Trockenmasse. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 71—74. Cape Town.) MANZ. 6042

J. A. McLachlan, *Abwasserschamm und Krankheit*. — *Die Rolle des Schlammfaulverfahrens*. Nach dem Ergebnis der neuesten Unterss. bleiben pathogene Keime im Klärschlamm bei niedrigen Temp. bis zu 180 Tagen lebensfähig; Ausfäulung kann diese Zeitspanne je nach Umständen erheblich verkürzen. Faulzeit, Trocknung u. Lagerung

des Schlammes soll sich daher im allg. auf 6 Monate erstrecken, bei intensiver Ausfäulung kann die Zeit auf die Hälfte verkürzt werden. Weitergehende Forderungen, Hitzebehandlung, Verbrennung sind zur Zeit aus wirtschaftlichen Gründen nicht vertretbar. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 75—77. Johannesburg.) MANZ. 6042

H. Wilson, Gefahren der Krankheitsübertragung durch die Verwendung von Abwasserschlamms als Düngemittel. Die im großen unter verschiedenartigsten Verhältnissen übliche Verwendung von Abwasser u. Abwasserschlamms hat in 100 Jahren in keinem Fall zu einem nachweislich auf den Gebrauch als Düngemittel zurückzuführenden Krankheitsausbruch Veranlassung gegeben. Da aber mindestens 9 pathogene Organismen in Abwasser u. im Schlamm auch nach Ausfäulung oder längerem Austrocknen lebensfähig bleiben, erscheinen weitere Unters. notwendig, inwieweit der bei der üblichen Abwasser- u. Schlammbehandlung beobachtete Rückgang pathogener Keime deren Auftreten im Ablauf oder im Klär- u. Faulschlamms auch unter außergewöhnlichen Umständen ausschließt, u. inwieweit die bekannten Verf. der Entkeimung des Schlammes durch Hitze, Kalkzusatz, Fungusentw. usw. eine tatsächliche Sterilisation gewährleisten. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 78—81.) MANZ. 6042

James Gear und Veronica Measrock, Poliomyelitis und Abwasser. Im Klärschlamm, im Kompost, in ungeklärtem Abwasser, im Ablaufe von Tropfkörpern konnte *Poliomyelitisvirus* festgestellt werden, nicht in gut ausgefaultem Schlamm u. im Ablauf von Sandfiltern. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 82—84.) MANZ. 6042

P. R. Kridge, Gedanken über die landwirtschaftliche Bedeutung des Abwasserschlamms Aller Abwasserschlamms soll ausgefault u. teilweise entwässert mit Müll kompostiert werden. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 84—86. Rondebult, Sewage Disposal Works.) MANZ. 6042

V. Anorganische Industrie.

Kurt Jakobowsky, Seesatzgewinnung an der bulgarischen Schwarzmeerküste. Arbeitsweise u. Betriebsergebnisse einer Meersaline an der bulgar. Schwarzmeerküste. (Chimia [Zürich] 3. 33—38. 15/2. 1949. Rottweil, Staatl. Saline „Wilhelmshall.“) FREE. 6094

W. v. Haken, Titan — ein neuer Werkstoff. Kurze Übersicht über Vork., Herst., Eigg. und Verwendung von Ti u. seinen Verbindungen. (Chemie-Ing. Techn. 21. 37—38. Jan. 1949.) KLEVER. 6140

Sydney J. Johnstone, Mineralien für chemische und verwandte Industrien. 31. Mitt. Zirkon. Übersicht über Vork., Herst., Eigg. u. Verwendung von Zirkonium. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 243—47. April 1949. London, Imperial Inst., Mineral Resources Dep.) FRIEDEMANN. 6140

Niagara Research Corp., Buffalo, N. Y., übert. von: **Frank M. Yeiser, Buffalo, N. Y., V. St. A., Reinigung von Rohschwefel.** Natürlicher S wird geschmolzen u. mit einer Säure gemischt. Diese wird nach einiger Zeit neutralisiert u. das Gemisch entwässert, wodurch in S unlösl. Verbb. entstehen, die leicht aus der Schmelze abfiltriert werden können. (A. P. 2 459 764 vom 14/6. 1945, ausg. 18/1. 1949.) KALIX. 6087

Stauffer Chemical Co., übert. von: **Alvin Schallis, Jersey City, V. St. A., Stabilisierung von Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.** Der Übergang von S, der in CS₂ unlösl. ist, in die lösl. Form bei längerer Lagerung wird durch Zugabe von 1% seines Gewichts an Halogen verhindert. Man mischt z. B. pulverisierten S mit gasförmigem Halogen, oder man suspendiert S in einem Lösungsm. für Halogen. Das letztere kann auch bereits dem Extraktionsmittel zugesetzt werden, mit dem das lösl. S aus dem Gemisch mit unlösl. S extrahiert wird. Es können freie Halogene, TiCl₄, SOCl₂, PCl₃, POCl₃, PCl₅, SiCl₄ oder organ. Verbb., die leicht Halogen abgeben, wie z. B. Allylbromid oder -chlorid, als Stabilisatoren verwendet werden. (A. P. 2 460 365 vom 29/9. 1945, ausg. 1/2. 1949.) KALIX. 6087

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: **Edwin F. Fricke, Flushing, N. Y., V. St. A., Herstellung von Thionylchlorid.** Ein Gemisch gleicher Teile SO₂, Cl₂ u. CO wird bei stufenweise steigenden Temp. nacheinander durch mehrere mit Aktivkohle beschickte Reaktionsräume (I, II, III) geschickt. Im I verläuft bei 160—180° die Umsetzung $2SO_2 + 2Cl_2 + 2CO \rightarrow COCl_2 + SOCl_2 + CO_2 + SO_2$. Daneben bildet sich zu ca. 30% (aus SO₂ + Cl₂) SO₂Cl₂, das aber im II bei 180—220° zum größten Teil wieder zu SO₂ + Cl₂ zerfällt (die wieder an der obigen Umsetzung teilnehmen), so daß den II ein Gemisch aus gleichen Teilen COCl₂, SOCl₂, CO₂ u. SO₂ verläßt. Im III setzen sich dann noch das entstandene COCl₂ mit (der bis dahin unbeteiligten Hälfte des) SO₂ zu SOCl₂ + CO₂ um. Bruttoumsetzung des Gesamtprozesses also $SO_2 + Cl_2 + CO \rightarrow SOCl_2 + CO_2$. Die in den Reaktionsräumen als Katalysator verwendete Aktivkohle (Holzkohle) kann nach mehrwöchigem Betrieb durch Erhitzen auf ca. 600° u. Luftdurchleiten regeneriert werden,

— Apparatureinzelheiten u. schemat. Darst. der Fabrikation. (A. P. 2 471 946 vom 10/12. 1947, ausg. 31/5. 1949.) SCHREINER. 6087

Achille Cres, Frankreich, *Oxydation von SO₂ zu SO₃ auf elektromagnetischem Wege*. Man leitet ein techn. Gemisch von Luft u. SO₂ durch einen Hochfrequenzbogen, dessen Frequenz genau der für SO₃ charakterist. Wellenlänge 6327 Å oder einer ihrer harmon. Schwingungen entspricht. Gleichzeitig bestrahlt man mit einer äußeren Quelle oder durch V bzw. Pt enthaltende Elektroden derart, daß die charakterist. Wellenlänge auch hier 6327 Å ist. (F. P. 943 095 vom 10/9. 1946, ausg. 25/2. 1949.) DONLE. 6089

Allied Chemical & Dye Corp., übert. von: Harold G. McCann, Flushing, N. Y., V. St. A., *Stabilisierung von monomeres SO₂*. Zur Verhinderung der Polymerisation von SO₂ zu Verb. mit den FF. 17°, 32,5° u. 62°, die bei längerem Lagern auch bei n. Temp. eintritt u. erhöhten Wärmeverbrauch beim Aufschmelzen erfordert, setzt man dem SO₂ 1,5 Gewichts-% Bor in Form von wasserfreier B-Verb., wie B₂O₃, BCl₃, BF₃, Na₂B₄O₇, NaBF₄, KBF₄ usw., vorzugsweise BCl₃ u. B₂O₃ zu, u. erhitzt das SO₂ in geschlossenem Gefäß mindestens 2 Stdn. auf 60–100°. Das Verf. kann auch zur Verhinderung der Polymerisation von SO₂ in Oleum verwendet werden. (A. P. 2 458 718 vom 6/2. 1946, ausg. 11/1. 1949.) KALIX. 6089

Krebs & Co., Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Herstellung von Schwefelsäure unter Bildung von Kochsalz durch Umsetzung von Natriumsulfat oder Natriumbisulfat mit Salzsäure*. Man läßt gasförmige HCl auf festes Na₂SO₄, auch -Dekahydrat oder teilentwässerte Prodd., bes. auch Prodd., wie sie durch Zusatz von bei vorhergehenden Chargen angefallener wss. roher H₂SO₄ zu wasserhaltigem Na₂SO₄ in solcher Menge, daß nicht alles Salz in Lsg. geht, erhalten werden, oder NaHSO₄ einwirken. — Die Sulfate können durch Eindampfen u. Kristallisation von Abfallaugen gewonnen werden. Die für die Rk. mit den Sulfaten erforderliche gasförmige HCl kann durch Elektrolyse des anfallenden NaCl hergestellt werden. Das Verf. liefert höherkonz. H₂SO₄ als bei Verwendung wss. HCl. — Ausführungsbeispiel. (Schwz. P. 258 579 vom 18/6. 1946, ausg. 16/5. 1949.) REICHELT. 6089

Krebs & Co., Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Herstellung von Schwefelsäure unter gleichzeitiger Bildung von Kochsalz und Salzsäure*. Na₂SO₄ wird in Ggw. von W. mit Cl₂ u. SO₂ behandelt. Gemäß $Cl_2 + SO_2 + H_2O + Na_2SO_4 = 2H_2SO_4 + 2NaCl$ wird W. bei der Rk. verbraucht. Bei Verwendung von festem, krist. Na₂SO₄ gelingt es, ohne Eindampfen H₂SO₄ von 60% zu gewinnen. Aus der gewonnenen H₂SO₄ wird das gelöste Cl₂, SO₂ u. HCl durch Einleiten von Luft entfernt. Als Ausgangsprod. dienen u. a. in der Viscoseindustrie anfallende Na₂SO₄ enthaltende Ablaugen, bzw. Na₂SO₄·10H₂O oder dessen teilentwässerte Prodd., auch solche Prodd., wie sie durch Zusatz von roher H₂SO₄ aus früheren Chargen des Verf. zu wasserhaltigem Na₂SO₄ in solchen Mengen, daß nicht alles Salz in Lsg. geht, anfallen. — Ausführliches Beispiel. (Schwz. P. 258 841 vom 25/6. 1946, ausg. 16/5. 1949.) REICHELT. 6089

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

G. W. Pototzkaja, *Versuch zur Herstellung von Automobilglas „Stalinit“ in der Moskauer Autoglasfabrik*. Bei der Herst. von Flachglas wird das Glas bei 620–650° gehärtet, wobei die Dauer der Erhitzung je nach der Stärke von 5,5–6,5 mm 3 Min. 20 Sek. bis 4 Min. beträgt. Das Glas hat z. B. nachst. Zus.: 71,35% SiO₂, 0,4% Al₂O₃, 0,14% Fe₂O₃, 8,25% CaO, 3,26% MgO, 15,7% Na₂O u. 0,85% SO₃. Es soll gegen den Fall einer Stahlkugel von 800 h aus einer Höhe von mindestens 1 m widerstandsfähig sein; temporäre Biegefestigkeit mindestens 1250 kg/cm². (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 6. Nr. 1 5–7. Jan. 1949.) R. RICHTER. 6170

N. K. Dertew, B. P. Swerew und R. Ja. Chwillwitzki, *Über die chemische Festigkeit von Glas*. Bei der Auslaugung wird das Glas vor weiterer Zers. durch eine wachsende Oberflächenschicht aus vorwiegend amorpher SiO₂ geschützt. Da bei langer oder wiederholter Behandlung mit W. oder einem Elektrolyten die chem. Festigkeit (A) nicht zu-, sondern abnimmt, sind Deformation, Ablättern oder Zerstörung der koll. Schutzschicht dafür verantwortlich. Im Gegensatz zur „wahren A“, die nur von den Geschwindigkeiten der Schutzfilmverstärkung, Diffusion u. Hydrolyse abhängt, wird die auch von der mech. Filmfestigkeit beeinflusste als „chem. Betriebsfestigkeit“ (B) bezeichnet. Die A-Best. erfolgt nach der Pulver- u. Plattenmethode. 2 g Glaspulver (144-Sieb) werden 1 Stde. mit 50 cm³ sd. dest. W. behandelt, u. die Lsg. wird mit 0,01n HCl titriert. Zwischen der chem. Zus. u. der chem. Pulverfestigkeit (A_p) sind keine bestimmten Beziehungen erkennbar. Die chem. Oberflächenfestigkeit (A_o) wird an Platten von 10·4 cm durch 3std. Behandlung mit dest. W. (80°) bestimmt u. in mg-gelöstes Na₂O/dm² Plattenoberfläche ausgedrückt. Bei gleicher A_p kann A_o je nach Oberflächencharakter u. Brenngrad verschied. sein. Wird A als reziproker Auslaugewert ausgedrückt, so gilt $A = K \cdot A_p / a + P$, wobei

a = Koeff. mit unberücksichtigten Faktoren, K = Proportionalitätsfaktor, P = Spannung des Glases ist. K wächst in Richtung schlechter Schliff \rightarrow guter Schliff \rightarrow Feuerpolierung. B richtet sich nach A_p der Oberfläche u. dem Brenngrad. An 2 von 10 untersuchten Glassorten mit annähernd gleicher A u. verschied. A_p wird die Festigkeit des Oberflächenfilms durch 8-, 16- u. 24std. Behandlung mit W . (p_H 8—8,5) in der Brausekammer ermittelt. Infolge der Mikrorißbildung wird hierbei A stark herabgesetzt. Das Rißbildungsvermögen steigt mit der Spannung in der Oberflächenschicht. Bei 24std. Behandlung der Glasplatte mit 5% ig. $Al(ONa)_3$ bei n. Temp. u. nachträglicher Auswaschung mit 3% ig. HCl steigt A infolge der $Al(OH)_3$ -Adsorption an der Oberfläche der Mikroporen u. -risse an u. wird die weitere Mikrorißbildung vermindert. In der Brausekammer wird beim $Al(ONa)_3$ -behandelten Glas infolge neuer Rißbildung. A erneut herabgesetzt. Bei $Al(ONa)_3$ -Behandlung nach der Brause wird A wieder hergestellt, u. der Schutzfilm wird fester. Bei erneuter Brausebehandlung ist die A -Verschlechterung geringer. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 235—39. März 1949. Gorki, Industrie-Inst.)

LEBTAG. 6200

N. S. C. Millar, Ursachen für die Färbung von titanhaltigen Emails. Nach einem Überblick über das Schrifttum berichtet V. über eigene Verss. zur Erklärung der Gelbfärbung von mit TiO_2 getrübbten Emails. Von entscheidender Bedeutung ist, daß TiO_2 als Anatas u. nicht in der Form des Rutils im Email vorliegt. Dies wird erreicht, wenn die Rohstoffe gut gemischt werden, das Schmelzen unter nicht reduzierenden Bedingungen erfolgt u. die Rohstoffe völlig verschmolzen werden, die Schmelze sehr schnell abgeschreckt wird u. die Einbrenntemp. u. -zeit möglichst niedrig gehalten werden. (Sheet Metal Ind. 26. 2407—14. Nov. 1949. British Titan Products Co., Ltd.) MARKHOFF. 6212

A. Ss. Bereshnoi, Über den Einfluß von Diabas auf die Eigenschaften von feuerfesten Magnesitsteinen. Zur Feststellung des Einfl. von Diabas auf die Eigg. von feuerfesten Steinen wurde das Verh. von Diabas, Dolomit-Diabas u. Magnesit-Diabas beim Brennen untersucht. Die Änderung von Diabas beim Brennen ist in erster Linie auf die Dehydratation zurückzuführen, die bei 350° beginnt u. bei 800° prakt. beendet ist. Danach bilden sich neue Mineralien, was sich durch Erhöhung der mittleren D . u. starke Erhöhung der Porosität bemerkbar macht u. bei 1000° das Maximum erreicht. Die Körner des Pyroxens sind fast vollständig durchsichtig, die Olivinkristalle wachsen bei gleichzeitiger Neubldg. von Metasilicaten. Bei 1200° gebrannter Diabas besteht im wesentlichen aus Fe-haltigem Glas mit N 1,573—1,580. Der dem Dolomit zugesetzte Diabas wirkt beim Brennen als starkes Flußmittel. Infolge der Ggw. von CaO entstehen leicht schmelzbare Eutektika. Proben, die nach dem Zusammenschmelzen Dolomit enthalten, sintern schon bei einem Geh. von bis zu 15% Dolomit sehr gut, ohne aufzublähen. Magnesit u. Diabas reagieren oberhalb der Dissoziations-temp. des Magnesits; die Rk. beginnt bei 1400° u. ist bei 1450 bis 1500° beendet. Die Verdichtung tritt bei 1400° ein, während die Festigkeitserhöhung schon oberhalb 100° beginnt. Beim Brennen einer Mischung aus gebranntem Magnesit u. Diabas (beide Materialien mit einer Korngröße unter 0,1 mm) begünstigt Diabas das Sintern des Magnesits, unabhängig von der Zus. der Charge nur bei 1400° . Ein Zusatz von 5% Diabas erniedrigt die Porosität nur um 4%. Der Zusatz von Diabas zu Magnesit zur Gewährleistung des Sinterns ist daher nicht zweckmäßig. In Diagrammen sind die Änderungen der physikal. u. chem. Eigg. beim Brennen von Diabas, Dolomit-Diabas u. Magnesit-Diabas wiedergegeben. (Орнеуполь [Feuerfeste Mater.] 14. 30—40. Jan. 1949.)

R. RICHTER. 6218

Fritz Harders und Hubert Grewe, Beitrag zum Verhalten von Graphit und Kohlenstoff in Schamottewerkstoffen. Durch Behandeln von Schamottewerkstoff im Koksofengasstrom bei Temp. zwischen 1000 u. 1200° läßt sich in den Porenräumen des Werkstoffs C in überwiegend graphit. Form einlagern. Nach 15std. Erhitzen auf 1150° beträgt der C -Geh. ca. 2,5%. Ein Geh. von 1,5—2% C genügt, um eine beträchtliche Verbesserung der Druckfeuerbeständigkeit zu bewirken. Auch die Neigung zum Kleben wird durch die Graphitierung vermindert. Der Verschlackungswiderstand wird jedoch nicht verbessert. Eine Abänderung der Prüfung auf Druckfeuerbeständigkeit wird angegeben, wodurch das Verh. der Prüfkörper bei der Druckerweichung schärfer zum Ausdruck kommt. — Diskussion. (Stahl u. Eisen 69. 519—23. 21/7. 1949. Hüttenwerk Hörde A.-G., Dortmund-Hörde.)

HABBEL. 6218

International Polaroid Corp. und H. G. Rogers, V. St. A., Erzeugung transparenter, polarisierender Schichten auf ebenen oder gekrümmten Trägerflächen, wie Augenlinsen, Autoscheinwerfern usw. Schichten von sehr geringer Dicke, z. B. 4μ , lassen sich auf diesen Trägerstoffen in der Weise erzeugen, daß eine plast. M., deren Moll. im wesentlichen parallel orientiert sind, wie dies z. B. in dem nach E. P. 548759 hergestellten, linearen Polyvinylalkohol, dessen Moll. durch Wasserabspaltung teilweise dichroit. geworden

sind, zutrifft, in Form von einheitlichen Blöcken oder Scheiben, von aufeinander folgenden Platten, Stangen, Scheiben oder Fäden oder dergleichen unter solchen Temperaturbedingungen auf die Trägeroberfläche aufgezogen werden, daß dort eine dünne Folie der plast., vorwiegend parallel orientierten M. entsteht. Vorzugsweise bedient man sich einer Vorr., die Trägerfläche u. Polymerisatteilchen so gegeneinander bewegt, daß eine Schicht von einander berührenden Polymerisatteilchen über der ganzen Oberfläche entsteht, ja daß sich die flockenartigen Teilchen übereinander legen. Die Erhitzung soll jeweils lokalisiert sein u. Temp. von 125—175° erreichen. Man erreicht die Wrkg. z. B. dadurch, daß man eine Reibung zwischen Oberfläche u. rasch rotierender plast. M. erzeugt oder die Fläche vorher erwärmt. Der Gesamtfilm von 4 μ läßt sich aus mehreren noch dünneren Schichten durch Übereinanderlagerung erzeugen. Viele Ausführungsmöglichkeiten stehen hierfür zur Verfügung. Eine Nachbehandlung mit Wärme oder dichroit. Farbstoffen kann zweckmäßig oder nötig sein. Zusätze von Katalysatoren, z. B. geringe Mengen an NH_4J , FeCl_3 , NaHSO_4 , H_2SO_4 , HJ , sind mitunter vorteilhaft. Die polarisierende Schicht soll kurze Zeit in W. von ca. 70° getaucht werden. Der Film haftet fest u. zeigt höchstens eine zur Orientierungsrichtung der Moll. parallele, d. h. zur Reibungsrichtung einen Winkel von 180° bildende, also anisotrope geringe Neigung zur Ablösung. Man trägt eine Deckplatte oder eine Schutzschicht auf ihn auf; diese kann aus Plexigum, einer plast. völlig auspolymerisierten M. von Polyvinylalkohol oder Polyvinylacetal bestehen. In manchen Fällen lassen sich zwei so behandelte Trägerplatten mit ihren überzogenen Oberflächen aufeinanderlegen, wodurch je nach dem Winkel der Orientierungsrichtungen die polarisierende Wrkg. verstärkt bzw. modifiziert wird. — Zeichnungen. (F. P. 942 434 vom 18/1. 1946, ausg. 8/2. 1949. A. Priorr. 24/12. 1940 u. 15/1. 1941.)

DONLE. 6201

Bertrand H. Wait, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Verbessernder Zusatz und Streckmittel für Portlandzement*. Eine durch W. abgeschreckte Schlacke, die 32—40 (Gewichts-%) SiO_2 , unter 47 CaO , unter 6 MgO u. gegebenenfalls unter 18 Al_2O_3 , unter 2 S u. unter 0,7 FeO enthält, wird fein gemahlen, z. B. (bei Sand als Betonzuschlag) so fein, daß 85% durch ein 200-Maschensieb gehen. Das Mahlgut wird innig vermischt mit 0,0033—0,70 (bes. 0,02—0,03) eines Oxalkylamins (z. B. Triäthanolamin), das das beim Abbinden des Portlandzementes freiwerdende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neutralisiert u. bindet unter Bldg. zusätzlichen Zementes bzw. Betons. Im Portlandzement können damit bis zu ca. 20% durch dieses oxalkylaminhaltige Schlackepulver ersetzt werden. Der damit hergestellte Beton ist von größerer D. u. Gleichmäßigkeit u. höherer Widerstandsfähigkeit gegen Zersprengen durch Frost u. Zerstörung durch wss., saure, alkal. oder salzhaltige Lsgg. als ein allein aus Portlandzement oder nur aus Portlandzement u. Oxalkylamin oder nur aus Portlandzement u. obiger Schlacke hergestellter Beton. (A. P. 2 458 039 vom 5/10. 1945, ausg. 4/1. 1949.)

SCHREINER. 6223

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, übert. von: Milton M. Marisic, Northfield, Ill., V. St. A., *Herstellung von Aerogelkugeln*, die z. B. zur *Wärmeisolierung* verwendbar u. sehr fest sind. Hierzu wird im Hydrogel ohne Volumenänderung das W. durch eine organ. Fl. ersetzt u. diese dann verdampft. — Gele von Oxiden des Si, Si + Al, Si + Sn, Si + Ce, Si + Th, Si + Zr, Si + Al + Th, Si + Al + Zr, Si + Al + Sn, Si + Al + Ce werden gebildet, indem das Sol in unterteilter Form in eine Schicht von KW-stofföl, Petroleum, Naphtha, Kerosin, Bzl., Chlorbenzol oder CCl_4 eingeführt wird. Durch die Oberflächenspannungskräfte entstehen bei einer Temp. < Kp. des Sols in der Schicht je nach deren D. absinkende bzw. aufsteigende, mehr oder minder kugelige, fl. Körper, die in Abhängigkeit vom p_n des Sols, seiner Konz. u. der Zeit gelieren. Das Gel wird dann in W. aufgefangen. — Es wird z. B. eine Na-Silicatlg. mit 105 (g/Liter) SiO_2 mit einer Lsg. von 34,1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ u. 25,05 H_2SO_4 im Volumenverhältnis 1:0,78 unter Bldg. eines Sols vom p_n 6,9 gemischt. Das Sol tritt in eine 8 ft. tiefe Schicht von Gasöl mit Kp. 471 bis 708° F u. D. = 0,846, sinkt darin bei einer Gelierungszeit von 10 Sek. ab in eine Wasserschicht hinein. Nach oberflächlicher Reinigung der feuchten Gelkörper mit Petroleumnaphtha von Ölresten werden 500 g des Gels nach Aussieben einer Korngröße zwischen einem $\frac{3}{8}$ - u. $\frac{5}{16}$ -in.-Sieb in 2 Tagen 5mal mit 500 cm^3 vergälltem A. bedeckt, dann mit 100 cm^3 A. im Autoklaven auf 540—560° F erhitzt. Der Alkoholdampf von 1400 p/sq. in. wird langsam entspannt u. schließlich wird 60 Min. lang auf 1 mm Hg evakuiert. — 5 weitere Beispiele, 5 Zeichnungen. (A. P. 2 463 467 vom 8/9. 1945, ausg. 1/3. 1949.)

B. SCHMIDT. 6229

Edward Ezra Bauer, Plain concrete. 3rd ed. New York: McGraw-Hill. 1949. (454 S.) \$ 5,—.

Otto Graf, Über die Herstellung und über die Eigenschaften des Betons aus Zement und Holzspänen. Wiesbaden: Bauverlag G. m. b. H. 1949. (40 S. m. 9 Abb. u. 15 Zahlentaf.) DM 3,60.

H. Leussink und E. W. Goerner, Erdstraßenbau. Berlin, Bielefeld, Detmold: E. Schmidt. 1949. (70 S.) 8° = Forschungsarbeiten aus dem Straßenwesen. N. F. H. 3. DM 5,—.

VII. Agrikulturrechemie. Schädlingsbekämpfung.

G. R. Davies, J. B. Ditcham und W. S. Greaves, *Das Zusammenbacken von Düngemitteln. Ergebnisse der Versuche durch das Chemical Research Laboratory.* Der in den USA sehr verbreitete Mischdünger aus 34(%) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 37 Superphosphat, 17,5 HCl u. 11,5 Sand hat den Nachteil, daß er bei längerer Lagerung zusammenbackt. Vff. haben den Einfl. gewisser organ. u. anorgan. Zusätze auf das Zusammenbacken untersucht. Verwendet wurden hierbei Ledermehl, Fischmehl, Trockenblut, Steinstaub, Asche, Stroh u. Holzmehl, Kohlenstaub u. ähnliches. Der Einfl. dieser Zusätze ist in Tabellen zusammengestellt. (Chem. Age 60. 194—97. 29/1. 1949.) GRIMME. 6274

—, *Superphosphat-Fabrikation in Ägypten.* Beschrieben wird eine Schwefelsäureanlage, in welcher Pyrite aus Cypern verarbeitet werden u. ein Vanadinkatalysator Verwendung findet, u. eine kontinuierlich arbeitende Superphosphatanlage. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 225—30. April 1949.) DIETL. 6282

Jean Pierrain, *Verwendung von wasserfreiem Ammoniak als Düngemittel.* Wasserfreies Ammoniak enthält 82,3% N. Es wird neuerdings in Amerika u. Frankreich zur direkten Düngung empfohlen. (Chim. et Ind. 62. 26—28. Juli 1949.) GRIMME. 6284

Otto Krull, *Die landwirtschaftliche Verwertung des Seeschlammes.* Bericht über die ersten Vers. in techn. u. halbtechn. Maßstabe, den Schlamm der märk. Seen zu Düngezwecken zu verwenden. Die Zus. der Schlämme schwankt; sie enthalten im Durchschnitt 1,2% N (bezogen auf Trockensubstanz), von 0—60% Kalk, wenig K_2O u. H_3PO_4 . Der hohe Humusgeh. wirkt sich bes. in einer stärkeren Wasseraufnahmefähigkeit des mit dem Schlamm versetzten Bodens aus. Durch den Kalkgeh. wird einer Versäuerung des Bodens entgegengearbeitet oder diese sogar beseitigt. Die Steigerung der Ernteerträge wird mit 30% u. mehr angegeben, die Wirkungsdauer mit 20 Jahren. (Dtsch. Landwirtschafts. 3. 73—74. Mai 1949.) PICKER. 6294

K. Maiwald, *Die Bedeutung der Düngung für die Frage der Bodenerosion.* Die Düngung mit Wirtschafts- u. Handelsdünger einschließlich der Kalkung schafft u. erhält eine günstige Krümelstruktur des Bodens u. guten Garezustand von Acker- u. Grünland. Sie sichert den Boden gegen die Vorstufen der Bodenerosion (Bodenerschöpfung, Entartung, Degradierung sowie Durchschlammung des Bodens). Auch der Bodenabspülung wird weitgehend vorgebeugt. Bei stark hängenden Böden muß die Düngung zwecks Verhinderung stärkerer Bodenabspülung durch geeigneten Zwischenfruchtbau, der den Boden das ganze Jahr „grün“ erhält, unterstützt werden (Durchwurzelungsgare). (Z. Acker- u. Pflanzenbau 91. 297—319. Aug. 1949. Stuttgart-Hohenheim, Inst. für Pflanzenernährung u. Bodenbiologie.) GRIMME. 6304

H. A. Tempany, *Landnutzung in tropischen Regengebieten.* Der starke Regenfall bedingt ein schnelles Auswaschen der anorgan. Nährstoffe des Bodens u. schnelle Versäuerung. Bei der Kultur ist hierauf weitgehend Rücksicht zu nehmen durch wiederholte hohe Gaben von anorgan. Düngemitteln oder durch Kultur tiefwurzelnder Pflanzen, wie Nutzholz, Chinabäumen, Zuckerrohr u. dergleichen. (Emp. J. exp. Agric. 17. 148—56. Juli 1949.) GRIMME. 6304

Otto Veil, *Bodenbeschaffenheit, Düngung und Leistung von bäuerlichen Wiesen im württembergischen Keuperbergland.* Bei der Feststellung von Boden-Rk. u. hydrolyt. Acidität zeigte sich bei den degradierten Lößlehm Böden eine weitgehende Entbasung; auch die Verwitterungsböden benötigen CaO -Zufuhr, wogegen die Schwemmlandböden des Murrtales keinen Basenmangel aufweisen. Bei der NEUBAUER-Unters. erwiesen sich die Lößlehm Böden arm an P_2O_5 u. K_2O , die Keuperböden waren beachtlich K_2O -reich, aber P_2O_5 -arm. Die Murrtalböden waren normal. Der K_2O -Geh. der überwinternden Grasnarbe entspricht nicht den NEUBAUER-Werten des Bodens, auch der Geh. des jungen Wiesenfutters weicht merklich von dem Mittelwert ab, dagegen entsprechen P_2O_5 - u. K_2O -Geh. des Heues den NEUBAUER-Werten. (Z. Acker- u. Pflanzenbau 91. 174—99. April 1949. Stuttgart-Hohenheim. Inst. für Pflanzenernährung u. Bodenbiologie.) GRIMME. 6304

N. Ss. Awdonin, *Einführung des granulierten Superphosphats in Reihen.* An langjährigen Verss. an verschied. Kulturen wird gezeigt, daß durch Reiheneinbringung von granuliertem Superphosphat (I) mit dem Saatgut gegenüber dem gestreuten gewöhnlichen I eine 4—5fache Ertragssteigerung erzielt wird. Namentlich in der 1. Wachstumsperiode erfolgt dadurch eine bessere Entw. der Pflanze. Das Wurzelsystem wird stärker entwickelt u. dringt tiefer in den Boden. Die Ertragssteigerung durch die Granulierung allein beträgt 40—50%. In kompostierter Schwarzerde setzt die I-Granulierung die P_2O_5 -Bindung durch den Boden auf $\frac{1}{7}$ herab. Je besser die Nährstoffversorgung des Bodens u. die P_2O_5 -Grunddüngung, desto geringer die Wrkg. der Reihendüngung, die

aber selbst bei guter Versorgung des Bodens zu merklicher absol. Ertragssteigerung führt. Nach der Rk. auf die I-Reihendüngung werden die Kulturpflanzen in 4 Gruppen eingeteilt. Hierfür sind die verschied. Nährstoffgeh. des Saatgutes u. das in den verschied. Wachstumsperioden unterschiedliche Aufnahmevermögen für schwer assimilierbares P_2O_5 verantwortlich, das bei den meisten Pflanzen in der frühen Wachstumsperiode geringer ist als später. Die Reihendüngung ist bes. empfehlenswert bei Pflanzen mit schlechtem Aufnahmevermögen für schwerlös. P_2O_5 im Frühstadium. Für die Reihendüngung u. vor der Pickierung sind die lös. Form, nach der Pickierung u. bei der Grunddüngung mit Tiefeinbringung die billigen Phosphorit- u. Knochenmehle zu verwenden. (Agrobiologia [Agrobiologie] 1949. Nr. 2. 29—48. März/April 1949. Moskau, Forsch.-Inst. für Gemüsebau.)

LEBTAG. 6304

Imperial Chemical Industries Ltd. und Gilbert William Etle, England, Leicht fließende und nicht zusammenbackende NH_4NO_3 -Düngemittel. Man stellt ein inniges Gemisch aus (granuliertem) NH_4NO_3 u. einer hyroskop., pulverförmigen Substanz her, wie calciniertem oder wasserfreiem, mit Hydratationsbeschleunigern (einfachen oder sauren Alkalisulfaten, NH_4 -Sulfaten, Cu-, Zn-, Fe-, Al-Sulfaten u. ihren Doppelsulfaten) versehenen Gips ($CaSO_4$ -Semihydrat, lös. Anhydrit u. alle Zwischenhydrate, jedoch nicht unlös. Anhydrit kommen in Betracht). — Z. B. gibt man zu 92,5 (Gewichtsteilen) kristallin. NH_4NO_3 , das Sieb 14 u. zu 30% Sieb 100 passiert, bei einem Wassergeh. von 0,05% im letzten Trocknungsstadium 7,5 Modellergips u. verrührt bis zu ganz gleichmäßiger Verteilung. (F. P. 943 185 vom 30/11. 1945, ausg. 1/3. 1949. E. Priorr. 21/7. 1943 u. 19/7. 1944.)

DONLE. 6285

Donato Casavola, Italien, Bereitung von Stickstoffdüngemitteln aus Lignit, Torf usw. Man behandelt das Material zunächst mit einer Mineralsäure, bes. H_2SO_4 , u. dann bis zur Sättigung mit NH_3 -Gas. (F. P. 942 717 vom 6/3. 1947, ausg. 16/2. 1949. It. Prior. 3/2. 1947.)

DONLE. 6291

Paulette Biblemont, Villeneuve-le-Roi, und Robert-Paul Fortin, Paris, Frankreich, Leicht assimilierbare und insekticide Düngemittel in Form einer konz. Nährlsg., die auch katalyt. wirkt. Sie enthält u. a. CaS, komplexe NH_3 -Verbb. dreiwertiger Metalle, z. B. $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, NH_4 -Salze, Harnstoff, Zn-Salze oder metall. Zn (insgesamt 23 Elemente mit Ordnungszahlen von 5—30), W. als Lösungsm. u. eine Ammonisations-Bakterienkultur vom pH 9—9,5. — Beispiel. (F. P. 942 338 vom 21/1. 1947, ausg. 4/2. 1949.)

DONLE. 6291

Jean Eugène Amigues, Murviel-les-Béziers, Frankreich, Kupferbrühe zur Kryptogamenbekämpfung, gek. durch einen Geh. an Bentonit als Trägerstoff. Für eine 50% Cu-Metall enthaltende Brühe verwendet man folgende Zubereitung: 20 (Teile) Bentonit, 4 Na-Citrat, 11 Na_2CO_3 , 65 Cu-Hydroxyd. (F. P. 943 010 vom 11/3. 1947, ausg. 24/2. 1949.)

DONLE. 6313

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Jean Motte), Frankreich, Mittel gegen Kryptogamen, besonders Mellaus, gek. durch einen Geh. an Cu-Dinitrosalicylat (I). — Herst. von I durch Mischen einer Lsg. von Dinitrosalicylsäure mit einer Suspension von bas. Cu-Sulfat, Einstellen vom pH auf 6,8 durch Kalkmilch, Filtrieren, Trocknen. — I kann, mit 20 Teilen Talk vermenget, auf Kartoffelpflanzen gestreut werden. (F. P. 943 117 vom 24/2. 1947, ausg. 28/2. 1949.)

DONLE. 6313

Aktiebolaget Astra, Apotekernes Kemiska Fabriker, Södertälje, Schweden (Erfinder: H. Schotte und K. Görnitz), Unkrautvernichtungsmittel aus nitrirten Phenolen u. Harnstoffverbb. von Phenolen, bes. von Braunkohlenteerphenolen. Z. B. verwendet man ein Gemisch aus 7 (Teilen) Dinitro-o-kresol, 1,5 Natronlauge, 6,5 Harnstoff u. 5 Kresol mit W. auf 100 aufgefüllt. Das Mittel greift die Ackerquecke stark an, ohne den Saftpflanzen zu schaden. — Weitere Beispiele. (Schwed. P. 124 775 vom 23/7. 1943, ausg. 26/4. 1949. D. Prior. 31/8. 1942.)

J. SCHMIDT. 6313

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Insekticide Zubereitungen. Man trägt auf einen Trägerstoff ein Agglutinierungsmittel, das in klebenden Zustand gebracht wurde, aber bei n. Temp. nicht klebt, in dünner Schicht auf, versieht es, solange es noch klebt, mit einem Kontaktinsekticid oder Kontaktacaricid u. führt es dann in den nicht klebenden Zustand über. — Geeignete Insekticide u. Acaricide sind Derripulver, Pyrethrum-pulver, das Kondensationsprodd. (I) aus 2 Moll. p-Dichlorbenzol u. 1 Mol. Chloral, 1-Sulfo-cyanomethylnaphthalin, -tetrahydronaphthalin usw. Als Agglutinierungsmittel sind genannt: Stärke, Gummi arabicum, Kollodium, Agar-Agar, Gelatine, Casein, Polyvinylacetat, Polyvinyläther, Polyacrylsäure- oder Polymethacrylsäuremethyl- oder -butylester, die je nach ihrer Beschaffenheit als Lsgg. oder Suspensionen angewendet werden. Trägerstoffe sind Stein, Beton, Holz, Glas, Papier, Pappe, Gewebe. Auch Farbstoffe u.

Füllmittel können zugesetzt werden. — Z. B. überzieht man Papier mit einer sehr dünnen Schicht einer Gelatineslg. u. streut ein Gemisch von 10 (Gewichts-%) I u. 90 Talk auf. Dann läßt man trocknen. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 524 vom 27/2. 1947, ausg. 10/2. 1949. Holl. Prior. 25/2. 1949.) DONLE. 6313

Imperial Chemical Industries Ltd. und Herbert Robert Jameson, England, *Bereitung von Insekticiden in granulierter Form*. Man mischt Benzolhexachlorid, bes. die γ -Form, mit einem pulverförmigen, festen, inerten Verdünnungsmittel, wie Gips oder Kalk, dann mit einem fein verteilten Düngemittel, gibt etwas W. zu, teigt die M. an, trocknet, granuliert u. siebt sie. Die Trocknung kann z. B. in einer Heiztrommel erfolgen. Die Teilchengröße des Granulats soll 1—2 mm betragen. Für die Aussaat von Weizen benutzt man z. B. ein Prod., das 2,5% Benzolhexachlorid u. 97,5% eines Düngemittels [Ca-Superphosphat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Kainit, K_2SO_4 , KCl, Kalkstickstoff, getrocknetes Blut, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ u. dergleichen], das in W. lösli. u. nicht alkal. sein soll, enthält. — Beispiel. (F. P. 943 184 vom 27/9. 1945, ausg. 1/3. 1949. E. Priorr. 13/9. 1943 u. 13/9. 1944.) DONLE. 6313

G. H. Bates, Weed Control. London: E. and F. N. Spon. 1948. (VIII + 236 S. u. 20 Taf.) s 16,—.

R. P. Faulkner, Garden Manures and Fertilizers. London: W. H. and L. Collingridge. 1949. (128 S. u. 16 Taf.) s 0,—.

S. Gerleke, Probleme der Humuswirtschaft. Berlin: Wissenschaftl. Editions-ges. m. b. H. 1948. (192 S. m. 34 Abb.) DM 10,50.

Henrik Lundegårdh, Klima und Boden in ihrer Wirkung auf das Pflanzenleben. 3. Aufl. Jena: G. Fischer. 1949. (484 S.) DM 27,—.

I. De V. Matherbe, Soil Fertility. London: Geoffrey Cumberlege, Oxford Univ. Press. 1948. (290 S.) s 21,—.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

J. J. Sheehan und W. B. Parkes, *Natürliche Formsande, synthetische Formsande*. Abklärung u. Eig. der in England mit u. ohne Binderanteil gefundenen Quarzsande, größere Feuerbeständigkeit u. einheitliche Körnung synthet. Sande, Möglichkeit der Regulierung der Festigkeit durch verschied. Tonbinder werden behandelt. Schwierigkeiten bei der Herst. von Kleinguß, Verwendung von Sandslingern, unerwünschte Wasserabgabe synthet. Sande, vor allem jedoch die Notwendigkeit einer exakten Sandkontrolle, gleichgültig, ob man mit natürlichem oder synthet. Sand arbeitet, werden in der Diskussion herausgestellt. (Foundry Trade J. 86. 553—56. 9/6. 1949.) KRÄMER. 6382

Pierre Nicolas, *Kolloidale Tonbinder Frankreichs und ihre Anwendung zur Herstellung von synthetischem Formsand*. An einem Quarzsand mit 0,7% Binderanteil u. einer Korngröße zwischen 0,15 u. 0,3 mm wurden bei verschied. Zusätzen koll. Tone u. verschied. Wassergeh. Druckfestigkeit u. Scherfestigkeit an grünen u. getrockneten Formen bestimmt. Gleichzeitig wurde im Vgl. mit Segerkegeln die Feuerbeständigkeit ermittelt sowie chem. Zus. u. p_H -Werte untersucht. Zum Vgl. wurde amerikan. Bentonit herangezogen. Tonbinder mit p_H -Werten zwischen 8 u. 10 haben hohe Bindekraft. Der Na_2O -Geh. liegt zwischen 2,09 u. 7%. Amerikan. Bentonit hat einen p_H -Wert von 8,5, einen Na_2O -Geh. von 3,34%. An Na_2O arme Binder mit p_H -Werten unter 5 ergeben geringe Festigkeiten. Bei Bindern nichtkaolinit. Ursprungs mit kleinen Na_2O -Gehh. erhöht ein Na_2O -Zusatz die Binfähigkeit, bei kaolinit. mit bereits hohen natürlichen Na_2O -Gehh. tritt keine merkliche Wrkg. ein. Die Feuerbeständigkeit steigt mit fallendem Na_2O -Gehalt. Die Unters. beweist, daß in Frankreich natürliche Tonbinder vorkommen, deren Eig. denen amerikan. Bentonite ähnlich sind. — Schrifttum S. 1520. (Fonderie 1949. 1510—20. März; 1545—53. April.) KRÄMER. 6382

Pierre Nicolas, *Das Formen in hochfeste und sehr gasdurchlässige Außenkerne*. Es wird das Formen in unterhydratisierte Zementsandmischungen u. Mischungen aus Quarzsand u. Wasserglas beschrieben. Für Stahlguß wird Quarzsand mit 98% SiO_2 , für Grauguß mit 95—97% SiO_2 , Rest natürlicher Tonbinderanteil verwendet. Die Korngröße liegt zwischen 0,2 u. 0,5 mm. Langsam abbindender Portlandzement wird in Anteilen von 8—10% unter 92—90% Quarzsand gemischt u. dann W. (8—10%) in feinverteilter Form zugesetzt. Herrichten der Modelle, Einformen u. Aufbringen von Schichten (nur für Grauguß) werden beschrieben. Es wird Wasserglas als Bindemittel verwendet, getrockneter Sand obiger Körnung mit 2% gesiebtem Sägemehl gleicher Körnung u. 4—6% Tonbinder trocken gemischt, dann 1—2% W. zugesetzt u. 15 Min. gemischt, bis der Sand bindet, jedoch nicht klebt. Anschließend wird der Gesamt-mischung 8—10% Wasserglas mit möglichst niedrigem Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ zugesetzt u. nochmals durchgemischt. Schichten können nur aufgesprüht oder mit rußender Flamme aufgebracht werden. Die Festigkeit der Form ist höher als bei Zementsand u. es besteht keine Gefahr, daß der Anschnitt durch fl. Metall ausgewaschen wird. Die höhere Festigkeit ist beim Ausleeren von Nachteil. (Fonderie 1949. 1589—91. Mai.) KRÄMER. 6382

Truman H. Kennedy und Arthur W. Thornton, Untersuchungen über die Beschränkung des Schwefelgehaltes bei der Roteisenerzeugung. Angesichts der Abhängigkeit der Qualität des Bessemer- u. Herdofenstahls vom S-Geh. des Roheisens bedingt jede Erhöhung des S-Geh. des Hochofenmöllers eine Erhöhung des Vol. der Schlacke u./oder ihrer Basizität. Die Bedeutung der Zus. der Schlacke, bes. eines Geh. an MgO, auf die Entschwefelung im Hochofen wird durch zahlreiche Diagramme beleuchtet. (Blast Furnace Steel Plant 37. 676—86. Juni 1949.) **HABG. 6400**

—, **Kupolofeneinsatzmaterialien.** Der Bericht des Unterausschusses T.S. 27 des INST. OF BRITISH FOUNDRYMEN ist eine erweiterte Fortführung der Arbeiten des T.S. 22. Kupolofeneinsatzmaterialien werden getrennt nach folgender Unterteilung behandelt: metall. Einsatz (Roheisen, Gußbruch, Stahlschrott, Ferrolegierungen), Brennstoffe (Koks verschied. Qualität, Anthrazit), Flußmittel (Kalkstein, Dolomit, Flußspat usw.). Der Bericht gibt Aufschluß über Veränderungen der Zus., der Beschaffenheit usw., wie sie bei diesen Stoffen auftreten können u. empfiehlt Methoden, wie man nachteilige Eigg. ausgleichen kann. Für Verwendung wenig gebräuchlicher Einsatzstoffe wird das günstigste Verf. beschrieben. Der Ausschub kam jedoch zu dem Ergebnis, daß große Einsparungen nur durch Verbesserung des Kupolofenbetriebs zu erreichen sind. Aus diesem Grund wird ein Abriß der Grundlagen des Kupolofenbetriebs gegeben. Ferner ist die Gattierungs-berechnung für den Kupolofen behandelt u. in Tabellenform die Umrechnung von % in einem Einsatzstoff auf den Gesamteinsatz, die Umrechnung von kg/t Pfannenzusatz in % sowie Zu- bzw. Abbrand behandelt. — Schrifttum zur Gesamtarbeit hinter Teil 4. (Foundry Trade J. 87. 19—25. 7/7.; 45—51. 14/7.; 81—86. 21/7.; 119—23. 28/7. 1949.) **KRÄMER. 6402**

D. M. McCutcheon, Messung des Badspiegels im Kupolofen durch Geiger-Zählrohr. Vf. beschreibt eine Meth. zur kontinuierlichen Anzeige des Metallspiegels im Kupolofen. Verwendet wird eine Isotope Co 60, welche ausreichende Strahlung aussendet, um mittels eines GEIGER-Zählrohrs auf der gegenüberliegenden Seite des Ofenmantels messen zu können, solange kein fl. Eisen dazwischen steht. Es ist beabsichtigt, die Anlage so zu gestalten, daß eine bestimmte Höhe, mehrere Höhen oder eine kontinuierliche Anzeige während des Schmelzvorgangs an einer Anzeigevorr. abgelesen werden kann. Eine Bleiabschirmung sichert die Umgebung gegen unerwünschte Strahlung, wenn der Ofen nicht in Betrieb ist. Eine Versuchsausführung ist erprobt worden. Für einen Ofen von 2 m Durchmesser ist eine Anlage im Bau. — Schrifttum. (Amer. Foundryman 15. Nr. 6. 35—39. Juni 1949. Dearborn, Mich., Ford Motor Co.) **KRÄMER. 6402**

W. C. Newell, Sauerstoffanreicherung in Kupolofen und Konverter. Behandelt werden die für England gültigen Beziehungen zwischen der Anreicherung des Windes für Kupolofen u. Konverter u. der Einsparung an Einsatzmaterialien. Die mögliche Produktionssteigerung durch O₂-Zusatz liegt bei 50%. Das Rinneneisen bzw. der Stahl haben höhere Temp., die Schmelzaggregate gehen gleichmäßiger, die Schmelzleistung steigt, Stahlsätze im Kupolofen u. Pfannenzusätze im Konverterstahl können ohne Schwierigkeit gegeben werden. — Schrifttum. (Fonderie 1949. 1703—08. Aug.) **KRÄMER. 6402**

Gerhard Clas und Karl Houben, Über thermisch-beständiges Gußeisen. Es wird versucht, den Begriff des therm. beständigen Gußeisens zu klären u. die Hauptarten der therm. Beanspruchungen sowie ihre chem.-physikal. Vorgänge zu deuten. An Verss. aus der Praxis u. durch laboratoriumsmäßige Prüfungen konnten bestehende Ansichten über mit Cr, Al oder Si legiertes Gußeisen zum Teil bestätigt werden. Das schlechte Verh. des Cr-legierten Gußeisens im Hochofengas bei 450—550° sowie der günstige Einfl. des Al schon ab 1% Al für die Temperaturstufe von 700° wurde nachgewiesen. Die mechan. ungünstigen Eigg. des Si- u. Al-legierten Gußeisens können je nach dem Verwendungszweck entscheidend sein. (Neue Giesserei 36. [N. F. 2.] 131—38. Mai 1949. Krefeld.) **HABEL. 6404**

R. V. Riley, Säurebeständiger Siliciumguß. Die Beständigkeit von Gußeisen mit 14% Si gegen H₂SO₄, die Fertigung von dampfbeheizten Rohren, die in H₂SO₄ hineinreichen u. Prüfverf. für derartige Gußstücke werden behandelt. Aus synthet. Roheisen, Stahlschrott u. Fe-Si wird eine Vorlegierung erschmolzen, die dann im 1500 kg-Lichtbogenofen unter Zusatz von Si-Gußbruch erneut umgeschmolzen wird. Gasgeh. unter 2 cm³/100 g sind erforderlich. Für *Hypersilid* wird ein C-Geh. von 0,6%—0,65% angegeben. Si liegt bei 14,5 (%), Mn bei 0,6 u. P bei 0,2. In einer Tabelle wird ein Vgl. der Eigg. für die konkurrierenden Stoffe Grauguß, Si-Guß u. Steingut angegeben. Die brit. Norm 1333 aus dem Jahre 1946 behandelt Si-Guß. Einige Beispiele für durch Dampfdruck beanspruchte Stücke sind abgebildet. (Foundry Trade J. 87. 221—24. 18/8. 1949.) **KRÄMER. 6404**

Z. T. Crittenden, Cyanbadhärtung für Graugußteile. Nockenwellenräder für PONTIAC-Automobilmotore werden aus Zylindereisen (163—207 Brinell) mit 3,1—3,4 (%) Gesamt-C, 0,5—0,6 gebundenem C, 0,55—0,75 Mn, 2,15—2,35 Si, 0,15—0,25 Cr, 0,07—0,15 Ni u.

0,2 maximal P u. S gegossen. Nach mehrstd. Normalisieren bei 1650° F (900° C) werden die Räder bearbeitet, im Zyanbad 35 Min. bei 1600° F (870° C) gehalten, im Ölbad abgeschreckt u. in einem Glühofen 1 Stde. bei 500° F (260° C) gehalten. Die ROCKWELL-Härte liegt zwischen 45 u. 50. Die Räder haben einen Durchmesser von 140 mm, auf den die Glühzeit zur gleichmäßigen Durchwärmung eingestellt werden mußte, weil sonst Werfen eintritt. Die Einsatztiefe beträgt 0,075—0,125 mm. (Foundry 77. Nr. 3. 148. 150. März 1949. Pontiac, Mich., Pontiac Motor Div.) KRÄMER. 6404

S. C. Massari, Die Graphitisierung weißen Gußeisens. Ein Eisen für Hartgußräder mit 3,5—3,6 (%) C, 0,5—0,6 Si, 0,5—0,6 Mn, 0,35 maximal P, 0,14 maximal S sowie ein Temperguß mit 2,45—2,55 C, 1,1—1,2 Si, 0,35—0,40 Mn, 0,14 maximal P u. 0,12 maximal S benötigten für die Primärgraphitisation bei 1100° 2 (6) Min., bei 955° 210 (300) Minuten. Zwischenwerte sind im Kurvenverlauf dargestellt. Die Form des ausgeschiedenen Graphits ist von der Temp. abhängig, bei der die Primärgraphitisation erfolgte. Hohe Temp. (1100°) führen zu ausgesprochen lamellarem Graphit, wie er für Grauguß charakterist. ist, niedrige Temp. (875°) ergeben typ. Temperkohleknotten. Nach diesem Verf. könnte indirekt Grauguß über weiß erstarrtes Eisen in Sonderfällen erzeugt werden. (Amer. Foundryman 15. Nr. 5. 67—72. Mai 1949.) KRÄMER. 6406

Ernst Hermann Schulz, Triebkräfte in der Entwicklung des Stahles. Geschichtlicher Überblick über den Weg vom Schweißstahl zum Flußstahl. (Stahl u. Eisen 69. 655—64. 15/9. 1949. Dortmund.) HABEL. 6408

Georg Niebch und Jacques Brockhaus, Kaltverfestigung und Erholung kohlenstoffarmer Bandstähe unter Berücksichtigung metallurgisch bedingter Werkstoffarten. Je ein unberuhigter SIEMENS-MARTIN- bzw. THOMAS-Stahl sowie je ein unberuhigter u. mit Si bzw. mit Al beruhigter Sonder-Windfrischstahl wurden auf ihre Eignung zur Herst. kaltgewalzt-entfestigter Bänder untersucht. Die Zugfestigkeitssteigerung durch Kaltwalzen ist bei dem SIEMENS-MARTIN-Stahl u. dem Al-beruhigten Windfrischstahl gleich groß; dabei bleibt sie merklich hinter derjenigen der anderen beiden Sonder-Windfrischstähle u. des THOMAS-Stahles zurück, die nahezu gleichartige höhere Verfestigung aufweisen. Der mit dem Zugfestigkeitsanstieg verbundene Rückgang der Dehnung erfolgt bei allen Stählen ohne größere Unterschiede. Die nach der Entfestigungsglühung vorhandenen mechan. Eig. sind durch die im kaltgewalzten Zustande vorliegenden Werte bedingt, doch überlagert sich diesem Einfl. ein unterschiedlicher Rückgang der Verfestigung beim Anlassen der einzelnen Stahlsorten. Die unmittelbare Übertragung der bisherigen, für SIEMENS-MARTIN-Stahl geeigneten Kaltverformung u. Glühtemp. auf anders erschmolzene Bandstähe führt daher zu großen Unterschieden in der Zugfestigkeit u. zu teils mangelhaften Dehnungswerten. An Versuchsergebnissen wird gezeigt, daß durch Anpassen des Verformungsgrades u. der Glühtemp. an das Verfestigungs- u. Erholungsverh. der verschiedenartig erschmolzenen Stähle die gleichen, teils sogar bessere Festigkeitseig. als mit SIEMENS-MARTIN-Stahl erreicht werden können. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 329—36. Sept./Okt. 1949. Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABEL. 6408

—, **Rißbildung an Stahlblöcken aus basischen Herdöfen.** Nach einem Bericht von **J. M. McKenzie** und **A. J. Donald** hängt der Rißbildungsindex ab von der Abstich- u. oder Frischtemp., dem P- u. S-Geh. u. der Gießgeschwindigkeit. (Iron Coal Trades Rev. 158 357—58. 18/2. 1949.) HAUG. 6408

Helmuth Krainer, Karl Swoboda und Franz Rapatz, Niedriglegierte Warmarbeitsstähle. Zur Einsparung von W u. Mo in Warmarbeitsstählen wurden in einer umfassenden Versuchsreihe die Austauschmöglichkeit durch Cr, V, Mn u. Si geprüft u. der grundsätzliche Einfl. der Legierungselemente verfolgt. V trägt wesentlich zur Anlaßbeständigkeit bei, jedoch muß bei höherem V-Geh. der Cr-Zusatz bei ca. 1,5% gehalten werden. Mo verbessert nicht nur die Durchhärtung, sondern fördert entscheidend die Warmfestigkeit. W erhöht sowohl die Anlaßbeständigkeit als auch die Warmfestigkeit u. macht bes. den Stahl brandrißempfindlicher. Die günstigsten Ergebnisse bei möglichst geringem W- u. Mo-Zusatz wurden mit einem Stahl mit 1,5 (%) Cr, 0,5 Mo, 0,9 V u. 0,5 W erreicht. Dieser Warmarbeitsstahl hat sich bei vielen Verwendungszwecken, z. B. Preßmatrizen u. Druckgußformen, bestens bewährt. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 111—14. März/April 1949. Kapfenberg, Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., A. G.) HABEL. 6410

Hanns Wentrup und Hans Schrader, Untersuchungen über die Primärkristallisation von unlegierten und legierten Stählen. Zur Klärung des Zusammenhanges zwischen Primärkristallisation u. Einschlußbildg. wurden Unterress. an Carboneisen, Weicheisen, ferrit. Fe-Mo-Legierungen mit 4 (%) Mo, austenit. Fe-Ni-Legierungen mit 35 Ni, austenit. Cr-Ni-Stählen mit 17—18 Cr u. 8 Ni, Cr-Ni-Vergütungsstählen mit 0,3 C, 0,75 Cr u. 3,5 Ni sowie weiteren hochlegierten Stählen durchgeführt. An Einflüssen auf die Primärkristallisation wurden Al-Desoxydation, Nitridbildg., prim. Sulfidausscheidungen, Gieß-

u. Schmelztemp., Beschaffenheit u. Temp. der Gießformen, Gasentw. u. Salzzusätze berücksichtigt. Die Unterss. ergaben, daß die stärkste Verringerung der Transkristallisation bei der Erstarrung durch Zusätze erreicht wird, die Ausscheidungen in der Schmelze vor oder mit Beginn der Fe-Kristallisation bewirken. Gasentw. u. Verminderung der Wärmeabfuhr beim Erstarren wirken abschwächend auf die Transkristallisation. Die Transkristallisation bricht ab, wenn die prim. Kristallisation der Fe-Kristalle in die eutekt. Kristallisation von Ausscheidungen (Oxyden, Sulfiden, Nitriden) u. Fe-Kristallen übergeht. Auch Gasentw. kann zu einem Abbruch der Transkristallisation führen. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 165—78. Mai/Juni 1949. Essen.) **HABEL. 6410**

I. Epelboin, C. Chelin und B. Galperin, Ein Verfahren zur Untersuchung und Regelbarkeit der elektrolytischen Polierung von Metallen. In einer Zelle für elektrolyt. Polieren von Metallen mit Perchlorsäure u. Essigsäure wurde der elektr. Widerstand bestimmt. Steigende Anodenoberfläche u. Badbewegung setzen den elektr. Widerstand herab. Bei einer bestimmten Oberfläche steigt der Widerstand bei Zunahme der Spannung um den dreifachen Wert auf das Doppelte u. sinkt bei Vergrößerung der Oberfläche wieder ab. Mittels eines besonderen Widerstandsregistriergeräts ist es möglich, den Ablauf des elektrolyt. Polierens zu beeinflussen. (Rev. Métallurg. 46. 151—54. März 1949.) **BAEDEKER. 6412**

W. Schöning, Anwendungsgebiete des elektrolytischen Polierens. (Vgl. auch C. 1949 I. 235.) Um den gewünschten Poliergrad durch das elektrolyt. Polieren zu erreichen, muß ein einwandfreier Werkstoff vorliegen, außerdem müssen die Flächen sorgfältig mechan. vorgepoliert sein. Die Werkstücke dürfen nicht zu stark profiliert sein, damit zu große Stromdichteunterschiede vermieden werden. Es wird kurz auf die Anwendungsgebiete u. die Elektrolytzuss. zum Polieren von rostbeständigem u. C-Stahl, Al u. Messing eingegangen. (Technik 4. 281. Juni 1949.) **J. FISCHER. 6414**

V. Schneider, Erfahrungen der Deutschen Reichsbahn mit Gleitlagerwerkstoffen. Berichtet wird über das Verh. von Pb-, Zn-, u. Cu-Legierungen, ferner von Gußeisen u. Temperguß, sowie von Sinterwerkstoffen u. Kunstharzen. Unter den Pb-Legierungen wird bes. eingegangen auf die Legierung „WM-10“ mit 9,5—10,5 (%) Sn, 0,5—1,5 Cu, 14,5—16,5 Sb u. 72,5—74,5 Pb, die mit dem Sn-Lagermetall „WM-80“ in Vgl. gestellt wird. Es wird angenommen, daß man für Loklager auf die Sn-reiche Legierung zurückgreifen wird. „Bn“-Metall mit 0,7 Ca, 0,7 Na, 0,4 Li, 0,05 Al, Rest Pb wird nur noch für Reparaturzwecke benutzt, während neue Wagenachslager aus Bleibronzeverbundguß hergestellt werden. Zn-Legierungen werden sich heute kaum mehr gegenüber Rotguß bei Gleitlagern durchsetzen können. Diese Legierung, die früher auch als Lagerbauwerkstoff verwendet wurde, ist heute bis auf bestimmte Spezialteile durch Stahl, Gußstahl u. Gußeisen ersetzt. Zum Ausbuchen von Stahl- u. Stahlgußrohren für Lokstangenlager hat sich Messing 53-63 bewährt, das durch Schleudern aufgebracht wird. Gußeisen hat sich als Lagerbauwerkstoff für Schienenfahrzeuge in weitem Umfange durchgesetzt, während es als Gleitlagerwerkstoff zurückgetreten ist. Bei Lagern aus Sintereisen ist man über Prüfstandverss. nicht hinausgekommen, während Kunstharzpreßstoffe vom Typ T 2 A für Achslagerplatten von Dampflok u. Tenders umfangreiche Verwendung gefunden haben. (Metall 3. 327—30. Okt. 1949. Göttingen.) **GEISSLER. 6424**

Ernst Raub, Silber-Blei-Legierungen als Gleitlagerwerkstoffe. Es wird ein Überblick über Aufbau u. Eig. der Ag-Pb-Legierungen, bes. der als Gleitlagerwerkstoffe interessierenden Ag-reichen Legierungen, gegeben. Die Zusätze von Pb verhindern das bei reinem Ag auftretende Fressen. Die galvan. Abscheidung der Ag-Pb-Legierungen aus näher beschriebenen Bädern, sowie die besonderen Eig. dieser Legierungen werden besprochen. Die Härte der Legierungen ist vom Pb-Geh. prakt. unabhängig. Durch Wärmebehandlung nach der galvan. Abscheidung kann dem Werkstoff innerhalb weiter Grenzen eine beliebige Härte gegeben werden. Genügend haffeste Schichten von Ag-Pb-Legierungen lassen sich auf Stahlagerstützschalen nur unter Verwendung von Zwischenschichten aus Ni, Cu oder Ni u. Cu erreichen. Die Methoden zur Herst. solcher Schichten werden erörtert. (Z. Metallkunde 40. 167—70. Mai 1949. Schwäbisch-Gmünd, Forschungsinst. für Edelmetalle.) **GEBAUER. 6430**

Martin G. Dietl, Gase im indirekten Lichtbogenschmelzofen für Kupferlegierungen. Der indirekte Lichtbogenofen führt nicht zur Gasaufnahme der Schmelze. Gase stammen vielmehr aus verunreinigtem Einsatz, feuchtem Futter oder C- u. S-haltigem Einsatz. Die CO-Atmosphäre ist bei einwandfreiem Lichtbogen für Messing u. Bronze unschädlich. Ein rauchender Lichtbogen setzt C in Freiheit, welcher eine geringe Löslichkeit in hoch-Cu-haltigem Messing hat u. so zu gashaltigem Metall führt. Überhitzen oder mehrmaliges Erhitzen hat keinen nachteiligen Einfluß. Im Ofen wird SiO₂ der Auskleidung nicht zu Si reduziert. Der Abbrand bei Messing u. Bronze kann auf maximal 0,5% gehalten werden; über Zn-Verdampfung wird nichts gesagt. Cu-Sn-Legierungen werden mit oxydierenden

Flußmitteln geschmolzen, um eine Entfernung eventuellen H₂-Geh. aus der Schmelze sicherzustellen u. dann mit P-Cu desoxydiert. Das Einblasen eines Luftstroms in den Ofen bietet keine Vorteile. Durch hoch-Zn- u. -P-haltiges Messing kann N₂ als inertes Gas durchgeleitet werden, um H₂ zu entfernen. Verss. hierzu ergaben allerdings keine besseren Eigg. der mit N₂ entgasten Schmelzen. — Schrifttum. (Amer. Foundryman 15. Nr. 4. 99—102. April 1949. Chicago, Crane Co.) KRÄMER. 6432

M. M. Hallett, Neue Fortschritte bei korrosionsbeständigen Gußstücken aus Nickellegierungen. An Stelle der amerikanischen Ni-Legierungen *Hastelloy A, B, C* u. *D* werden in England die gleichwertigen Legierungen *Corrosist* erzeugt. Ni mit 30% Mo ist beständig gegen HCl in allen Konz. u. Temperaturen. Kochende konz. H₂SO₄ ist wirkungslos gegen eine Legierung mit 10% Si. Eine Legierung mit 18% Mo u. 15% Cr ist widerstandsfähig gegen verd. HCl u. H₂SO₄, HNO₃, Chloride u. Cl. Die mechan. Eigg. der Ni-Mo-Legierungen sind gut, sie sind auch verhältnismäßig gut zu bearbeiten. Die Ni-Si-Legierungen sind spröder u. lassen sich nicht bearbeiten, ihre mechan. Eigg. sind denen des 14% ig. Si-Eisengusses weit überlegen, der gleichfalls eine hohe Korrosionsbeständigkeit hat. (Metallurgia [Manchester] 39. 177—79. Febr. 1949. Sheepbridge Stokes Centrifugal Castings Co., Ltd.) STEIN. 6434

—, **Nickellegierungen für Federn.** Bericht wird über Festigkeitseigg., D., Wärmeleitfähigkeit, elektr. u. magnet. Verh. von *Monel*, „*K*“-*Monel*, reinem Ni, *Inconel*, *Nimonic 80* u. *Ni-span*, „*C*“. *Ni-span*, „*C*“ ist eine aushärtbare Ni-Fe-Cr-Ti-Legierung mit geringem Wärmeausdehnungskoeff. u. konstanten elast. Eigg. zwischen —45 u. +65°. Für die Ni-Cr-Legierung *Nimonic 80* werden außerdem die Ergebnisse von Torsionsprüfungen bei 20—700° u. des Kriechverh. bei 600—750° mitgeteilt. Die Verwendungsmöglichkeiten der einzelnen Legierungen auf Grund ihrer besonderen Eigg. werden ausführlich erörtert u. die Verarbeitungsmethoden zur Entw. der günstigsten Federeigg. kurz angegeben. (Metal Ind. [London] 75. 451—54. 25/11. 1949.) GEISSLER. 6434

E. Raub, Über Mangan-Silber- und Mangan-Gold-Legierungen. Es werden die vollständigen Diagramme der Mn-Ag- u. Mn-Au-Legierungen gebracht, in denen die Liquidus- u. Soliduslinien auf Grund thermoanalyt. Messungen u. mkr. Unterss. festgelegt sind. Auf die einzelnen Phasen, ihre Löslichkeiten u. Umwandlungen wird eingegangen. Die physikal. Eigg., Farbe, Verformbarkeit, Festigkeit, elektr. Widerstand, Herst. u. Verwendbarkeit der Legierungen werden kurz besprochen. (Z. Metallkunde 40. 359—60. Sept. 1949.) GEISSLER. 6436

G. L. Miller, Molybdän. Überblick über moderne Herstellungsverf., Eigg. (Gefügeausbildung, Ver- u. Bearbeitbarkeit, Verh. beim Schweißen u. Nieten) u. Verwendungsgebiete (Glühlampen, Elektronenröhren, Elektroden für die Glasindustrie, Heizelemente, Punktschweißelektroden spitzen). Die Verwendung von Mo-Legierungen wird kurz gestreift. Die wichtigsten physikal. u. chem. Eigg. des Metalls sind in Tabellen zusammengefaßt. (Metal Ind. [London] 75. 411—13. 11/10.; 439—41. 18/11. 1949.) GEISSLER. 6440

E. A. Struss, Deutschlands Leichtmetallindustrie. Bericht über den derzeitigen Stand der Aluminium- u. Magnesium-Industrie (Kapazitäten, Rohstoffbestände, Verff., Produktionshöhen, Wirtschaftlichkeit) in den einzelnen Zonen Deutschlands. (Chemie-Ing. Techn. 21. 75—76. Febr. 1949. Frankfurt a. M.) GERHARD GÜNTHER. 6442

W. Krefz und H. Albreter, Elektroinstallationsmaterial aus Leichtmetallguß. Es werden die Gründe dargelegt, warum Leichtmetallguß für Schaltkästen, Industriestecker, Kabelkästen usw. an Stelle von Grauguß in steigendem Umfang eingesetzt wird. Die wichtigsten Vorteile sind: Gewichtersparnis von mindestens 60%, wesentlich geringere Bruchgefahr bei Stoß u. Fall, leichtere Bearbeitbarkeit, gefälliges Aussehen auch ohne Anstrich. (Metall 3. 331—32. Okt. 1949. Neviges.) GEISSLER. 6442

E. I. Brimelow, Die Verwendung von Aluminiumlegierungen im Bauwesen. Da der Elastizitätsmodul des Al u. seiner Legierungen nur ein Drittel von Stahl beträgt, kann trotz guter mechan. Eigg. der Vorteil des niedrigen spezif. Gewichts nur zum Teil ausgenutzt werden. Wichtig ist die gute Korrosionsbeständigkeit. Für die einzelnen Konstruktionsteile werden die genormten Legierungen mit Zus. u. Festigkeitswerten angegeben. (Metallurgia [Manchester] 39. 195—202. Febr. 1949.) STEIN. 6442

—, **Leichtmetalllegierungen im Schiffbau.** In einer Veröffentlichung von E. C. B. Corlett wird ein Überblick gegeben über die Vorteile bei Verwendung von Al-Legierungen an Stelle von Stahl. Hierbei werden die für die einzelnen Schiffsteile in Betracht kommenden Al-Legierungen (Al-Mg-Legierungen mit 3 u. 5% Mg, ausgehärtete Al-Mg-Si-Legierungen) besprochen. (Iron Coal Trades Rev. 158. 804. 15/4. 1949.) GEISSLER. 6442

S. A. J. Sage, Aluminiumgußstücke. Erörtert werden die Herst., Eigg. u. Prüfung von Gußstücken aus Al u. Al-Legierungen sowie die Festigkeitseigg. der in England genormten Gußlegierungen, die in den letzten Jahren verbessert wurden. (Metallurgia [Manchester] 39. 202—05. Febr. 1949.) STEIN. 6442

Gustav Gürtler und Herta Weigelt, *Kalt- und Warmhärtung einer Aluminium-Silicium-Magnesium-Gußlegierung*. Bei der Al-Gußlegierung „Silumin-Beta/Gamma“ (Al-Si-Mg) mit 9,5 (%) Si, 0,5 Mg, 0,3–0,4 Mn, 0,3–0,4 Fe, Rest Al, liegt die günstigste Temp. zur Aushärtung bei 150–165°, bei der nach 2 Tagen die höchste Härte erreicht wird, die dann wieder abfällt. Bei Temp. bis 100° wird in einer Versuchszeit von 9 Monaten ein ständiger Anstieg der Härte beobachtet, während bei Temp. von 200–300° ein mit steigender Temp. immer schnellerer, gleichzeitig aber auch immer geringer werdender Härteeffekt erreicht wird, der dann ebenfalls wieder absinkt. Ein Zusammenhang zwischen dem Beginn der Erweichung mit der sichtbaren Ausscheidung von Mg₂Si konnte durch mkr. u. röntgenograph. Unters. nicht festgestellt werden. Die Rückbildg. beginnt nach vollständiger Kaltauslagerung bei Temp. von 150° ab. Bei Erwärmung auf Temp. von ca. 150° tritt also sowohl Kaltaushärtung als auch Rückbildg. der Kaltaushärtung ein. In verschied. Stadien der Kaltauslagerung ist die Wrkg. von Rückbildungsglühungen verschied., u. zwar tritt anfänglich ein Härteanstieg ein. Der Härteabfall erfolgt um so eher, je länger die Kaltauslagerungszeit u. je höher die Rückbildungs-temp. ist. (Z. Metallkunde 40. 147–55. April 1949. Frankfurt a. M., Metallgesellschaft A. G., Metall-Labor.)

GEBAUER. 6442

Gustav Siebel, *Über die technologischen Eigenschaften von Aluminium-Kupfer-Silicium-Magnesium-Gußlegierungen*. Untersucht wird der Einfl. von Mg, Si, Cu, Fe u. Mn auf die Festigkeitseigenschaften. Ein Mg-Zusatz, bes. bis zu 0,4%, erniedrigt in Si-ärmeren Legierungen die Dehnung am stärksten. Bei höheren Mg-Geh. ist die Dehnung zwar niedrig, aber prakt. unabhängig vom Mg-Gehalt. Die Festigkeitswerte nehmen mit dem Mg-Geh. zu. Cu u. Si bewirken ebenfalls eine Festigkeitssteigerung auf Kosten der Dehnung. Die Innenlunkerung wird durch Mn u. Si erhöht, die lineare Schwindung durch Mg-Zusatz erniedrigt. Durch Warmhärtung können die Festigkeitseigg. auf Kosten der Dehnung erheblich gesteigert werden. In bezug auf die Warm- u. Dauerfestigkeit zeigt die Legierung Al-Si₅ im Vgl. zu γ -Silumin etwas bessere Ergebnisse. (Z. Metallkunde 40. 349–54. Sept. 1949.)

GEISSLER. 6442

A. Buckeley, *Brinellhärte und Schlagfestigkeit einiger Aluminium-Standardlegierungen*. Der Einfl. von Prüflast u. Kugeldurchmesser bei der Brinellhärteprüfung wurde an der Legierung 223 G Al-Cu-Si untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die mit einer 5 mm-Kugel, 250 kg-Belastung u. einer Prüfzeit von 30 Sek. erhaltenen Werte mit 10/1000/30-Werten recht gut übereinstimmen. Die 1. Prüfart wurde den Unters. einer Al-Cu-Si-Legierung mit 4,78 (%) Cu, 0,49 Mg, 3,68 Si, 2,0 Zn, 0,67 Fe, 0,35 Mn u. 0,07 Pb (I) u. der Legierungen 212 G Al-Zn-Cu (II) u. 225 G Al-Si₅-Cu₃ zugrundegelegt. Bei der Legierung I wurde außerdem die Kerbschlagfestigkeit geprüft. Sie wurde gegenüber dem Gußzustand durch Aushärten um ca. 50% u. durch Weichglühen um ca. 100% gesteigert. Von den beiden anderen Legierungen, die hauptsächlich als Lagermetall, Schneckenräder usw. Verwendung finden, wurde die Härte auch in Abhängigkeit der Temp. (20, 50, 100, 150 bzw. 200°) bestimmt. Sie blieb zwischen 20 u. 50° nahezu konstant u. fiel bei 200° bis auf 35 bzw. 77% der Ausgangshärte ab. Der Abfall war bei der Legierung II am geringsten. (Metall 3. 330–31. Okt. 1949. Mettmann.)

GEISSLER. 6442.

L. Grand, *Die Aluminium-Magnesium-Legierungen mit hohem Magnesiumgehalt*. Vf. behandelt die Schwierigkeiten, die sich einer Verbreitung von Legierungen mit 10–12% Mg entgegenstellen: obere Grenze des Si-Geh. 0,2%, Fe + Si unter 0,4%, Zusatz von 0,02% Ti bei jeder Umschmelzung, Fallen der Dehnung bei Mn-Geh. über 0,5% trotz gleicher Festigkeit, Oxydationsneigung, die bei jedem Umschmelzen (720–750°) 5–10% Abbrand ergibt u. leicht zu Oxydeinschlüssen, jedoch nicht zu Mg-Abbrand führt. 0,02% Be setzt den Abbrand auf 2–4% herab u. beseitigt Schwarzbruch, zurückzuführen auf Rkk. mit dem W. des Formsandes. In die Schmelze eingetauchte Reinigungssalze haben sich bewährt. Entgasung mit Cl₂ oder Hexachloräthan unter gleichzeitiger Verwendung von Reinigungssalzen ergibt beste Resultate (Vgl. in Tabellenform). Ein Zusatz von Fluorborat nach dem Chlorieren verfeinert das Korn u. steigert Festigkeit u. Dehnung (Tabellen); man kann Preßlinge aus Hexachloräthan u. Fluorborat verwenden. Beim Guß in 4 verschied. Sanden zeigte sich, daß die Entgasung den Einfl. des Sandes überdeckt, ein Wassergeh. von 2–7% keine Änderung der Eigg. hervorruft, die Gasdurchlässigkeit (56–222) sich nicht äußert, jedoch Schutzstoffe im Sand eine Wrkg. ausüben (Borsäure), S, NH₄F. Bei Legierungen mit Be-Zusätzen waren Schutzstoffe nicht notwendig. Die Vers. führten zur Aufstellung folgender Regeln für das Schmelzen u. Gießen: Schnell schm., massive Stücke zuerst, kleine zuletzt setzen, Temp. nicht über 750° steigern. Flamme vom Bad fernhalten. Behandlung der Schmelze mit Preßlingen aus Hexachloräthan, Flußmitteln u. K-Fluorborat oder 0,2% K-Fluorborat allein. 15–20 Min. abstehen lassen, Oxydschlauch beim Gießen nicht zerstören. In Sand mit 5–6% W., AFA-Gasdurchlässigkeit von 80–100, 3% Borsäure u. 1% NH₄F gießen. Formen trocknen, 24 Std.

vorher herstellen oder Abflammen als Vorsichtsmaßnahme. Die Warmbehandlung besteht aus 24 (16)std. Glühen bei 425° (435°) u. Ölanschreckung. — Schrifttum. (Fonderie 1949. 1639—48. Juli.) KRÄMER. 6444

Georg Masing, Paul Rahlfs und Werner Schaarwächter, Zur Konstitution der Wismut-Antimon-Legierungen. Durch Widerstandsmessung wurde der Schmelzbeginn homogenisierter Proben bestimmt. Es zeigte sich, daß durch längeres Tempern die Soliduskurve etwas gehoben wird. Der Widerspruch mit der Schmelzwärme des Bi ist damit schon weitgehend behoben u. es ist nicht zu erwarten, daß das Zustandsbild weiterhin größere Änderungen erfährt. (Z. Metallkunde 40. 333—34. Sept. 1949. Göttingen, Inst. für allg. Metallkunde.) GEISLER. 6448

R. Kieffer und F. Benesovsky, Sinterhartmetall als verschleißfester Werkstoff. Die Hartmetalle auf WC-Co-Basis sind dort einzusetzen, wo ein hoher Verschleißwiderstand bei niedrigen Temp. verlangt wird, die Werkstoffe auf WC-TiC-Co-Basis für Beanspruchungen auch bei höheren Temperaturen. An einer Reihe von speziellen Anwendungsbeispielen (Ziehsteine, Schnitt- u. Stanzwerkzeuge, Proßwerkzeuge, Walzen, Lehren, Kugeln in Kugelmöhlen u. zur Härteprüfung usw.) wird der zweckmäßige Einsatz von Hartmetall erläutert. (Werkstatt u. Betrieb 82. 145—48. Mai 1949. Reutte in Tirol, Metallwerk Plansee.) FAHLENBRACH. 6476

Otto Rüdiger, Die Anwendung kernphysikalischer Arbeitsverfahren im Eisenhüttenwesen. Besprochen werden das Indicatorenverf. mit radioakt. Elementen, die Verwendung von stabilen Isotopen u. die Anwendung der Neutronenstrahlung. Das Indicatorenverf. unter Verwendung radioakt. Elemente dient dazu, den Verbleib eines Elementes in einer chem. Rk. zu verfolgen. Die Herst. der radioakt. Elemente u. ihre Anreicherung wird erörtert. Unter den vielen vorhandenen Isotopen sind nur einige wenige brauchbar. Der für eine Unters. notwendige Aufwand läßt sich abschätzen. Es werden die zur Berechnung nötigen Formeln angegeben. Auf die Bedeutung des Strahlenschutzes unter besonderer Berücksichtigung der Erbschäden wird hingewiesen. Einige ausgeführte oder geplante Unterss., wie kernphysikal. Best. des C-Geh. im Stahl, werden besprochen. Die Verwendung stabiler Isotope ist zweckmäßig bei den Elementen H, N u. O. Die Anwendung der Neutronenstrahlung erstreckt sich auf die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung, auf die Neutronenbeugung u. auf die Polarisationsexperimente bei ferromagnet. Stoffen. — Umfassende Schrifttumsangaben. Diskussion. (Stahl u. Eisen 69. 671—76. 15/9. 1949. Essen.) HABEL. 6480

J. G. Wistreich, Neues Verfahren zum Nachmessen des Profils von Drahtziehsteinen. Berichtet wird über Verss. mit einer M. „Zelex“ von der AMALGAMATED DENTAL CO., LTD., London. Die für Gebißarbeiten entwickelte pulverige M. wird mit gleichen Teilen warmen W. verrührt. Mit dieser Paste wird das Ziehhol gefüllt; die M. verdickt sich dort u. wird in 2—5 Min. so fest wie hartgekochtes Eiweiß; dann wird die M. aus dem Ziehhol herausgezogen u. sofort auf ihre Abmessungen hin untersucht, weil beim weiteren Trocknen ein Schrumpfen um 0,002 in. (0,05 mm) eintritt. Die „Zelex“-Abgüsse geben ein verhältnismäßig genaues Bild von der inneren Form der Drahtziehhole. (Wire Ind. 15. 171. März 1948; J. Iron Steel Inst. 158. 496. April 1948; Stahl u. Eisen 69. 460. 23/6. 1949. British Iron and Steel Res. Assoc.) HABEL. 6480

F. Eugène, Untersuchung des Einflusses nichtmetallischer Einschlüsse auf die Stahlqualität. Es wird die Verwendung eines Ätzmittels nach „Frémont“, bestehend aus 100 g H₂O, 10 g Jod u. 20 g Kaliumjodid, beschrieben, durch das nichtmetall. Einschlüsse im Stahl infolge Lokalelementbildg. u. selektiven Einfl. durch Aufgl. des sie einschließenden Stahls deutlicher hervorgehoben u. sogar herausgelöst werden können, wodurch dann der Angriff des Stahls sehr verlangsamt wird. Da die Behandlung eine Braunfärbung des Schiffs bewirkt, ist ein kurzes Schleifen der Schliffoberfläche nach der Ätzung erforderlich. Die Wrkg. des Ätzmittels wird an Hand von Photographien mit der Ätzung durch HCl u. nach BAUMANN verglichen. Nichtmetall. Einschlüsse haben keinen Einfl. auf die Zugfestigkeit u. Kerbschlagzähigkeit in der Längsrichtung, vermindern sie aber in der Querrichtung bes. mit zunehmendem S-Gehalt. Zahlreiche Einschlüsse führen zu einer Erhöhung der Übergangstemp. vom Dehn- zum Spröbruch. (Rev. Métallurg. 46. 193—203. April 1949.) BAEDEKER. 6482

Ch. Legrand, Untersuchung des Gefüges metallischer Oberflächen durch Röntgenstrahlen. Mittels Röntgenstrahlen unter einem bestimmten Einfallwinkel wurden die Auflagen von Al auf Cu, Au auf Cu, die polierte Oberfläche u. die Oxydation des Cu sowie verschied. geschliffene Oberflächen von nichtrostendem Stahl untersucht. Durch Veränderung des Einfallwinkels entsprechend der Stärke der zu untersuchenden Schicht ist es möglich, die Veränderung der Zus. u. die Gefügeänderung in Abhängigkeit der Schichtstärke zu bestimmen. (Rev. Métallurg. 46. 147—50. März 1949.) BAEDEKER. 6484

—, *Ein neues Laboratorium für die Röntgenprüfung von gegossenen Schaufeln.* Um die Schwierigkeiten der Bearbeitung der Werkstoffe für Gasturbinen nach Möglichkeit zu umgehen, werden sie nach dem Verf. der verlorenen Form abgegossen. Die Prüfung der Gußstücke auf Lunker, Blasen, Schrumpfrisse mit einer Röntgeneinrichtung (SIEMENS-SCHUCKERT Type C 1) u. die Einrichtung des Labor. wird beschrieben. (Metallurgia [Manchester] 39. 245—46. März 1949.) STEIN. 6484

P. Juniere und C. Etienne, *Ein neues Verfahren zum Glänzen von Aluminium.* Vff. untersuchen zwischen Polieren u. Glänzen. Im ersten Fall werden die Unebenheiten der Oberfläche beseitigt, im zweiten Fall soll die an sich glatte Fläche einen höheren Glanz erhalten. Dafür stehen zwei Badlsgg. zur Verfügung. Das erste ist ein alkal. Bad, dessen p_H oberhalb dem p_H -Minimum der Löslichkeitskurve des Al_2O_3 liegt. Es enthält Oxydationsmittel u. einen Katalysator. Behandlungsdauer 1 Min. ohne Anwendung einer angelegten Stromquelle. Gute Ergebnisse bei *Rein-Al*, *Al-Mg*, *Al-Cu*, wenig geeignet bei *Al-Si*. Das zweite Bad besteht aus oxydierenden Säuren u. Säuren, die Al_2O_3 u. Al leicht angreifen können. Dazu kommt noch ein Katalysator. Das Bad wird warm verwendet. Auch hier haben *Al-Si*-Legierungen wenig Erfolg, wenn Si über 2%. Ein ähnliches Verf. ist unter dem Namen *Alupol* bekannt. (Revue Aluminium 26. 216—18. Juni 1949.)

J. FISCHER. 6512

E. J. Cartwright, *Reinigen von gestanztem Messing.* Für das chem. Reinigen durch Beizen genügt im allg. eine milde Behandlung mit verd. H_2SO_4 von 2—20%, wobei die Teile in Körben aus Cu, P-Bronze oder Monometalldrahtgeweben liegen. Es werden nur die Oxydschichten beseitigt, ohne daß das Metall angegriffen wird. Andere Methoden sind: Elektrolyse in 2% ig. H_2SO_4 bei ca. 1 Amp/dm² oder Tauchen in ein Gemisch von 6 (Teilen) H_2SO_4 , 2 HNO_3 u. 3 H_2O . In schwereren Fällen müssen die folgenden Zuss. verwendet werden: 1 H_2SO_4 u. 3 HNO_3 oder 3 H_2SO_4 , 2 HNO_3 , 1 HCl. Die Tauchzeit beträgt 1—2 Sekunden. Bei bes. großen Stücken erfolgt das Beizen durch Aufspritzen der Beizlösung. Die Beizwrkg. wird durch die mechan. Wrkg. des auftreffenden Strahles unterstützt u. dadurch erhöht. Vor dem Beizen müssen die Teile gut entfettet werden. Nach Spülen in heißem W. erfolgt die chem. Beizung zur Erzielung einer glänzenden Oberfläche. Meist wird es notwendig sein, die Oberfläche durch Schleifen oder Polieren nachzubehandeln. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 128. 19—20. 1/7. 1949.) J. FISCHER. 6512

John Norman Wynne, Glyn Ceiriog bei Wexham, North Wales, England, *Stückförmiger Flußpat für die Stahlherstellung.* Die Konzentrate aus Flotationskonzentraten mit <8% SiO_2 u. niedrige schm. Verunreinigungen werden in Formen gefüllt u. dort kurze Zeit (ca. 20 Min.) auf 1000—1100° erhitzt. Die Stücke eignen sich als Zusatz bei der Stahlherst. u. auch für andere metallurg. Zwecke. (A. P. 2 465 955 vom 12/6. 1945, ausg. 29/3. 1949. E. Prior. 12/1. 1944.) GEISSLER. 6409

Foundry Services Ltd., übert. von: Kossy Straus, Birmingham, England, *Entgasung und Kornverfeinerung von Magnesium und Magnesiumlegierungen.* Die Metallschmelze wird mit Briketten aus einer Mischung aus ca. 20% Na_2SiF_6 u. Hexachloräthankristallen behandelt. Dabei wird SiF_4 verdampft, während das zurückbleibende NaF eine Schutzschicht um die Kristalle bildet, bis diese allmählich verdampfen. Die Einwirkungsdauer der organ. Verb. wird verlängert. An Stelle des Fluorids kann man auch inerte Stoffe, wie Asbest oder auch Chloride, z. B. von Na oder K, als Schutzstoffe verwenden. (A. P. 2 461 937 vom 7/1. 1947, ausg. 15/2. 1949. E. Prior. 9/1. 1946.) GEISSLER. 6445

Baker Platinum Ltd., England, *Herstellung kompakter Sinterkörper aus Pt, Rh, Ir, Ru, Pd oder einer Legierung eines dieser Metalle mit einer nichtmetallischen Verbindung, z. B. einem feuerfesten Oxyd.* Die Metalle u. Oxyde werden nach üblichen Verf., z. B. durch Fällung, Zers. ihrer Verbb. usw., in feinpulverige Form übergeführt, gemischt, die Gemische zusammengepreßt u. bei möglichst niedrigen Temp. gesintert. Die Legierungen können außer den genannten Edelmetallen auch andere Metalle, wie W oder Mo, enthalten, vorausgesetzt, daß diese bei der Sintertemp. nicht schm. oder mit Pt usw. eine bei dieser Temp. schm. Verb. bilden. Geeignete Oxyde sind die von Th, Ca, Ba, Sr, Mg, Be, Zr, Hf; Ce_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 ; Oxyde von manchen seltenen Erden, von V, Ta; Cr_2O_3 . — Man mischt z. B. eine Menge $(NH_4)_2PtCl_6$, die bei der Zers. 100 g Pt liefern kann, mit einer wss. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$, die 0.25 g BaO entspricht, dampft die M. unter Rühren zur Trockne, erhitzt langsam auf 850°, wobei durch Zers. Pt u. BaO entstehen, sibt, komprimiert in einer Stahlform unter einem Druck von 50 kg/mm² u. erhitzt die kompakte M. an der Luft auf 1100—1300°. Dabei bildet sich unter Sintern ein dichtes, Prod., das geprägt, gedreht oder zu Draht ausgezogen werden kann. — Verwendung für die Herst. von Zündkerzen-elektroden, Katalysatoren für NH_3 -Oxydation, Thermo-, Heizelementen usw. (F. P. 941 701 vom 12/7. 1946, ausg. 19/1. 1949.) DONLE. 6475

Production Tool Alloy Co. Ltd. und Donald Henry Shute, England, Herstellung harter metallischer Produkte. Ein Agglomerat aus hartem Metallcarbid, das einen geringen %-Satz an Co, Ni, Fe, W oder einer Mischung dieser Metalle enthält, wird mit dem Bindemittel (Co, Ni usw.) so hoch erhitzt, daß eine eutekt. Rk. zwischen dem Carbid u. dem Bindemittel erfolgt. Der Diffusionsgrad des Bindemittels wird durch Behandlung (leichte Oxydation während oder nach der Carburierung des Hartmetalls; Zufügung von Oxyden von W, Ta, Th u. dgl.) der Oberfläche des Agglomerats reguliert. — Z. B. werden 100 (Teile) pulveriges W-Carbid, dessen Oberfläche durch Erhitzen an der Luft auf 450° leicht oxydiert wurde, mit 5 Co-Pulver u. 1 Paraffinwachs gemischt, die M. wird unter einem Druck von 6 t/cm² brikkettiert, der Preßling auf eine dünne, über eine ebene Graphitplatte verteilte Schicht von Co gelegt u. dann in einer Atmosphäre von gespaltenem NH₃ 3 Stdn. im Ofen auf 1450° erhitzt. (F. P. 941 984 vom 19/2. 1947, ausg. 26/1. 1949. E. Priorr. 18/9, 1942 u. 10/9. 1943.)

DONLE. 6475

Albert L. Wells, Atlanta, Ga., V. St. A., Flußmittel beim Löten, bes. von Gegenständen aus Gußeisen, Stahl, Zn, Cu, Messing, Bronzen, Ni, Monelmetall mit üblichen Weichloten auf Sn-Pb-Basis. Das Mittel enthält in 1 Liter W.: 240 (g) ZnCl₂, 120 NH₄Cl, 60 SnCl₄, 30 CdCl₂, 0,5 PbCl₂ u. 0,75 Salicylsäuremethylester. Wichtig ist die Reihenfolge für die Zusammenbringung der Bestandteile, was im einzelnen beschrieben ist. Die Metallgegenstände brauchen vor dem Löten nicht gereinigt zu werden. Für Al- u. Sb-haltige Legierungen ist das Mittel nicht brauchbar. (A. P. 2 458 232 vom 17/6. 1948, ausg. 4/1. 1949.)

GEISSLER. 6505

Lincoln Electric Co., übert. von: **Gorham W. Woods, Cleveland, O., V. St. A., Lichtbogenschweißelektrode,** bes. für automat. Schweißungen, besteht aus einem Rohr, das aus einem Band aus niedriggekohltem Stahl gebogen wurde u. das im Innern fein verteilte Legierungszusätze enthält, während es außen mit einem Flußmittel überzogen ist. Zur besseren Stromzuführung sind die Überlappungen an der Rohrnaht so nach außen gebogen, daß das Metall die Oberfläche des Flußmittelüberzuges berührt. Die Elektroden sind bes. zur Herst. harter Aufschweißungen, z. B. aus Mn-Stahl, Schnellstahl, rostsicherem Stahl oder gewissen Nichteisenmetallegerierungen geeignet. (A. P. 2 465 503 vom 8/10. 1947, ausg. 29/3. 1949.)

GEISSLER. 6507

Arthur H. Reid, Westfield, N. J., V. St. A., Elektrisches Schweißen von Gegenständen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen oder auch anderen Nichteisenmetallen, z. B. Cu, Messing oder Monelmetall. Vor dem Schweißen (Punkt-, Naht- oder Abschmelzschweißen) werden die Gegenstände in eine Lsg. getaucht oder mit dieser besprüht, die aus ca. gleichen Raumteilen H₃PO₄ (75–80%), HNO₃ (38–40%) u. NH₄OH (28%) hergestellt wurde u. die ca. 1% eines Benetzungsmittels (Na-Salz oder sulfonierter Ester von Dicarbonsäure) enthält. Zur Darst. der Lsg. vermischt man HNO₃ mit NH₄OH zwecks Bldg. von NH₄NO₃ u. setzt dann H₃PO₄ zu, wobei sich saures NH₄-Phosphat bildet. Auf den Gegenständen entsteht bei der Behandlung ein Überzug aus NH₄-Phosphat, der das Al oder dgl. längere Zeit (ca. 100 Stdn.) vor Oxydation schützt. In der Schweißhitze wird der Überzug krümelig u. blättert ab. (A. P. 2 465 750 vom 23/5. 1944, ausg. 29/3. 1949.)

GEISSLER. 6507

J. H. Shoemaker, übert. von: Hugh G. Webster und Clarence L. Falter, Detroit, Mich., V. St. A., Metallreinigungsverfahren. Die Gegenstände (aus Gußeisen, rostsicherem Stahl, Messing, Cu, Monelmetall) werden mit einer auf 290–345° erhitzten Schmelze behandelt, die aus 1 (Gewichtsteil) Alkalinitrat, 1,5–3 Alkalihydroxyd u. 0,1–0,5 Alkalichlorid besteht, worauf man sie kurzzeitig in ein verd. HCl- bzw. H₂SO₄-haltiges Bad bringt. Bei Werkstoffen, die, wie Federstahl, sehr empfindlich gegen H-Versprödung sind, kann die Säurebehandlung ganz fortgelassen werden. In der Schmelze werden organ. Verunreinigungen, wie Fett oder Öl, entfernt u. die anorgan. Verunreinigungen in Oxyde übergeführt, die bei der Säurebehandlung entfernt werden. Bei Gegenständen, die mit Metallen, Farben oder Lacken überzogen werden sollen, kommt man mit der 1. Behandlung aus. (A. P. 2 458 661 vom 16/2. 1942, ausg. 11/1. 1949.)

GEISSLER. 6513

Hugh G. Webster, Detroit, Mich., V. St. A., Aufrechterhaltung der Wirksamkeit von alkalischen Reinigungsschmelzbädern für Metalle. Es wurde festgestellt, daß bei ca. 450 bis 490° benutzte Schmelzbäder aus Alkalinitrat, -chlorid u. -hydroxyd infolge Bldg. von Alkalicarbonaten (Einw. der Atmosphäre u. von Verunreinigungen) unwirksam werden. Zur Regenerierung kühlt man die Bäder auf eine kurz unter ihrem F. liegende Temp. (ca. 320°) ab u. erhitzt sie dann wieder auf 345–370°. Die Carbonate fallen bei dieser Behandlung aus u. werden am Boden des Schmelzgefäßes entnommen. (A. P. 2 458 662 vom 10/5. 1946, ausg. 11/1. 1949.)

GEISSLER. 6513

J. H. Shoemaker, übert. von: Hugh G. Webster, Detroit, Mich., V. St. A., Überziehen von Metallen, besonders Gußeisen und anderen eisenhaltigen Legierungen, ferner Kupfer.

Messing und anderen Kupferlegierungen mit Bleilegierungen mit niedrigem Zinngehalt. Um das Auftreten von H₂-Sprödigkeit beim Beizen vor dem Eintauchen in das Pb-Sn-Bad zu vermeiden, wird die Reinigungsbehandlung in folgender Weise durchgeführt: 1. Behandlung der Gegenstände in einem auf ca. 290–345° erhitzten Schmelzbad aus 1 (Gewichtsteil) Alkalinitrat, 1,5–3 Alkalihydroxyd u. 0,1–0,5 Alkalichlorid. Die organ. Verunreinigungen (Fett, Öl, Schmutz) werden hierbei entfernt, während die anorgan. Verunreinigungen in Oxide übergeführt werden. 2. Entfernung des dunklen Oxydüberzugs durch kurzzeitige Behandlung (1–30 Sek.) in verd. HCl oder H₂SO₄. Durch die Säurebehandlung ist die Oberfläche leicht aufgeraut, was die Haftfähigkeit des Überzugs steigert. Dieser besteht zweckmäßig aus einer Pb-Legierung mit je 5% Sn u. Sb. Beim Überziehen von Cu u. Cu-Legierungen verwendet man Sb-freie Überzüge. (A. P. 2 458 660 vom 23/1. 1943, ausg. 11/1. 1949.) GEISSLER. 6517

Poor & Co., Chicago, übert. von: Allan E. Chester, Highland Park, und Frederick F. Reisinger, Waukegan, Ind., V. St. A., *Herstellung glänzender Zinküberzüge* aus Gelatinehaltigen Elektrolyten. Dem Bad wird ein Prod. zugesetzt, das durch Erhitzen von Cyanid mit der wss. Lsg. einer Aldonsäure, z. B. Glucosäure, erhalten wurde. Durch einen Zusatz von Furfural wird die Glätte des Überzugs noch gesteigert. Das Zusatzmittel kann auch als Nahrungsmittel oder Nahrungsmittelzusatz dienen. (A. P. 2 458 504 vom 6/3. 1944, ausg. 11/1. 1949.) GEISSLER. 6523

John S. Nachtmann, Youngstown, O., V. St. A., *Schmelzglänzen galvanischer Überzüge*, bes. von Sn-Überzügen auf Stahlbändern für Konservendosen beim Arbeiten im kontinuierlichen Betrieb. Nach der Verzinnung wird das Band auf eine Temp. vorerhitzt, die dicht unter dem F. des Sn liegt u. ca. 225° beträgt, worauf man weiter auf eine dicht über dem F. des Sn liegende Temp. (>232°) erhitzt. Man kann z. B. in der Weise verfahren, daß man das Band über Umkehrrollen zur Vorerhitzung auf der einen Seite einer Kammer mit nichtoxydierender Atmosphäre (gecracktes NH₃, H₂, N₂, CO₂) aufwärts u. auf der anderen Seite zum eigentlichen Schmelzglänzen abwärts führt. Das Erhitzen des Bandes geschieht durch unmittelbaren Stromdurchgang. Nach dem Schmelzglänzen kühlt man rasch auf 215° ab. Dies geschieht durch Hindurchführen durch ein KW-stoffbad mit einem F. zwischen 230 u. 450° (aromat. oder aliph. KW-stoffe, z. B. gewisse Alkane, Olefine, Petroleum- u. Kohlentleerlösungsmittel u. Öle). Zum Schluß führt man das Band zwecks Reinigung durch ein Lösungsm. für die Abschreck-Fl., z. B. Pentan. (A. P. 2 463 412 vom 25/7. 1942, ausg. 1/3. 1949.) GEISSLER. 6525

Parker Appliance Co., übert. von: Donald L. Eppink, Cleveland, und Herman W. Hemker, Euclid, O., V. St. A., *Gegen Korrosion schützender Überzug auf Mg- oder Mg-Legierungen*. Die Gegenstände werden 10–60 Min. in eine auf 120–170° erhitzte Lsg. mit einem pH von >13 getaucht, die 20–50% W. u. als Rest ein Salzgemisch enthält, das sich aus folgenden Gewichtsteilen zusammensetzt: 62,5–187,5 Alkalihydroxyd, 24–72 Alkalibichromat, 20–60 Alkalinitrat. Außerdem kann das Gemisch noch 30–75 Teile leicht lösl. Alkalisalze schwacher Säuren (Borax u. Acetate) enthalten. Es wird ein den Strom nicht leitender Film unbekannter Zus. von grauer bis schwarzer Farbe gebildet, der so dünn ist, daß die Abmessungen der Gegenstände prakt. nicht geändert werden. (A. P. 2 458 073 vom 6/1. 1944, ausg. 4/1. 1949.) GEISSLER. 6529

Philips Laboratories, Inc., Irvington am Hudson, übert. von: Roberto Levi, New York, N. Y., V. St. A., *Elektrisch isolierender Überzug auf Cr-Ni-Drähten für elektrische Widerstände*. Drähte, z. B. aus einer Legierung mit 15 Cr, 25 Fe u. 60 Ni, werden galvan. mit einer Cu-Überzug mit einer Dicke von >5 μ versehen. Nach einem Glühen in trockenem desoxydierten H₂ bei ca. 750° wird der Draht zur gleichmäßigen Verteilung des Cu gezogen, bis der Cu-Überzug eine Dicke von <5 μ erreicht hat. Schließlich erhitzt man in oxydierender Atmosphäre auf 1026–1075°. Der biegsame, nicht abblätternde Überzug bleibt auch bei hohen Temp. ohne eine Änderung zu erfahren, erhalten. (A. P. 2 465 105 vom 12/4. 1946, ausg. 22/3. 1949.) GEISSLER. 6531

Parker Rust Proof Co., übert. von: William S. Russell, Detroit, Mich., V. St. A., *Phosphatierungsverfahren*, bes. für Fe, Zn, Mg, Cu u. Al. Das Phosphatierungsbad enthält neben einem saurem Phosphat von Zn, Mn, Fe, Ca oder Cd eine sulfonierte Indigoverb., z. B. das Na-Salz der Thioindigodisulfonsäure. Die optimale Menge des Zusatzes beträgt ca. 1%. Er wirkt beschleunigend auf die Phosphatierung u. außerdem erhält man entweder dicke, gut absorbierende Überzüge oder dünne Schichten, auf denen die Farbe gut haftet. (A. P. 2 463 496 vom 10/7. 1943, ausg. 1/3. 1949.) GEISSLER. 6533

Oskar Gönner, Die elektrische Widerstandsschweißung und ihre praktische Anwendung unter besonderer Berücksichtigung der Hilfseinrichtungen u. d. Gestaltung d. Elektroden f. d. Punkt-, Mehrpunkt-, Buckel-, Naht- u. Stumpfschweißung. 3., erw. Aufl. München: Hanser. 1949. (189 S. m. 213 Abb.) 8°. DM 7,50.

- R. F. Mehl, *Metallurgy and Metallurgical Engineering Series*, 5th ed. New York: McGraw-Hill Book Co. 1948. (319 S. m. 321 Fig.) § 4, —.
- Stuart Plumley, *Oxyacetylene welding and cutting*, 4th ed. London: McGraw-Hill. 1949. (356 S.) § 45, —.
- Verein Deutscher Eisenhüttenleute, *Gemeinschaftliche Darstellung des Eisenhüttenwesens*, 15. Aufl. Düsseldorf: Verl. Stahl Eisen. 1949. (VI + 257 S. m. Abb.) 4^o. DM 14,50.
- Verein Deutscher Ingenieure, *Fachauschuß für Schweißtechnik*, Schweißen von Gußeisen. Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (160 S.) § 6, —.
- , *Corrosion of Iron and Steel by Industrial Waters and its Prevention*. London: The British Iron and Steel Research Association, Industrial Waters (Corrosion) Sub-Committee. 1949. (56 S.) § 5, —.

IX. Organische Industrie.

J. P. McCoulough und J. S. Walton, *Katalytische Dehydrierung von Äthan durch selektive Oxydation*. Es war bisher noch nicht möglich, mit den üblichen Katalysatoren Äthan wirtschaftlich in Äthylen umzuwandeln. Aus diesem Grunde wurde von Vff. versucht, mit Hilfe einer selektiven Oxydation zum Ziele zu kommen. Der Vorgang besteht in einer Zuführung des Sauerstoffs zu dem eine Katalysatorkammer durchströmenden Äthan durch eine Anzahl von seitlichen Eintrittsstutzen, so daß also der Sauerstoff nach u. nach dem Äthan zugeführt wird. Die Katalysatorkammer, ein Eisenrohr von 1 Zoll Durchmesser u. 16 Zoll Länge enthält einen in Tabletten gepreßten Katalysator von der Zus.: 70% Fe₂O₃, 30% Cr₂O₃, 1% CuSO₄ u. 0,5% KNO₃. Aus den vorgelegten Daten geht hervor, daß bei Temp. von 600—650° u. einem Durchsatz von 10 Voll. je Vol. Katalysator, sowie 7—10% zugefügtem Sauerstoff u. 2—5 Mol Wasserdampf je Mol Äthan im Verlauf der Rk. der größte Teil des abgespaltenen Wasserstoffs zu W. oxydiert wird u. nur kleine Mengen oxydierter KW-stoffe gebildet werden. Auf diese Weise wurden höhere Ausbeuten als nach den heute gebräuchlichen Verff. erhalten. (Ind. Engng. Chem. 41. 1455—59. Juli 1949. Corallis, Ore., Oregon State Coll.) DIETL. 6600

Franz Kainer, *Herstellung von Vinylchlorid*. Patentüberblick. Behandelt wird die Herst. von Vinylchlorid durch Abspaltung von HCl aus Dichloräthan, die katalyt. HCl-Abspaltung, die therm. HCl-Abspaltung, die Herst. aus Trichloräthan, aus symm. Dichloräthylen, durch HCl-Anlagerung an Acetylen, u. zwar in Ggw. gelöster oder suspendierter Katalysatoren, ferner durch Umsetzung von Acetylen mit Dichloräthan sowie durch Chlorieren von Äthylen oder Äthan. — 63 Patentsätze. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 121—28. Mai 1949. Reicholzheim/Tauber.) P. ECKERT. 6600

Rudolf Freitag, *Alkohol — ohne Gärung; Erdgas der Rohstoff*. Kurzer Hinweis auf die katalyt. Synth. von A. aus Erdgas (Methan) u. Äthylengas. (Parfümerie u. Kosmetik 30. 86—87. Juli 1949.) FREYTAG. 6600

Milton A. Lesser, *Glycerin, der vielseitigste chemische Diener des Menschen*. Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick wird auf die umfangreiche Verwendung des Glycerins in den verschied. Industriezweigen hingewiesen. (J. chem. Educat. 26. 327—28. Juni 1949. New York City, Glycerine Producers Ass.) BLUMRICH. 6600

L. v. Erichsen, *Über die Synthese des Äthylbenzols aus Benzol und Alkohol*. Aus diskontinuierlich durchgeführten Verss. mit gleichen Mengen Bzl. u. A. an drei Kontakten, bestehend aus Al₂O₃, AlPO₄ u. AlPO₄ + überschüssige H₃PO₄, ergab der letztere die günstigsten Ergebnisse. Es wird eine App. zur kontinuierlichen Durchführung der Rk. beschrieben, ebenso die Herst. des Katalysators. Die Reaktionsprodd. wurden nach Abtrennung der wss. Schicht durch sorgfältige Fraktionierung in einer Kolonne getrennt. Nennenswerte Äthylierung setzte erst bei einer Reaktionstemp. >300° ein. Bei wesentlicher Temperatursteigerung über 300° wird vorzugsweise Penta- u. Hexaäthylbenzol erhalten. Es wird angenommen, daß die Bldg. von Äthylbenzol so vor sich geht, daß der A. zunächst zu Ae. u. weiter zu Äthylen dehydratisiert wird. Das letztere reagiert direkt mit Bzl. unter Bldg. von Äthylbenzol u. Homologen. Demgemäß besteht das Reaktionsprod. aus Äthylbenzol, seinen Homologen, Ae., Äthylen u. H₂. Der letztere, die Schwarzfärbung des Kontaktes nach längerer Betriebsdauer u. der Geh. an ungesätt. Verb. des Reaktionsprod. deuten darauf hin, daß neben vollständer KW-stoffspaltung auch eine gewisse Dehydrierung der Äthylbenzole stattfindet. (Angew. Chem. 61. 322—23. Aug. 1949. Bonn/Rh.) EDLER. 6600

Mo och Domsjö Aktiebolag, Örnsköldsvik, Schweden (Erfinder: R. E. Morén und E. B. M. Heldmann), *Herstellung von Estern oder Ätherestern oder deren Derivaten von Di-, Tri- oder Polyalkylen glykolen*. Man setzt Alkylenoxyde, wie Äthylenoxyd, mit Estern oder Ätherestern von Glykol mit niederen Fettsäuren, wie Äthylenglykolacetat oder Äthylenglykolmonoäthylätheracetat, in Abwesenheit von W. bei ca. 100—200°, bes. bei 130—150°, u. vorzugsweise unter Druck, z. B. bei 2—50 at, vorzugsweise im neutralen Milieu u. in Ggw. von Metallhalogeniden, wie Chloriden von Zn, Sn oder Ni, um. — Z. B. läßt man

145 (Teile) Äthylenglykoldiacetat u. 5 ZnCl₂ mit 88 Äthylenoxyd bei 100—140° u. 8 at reagieren. Neben Äthylenglykoldiacetat u. Diäthylenglykoldiacetat ist *Polyäthylenglykol* das Hauptprodukt. (Schwed. P. 124 521 vom 1/2. 1946, ausg. 5/4. 1949.)

J. SCHMIDT. 570

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: David C. Hull, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Kontinuierliche Durchführung der Aldolkondensation*. Zur Überführung von Acetaldehyd in Aldol oder von Butyraldehyd in 3-Oxy-2-äthylhexylaldehyd läßt man den Aldehyd u. 2% ig. NaOH kontinuierlich durch eine Pumpe in einen Reaktionsraum eintreten, wo beide Fl. heftig durcheinander gewirbelt werden, u. die Reaktionswärme durch Kühlung entzogen werden kann, u. die Temp. 5—10° nicht überschreitet. Darauf wird das Gemisch in eine Zone ohne wirbelnde Bewegung überführt, wo die Rk. bei 0—35° zu Ende geführt wird. (A. P. 2 468 710 vom 19/8. 1944, ausg. 26/4. 1949.)

DERSEN. 690

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Carl E. Johnson, St. Louis, Mich., V. St. A., *Herstellung von Ketonen durch katalytische Umsetzung von Olefinen mit Säureanhydriden*, z. B. in Ggw. von Sulfonsäuren, wie Methan-, Äthan- oder Propansulfonsäure, als Katalysator, bei 0—100°. — 160 cm³ einer Polypropylenfraktion werden allmählich eingebracht in ein Gemisch von 100 cm³ Essigsäureanhydrid u. 15 cm³ Äthansulfonsäure. Temp. 30 bis 80° F. Man rührt 22 Stunden. Danach wird eine geringe Menge zugesetzt u. absitzen gelassen. Die obere Ölschicht enthält das gebildete Keton, welches durch Dest. gewonnen wird. In der unteren wss. Schicht ist die Sulfonsäure. Sie wird durch Konzentrieren wiedergewonnen. Die Ketone, welche ca. 12—20 C-Atome enthalten, dienen als *Insektenschutzmittel*, *Netzmittel* u. als *Weichmacher* in der Celluloseesterindustrie. (A. P. 2 458 603 vom 27/4. 1946, ausg. 4/1. 1949.)

F. MÜLLER. 730

American Cyanamid Co., Erwin Lockwood Carpenter, Harold Simmons Davis und Wolfgang Manfred Zeischke, V. St. A., *Herstellung von Acrylsäurenitril (I) aus Äthylen-cyanhydrin (II)*. Man fügt fl. II zu einem auf Dehydratisierungstemp. befindlichen Katalysator in solcher Menge, daß das Gewichtsverhältnis von II zu Katalysator stets kleiner als 1 : 1 ist. Man kann dabei kontinuierlich arbeiten u. II mit solcher Geschwindigkeit zuführen, daß diese die Bildungsgeschwindigkeit von I in keinem Zeitpunkt stark überschreitet. I u. W., die weit flüchtiger als II sind, lassen sich aus dem Reaktionsgemisch leicht abdest.; aus dem 2 Schichten bildenden Kondensat kann I bequem isoliert werden. Als Katalysatoren verwendet man bes. Salze von organ. Säuren, wie Na-Formiat, K-Acetat, Na-, Mg-Acetat, Ca-Oleat, Na-Stearat, Ba-Oxalat, Mg-Oxalat, K-Succinat, K-Phthalat, Na-Benzoat. Schaumverhütungsmittel, z. B. Polyäthylenglykole (Mol.-Gew. 200 bis 6000) oder Silicone, können zugesetzt werden. Es tritt nur geringe Polymerisation auf. — Beispiele (Ausbeute bis 98,8%). (F. P. 943 446 vom 19/3. 1947, ausg. 8/3. 1949. A. Prior. 19/3. 1946.)

DONLE. 810

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Le Roy U. Spence, Elkins Park, Pa., und Emile H. Sakal, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Methacrylonitril (I) und α -Chlorisobutyronitril (II)*. Man setzt Tri-[α -cyanisopropyl]-phosphit (III) (erhältlich durch Rk. von Acetonecyanhydrin mit PCl₃) mit Cl₂ bei 20—30° um u. unterwirft das Reaktionsprod. [Tri-[α -cyanisopropyl]-dichlorphosphat (IV)], gegebenenfalls in Ggw. eines inerten hochsd. Lösungsm., wie Diphenyloxyd (V), Diphenyl u. dgl., der Pyrolyse bei 200—300°, bis es völlig in I u. II (Molverhältnis ca. 2 : 1) übergegangen ist. Da II durch Abspalten von HCl gleichfalls in I übergeführt werden kann, kann auf die angegebene Weise I in hohen Ausbeuten erhalten werden. Man kann die Pyrolyse ohne Ggw. von Lösungsmitteln durchführen, wenn man III schnell auf Zersetzungstemp. erhitzt u. die flüchtigen Zersetzungsprodd. so schnell abführt, daß kein oder nur ein geringer Kontakt zwischen der entstehenden Phosphorsäure u. den Nitrilen erfolgt u. so eine Hydrolyse unterbunden wird. Leitet man z. B. Cl₂ langsam bei 20—25° unter Kühlen durch III (klare, hellgrüne Fl., $n_D^{20} = 1,4468$), entfernt nach beendeter Rk. überschüssiges Cl₂ durch Druckred., Fl. nimmt das entstandene IV in V auf u. erhitzt das Ganze, so beginnt es bei 150° zu sd. u. bei 180° tritt Zers. ein u. die flüchtigen Zersetzungsprodd. beginnen abzudest., worauf bis bei 260° weitererhitzt wird. Das Destillat enthält 80% *Nitrile*. (A. P. 2 460 788 vom 3/9. 1947, ausg. 1/2. 1949.)

STARGARD. 810

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: John G. Erickson, Greenwich, Conn., V. St. A., *β -Amino- α -chloracrylonitrile (I)* erhält man vorteilhaft in Ggw. eines Verdünnungs- oder Lösungsm. bei höchstens 100° durch Rk. von α - β -Dichloracrylonitril (II) mit NH₃ oder prim. oder sek. Aminen entsprechend R₁R₂NH + ClHC = C(Cl)CN \rightarrow R₁R₂NCH = C(Cl)CN + R₁R₂NH·HCl (R₁ u. R₂ = H, Alkyl oder Aryl). Außer den Reaktionsteilnehmern kann als HCl-bindendes Mittel auch ein tert. Amin im Reaktionsgemisch vorhanden sein. — Die erhaltenen I können als *Insekticide* sowie als *Zwischenprodd.* zur Herst. von *pharmazeut. Prodd.*, *Textilhilfsmitteln* usw. verwendet werden. —

β-Amino-*α*-chloracrylonitril, Kp.₁ 101,5—102,5°; Kristalle, F. 40—43°. — In 92% ig. Ausbeute *β*-Butylamino-*α*-chloracrylonitril, farblose Fl., Kp._{0,5-1,0} 82°, n_D²⁵ = 1,5236. — *α*-Chlor-*β*-decylaminoacrylonitril, hellgelbe Fl., Kp.₁ 179—180°, n_D²⁵ = 1,5018. — *α*-Chlor-*β*-dodecylaminoacrylonitril, gelbe Fl., Kp.₁ 175—185°; Kristalle aus Acrylsäureäthylester, F. 37—40°. — *α*-Chlor-*β*-dibutylaminoacrylonitril, hellgelbe Fl., Kp.₁ 116—120°, n_D²³ = 1,5068. — *α*-Chlor-*β*-p-chlorphenylaminoacrylonitril, leicht orangegebl., F. 139—140°. — *α*-Chlor-*β*-methylphenylaminoacrylonitril, hellgelbe Fl., Kp.₁ 127—130°, n_D^{23,5} = 1,6240. (A. P. 2 459 420 vom 7/8. 1947, ausg. 18/1. 1949.) ROICK 940

Burton T. Bush, Inc., und Marion S. Carpenter, V. St. A., *Herstellung von Thymol* (I) aus m-Kresol (II) mit einem Isopropylierungsmittel in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators bei —20 bis 0°, dad. gek., daß die Rk. in Anwesenheit eines inerten Chlor-KW-stoffes (50—100 g pro 1 Mol. II) durchgeführt wird. Unter diesen Bedingungen entsteht I in erhöhter Ausbeute, u. zwar nicht nur mit reinem II, sondern auch mit techn. Gemischen isomerer Kresole. — Beispiele erläutern die Umsetzung von II bzw. Kresolgemisch mit Isopropylchlorid in Ggw. von AlCl₃ u. Äthylendichlorid. (F. P. 941 588 vom 4/12. 1945, ausg. 14/1. 1949. A. Prior. 2/8. 1940.) DONLE 1020

Howards & Sons Ltd., Ilford, übert. von: Walter Edward Huggett und George Frank Duffin, Gidea Park, England, *Herstellung von Thymol*. Man läßt auf m-Kresol 98% ig. H₂SO₄ bei Temp. von 80—120° im Verhältnis 3 Mol H₂SO₄:1 Mol Kresol einwirken, bis die Sulfonierung beendet ist, worauf man absol. Isopropylalkohol in solcher Menge hinzufügt, daß ein Mol je Mol monosulfonylierten m-Kresols in dem Sulfonierungsgemisch vorhanden ist. Man erhitzt dann solange auf 120°, bis die Propylierung beendet ist, läßt das abgekühlte Reaktionsgemisch in W. fließen, desulfonyliert die Sulfonsäuren durch Dampfdest. bei 140° u. gewinnt ein aus m-Kresol, Thymol u. anderen propylierten m-Kresolen bestehendes Destillat. Aus diesem wird durch Dest. das m-Kresol u. darauf ein Gemisch monopropylierter m-Kresole, das das Thymol enthält, abgetrennt. Aus dem Gemisch gewinnt man das Thymol durch Abkühlen, wobei es auskristallisiert. (A. P. 2 468 670 vom 23/1. 1945, ausg. 26/4. 1949. E. Prior. 25/1. 1944.) DERSIN 1020

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Robert H. Rosenwald, Western Spring, Ill., V. St. A., *Trennung von Alkylalkoxyphenolmischungen*. Zur Trennung bzw. Konzentrierung von Alkylalkoxyphenolen aus Isomerenmischungen, z. B. von o-Alkyl-p-alkoxyphenolen (I) von m-Alkyl-p-alkoxyphenolen gibt man die Gemische in Ggw. eines mit W. nichtmischbaren Phenollösungsm., z. B. Pentan (II), in eine wss. Ätzalkalilsg., trennt die mit W. nicht mischbare Phase (Raffinatphase) ab u. gewinnt aus dieser I. Von einer Mischung von o- u. m-tert.-Butyl-p-methoxyphenol, die durch Alkylieren von p-Methoxyphenol mit Isobutylen in Ggw. von H₃PO₄ u. nachfolgender Vakuumdest. gewonnen wurde, werden z. B. 100 g in 200 cm³ II gelöst, diese Lsg. wird dann mit je 30 cm³ einer 5% ig. NaOH-Lsg. mehrmals extrahiert. Die jeweils gewonnenen NaOH-Extrakte werden getrennt angesäuert, das dabei freiwerdende Phenol dekantiert oder mit Ae. extrahiert u. der Ae. verdampft. Die aus den NaOH-Extrakten 1—6 gewonnenen Phenole enthalten 30 g fast reines m-tert.-Butyl-p-methoxyphenol (F. 45—60°, aus Heptan), die Extrakte 7—8 20 g gemischte Phenole (F. 50—60°) u. die Extrakte 9—11 9,8 g gemischte Phenole (F. 60°). Aus der Raffinatphase erhält man nach Verdampfen des II u. Umkristallisieren ein hauptsächlich aus o-tert.-Butyl-p-methoxyphenol bestehendes Prod., F. 62—63°. (A. P. 2 459 540 vom 1/10. 1947, ausg. 18/1. 1949.) HAUSWALD 1020

Eastman Kodak Co., Harold von Bramer und Albert C. Ruggles, V. St. A., *Herstellung von N-tert.-Butyl-N'-sek.-alkyl-p-phenylendiaminen*. Ein Gemisch von N-tert.-Butyl-p-phenylendiamin (I) u. Aceton oder Methyläthylketon (II) oder dergleichen wird in Ggw. eines Katalysators, der die Hydrierung der Doppelbindungen des Benzolkerns nicht begünstigt, hydriert. — Z. B. löst man 20 g I in 330 cm³ II u. hydriert nach Zugabe von 5 g Katalysator (Gemisch aus Cr₂O₃, CuO u. BaO) im Rührautoklaven bei 165° u. 70 kg/cm² Druck. Nach 5½ Stdn. wird filtriert usw., das Filtrat destilliert. N-tert.-Butyl-N'-sek.-butyl-p-phenylendiamin, farblose Flüssigkeit. — Aus I u. Aceton N-tert.-Butyl-N'-isopropyl-p-phenylendiamin, F. 31°. — Herst. von I: o-Chlorbenzoldiazoniumchlorid wird mit N-tert.-Butylanilin zu 4-tert.-Butylamino-2'-chlorazobenzol gekuppelt u. der Farbstoff in alkoh. Lsg. bei Ggw. von RANEY-Ni hydriert. Kp.₁ 95—99°. — Die neuen Verb. werden in Mengen von 0,001—0,1 Gewichts-% als Allergenschutzmittel für Motortreibstoffe, z. B. Spaltbenzin, oder für Kautschuk verwendet. (F. P. 942 206 vom 20/2. 1947, ausg. 2/2. 1949. A. Prior. 23/2. 1946.) DONLE 1210

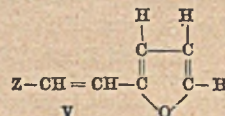
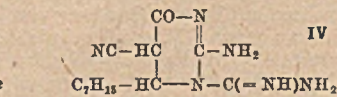
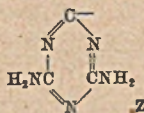
Röhm & Haas Co., übert. von: Erich F. Meitzner, Philadelphia, und William F. Hester, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Herstellung von Diphenyl-dihalogenäthanen* der allg. Zus. HCX₂:CHR₂ (X = Cl oder Br, R = arom. Rest der Benzolreihe). — Wasserfreier A. wird bei

10–50° mit Cl₂ behandelt, bis sich 2 Schichten gebildet haben. Die abgetrennte untere Schicht hat D₂₀ = 1,29. Sie wird bei 10–75°, bes. bei 20–25°, mit Chlorbenzol u. 98%ig. H₂SO₄ verrührt. Danach wird 3 Stdn. bei 60° nachgerührt u. absitzen gelassen. Die obere Schicht wird aufgearbeitet. Man erhält zunächst ein hellbraunes Öl u. daraus ein Kristallprod. der Formel $CHCl_2 \cdot CH(C_2H_5Cl)_2$, F. 109–110°. — Analog gewinnt man mit Bzl. die Verb. $CHCl_2 \cdot CH(C_2H_5)_2$ u. mit Methoxybenzol die Verb. $CHCl_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. (A. P. 2 464 600 vom 20/3. 1945, ausg. 15/3. 1949.) F. MÜLLER. 2210

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Mario Scalera** und **Warren S. Forster**, Sommerville, N. J., V. St. A., *Herstellung von Isodibenzanthron*. Man erhitzt *Bz-1-Bz-1'-Dibenzanthronylsulfid* (I) mit einem Alkalimetallalkoholat, z. B. einer Lsg. von Na oder K in CH₃OH, A. oder Isobutylalkohol, wobei die Menge des Alkalimetalls > 2 Mol je Mol Sulfid betragen soll, u. in Ggw. eines Alkohols mit nicht > 6 C-Atomen, z. B. A. oder Isobutylalkohol. — Z. B. löst man 24 (Teile) Na in 87 absol. A., setzt zu dieser Lsg. 10 I u. erhitzt auf 135–140° bis zur Beendigung der Reaktion. Man setzt 100 Teile W. zu, trennt den Nd. ab u. wäscht ihn aus. Er enthält Isodibenzanthron, die Best. als Dichlorisodibenzanthron ergibt eine Ausbeute von 86%. (A. P. 2 468 606 vom 23/12. 1946, ausg. 26/4. 1949.) DERSIN. 2900

Texaco Development Corp. und **Kenneth Louis Kreuz**, V. St. A., *Herstellung von Alkyl-derivaten des Thiophens*. Man setzt eine Thiophenverb., die mindestens ein reaktionsfähiges H-Atom aufweist, in der Dampfphase bei einem Druck von höchstens 7 kg/cm² u. in Ggw. eines festen, sauer reagierenden Katalysators mit einem Alkylierungsmittel, das mindestens 3 C-Atome enthält, um. Die Reaktionstemp. soll zwischen 204 u. 482° liegen; die Reaktionsteilnehmer können bis auf eine etwas niedrigere Temp. vorerhitzt werden. Die Alkylierung kann an mehreren Stellen des Ringes erfolgen u. beginnt im allg. in der 2- u. 5-Stellung. Als Alkylierungsmittel werden Verb., die unter den Reaktionsbedingungen eine olefin. Bindung liefern, also Olefine selbst, dann Diolefine, Alkohole, Äther, Ester, verwendet. Genannt sind Propylen, Butylene, Amylene, Di-, Triisobutylen, Butadien, Isopropanol, tert. Butanol, Cyclohexanol, Isopropyläther, Halogenalkyle usw. Das Mengenverhältnis von Thiophenverb. zu Alkylierungsmittel soll zwischen 1 u. 4 liegen. — Z. B. verdampft man in einem Vorerhitzer ein Gemisch von Propylen u. Thiophen im Molekularverhältnis 1:3 u. leitet es bei 371° über einen Phosphorsäure-Kieselgurkatalysator während 1,7 Stdn. mit einer Volumengeschwindigkeit von 1,9 (Gesamtvol. der Fil. pro Vol. Katalysator u. Stunde). *Isopropylthiophen*. (F. P. 942 750 vom 7/3. 1947, ausg. 16/2. 1949. A. Prior. 21/3. 1946.) DONLE. 3071

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Jack Theo Thurston**, **Cos Cob Conn.**, V. St. A., *α,β-Ungesättigte Guanamine* erhält man schnell u. glatt mit guten Ausbeuten, wenn man α,β-ungesätt. Ester, gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmitteln u. Metallalkoholaten als Kondensationsmittel, mit Biguanid (I) oder substituierten Biguaniden, wie Phenylbiguanid, umsetzt. — Löst man 25 I in 160 Methanol u. versetzt mit 30 Methylmethacrylat, so erhält man nach wenigen Stdn. Kristalle, die der Reihe nach aus W., Cellosolve, A. u. Äthylacetat umkrist. u. gründlich getrocknet, *Methacryloguanamin*, $Z-C(CH_3)=CH_2$ (II), F. 246–247°, ergeben. Aus dem ursprünglichen Methanolfiltrat erhält man noch durch Eiskühlung u. Umkristallisation der erhaltenen Kristalle *β-Methoxyisobutyroguanamin*, $Z-C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OCH_3$ (III), F. 166°. Ausbeute an II 61% u. an III 20%. Setzt man I mit Methylsorbat um, so erhält man 80%. *Sorboquanamin*, $Z-CH=CHCH=CHCH_3$ aus Äthylacetat, hellgelbe Kristalle, F. 220°. Ferner kann erhalten werden: *4-Äthyl-2-octenoguanamin*, $Z-CH=CH-CH(C_2H_5)(CH_2)_3$, CH₃, weißes amorphes Prod., F. 99–101°, aus I u. Methyl-4-äthyl-2-octenoat; *4-Äthyl-2-cyano-2-octenoguanamin*, $Z-C(CN)=CH-CH(C_2H_5)(CH_2)_3$, oder ein Prod. der 2-octenoat; *2-Methoxybutyroguanamin*, $Z-CH_2 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_3$, farblose Kristalle, F. 187 bis 188°, aus I u. Methylcrotonat in Methanol; *β-Aloxybutyroguanamin*, $Z-CH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_3$, feine Kristalle, F. 197–198°, 50% aus I u. Methylcrotonat in A.; *4-Nitrocinnamoguanamin*, $Z-CH=CH-C_6H_4 \cdot NO_2$, kleine gelbbraune Plättchen, F. 336°, 71,5% aus I u. NO₂; *4-Nitrozimtsäureäthylester*; *2-Oxycinnamoguanamin*, $Z-CH=CH-C_6H_4 \cdot OH$, feine hellgelbe Nadeln, F. 296°, aus I u. Cumarin; *Cinnamoguanamin*, Kriställchen, F. ca. 276°, aus Zimtsäure-äthylester u. I; *Furylacryloguanamin* (V) fast farblose Plättchen, F. 254°, aus I u. Äthylfurylacrylat. (A. P. 2 461 943 vom 30/8. 1941, ausg. 15/2. 1949.) ROICK. 3303



Ciba Akt.-Ges., Schweiz, *Umkristallisieren von Melamin* (I). Man führt das I-haltige Rohmaterial oberhalb 100°, z. B. bei 150—180°, im geschlossenen Gefäß in eine wss. Lsg. über u. scheidet I durch Abkühlung, gegebenenfalls nach Filtrierung unter Druck, ab. Durch geeignete Bemessung von Behandlungsdauer u. -temp. (z. B. 1 Stde. bei 150°) u. Zusatz von NH₃ u. dergleichen kann die Zers. von I vermieden werden. Die Anwendung eines Filtrierhilfsmittels, wie Diatomeenerde oder Kohle, bewährt sich. Das Prod. ist rein weiß u. enthält weniger als 0,05%₀₀ Fe. — Beispiele. (F. P. 941 326 vom 29/1. 1947, ausg. 7/1. 1949. Schwyz. Priorr. 8/2., 4/4. u. 15/7. 1946.) DONLE. 3303

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

A. Sippel, *Photochemie im Zusammenhang mit Textilien*. Es wird eine kurze Inhaltsangabe über Vorträge, die anlässlich der Tagung der SOC. DYERS COLOURISTS (22. bis 24/9. 1949) gehalten wurden, gegeben. Zur Besprechung gelangen folgende Themen: Zur Normierung der prakt. Lichtechtheitsprüfung der Farbstoffe. Künstliche Lichtquellen. Lichtfluß-Zeit-Integrator. Das photochem. Reaktionsgeschehen. Beschleunigung des Faserabbaus durch Farbstoff u. Pigmente. Einfl. der Art der Fasern auf die Lichtbeständigkeit der Farbstoffe. Lichtbeständigkeit ungefärbter Fasern. (Melliand Textilber. 30. 577—78. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7000

L. W. Kooy, *Theorie über das Färben von Cellulosefasern mit substantiven Farbstoffen*. Übersicht über neue Veröffentlichungen, im Anschluß an das Ref. von H. A. STANDING (Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 410, 506). Krit. besprochen werden: Unterss., die zur Ablehnung der Aggregationstheorie führen, Ableitung von Formeln für die Gleichgewichtsadsorption u. Erklärung des Einfl. von Temp., Salz- u. Farbstoffkonz. sowie mechan. Faktoren, Verrss. zur Frage des Auftretens der Adsorption bei niedrigprozentigen Ausfärbungen, Unterss. zur Kinetik des Färbeprozesses, bes. Auffassung als Diffusionsvorgang u. Entw. von Formeln für den scheinbaren Diffusionskoeff., u. schließlich Unterss. über das Wesen der Substantivität (Annahme der Bindung substantiver Farbstoffe an die Cellulose durch Wasserstoffbindungen. elektron. Interpretation der Substantivität auf Grund der Farbstoffstruktur — für Substantivität coplanarer Stand des Mol. erforderlich —, Heranziehung der Aggregationstheorie zur Erklärung der Substantivität). Vf. betont, daß die Theorien über Substantivität von den Untersuchern nur an wenigen Farbstoffen experimentell geprüft wurden u. daß das experimentelle Material stark erweitert werden müsse. (Chem. Weekbl. 45. 170—75. 12/3. 1949. Delft, Labor. N. V. Ned. Verf. en Chem. Fabriek.) V. DECHEND. 7002

E. Elöd und H. G. Fröhlich, *Zur Kenntnis der Färbvorgänge. — Die Aufnahme von sauren und substantiven Farbstoffen durch Wolle, Seide, Ardl- und Polyamidfasern*. Einleitend wird ein kurzer Überblick über den Stand der heutigen Farbtheorie gegeben u. dann über die Aufnahme von starken u. schwachen Säuren sowie über die NaOH-Aufnahme u. über die Quellung von Wolle (I), Seide (II) u. Ardl (III) berichtet. Im Anschluß hieran gehen Vf. auf die Aufnahme von sauren Farbstoffen durch die genannten Faserstoffe ein. Als Farbstoffe fanden Kristallponceau 6R, Eriofloxin 2G supra, Eriorubin 2B konz., Dianilorange G, Chicagoblau 6B, Benzoneublau 6B u. Benzoreinblau Verwendung. Untersucht wird die p_H-Abhängigkeit der Farbstoffaufnahme ganz allg. sowie die p_H-Abhängigkeit der Aufnahme substantiver Farbstoffe durch I, II u. III. Weiterhin nachgeprüft wird die Aufnahme saurer u. substantiver Farbstoffe durch die 3 Fasertypen in Abhängigkeit von der Konz. der Farblsg., ferner die Aufnahme dieser Farbstoffklassen im isoelekt. Punkt durch I, II, III u. Nylon. Die Versuchsergebnisse werden an Hand von Kurven eingehend diskutiert. — 5 Abb., 17 Literaturzitate. (Melliand Textilber. 30. 579—85. Dez. 1949. Badenweiler, Staatl. Inst. für Textilchemie.) P. ECKERT. 7002

H. W. Zussman, *Hilfsmittel und ihre Anwendung in der Textilausrüstung*. Beschreibung der Chemie u. Eigg. der Äthylendiamintetraessigsäure (Trilon B der früheren I. G. Farben). Die Entionisierung von Schwermetallsalzen u. Erdalkalitionen wird zur Aufbereitung von W. u. Entfernung schädlicher Spurenmetalle (Abbau von Viscose durch Fe, Cu katalysiert) aus Waschbädern sowie aus Farbflotten (Veränderung des Tones von Farbstoffen durch Ca, Fe usw.) angewendet. — 5 Abb., 1. Tabelle. (Amer. Dyestuff Reporter 38. P 500—04. 27/6. 1949. Alrose Chemical Co.) ZAHN. 7006

Herbert Barth, *Die Verdickungsmittel in der Kriegs- und Nachkriegszeit*. Unter Anführung der entsprechenden Markenbezeichnungen werden Verdickungsmittel auf Grundlage von Cellulosederiv., Stärkeabkömmlingen u. Pflanzenschleimprodd., vollsynthet. organ. Prodd., u. anorgan. Substanzen besprochen. Ferner werden Hinweise über deren prakt. Verwendung (Rezepturen) gegeben. (Melliand Textilber. 30. 589—92. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7006

—, *Das Löslichmachen von Farbstoffen durch oberflächenaktive Reagenzien*. Die Löslichkeit von 9 Farbstoffen in Seife, *Dupanol ME*, *Igeport T*, *Monopolöl*, *Peregal O* u. *Armour RD-1023* in 0,1 u. 1% ig. Lsg. wird tabellar. zusammengestellt. Die Acetatfarbstoffe werden relativ stärker lösl. gemacht als die an sich leichter lösl. Säurefarbstoffe. Färbevers. an *Nylon* in Abhängigkeit von Zusätzen oberflächenakt. Mittel zeigen, daß zur Erzielung optimaler Färbebedingungen eine optimale Löslichkeitserhöhung eingestellt werden muß. — 4 Tabellen, 3 Abbildungen. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 728—32. 3/10. 1949.) ZAHN. 7010

—, *Neue Farbstoffarten. Visco Walkrot RD* u. *Parasulfon Scharlach RL*, substantive Farbstoffe der SANDOZ reservieren weiße Wolle u. ziehen auf Viscose. Besitzen gute Echtheitseigenschaften. — *Solar Brilliant Blau BRL*, gleichfalls ein substantiver Farbstoff derselben Firma. Sehr gute Lichtechtheit, die durch knitterfeste Ausrüstung nur wenig beeinflußt wird, sehr gutes Egalisiervermögen. Reserviert zum Teil gut auf Acetateide, gut dagegen auf Nylon. — *Paradone Brilliant Orange GR Double Paste*, Küpenfarbstoff der L. B. HOLLIDAY & CO. Besitzt bes. gute Kochechtheit. — *Ceranine HC 39* (SANDOZ). Textilhilfsmittel zur Behandlung von Näh- u. Wirkgarnen aus Baumwolle, Baumwolle/Zellwolle, Kunstseide oder Leinen, das mit *Sandofix WE* bei der Ausrüstung der Stärke, dem Dextrin oder dem Glycerin zugesetzt werden kann. Es wurde u. a. dadurch die Farb-echtheit u. die Weichheit der behandelten Textilien verbessert. — *Emulsion ASN konz.* (SANDOZ) dient zur Herabsetzung der stat. Elektrizität auf Textilien. — *Printogen E* (SANDOZ) wird direkt der Druckpaste zugesetzt. — *Resoline Paste* ist ein Netzmittel, das bes. als Zusatzmittel zur Kaltbleiche geeignet ist, da sie gegenüber Na-Hypochlorit beständig ist. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 101. 383. 8/4. 1949.)

P. ECKERT. 7020

W. Seidenfaden, *Neue Farbstoffe und Färbeverfahren*. Es wird ein Überblick über die in den letzten Monaten in der Fach- u. Patentliteratur erschienenen Veröffentlichungen über Farbstoffe u. Färberei gegeben. Die chem. Formelbilder der entsprechenden Farbstoffe werden angeführt. (Melliand Textilber. 30. 586—88. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7020

—, *Die Verwendung von Leukosäuren*. Die unlösl. Ketoform der Anthrachinone läßt sich durch Red. in die entsprechende Enolform überführen, die als Leukosäure bezeichnet wird. Prakt. Verwendung findet das Na-Salz, die sogenannte Na-Leukoverb., die wieder zur Ketoform oxydiert werden kann. Die Na-Leukoverb. besitzt im Gegensatz zur Leukosäure gute Affinität zur Cellulose, worauf ihre prakt. Bedeutung beruht. Die sich hieraus ergebenden Vorteile. bes. für die Apparaturfärberei, werden besprochen. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 101. 319. 25/3. 1949.) P. ECKERT. 7020

E. Meissner, *Abziehen und Umsärben von Strickwaren*. Prakt. Hinweise. Dtsch. Textilgewerbe 1. 285—86. 5/10. 1949.) P. ECKERT. 7020

R. H. Nuttal, *Färben und Drucken mit Naphtholfarbstoffen*. Vortrag. Neuere Erfahrungen beim Färben u. Drucken mit Naphtholfarbstoffen in amerikanischen Betrieben. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 222—23. 7/3. 1949.) ZAHN. 7020

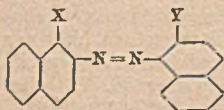
A. K. Saville, *Schnellverfahren für das Drucken von synthetischen Fasern, Seide und Wolle*. Nach dem neuen Verf. zum Bedrucken von synthet. Fasern, Seide u. Wolle wählt man solche Hilfsmittel, welche die Farbstoffe in der Paste lösen, z. B. Harnstoff, Diäthylenglykol u. Glycerin. Der gelöste Farbstoff wird während eines kurzen Alterungsprozesses rasch u. vollständig auf der Faser fixiert. Als Vorteile des Verf. werden angeführt: Keine Sublimation von Acetatfarbstoffen, höhere Sättigungspunkte saurer Farbstoffe auf Nylon, bessere gegenseitige Verträglichkeit, ermäßigte Betriebskosten (Löhne u. Energie). — 5 Rezepte für Druckpasten auf Acetat, Nylon, Wolle u. Viscosekunstseide. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 310—12. 4/4. 1949. E. I' du Pont de Nemours & Co.) ZAHN. 7022

Benjamin Mossé und Roger Reyne, Frankreich, *Färbeverfahren*, dad. gek., daß das Waschen u. Färben der Stoffe gleichzeitig erfolgt. Man bedient sich z. B. einer Seife, die eine entsprechende Menge Farbstoff enthält. (F. P. 941 871 vom 4/11. 1946, ausg. 24/1. 1949.) DONLE. 7021

Chemitalia Colori, Italien, *Bedrucken von pflanzlichen, tierischen und synthetischen Fasern*. Man verwendet, gegebenenfalls neben den Farbstoffen, lumineszierende Pigmente, z. B. Erdalkalisulfide, die in wss. Lsgg. mit Bindemitteln oder Acryl-, Vinyl-, Harnstoffharzen u. dergleichen dispergiert oder zu Druckpasten verarbeitet werden. (F. P. 942 600 vom 3/3. 1947, ausg. 11/2. 1949. It. Prior. 15/1. 1947.) DONLE. 7023

Chemitalia Colori, Italien, *Farbpräparate für den Zeugdruck*. Organ. oder anorgan. Farbstoffe, z. B. Azo-, Triphenylmethan-, Phthalocyanin-, Azin-, Oxazin-, Anthrachinonfarbstoffe, anorgan. Pigmente, werden mit polymerisierbaren Prodd., wie Acryl-, Vinyl-, Maleinsäureverb., Harnstoff- oder Phenolformaldehydkondensaten, Prodd. aus Phthal-

säureanhydrid u. Ölen oder Alkoholen, ungesätt. Ölen, vermischt u. in Alkoholen, Estern, aliphat. oder arom. KW-stoffen dispergiert. — Z. B. behandelt man 10 (Teile) eines Azofarbstoffes mit 50 eines Phenolaldehydkondensationsprod. u. 10 eines ungesätt., 16 oder



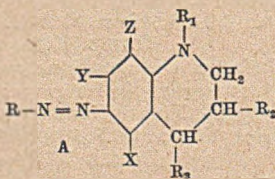
mehr C-Atome enthaltenden Öls, dann mit 20 eines aliphat. Alkohols u. 10 eines aliphat. Esters. Die Struktur des Azofarbstoffes soll nebenst. Formel entsprechen, worin Y eine OH- oder NH₂-Gruppe u. X einen negativen Substituenten, z. B. SO₃H, Cl, Br bedeuten. — Die Fixierung u. Polymerisation dieser Präpp. kann auf der Faser bei n. Temp. vor sich gehen. (F. P. 942 298 vom 25/2. 1947, ausg. 3/2. 1949.)

DONLE 7032

E. I. du Pont de Nemours & Co., Donovan E. Kvalnes und Boyce G. Carson, V. St. A., Herstellung von Azofarbstoffen für Wolle (B), Nylonfaser, Seide usw. Man kuppelt die Diazoniumverb. einer *Oxyarylsulfonsäure* mit einer einen 6-Oxy-2(1)-pyridonrest enthaltenden Verb. u. metallisiert den Farbstoff mit einem Metall vom Atomgewicht zwischen 50 u. 64, bes. Cr. Die OH-Gruppe des sulfonierten Oxyarylamins steht in o-Stellung zur Diazogruppe. Beispiele geeigneter Verbb. sind: *4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure* (III), *6-Chlor-2-aminophenol-4-sulfonsäure* (V), *4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure*, *6-Nitro-2-aminophenol-4-sulfonsäure* (VIII), *4-Methyl-2-aminophenol-5-* oder *-6-sulfonsäure*, *3,6-Dichlor-2-aminophenol-4-sulfonsäure* (VI), *2-Aminophenol-4-sulfonamid* (VII), *1-Amino-2-naphthol-4-sulfonsäure* (X), *3,6-* oder *3,5-Dibrom-2-aminophenol-4-sulfonsäure* *4-Sulfo-2-aminophenol-6-sulfonamid*, *3-Amino-5-sulfosalicylsäure*, *4-Carboxy-2-aminophenol-6-sulfonsäure*, *3-Amino-4-oxydiphenyl-6-sulfonsäure*, *2-Amino-1-naphthol-4,8-disulfonsäure* usw. — Die bevorzugte Kupplungskomponente ist *Isochinolin-1,3-diol* (I); außerdem sind *Tetrahydroisochinolin-1,3-diol*, *6,7-Benzoisochinolin-1,3-diol*, *N-Phenyl-, N-Benzyl-, N-Alkyltetrahydroisochinolin-1,3-dione* u. die Verb. II genannt. Die chromierbaren oder nachchromierbaren Farbstoffe werden durch Kupplung, Erhitzen der Kupplungsprod. unter Rückfluß zum Sieden mit Cu-, Co-, Fe-, Ni-, V-Salzlsgg., Auftragen der Metallkomplexe auf die Faser u. Chromierung erzeugt. — Die chromierten Farbstoffe können auch in Substanz hergestellt werden, sind dann in A. ausgezeichnet lösl. u. sehr echt. Wenn die Löslichkeit in A. erwünscht ist, stellt man die Prodd. als freie Säuren u. nicht, wie sonst üblich, als Alkalisalze her. — Beispiele: III → I. Farbstoff IV. Nach Chromierung gibt das Prod. auf B aus schwefelsaurem Bad sehr echte, bläulich-rosafarbene Töne. — V → I, nach Chromierung rosa auf B. Analoge Farbstoffe, wenn I durch *N-Methyl-, N-Äthyl- oder N-Phenylthiomophthalimid* (IX) ersetzt wird. — *1-Amino-2-naphthol-4,6-disulfonsäure* → I. Violettblau (nach Chromierung) auf B. — III → I; Cu-Komplex, orange auf B. — III → I, Co-Komplex, orange auf B. — VI → I, Cr-Komplex, rosa auf B. — *2-Aminophenol-4-sulfonsäure*, → I, Cr-Komplex, rosa. — Cr-Komplexe folgender Farbstoffe: *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfonsäure* → I, gelbbraun. — *6-Nitro-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure* → I, rotviolett. — VII → I, rosa. — *1-Amino-2-naphthol-4,7-disulfonsäure*, violett. — *4-Methyl-2-aminophenol-5-sulfonsäure* → I, blau-rosa. — VIII → I, rot. — III → II, blaurot. — III → IX, rosa. — V → II, rot. — V → IX, rosa. — III → N-Methylthiomophthalimid (XI), blaurosa. — X → XI, blauviolett. — *3'-Amino-4'-oxyazobenzol-4-sulfonsäure* → XI, blauviolett. — *4-Methyl-2-aminophenol-6-sulfonsäure* → XI, rot. — *2-Amino-1-naphthol-4-sulfonsäure* → XI, blauviolett. — X → I, blauviolett. (F. P. 942 500 vom 26/2. 1947, ausg. 9/2. 1949. A. Prior. 2/7. 1943.)

DONLE 7053

Kodak-Pathé, Frankreich, bzw. Kodak Ltd., J. G. McNally und J. B. Dickey, V. St. A., Herstellung neuer Azofarbstoffe der allg. nebenst. Formel A. In dieser bedeuten R einen von Sulfonsäuregruppen freien Nitrophenyl-, Nitronaphthyl- oder Benzolazophenylrest; R₁ Wasserstoff oder einen Alkylrest, der — außer durch COOH-Gruppen — substituiert sein kann; R₂ u. R₃ Wasserstoff, gleiche oder verschied. u. gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Aminogruppen; X Wasserstoff, Methyl oder Methoxy; Y u. Z Wasserstoff, Chlor, Methoxy- oder Methylgruppen. Ein beliebiges der in 2-, 3- oder 4-Stellung befindlichen H-Atome kann durch eine Alkyl- oder Oxyalkylgruppe ersetzt sein. Ausgeschlossen sind jedoch Farbstoffe, die 2 oder mehr Gruppen —SO₂R₄ (R₄ gleich Alkyl, Aralkyl oder Aryl) tragen oder sich von Diazoniumsalzen ableiten, die aus arom., durch eine Carbonsäureestergruppe substituierten Aminen hergestellt sind. Die Farbstoffe

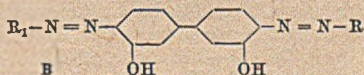


Ausgeschlossen sind jedoch Farbstoffe, die 2 oder mehr Gruppen —SO₂R₄ (R₄ gleich Alkyl, Aralkyl oder Aryl) tragen oder sich von Diazoniumsalzen ableiten, die aus arom., durch eine Carbonsäureestergruppe substituierten Aminen hergestellt sind. Die Farbstoffe

werden durch Kupplung geeigneter Diazoniumsalze mit einem Tetrahydrochinolin gewonnen. R₁ soll vorzugsweise eine substituierte Alkylgruppe, wie β-Oxyäthyl, β-Oxypropyl, β-γ-Dioxypropyl, β-Methoxyäthyl, β-Äthoxyäthyl sein; die Bzl.- u. Naphthalinkerne der Diazoniumsalze können durch Halogen, NO₂, Alkyl-, OH-, Alkoxygruppen usw. substituiert sein. Die nicht kernsubstituierten Farbstoffe eignen sich zum Färben von Cellulosederiv., bes. -äthern u. -estern, wie Celluloseacetat, sowie von Wolle u. Seide. Die kernsulfonylierten, durch Verwendung sulfonylierter Ausgangsstoffe oder Sulfonylierung der fertigen Azofarbstoffe erhältlichen Prodd. können nicht für die Färbung von Cellulosederiv., wohl aber von Wolle u. Seide verwendet werden. — Beispiele: *p*-Aminoacetophenon (II) → Tetrahydrochinolin, orange auf Acetatseide (E). — 1-Amino-2-chlor-4-nitrobenzol → 1-(β-Oxyäthyl)-tetrahydrochinolin, rubinrot auf E. — 1-Amino-2,4-dinitrobenzol → 1-(β-γ-Dioxypropyl)-tetrahydrochinolin (III), violett auf E. — 1-Amino-2,4-dinitro-6-chlorbenzol (I) → 1-(β-γ-Dioxypropyl)-7-methyltetrahydrochinolin, blau auf E. — 1-Amino-2,4-dinitro-6-brombenzol → 1-(β-Oxy-γ-chlorpropyl)-7-methyltetrahydrochinolin, blau. — 1-Amino-2,4-dinitro-6-fluorbenzol → 1-(2'.3'.4'.5'.6'-Pentaoxyhexyl)-7-methyltetrahydrochinolin, blau. — 1-Amino-2,4-dinitro-3,6-dichlorbenzol → 1-(γ-Oxypropyl)-5-methyltetrahydrochinolin, blau. — Pikramid → β-[7-Methoxytetrahydrochinolyl-(1)]-äthansulfonsäure, blau. — 1-Amino-2-oxy-5-nitrobenzol → 1-(β-Methoxyäthyl)-2,2,4-trimethyl-8-chlortetrahydrochinolin, magenta. — I → 1-Methyl-4-di-(β-oxyäthyl)-amino-8-methyltetrahydrochinolin, blau — 1-Amino-2,4-dinitro-6-cyanobenazol → 1-(β-Oxyäthoxyäthyl)-3-acetyl-amino-8-methyltetrahydrochinolin, rötlichblau. — II → 7-Chlortetrahydrochinolin, gelborange. — II → 8-Methoxytetrahydrochinolin, gelborange. — II → 1-Methyl-7-chlortetrahydrochinolin, gelborange. — II → 2,2,4-Trimethyltetrahydrochinolin; gelborange. II → 1-(β-Oxyäthyl)-tetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(β-Oxyäthyl)-2,2,4-trimethyltetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(γ-Oxypropyl)-tetrahydrochinolin, orange. — II → III, orange. — II → 1-(γ-Methoxy-β-oxypropyl)-tetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(γ-Chlor-β-oxypropyl)-tetrahydrochinolin. — II → 1-(β-Sulfoäthyl)-tetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(β-Methoxyäthyl)-8-methyltetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(β-Oxypropyl)-7-methyltetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(β-γ-Dioxypropyl)-5-methyltetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(γ-Oxypropyl)-7-methyltetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(γ-Chlor-β-oxypropyl)-7-methyltetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(β-γ-Dioxypropyl)-2,2,4-trimethyl-7-methoxytetrahydrochinolin, orange. — II → 1-(β-γ-Dioxypropyl)-2,2,4-trimethyl-5,8-dimethoxytetrahydrochinolin, orange, usw. (F. P. 943 207 vom 30/8. 1946, ausg. 2/3. 1949. A. Prior. 1/7. 1939.) DONLE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung dissymmetrischer Disazofarbstoffe aus tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl (I) u. Kupplungskomponenten, dad. gek., daß das p_H des Reaktionsmediums der ersten Kupplung von den durch Essigsäure bis zu den durch ein Alkalicarbonat bestimmten Werten gehen kann u. das p_H bei der zweiten Kupplung größer als bei der ersten ist. Man wählt Kupplungskomponenten, die ihre Kupplungsfähigkeit einer reaktionsfähigen arom. Atomgruppierung oder Ketomethylen-gruppe verdanken u. löslichmachende u. Metallkomplexe bildende Substituenten enthalten können. Die Prodd. entsprechen der allg. nebenst.

Formel B, in der R₁ u. R₂ verschied. Reste von Kupplungskomponenten bedeuten. Bes. wertvoll sind Farbstoffe, in denen R₁ den Rest eines in seiner 4-Stellung an die Azogruppe gebundenen 1-(Sulfoaryl)-3-methyl-5-pyrazolons u. R₂ den Rest einer von Sulfogruppen freien, an die Azogruppe durch eine einer enolisierbaren oder enolisierten Kctogruppe benachbarte Stellung geknüpften Verb.; oder: R₁ den Rest einer durch eine zur Oxygruppe benachbarte Stellung an die Azogruppe gebundenen Oxynaphthalinsulfonsäure u. R₂ den Rest eines von Sulfogruppen freien, durch eine zur Oxygruppe benachbarte Stellung an die Azogruppe gebundenen Oxynaphthalins; oder: R₁ den Rest einer in o-Stellung zur Oxygruppe an die Azogruppe gebundenen Aminooxynaphthalinsulfonsäure u. R₂ den Rest einer von Sulfogruppen freien, eine Oxygruppe enthaltenden u. in o-Stellung zu dieser Gruppe an die Azogruppe gebundenen Verb. bedeuten. — Die Farbstoffe eignen sich zum Färben von Cellulosefasern, wie Baumwolle, Kunstseide; ferner von Wolle, Seide, Leder usw. u. werden gegebenenfalls in Substanz, im Bad oder auf der Faser metallisiert. — Z. B. tetrazotiert man 21,6 (Teile) I u. trägt die Tetrazoverb. nach dem Neutralisieren u. Filtrieren in eine neutrale Lsg. von 25,4 1-(3'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon ein, rührt, bis keine Tetrazoverb. mehr nachweisbar ist, gibt zu dem den Monoazofarbstoff enthaltenden Reaktionsgemisch eine Lsg. von 18,5 Aceessigsäureanilid in 80 W. u. 14 NaOH (30% ig), rührt mehrere Stdn. u. isoliert den Farbstoff. Er färbt Cellulosefasern (A) aus neutralem oder schwach alkal. Bad in bräunlichroten Tönen, die durch Nachkupferung bräunlichblaurot werden u. licht-u. waschecht sind. — I → 1-(4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (III) → 3-Methyl-5-pyrazo-



lon (II), blaurot auf A (bei Nachkuperung bläulichbordeaux). — I → 1-(8'-Sulfo-2'-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon (VII). → II, etwas mehr bläulich. — I → 1-(4'-Chlor-3'-carboxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IX), bräunlichblaurot bzw. bordeaux auf A. — I → III → *Barbitursäure*, rotbraun bzw. bordeaux auf A. — I → 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure (IV) → 2-Oxynaphthalin (V), violett bis bläulichviolett auf A. Analoge Farbstoffe entstehen, wenn IV durch 2-Oxynaphthalin-4- oder -7-sulfonsäure oder 1-Oxynaphthalin-4- oder -5-sulfonsäure; bzw. V durch 2-Oxy-7-aminonaphthalin oder 2-Oxy-7-oxäthylaminonaphthalin ersetzt wird. — I → 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (VI) → V, blau bis rotblau auf A. Mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure an Stelle von VI ein gedämpftes Blau, mit 5.5'-Dioxy-2.2'-dinaphthylamin-7.7'-disulfonsäure (VIII) ein lebhaftes Grünlichblau. V kann durch 2.6-Dioxy-, 2-Oxy-6-methoxynaphthalin oder 5.8-Dichlor-1-oxynaphthalin bzw. VII ersetzt werden. — I → VIII → IX, violett bzw. blauviolett auf A. — I → 2-Oxynaphthalin-7-sulfonsäure (X) → VI, blau auf A. Mehr grüne Töne treten auf, wenn VI durch 2-Phenylamino- oder 2-Oxyäthylamino-5-oxynaphthalinsulfonsäure ersetzt wird. 1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure bzw. 1-Oxynaphthalin-5- oder -3-sulfonsäure (an Stelle von X) ergeben einen analogen bzw. einen rötlichblauen u. einen grünlichblauen Farbstoff. — I → II → 2.8-Dioxynaphthalin-6-sulfonsäure, violett auf A. (F. P. 942 747 vom 7/3. 1947, ausg. 16/2. 1949. Schwz. Priorr. 8/3. 1946 u. 30/1. 1947.) DONLE. 7055

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

E. A. Becker, *Neuere Fortschritte auf dem Lithoponegebiet*. Vortrag. (Farbe u. Lack 55. 201—02. Juni 1949. Leverkusen.) v. KRUEGER. 7090

Morris Zief, *Allylsaccharose, ein Veredelungsmittel für trocknende Öle*. Die Allyläther Allylsaccharose (I) u. Allylstärke lassen sich durch Behandlung von Saccharose oder Stärke mit Allylchlorid in Ggw. von NaOH in guter Ausbeute darstellen. I ist ein hellgelbes, haltbares Öl, das an sich lange klebrige Filme liefert, aber nach Blasen mit Luft oder O₂ i. kurzer Zeit gelatiniert. Da I mit trocknenden Ölen verträglich ist u. durch O₂ viel rascher polymerisiert wird als Leinöl oder Ricinusöl, unterwirft man I u. schwach trocknende Öle der Mischpolymerisation. Beim Blasen solcher Mischungen mit O₂ bei 100° erhält man durchweg klare Prodd., die in organ. Lösungsmitteln lösl. sind. Rohleinöl-I 50:50 kommen nach dem Blasen in der Gelatinierungszeit dem Ricinusöl nahe. Sojaöl allein gelatiniert in 1275 Min., bei Zusatz von 10, 20, 40 u. 50% I betragen die Gelatinierungszeiten 903, 610, 405 u. 381 Minuten. I bedingt nicht nur eine erhebliche Verkürzung der Trockenzeit, sondern steigert auch Härte u. Widerstandsfähigkeit der Filme. (Paint Ind. Mag. 64. 268—74. Okt. 1949. Sugar Res. Foundation Inc.) SCHEIFELE. 7096

—, *Der Kalk in der Industrie der Lacke, Farben und Überzugsmassen*. Die Verwendungsmöglichkeiten für gebrannten u. gelöschten Kalk in der Farbstoffindustrie sind verschied. Art. Er dient als Grundlage für Kalkfarben, als wss. Suspension in Maueranstrichen u. Caseinfarben, als Kalkmilch für Rostschutzanstriche von Eisenteilen, auch in Verb. mit Asphalt u. Teer, für das Kalken von Bäumen, in Form gewisser Verbb. (Acetat) als Sikkativ u. zum Neutralisieren von Harzen (Kolophonium, Dammarharz). (Peintures-Pigments-Vernis 25. 51—52. Febr. 1949.) FREE. 7096

P. Colomb, *Verwendung der Nebenprodukte der synthetischen Fettsäureherstellung in der Industrie der Farben und Lacke*. Ausgangsmaterial für synthet. Fettsäuren ist hauptsächlich der Gatsch der FISCHER-TROPSCH-Synth., der KW-stoffe von C₁₀—C₂₈ enthält, die stärker verzweigt sind als die KW-stoffe des Synthesebenzins. Die Oxydation dieser KW-stoffe liefert eine Vielzahl von Prodd. nebst nicht angegriffenem Paraffin. Verseifung u. nachfolgende Dest. führt zu einem Gemisch roher, geradkettiger u. verzweigter Fettsäuren mit 4—25 C-Atomen, die durch Dest. in Vorlauf-, Seifen- u. hochmol. Rückstandsfettsäuren zerlegt werden. Letztere enthalten vorwiegend 20—25 C-Atome. Die sauren, nicht destillierbaren Oxydationsrückstände sind nach Veresterung mit Glycerin, Pentaerythrit usw. als Kitte oder Adhäsive brauchbar. Emulsionsfarben erhält man entweder durch Mischung mit Oxydationsprod. oder mit Alginaten. Für die Lackherst. sind sie ebenfalls brauchbar. Kombination mit Harzestern oder Kolophonium ist möglich. Mit Phthalsäureanhydrid entstehen Alkydharze. Einige Herstellungsvorschriften u. Kennzahlen von Oxydationsprodd. sind angeführt. Amerikan. Arbeiten über die Oxydation von Erdöldestillaten werden erwähnt. Die Vorlaufettsäuren (Kennzahlen u. Zus.) besitzen Interesse als Lösungsm. u. Weichmacher. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 53—55. Febr. 1949. Zofingen, Schweiz.) FREE. 7096

A. Foulon, *Neuere Farbbindemittel*. Durch Blasen u. Schwefeln trocknender Öle unterhalb 100° kann man ölsparende Bindemittel erhalten. Benutzt man in gleicher Weise entstearinierte, entschleimte, sikkativierte Trane, z. B. ein Gemisch aus 75% faktisiertem

Sardinentan u. 25% Leinöl, so erhält man Anstrichmittel von großer Härte u. Elastizität, während alleiniges Blasen oder Polymerisieren bei 300° im CO₂-Strom nur weiche u. schmierige Filme gibt. Nach Spalten der Öle u. Dest. der gesätt. Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf kann man aus den polymerisierten Rückständen einen Firnisersatz herstellen, wobei jedoch nur 60% des Tranes zur Ausnutzung kommen. Auch geblasenes Ricinusöl läßt sich verwenden, wenn man eine Lsg. in der halben Menge CCl₄ mit 7,5% einer 10% ig. SCl₂-Lsg. in CCl₄ u. der halben Menge geblasenem Leinöl in gleichen Teilen CCl₄ u. CCl₄:CHCl versetzt. Etwa in Mineralölen vorkommende Gemische olefin., autoxydabler u. polymerisierbarer Natur lassen sich durch schweflige Säure oder Propan-Phenol extrahieren. u. als Bindemittel für Druckfarben, für Korrosions- u. Fäulnischutz sowie als Firnisersatz verwerten. Dest. man das durch Acetylen-Formaldehydkondensation entstandene Tetrahydrofuran ab, so kann man durch Einblasen von Luft bei 100—130° u. Sikkativzusatz trocknende Öle erhalten, die allein oder mit anderen trocknenden Ölen u. den üblichen Lösungsmitteln verarbeitet werden. Eine Lsg. des Rohprod. in leichtem Steinkohlenteer (80:64) ist z. B. als Schutzanstrich für Bauten geeignet. Durch Umsetzung von Halogenfettsäuren mit Cellulose in Ggw. von Alkali, Säure oder Oxydationsmitteln kann man wss. Lsgg. von Celluloseäthercarbonsäuren oder ihrer Alkalisalze als geeignete Bindemittel für Farbpigmente erhalten, die nach dem Trocknen hochelast., feste Filme bilden. Emulgiert man eine Lsg. von 125 g Wachs in 1 kg Petroleum mit 4,5 kg Pflanzenleim, so gibt dieses Bindemittel mit Pigmenten bes. gut deckende u. klar sowie leuchtend auftrocknende Leimfarbenanstriche. Zu den bekannten Kleb- u. Eiweißstoffen ist neuerdings auch das Fischeiweiß getreten, das man nach längerem Quellen bei 50° mit Kalkhydrat, Borax u. Schlämmeide anteigt u. mit dem gewünschten Pigment versetzt. Der Farbe können Wachse, Harze, Terpentinöl, Firnisse u. fette Öle zugesetzt werden; durch Bürsten kann Seidenglanz hervorgerufen werden. Man erhält wisch- u. wetterfeste Anstriche, die auf Ölgrund gut haften u. mit Ölen Temperafarben bilden. Vinylster der Tallölsäuren u. der ihren Standölen zugrundeliegenden Säuren liefern mit Kunstharzen Anstrichfarben für Holz, Metall, Beton u. sonstiges Mauerwerk sowie für Spachtelmassen. Wss. Dispersionen wasserunlös. Hochpolymerer mit Alkaliseifen natürlicher Harze u. trocknenden KW-stoffölen geben Anstrichmittel von guter Haftfestigkeit, Deckkraft, Trockenfähigkeit u. Lagerbeständigkeit. Wss. Emulsionen von Ölen, Standölen u. deren Lackschmelzen mit Harzen u. Hochpolymeren liefern, namentlich bei Ggw. der Ammonsalze natürlicher Fett- u. Harzsäuren, gute Überzugslacke, die verschlossen, unbegrenzt haltbar sind. (Farbe u. Lack 55. 10—12. Jan. 1949.)

DEHN. 7096

Heresite & Chemical Co., Manitowoc, Wisc., V. St. A., (Erfinder: C. H. Hempel), *Entfernen von Überzügen.* Um von Al-Gegenständen Überzüge aus gehärteten *Phenolformaldehydharzen* zu entfernen, behandelt man die Gegenstände mit konz. H₂SO₄. D. nicht unter 1,83, bei 180—190°, bis die Gegenstände klar u. rein sind. Die Behandlungsdauer beträgt im allg. 20 Minuten. (Schwed. P. 124 653 vom 22/11. 1940, ausgd. 12/4. 1949. A. Prior. 22/11. 1939.)

J. SCHMIDT. 7106

National Lead Co., New York, N. Y., übert. von: **Adrian Richard Pitrot,** Hempstead, N. Y., V. St. A., *Basisch-Bleisulfat-Pigment* mit erhöhter Wetterfestigkeit infolge eines Geh. von 2—10 (bes. 8) % physikal.-chem. gebundenem Al₂O₃. Zu einer wss. (eine geringe Menge Pb-Acetat enthaltenden) PbO-Anschlammung werden unter gutem Rühren zugesetzt H₂SO₄ u. eine Al-Verb., die beim Glühen in Al₂O₃ übergeht [z. B. Al₂(SO₄)₃], letztere in solcher Menge, daß das geglühte Endprod. 2—10 (bes. 8) % Al₂O₃ enthält. Die Mischung wird innig weitergerührt bei 55—58°, bis sich bas. Pb-Sulfat u. Al(OH)₃ gebildet haben. Dann wird filtriert, acetatfrei gewaschen u. 3—5 Stdn. bei 900—1000° geglüht. (A. P. 2 460 241 vom 5/2. 1947, ausgd. 25/1. 1949.)

SCHREINER. 7091

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Ignace Joseph Krehma** und **James Eliot Booge,** Wilmington, Del., V. St. A., *TiO₂-Pigmente.* Um die Ausbildg. der a b g e r u n d e t e r Kristallformen zu fördern, soll bei dem an sich bekannten Verf. die Oxydation von Ti-Tetrahalogeniddämpfen mit (Luft-)O₂ zu TiO₂ in Ggw. geringer Mengen (1—20, bes. 2—10 Gewichts-%, bezogen auf TiCl₄) der Dämpfe einer flüchtigen (Halogen-)Verb. von S oder P durchgeführt werden. Geeignete Verb. sind: vorzugsweise S₂Cl₂ u. PCl₃, aber auch SO₂Cl₂, SOCl₂, SCl₂, SO₂, SO₃, S₂J₂, S₂Br₂, PCl₃, PCl₅, P₂O₃, P₂O₅, POCl₃, P₂J₄, P-Sulfide u. -Bromide. — TiCl₄ wird gemeinsam mit der S- oder P-Verb. verdampft, das Dampfgemisch auf 400—1000° vorerhitzt u. in einer Reaktionszone mit ebenfalls auf Temp. bis 1000° erhitzter Luft vermischet. Das Reaktionsgemisch wird danach schnell abgekühlt, um die Ausbildg. größerer Kristalle zu verhindern. Die Abscheidung der TiO₂-Teilchen vom halogenhaltigen Traggas erfolgt dann wie üblich. In der Reaktionszone sollen 800—1350° (besser 900—1200°) herrschen. Die Zu- u. Ableitungsgeschwindig-

keiten der Reaktionsteilnehmer werden so geregelt, daß die Rk. selbst u. der Aufenthalt im heißen Reaktionsraum nur 0,1—5 (besser 0,1—2) Sek. dauert. Um die für die genannten Zwecke zu bevorzugende Anatas- (statt Rutil-)Form sicher zu erzielen, dürfen 1350° u. 5 Sek. nicht überschritten werden. (A. P. 2 462 978 vom 4/5. 1946, ausg. 1/3. 1949.)

SCHREINER. 7091

S. A. Enterprise Jean Lefebvre, Frankreich, Erzeugung festhaftender Überzüge auf mineralischen oder organischen Stoffen mittels organischer Bindemittel. Die Oberflächenspannung des als Feuchtigkeit auf den Oberflächen vorhandenen W. wird durch Stoffe mit polaren Gruppen so stark herabgesetzt, daß es durch die als Überzugsmasse dienenden Stoffe, z. B. KW-stoffe, verdrängt werden kann u. diese die Oberflächen netzen. Organ. Stoffe, in denen sowohl polare als auch unpolare Gruppen vorhanden sind, orientieren sich bei Berührung mit einer festen Fläche, vor allem in Ggw. bestimmter mineral. Stoffe, derart, daß die polaren Gruppen sich zu der festen Oberfläche u. die unpolaren Gruppen nach außen hin ausrichten. — Die Substanzen werden in Fll. von geringer Oberflächenspannung u. Viscosität gelöst, suspendiert oder emulgiert. — Geeignete polare Stoffe sind: reine oder techn. Fettsäuren (Tallöl), Rückstände der Ölbehandlung, Harzsäuren, ihre Sulfonierungs-, Chlorierungsprodd. u. Salze, Steinkohlenteergase u. -öle, sulfonierte Fettalkohole, ihre Ester u. Salze (Na-Laurylsulfat), Glycerinalkyläther, Naphthalin-, Anthracensulfonsäuren usw. Als mineral. Zusätze verwendet man Hydroxyde u. bas. Salze von Alkalien, Erdalkalien, Mg u. Al, Hydrate u. bas. Salze der Pb-Gruppe; als niedrigviscose Fll. Öle aus der Destillation von Kohle, Holz, Erdöl, Schiefer usw. (Kp. < 270°), Saponine, in wss. oder alkoh. Lsg. gelöste Äthanolamine, Äthylaniline, Aminosäuren, Pyridinbasen; als Überzugsmassen schwere KW-stoffe beliebiger Herkunft, Bitumen, Asphalt, Kunstharze usw. — Z. B. mischt man 100 kg eines Gemenges aus Sand u. Füllstoff mit 50 g Ba(OH)₂ u. 0,5 kg eines aus 50 g Anthracensulfonsäure, 10 g Triäthanolamin u. 440 g Mittelöl bestehenden Prod., erhitzt mit Dampf u. setzt 5 kg eines Bindemittels (aus 80 Teilen Bitumen u. 20 Teilen Straßenteer) zu. — Weitere Beispiele, u. a. auch für die Erzeugung eines Novolaküberzuges auf einer Metallplatte. (F. P. 942 410 vom 21/2. 1947, ausg. 8/2. 1949.)

DONLE. 7097

Standard Oil Development Co., V. St. A., Rostschutzmittel, das mindestens folgende 3 Bestandteile umfaßt: 1. eine verseifbare Substanz, die freie Fettsäuren oder Fette enthält, z. B. fette Öle, Rückstände der Baumwollsaatdest. oder der Dest. von aus Paraffinwachs durch Oxydation gewonnenen synthet. Säuren; 2. ein vorzugsweise mineral. KW-stofföl, das für die seifenartige Substanz als Trägerstoff oder Lösungsm. dient (Coastalöl, Gemische von Ölen mit Wachsen, Petrolatum, Polybutenpolymeren usw.); 3. einen Äther eines Phenols mit einem tert., aliph. Alkohol. Das Phenol kann der Bzl- oder einer höheren arom. Reihe, z. B. der Naphthalinreihe, angehören u. muß außer der Äthergruppe einen oder auch mehrere organ. Substituenten enthalten. Diese können, ebenso wie die arom. Kerne selbst, ihrerseits weiter substituiert sein. Geeignete Äther sind: tert. Butyläther von o-tert. Butyl-p-kresol; tert. Butyläther von o-tert. Butyl-p-isopropylphenol; von o-sek. Butyl-p-kresol; von o-sek. Butyl-p-äthylphenol; von o-Chlorhexyl-p-kresol; von 2,6-Di-(propylamino)-4-methylphenol; tert. Hexyläther von 2-Decyl-4-äthylresorcin; ferner Äther mit langen Seitenketten, wie sie in Wachsen vorkommen u. z. B. durch Alkylierung mit Mono- oder Polyhalogenparaffinwachsen eingeführt werden können (wobei gegebenenfalls mehrere Phenoleinheiten an eine lange Paraffinkette gebunden werden). — Als weitere Zusätze können Alkohole, Alkali-, Erdalkali-, Schwermetallseifen, linearpolymeren Verdickungsmittel, Farben, andere oxydationsverhütende Stoffe (Diäthylaminoäthanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol) u. a. mehr verwendet werden. — Beispiele. (F. P. 942 798 vom 4/1. 1946, ausg. 17/2. 1949.)

DONLE. 7107

Umberto Cupplni, Trattato Generale sulle Pitture e Vernici naturali e sintetiche. Milano: Ulrico Hoepli. 1949. (XII + 407 m. Tab.) L. 1500,—.

Felix Frits, Trocknende Öle und Trockenstoffe. Hannover: Vincentz. 1949. (92 S.) 8°. DM 6,50.

XI b. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

V. E. Yarsley, Neue Entwicklungen bei plastischen Kunststoffen. Kurze Beschreibung neuer Verwendungsmöglichkeiten für Kunststoffe. (Times Rev. Ind. 1949. 54. Sept.)

P. ECKERT. 7170

R. G. Newberg, Schutzfilme aus S-Polymeren. — Neue Thermoplaste zum Spritzen und Pressen. Die unter dem Handelsnamen S-Polymeren durch Tieftemperaturpolymerisation hergestellten Mischpolymerisate aus Styrol u. Isobutylen sind thermoplast. Kunststoffe mit kautschuk-elast. Verhalten. Sie können für sich oder in Mischung mit anderen Kunststoffen oder Elastomeren verarbeitet werden. Die Typen S-50 u. S-60 sind leicht durch

Spritzen oder Pressen verformbar. Neben hoher Festigkeit besitzen sie eine außergewöhnlich niedrige Durchlässigkeit für Wasserdampf u. Gase, gute elektr. Eigg. u. Verträglichkeit mit vielen Polymeren, wie Polyäthylen, Polyisobutylene, Polystyrol, Butylkautschuk, GR-S u. Nautkautschuk. U. a. können sie vorteilhaft als Verpackungsmaterialien (Filme) für Lebensmittel, für Überzüge u. Imprägnierungen, Schichtstoffe, Isolierstoffe u. Preßkörper eingesetzt werden. (India Rubber Wld. 120. 204—09. Mai 1949. Linden, N. J., Esso Lab., Standard Oil Development Co.)
SCHNELL. 7172

C. H. Rybolt und T. C. Swigert, *Organische Peroxydkatalysatoren für Polyester*. Die Wahl eines Polymerisationskatalysators hängt von der Natur des Polyesters, der gewünschten Aushärtungstemp., der Lagerfähigkeit u. der Aushärtezeit ab. Ein Katalysator, der allen Erfordernissen gerecht wird, konnte bisher noch nicht gefunden werden, doch bewährten sich Mischungen mehrerer Katalysatoren. Vff. erläutern die Wrkg. von 17 verschied. Katalysatoren tabellarisch. *Benzoylperoxyd* (I), in einem Vinylmonomeren suspendiert oder mit Trikresylphosphat zu einer Paste angeteigt, ist in Polyestern leicht lösl. u. ein brauchbarer Katalysator, erfordert aber, um Aushärtung bei Zimmertemp. oder bei geringer Erwärmung zu bewirken, den Zusatz besonderer Beschleuniger. *Oxyheptylperoxyd* bringt die Monomeren am schnellsten zum Gelieren, *Dibenzoldiperoxyd* (*Luperco ETC*) am langsamsten. Wichtig ist die Zersetzungstemp. des Katalysators: bei träg polymerisierenden Prodd. soll man langsam zersetzliche Katalysatoren, wie I, verwenden. Die nötige Konz. (I gleich 1 gesetzt) ist bei den meisten Peroxyden < 1 , eine Ausnahme bildet *Luperco BTC* (2,5). Die Wirksamkeit der Peroxyde hängt u. a. von der Temp., dem Licht, der Konz. u. dem Lösungsm. ab, so daß Laboratoriumsbefunde nicht ohne weiteres für die Großfabrikation Geltung haben. Obgleich einige Peroxyde leicht zersetzlich sind, können sie doch ohne Gefahr gelagert u. hantiert werden; die Lagerfähigkeit ist unterschiedlich, z. B. kurz bei *Lupersol FDM* u. *DDM*, lang bei *Luperco BTC* u. *ETC*. (Mod. Plastics 26. Nr. 8. 101—03. 150—57. April 1949. Buffalo, N. Y., Novadel-Agene Corp., Lucidol Div.)
FRIEDEMANN. 7172

V. S. Ham jr. und George D. Palmer, *Ligninharze*. Eine Zusammenstellung von Veröffentlichungen u. Patenten zeigt die noch wenig ausgenutzten Möglichkeiten, aus billigen Ligninstoffen Harze oder plast. MM. herzustellen. Als Ausgangsstoffe kommen hydrolysierte Abfälle von Holz u. landwirtschaftlichen Prodd., Rückstände der Holzverzuckerung u. Celluloseherst. in Betracht, die durch Hitze, Chemikalien oder Kondensation mit Anilin, Phenolen, Formaldehyd usw. Prodd. mit erwünschten Eigg. (z. B. preßbar, gießbar, fest, wasserbeständig) liefern. (J. chem. Educat. 26. 87—90. Febr. 1949. Univ. of Alabama.)
BLUMRICH. 7198

E. I. du Pont de Nemours & Co., Lombard Squires und Norman W. Kruse, V. St. A., *Herstellung von festen und halbfesten Polymeren und Interpolymeren des Äthylens* (I). Man bereitet ein I, das nicht mehr als 0,2 Vol.-% H₂ enthält, u. polymerisiert es für sich oder mit anderen ungesätt. Verb., wie *Propylen*, *Isobutylene*, *Styrol*, *Vinylformiat*, *-acetat*, *-isobutyrat*, *Acryl*, *Methacryl*, *Itacon*, *Croton*, *Fumarsäure* (deriv.), *Vinyl*- u. *Vinyldichlorid* usw., bei 60—400° u. 500—3000 at in Ggw. von O₂ oder einer Perverb. u. zweckmäßig eines wss. Mediums. Das Übermaß an H₂ kann durch Komprimieren von I bis in die Nähe seines krit. Drucks, Verflüssigung von I u. Dest. des H₂ entfernt werden. Ausgezeichnete Polymere erhält man auch aus I, das durch Wasserabspaltung aus A. gewonnen wird; A. wird vor der Wasserabspaltung auf ca. 175—300° in dem Maße vorerhitzt, daß in diesem Bereich seine Temp. um 20—60°/Sek. steigt, u. dann bei 300—500° mit wasserabspaltenden Mitteln, wie H₃PO₄, H₂SO₄, NH₄-Phosphaten, Aminphosphaten oder organ. Estern, die sich auf einem Träger, z. B. Graphit oder Koks, befinden können, behandelt. — Z. B. leitet man durch ein Hochdruckstahlrohr von 4,7 mm innerem Durchmesser u. 12 mm Länge ein H₂-armes I (2,37 Liter/Stde.) zusammen mit vorerhitztem, O₂-haltigem W. u. Bzl. (242 cm³/Stde.) bei 199° u. 1000 at. Bei einer Kontaktzeit von 3 Min. 10,7% ig. Umwandlung in ein Polymerisat vom Erweichungspunkt 81°. (F. P. 941 195 vom 26/3. 1946, ausg. 4/1. 1949. A. Prior. 19/1. 1943.)
DONLE. 7173

Wingfoot Corp., übert. von: Walter T. L. Ten Broeck jr., Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Kunstschwamm* aus Mischpolymerisaten von 75—98% *Vinylchlorid* (I) u. 2—25% *Äthylen- α - β -dicarbonsäurealkylestern*. Man mischt das Mischpolymerisat mit Weichmacher u. einem Treibmittel (Bicarbonate, Oxalate, Formiate, Diazoverbb., NH₄-Carbonat, -Bicarbonat, -Benzoat, -Nitrat, -Sulfit, Nitrite oder Metallcarbamate) u. erhitzt in einer Form zur Zers. des Treibmittels. Verwendung als Kunstschwamm oder Unterlage unter *Fußbodenbelag*. — 100 (Gewichtsteile) des Mischpolymerisats aus 90% I u. 10% *Diäthylfumarat*, 100 Dibutylsebacat, 40 Stearinsäure, 12,5 CaCO₃ u. 18,75 Na₂CO₃ werden auf der Walze kalt gemischt u. in einer Form 26 Min. auf 340° F erhitzt. (A. P. 2 461 942 vom 23/7. 1946, ausg. 15/2. 1949.)
PANKOW. 7173

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Louis E. Nye, Elkhart, Ind., V. St. A., *Herstellung von Schaumharzen*. Eine Mischung (I) aus einer Äthylenverb., wie *Styrol*, u. einem Äthylen- α , β -dicarbonsäure-Glykol-Reaktionsprod., einem Polymerisationskatalysator, einem Treibmittel (NaHCO₃), einem Metallstearat (Pb-, Na-, Ca-, Ba-Stearat) als Schaumstabilisator, wird zu Schaum geschlagen u. in der Hitze gehärtet. — 100 (g) I, 1 Benzoylperoxyd, 1 tert. Butylhydroperoxyd, 20—30 Treibmittel (Zn-Stearat, NaHCO₃, W. im Gewichtsverhältnis 1 : 2 : 6), 1—5 CH₃COOH (Treibmittelaktivator) u. 0,05—0,2 Phenylhydrazin (als Gelierungsmittel für den Schaum) werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt: Die mit Katalysator versetzte Mischung wird im Hochleistungsmischer gelüftet, das Treibmittel zugegeben u. in Schaum übergeführt, u. die beiden letzten Stoffe werden zugesetzt, wobei sich der Schaum in 4—6 Min. verfestigt. Man härtet bei 230—260° in der Form oder auf dem Transportband. Die M. dient als Abstandhalter bei einer Verbundbauweise von Radarrüstungen oder als Verbundbaustoff zwischen Al-Schichten im Flugzeugbau, bei Sperrholz u. als Schalldämpfer u. therm. Isolator. (A. P. 2 461 761 vom 2/2. 1945, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Ray Clyde Houtz, Snyder, N. Y., V. St. A., *Lösungsmittel für Polyvinylidenchlorid* oder Mischpolymerisate, die mindestens 95 Gewichts-% Vinylidenchlorid enthalten, bestehen i. aus Amiden sek. Amine der Zus. RR'·N·CO·Y (Y = Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkyl-, Oxyalkylgruppe, disubstituierte Carbamylgruppe oder disubstituierte Amingruppe; R u. R' = Aryl oder aliphat. oder heterocycl. N-Verb.); 2. aus Sulfoxyverb. aus der Klasse der Sulfoxyde, Sulfone u. Sulfonamide, letztere der Zus. —SO₂·NRR' (NRR' = n-Amylamin, Äthylamin, Butylamin, Isobutylamin, Dibutylamin, Piperidin). Die unter 1 u. 2 genannten Verb. können für sich oder in Mischung miteinander oder mit Sulfid- oder Esterverbb., z. B. Tetra-

methylensulfid, 1,2-Bis[äthylthio]äthan, 1,3-Dithiolan $\begin{array}{c} \text{S}-\text{CH}_2-\text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ Äthyl-*o*-, -*m*- oder -*p*-nitrobenzoat angewandt werden. Höhersd. Lösungsmittel können auch als Plastiziermittel wirken. Die Lsgg. dienen zur Herst. von Garnen, Filmen, Lacken, Überzügen, Formkörpern. (A. P. 2 460 578 u. 2 460 579 beide vom 1/4. 1947, ausg. 1/2. 1949.) PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: James A. Robertson, Elsmere, Del., V. St. A., *Polymerisationskatalysator*. Zur Polymerisation von Verb., wie Vinylestern, Butadien, Acrylsäurederiv. u. dgl., dienen als Katalysator bei niedriger Temp. von —10 bis —30° Salze der Azodisulfonsäure, bes. das K-Salz, KO₂SN=NSO₂K das nach KONRAD u. PELLENS (Ber. dtsh. chem. Ges. 59. [1926.] 135) erhalten werden kann. Z. B. wird eine Emulsion von Acrylsäurenitril in W. auf 10° abgekühlt u. mit 2% Kaliumazodisulfonat versetzt, wobei die Luft im Reaktionsgefäß durch N₂ ersetzt wird. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. auf 20° erwärmt. Man erhält ein Polymerisat mit einem Mol.-Gew. von 79000. (A. P. 2 468 111 vom 26/4. 1946, ausg. 26/4. 1949.) DERSIN. 7173

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Abraham O. Zoss, Easton, Pa., V. St. A., *Phenol-Acetylen-Kunstharz*. Man erhitzt CH : CH mit durch sek. oder tert. Alkylsubstituierten Phenolen (*o*- oder *p*-Isopropyl- oder -sek.- oder -tert.-Butylphenol, *o*- oder *p*-Cyclohexylphenol, *o*- oder *p*-sek.-Octylphenol, *o*- oder *p*-(1.1.3.3-Tetramethylbutyl)phenol, *o*- oder *p*-sek.- oder tert.-Amyl-, -Nonyl- oder -Dodecylphenol, die entsprechenden *m*-Kresole oder mit sek. oder tert. Alkylsubstituierte Resorcine, die allerdings zur Bldg. unlösl. u. unschmelzbarer Harze neigen) auf 150—300, vorteilhaft 200—250° unter Überdruck in Ggw. von 1—20, vorteilhaft 1—5% stark alkal. Alkalimetallverb. (Oxyd, Hydroxyd) im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 der Komponenten. Das CH : CH muß mit N₂, H₂, CH₄, C₂H₆ in doppelter bis 3facher Menge verd. werden, wobei die Rk. mit einem Druck von 150 bis 300 lbs/sq.in. durchgeführt werden kann. Wendet man zum Verdünnen indifferente organ. Fl. (Cyclohexan, Petroleumfraktionen) an, so kann man bei geringeren Mengen an diesen bei niedrigeren Temp. u. Drucken arbeiten; der Partialdruck des HC : CH ist im allg. von 2—8,5 at. Man erhält viscos bis harte Prodd., die sich als Klebrigmacher für Natur- u. Kunstkautschuk, zur Herst. von Lacken, Firnissen, Isoliermaterial, Klebmitteln u. als Zusatz zu Natur- u. Kunstharzen u. Wachsen eignen. Nach dem Sulfonieren erhält man Gerbmittel u. Kationenaustauscher. — 500 (Gewichtsteile) *p*-tert.-Butylphenol u. 8 KOH werden unter N₂ auf 210° erhitzt (145 lbs/sq.in. Druck); man gibt CH : CH zu, bis der Gesamtdruck 200 lbs/sq.in. beträgt u. hält unter Nachdrücken von rund 145 CH : CH 24 Stunden. Lösl. Harz (Mol.-Gew. 600; Tropfpunkt 116,5° nach UBBELOHDE). (A. P. 2 459 137 vom 30/3. 1946, ausg. 11/1. 1949.) PANKOW. 7177

Westinghouse Electric Corp., V. St. A., *Herstellung geruchsschwacher Phenol-Formaldehyd-Harze*. 1 Mol. Phenol (I) wird mit 1,15—1,35 Mol. Formaldehyd bei ca. 100° in wss. Medium 1,5—2,3 Stdn. unter Rückfluß umgesetzt. Als Katalysator verwendet man

Äthylendiamin (0,45—0,55 Gewichts-%, bezogen auf I) oder ein anderes Alkylamin in entsprechender Menge, z. B. 1,15—1,35% Hexamethylenetetramin, 0,7—0,8% Dimethylamin, 0,9—1,1% Methyl- oder 1,4—1,6% Äthylamin. Das Prod. wird bei einem absol. Druck von 0,2—0,01 at u. ca. 100° einer Dest. unterworfen u. der Rückstand in Toluol, Bzl., A. usw. zu 40—60% ig. Lsgg. gelöst. Mit diesen werden Papier, Baumwolle, Gewebe, Glaswolle, Wolle u. dgl. imprägniert, die Prodd. dann durch Erhitzen vom Lösungsm. befreit u. das Harz in den B-Zustand übergeführt. Nachdem man der Ware die gewünschte Form gegeben u. allenfalls mehrere der imprägnierten Folien miteinander vereinigt hat, wird das Harz bei 135—180° zum unschmelzbaren C-Zustand auspolymerisiert. — Die Prodd. eignen sich bes. zur *Herst. von Innenwänden in Kühlschränken* u. brauchen keinen geruchsmindernden Überzug aus einem anderen Kunstharz. (F. P. 942 810 vom 25/2. 1946, ausg. 18/2. 1949.) DONLE. 7177

Glidden Co., Cleveland, O., übert. von: Charles G. Moore, River Forest, Ill., V. St. A., *Herstellung von Alkydharzen*, welche mit fetten Ölen mischbar u. in Mineralöl-KW-stoffen lösl. sind, aus *Fettsäuremonoglyceriden* u. *Maleinsäureanhydrid* in äquimol. Mengen durch rasches Erhitzen auf 450° F u. weiteres Erhitzen bei dieser Temp., bis die SZ. des Reaktionsprod. unter 80 gesunken ist. Danach wird rasch unter Polymerisationstemp. abgekühlt. Das Monoglycerid wird hergestellt durch Veresterung von Glycerin mit äquimol. Mengen Fettsäuren von trocknenden oder halbtrocknenden Ölen bis zu einer SZ. nicht höher als 20. — 1436 (g) *Leinölfettsäuremonoglycerid* u. 432 *Maleinsäureanhydrid* werden in einer CO₂-Atmosphäre rasch auf 450° F erhitzt u. 7—8 Min. bei dieser Temp. gehalten. Danach wird die M. rasch in 1800 eines mit Alkali raffinierten Leinöls eingerührt u. auf Raumtemp. abgekühlt. Das erhaltene Prod. ist mit anderen Ölen mischbar u. in Bzn. löslich. Es zeigt beim Stehen keine Viscositätsänderung. — An Stelle des Monoglycerids von Leinöl können auch andere Fettsäuren verwendet werden. (A. P. 2 459 476 vom 8/6. 1945, ausg. 18/1. 1949.) F. MÜLLER. 7177

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Raymond R. Harris, Stamford, Conn., V. St. A., *Copolymerisation von Alkydharzen mit Styrol*. Ein schnell erstarrendes gußfähiges Harz wird erhalten durch Copolymerisation von ungesätt. Alkydharzen mit einem Styrol, Mono- oder Dichlor- oder Dimethylstyrol, einem Methacryl- oder Acrylsäureester, einem Polyallylester oder Diallyläther. Ungesätt. Alkydharze sind hergestellt aus Malein-, Fumar-, Itacon-, Citracon- oder arom. Polyoxysäuren (modifiziert mit Essigsäure, Capronsäure, Laurin-, Myristin-, Stearin-, Olein- oder Linolsäure) u. aus mehrwertigen Alkoholen, wie Glykol, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit u. Polyallylalkohol (modifiziert mit n-Butanol, Propanol, Isopropanol, Amylalkohol, Cyclohexanol u. a.). Vorteilhaft ist ein kleiner Anteil von Adipin-, Sebacin-, Phthalsäure oder Methylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid. Die Polymerisation wird zwischen 20 u. 30° in Ggw. von Katalysatoren, bes. Peroxyden wie Benzoylperoxyd, Phthaoxyperoxyd, tert. Butylhydroperoxyd, oder Terpenoxyd u. von einer Lsg. von SnCl₂·2 H₂O in Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Dioxan, Aceton oder dgl. durchgeführt. Gewichtsverhältnis Peroxyd: Zinn-salz zwischen 2—25:1. Beispielsweise werden 1 (Teile) Styrol u. 2 ungesätt. Alkydharz, bestehend aus Diäthylenglykolfumarat, modifiziert mit Sebacinsäure, mit 0,01% Hydrochinon als Reaktionsverzögerungsmittel zu einer homogenen Mischung verarbeitet, der 0,5% Laurinperoxyd zusammen mit 0,052% Sn als SnCl₂ beigegeben werden. Nach dem Guß geliert das Prod. in ungefähr 20 Min. bei 25° u. erhärtet nach ungefähr 40 Minuten. Bei Zugabe von 2,6% Laurinperoxyd u. 0,26% Sn als SnCl₂ geliert die M. in 8 Min. bei 25° u. erhärtet in 12 Minuten. Die niedrige Arbeitstemp. ermöglicht die sprung- u. fehlerlose Herst. großer Gußstücke u. dicker Verbundschichten. (A. P. 2 467 527 vom 10/10. 1944, ausg. 19/4. 1949.) KISTENMACHER. 7177

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Edgar C. Britton, Halbert C. White und Clarence L. Moyle, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung hochmolekularer Organosiloxan-polymerer* durch Behandeln niedrigmol. Polymerer mit säureaktivierter Bleicherde bei 50—300°. — Man mischt 100 g Retrol (säureaktivierter Ton) u. 250 g konz. H₂SO₄, filtriert durch Glastuch u. erhitzt den Filterkuchen 4 Stdn. auf 150—160°. Das Prod. kann nach Erkalten leicht gepulvert werden. Man läßt eine Mischung aus Phenyläthylchlor-silan u. Phenyl- u. Äthylchlor-silan mit W. reagieren u. wäscht das Polymerer mit Wasser. 100 Gewichtsteile des fl. Polymeren versetzt man mit 1 Teil Katalysatorpulver u. heizt 6½ Stdn. auf 200°. Festes Gel. (A. P. 2 460 805 vom 6/12. 1945, ausg. 8/2. 1949.) PANKOW. 7189

Corning Glass Works, Rob Roy McGregor und Earl Leathen Warrick, V. St. A., *Herstellung polymerer Chlormethylsiloxane* durch Einleiten von Cl₂ in ein Methylsiloxan bei 30—200°, vorzugsweise in Ggw. von Sonnenlicht. Die Rk. kann in Substanz oder in Lsg. vorgenommen werden u. bis zu einer Aufnahme von 65 Gewichts-% Cl₂ führen. Für diese Behandlung eignen sich sowohl völlig entwässerte Siloxane, also z. B. die cycl. Polymeren,

das Trimere, Tetramere oder Pentamere von Dimethylsilicon, Hexamethyldisiloxan, als auch kettenförmige Polymere, deren Endgruppen OH-Gruppen, Cl-Atome, Trimethyl-Si-Einheiten sind, usw. — Schwach chlorierte Prodd. dienen als Zwischenverb.; hochchlorierte Erzeugnisse als *Überzugsmassen für Glasfasern*. Auch als *Zusätze zu Schmiermitteln*, als *dielekt. Fll.* u. allg. als *Lösungsmittel* sind die Stoffe brauchbar. — Beispiele. (F. P. 941 486 vom 13/2. 1947, ausg. 12/1. 1949. A. Priorr. 25/5. 1945 u. 13/2. 1946.) DONLE. 7189

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

R. P. Dinsmore und J. H. Fielding, *Vergleiche zwischen Naturkautschuk und Butadien-Styrol-Mischpolymerisaten*. Vff. vergleichen die physikal. Eig., die Verarbeitbarkeit, Vulkanisationsgeschwindigkeit u. Alterungseigg. von GR-S u. Naturkautschuk. GR-S erweist sich in den meisten Eig. verschied. von Naturkautschuk, in manchen unterlegen. Die Kautschukverarbeiter haben aber GR-S-Artikel mit unerwartet günstigen Eig. hergestellt, so daß durch weitere Verbesserungen des Polymeren u. seiner Verarbeitung die Überlegenheit des Plantagenkautschuks in Frage gestellt erscheint, wenn nicht der Vorteil seiner niedrigeren Produktionskosten weiter entwickelt wird. (India Rubber Wld. 119. 457—61. 506. Jan. 1949. Akron, O., Goodyear Tire and Rubber Co.) SCHNELL. 7220

J. R. Fawcett, *Natürlicher und synthetischer Kautschuk. Materialeigenschaften und technische Anwendungen*. Der Begriff der natürlichen u. synthet. Kautschukarten einschließlich des Siliconkautschuks wird erläutert. Vulkanisation, physikal. Eig., bes. Härte, u. Verarbeitungsverff. werden kurz beschrieben. Bes. behandelt werden die Bindung von Kautschuk an Metall für Dämpfungszwecke, die Herst. quellfester Qualitäten, die beachtliche Temperaturbeständigkeit des Siliconkautschuks, die Herst. von Dichtungen u. die Anwendung beim Formen u. Stanzen. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 199—201. 19/8. 1949.) OVERBECK. 7220

Paul J. Allen und Ralph Emerson, *Guayule-Kautschuk. Mikrobiologische Verbesserung durch Staudenröstung*. Wenn man die Stauden von Guayule-Kautschuk vor der Verarbeitung einem Röstprozeß unterzieht, wird die Menge der Harzverunreinigungen auf etwa die Hälfte herabgesetzt. Die Zugfestigkeit des Kautschuks wird um 50% erhöht, während auch andere physikal. Eig. verbessert werden. Die Bedingungen des Röstprozesses werden näher beschrieben. Bes. wichtig ist die Regelung der O₂-Zufuhr neben der Regulierung der Temp. u. Feuchtigkeit. (Ind. Engng. Chem. 41. 346—65. Febr. 1949.) OVERBECK. 7222

G. D. Kratz, H. H. Young jr. und Isadore Katz, *Die Wirkungsweise der organischen Beschleuniger bei der Kautschukvulkanisation. Der Einfluß der Alkalität*. Bei einer Reihe von Beschleunigern ist die Menge des in gegebener Zeit bei gegebener Temp. während der Vulkanisation aufgenommenen S eine lineare Funktion des Logarithmus der bas. Dissoziationskonstante des verwendeten Beschleunigers. Hier zugehörnde die isomeren Toluidine u. Phenylendiamine u. die Phenylguanidine. Die aktivierende Wrkg. von stark bas. Stoffen wie Guanidin u. NaOH unterscheidet sich von der der erstgenannten Beschleuniger-Strukturen, die eine größere Resonanz im Mol. gestatten u. ster. Faktoren haben, haben einen großen Einfl. auf die Alkalität des Mol. u. setzen die beschleunigende Wrkg. herab. (Ind. Engng. Chem. 41. 399—400. Febr. 1949. Norwalk.) OVERBECK. 7226

Robert Judeinstein, *Untersuchung der Zunahme der Reißfestigkeit von vulkanisiertem Kautschuk beim Beginn der Alterung*. Die Erscheinung der zunehmenden Reißfestigkeit, die vulkanisierter Kautschuk beim Beginn der Alterung zeigt, wird untersucht hinsichtlich der Wrkg. der Menge des gebundenen Schwefels u. Sauerstoffs. Die Alterungsprüfungen wurden im Georofen, in Sauerstoff u. in geschlossenen evakuierten Röhren durchgeführt. In den beiden letzten Fällen wurden die Ergebnisse nach dem T-50-Test erhalten, der die Wrkg. des Sauerstoffs auf die Netzstruktur zeigt entsprechend dem Vulkanisationsgrad der Muster. Bei einer bestimmten Menge an gebundenem Schwefel unterscheiden sich die T-50-Werte je nachdem, ob die Muster gealtert wurden, ob sie nur erwärmt wurden oder der gleichzeitigen Einw. von Hitze u. Sauerstoff ausgesetzt wurden. Der Slope der Kurven (T-50-Werte bezogen auf den %-Geh. an gebundenem Schwefel) ist größer, wenn die Alterung in Sauerstoff durchgeführt wurde, als im Vakuum. Der Slope der Kurven von einfachen Vulkanisationen ist kleiner als der nach der Alterung. (Rev. gén. Caoutchouc 26. 172—76. März 1949.) OVERBECK. 7230

W. C. Mast und C. H. Fisher, *Herstellung und Vulkanisation ungesättigter Acrylsäure-Elastomere*. 1. Mitt. In früheren Arbeiten der Vff. wurde gezeigt, daß Acrylsäure-methylester u. -äthylester mit geringen Mengen polyolefin. Monomere zu vulkanisierbaren Mischpolymeren polymerisiert werden können (FISHER, MAST, REHBERG u. SMITH, Ind. Engng. Chem., ind. Edith. 36. [1944.] 1032; MAST, SMITH u. FISHER, Ind.

Engng. Chem., ind. Edit. 36. [1944.] 1027). Mit dem Ziel, durch Vulkanisation weiterer ungesätt. Acrylsäureestermischpolymerisate Elastomere mit besseren Eigg. zu erhalten u. den Einfl. der Struktur der Mischpolymeren auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit u. die Eigg. der Vulkanisate zu untersuchen, wurde Acrylsäureäthylester mit Butadien, Isopren, Piperylen u. 2,3-Dimethylbutadien (2–2,6%) bei 75–92° mit Ammoniumsulfat als Beschleuniger in Emulsion mischpolymerisiert. Zur Verhinderung von Vernetzungs-Rkk. wurde in einigen Fällen Acrylnitril (6–9%) einpolymerisiert u. Dodecylmercaptan (0,10%) zugesetzt. Die mit Kochsalzlg. koagulierten Polymerisate wurden an der Luft getrocknet u. ihre Löslichkeit, Lösungsviscosität, Fadenbildungsvermögen sowie die mechan. Eigg. der Vulkanisate (Reißfestigkeit, Dehnung, Shore-Härte u. Kältefestigkeit) untersucht. Es wurden vernetzte Polymere erhalten. Vulkanisate aus mit Butadien hergestellten Mischpolymerisaten hatten bei guter Festigkeit Dehnungen unter 300%. Die übrigen Diene ergaben Vulkanisate mit Dehnungen bis zu 1000%. (India Rubber Wld. 119. 596–98. Febr. 1949. Philadelphia 18, Pa., United States Dep. of Agriculture, Eastern Regional Res. Labor., Agricultural Res. Administration.) SCHNELL. 7236

W. C. Mast und C. H. Fisher, *Herstellung und Vulkanisation ungesättigter Acrylsäure-Elastomere*. 2. Mitt. Mit dem in 1. Teil der Arbeit (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Verf. wurden weitere Mischpolymerisate aus Acrylsäureäthylester u. Dienen wie Cyclopentadien, Myrcen, Allo-ocimen, Divinylbenzol, 2-Methylpentadien, 2-Chlorbutadien, Vinylcyclohexen u. Piperylen, oder mit ungesätt. Estern wie Acrylsäurecrotylester, -cinnamylester, -citronellylester, -geranylester, -furfurylester, Diäthylenglykolbis-[allylcarbonat], Acrylsäurerhodinylester, Phthalsäureallylester, Maleinsäureallylester, Acrylsäuremethylpentenylester sowie mit ungesätt. Äthern, wie Vinyläther, Allyläther, Methallyläther, Allylmethylglucosid u. Diallylglykol hergestellt u. untersucht. Im allg. waren die Mischpolymerisate durch Vernetzung unlöslich. Bei den Mischpolymerisaten von Acrylsäureäthylester mit ungesätt. Estern konnte die Vernetzung durch Einpolymerisieren von Acrylnitril in Ggw. von Dodecylmercaptan zurückgedrängt werden. Die besten Vulkanisate in bezug auf Dehnung u. Reißfestigkeit wurden aus einem Mischpolymerisat Acrylsäureäthylester-Acrylnitril-Vinyläther erhalten. (India Rubber Wld. 119. 727–30. März 1949. Philadelphia 18, Pa., United States Dep. of Agriculture, Eastern Regional Res. Labor. Agricultural Res. Administration.) SCHNELL. 7236

M. de Buccar, *Silikonkautschuk*. (Vgl. C. 1948. II. 449.) Siliconkautschuk wird geliefert als Kreppekautschuk, fl. Kautschuk für Gewebeamprägung u. Spachtelmasse. Charakterist. ist die zwischen –55 u. +260° gleichbleibende Elastizität u. Dehnbarkeit. Der Dehnungswiderstand ist noch nicht befriedigend, doch bei den zuletzt in den Handel gekommenen Typen bedeutend verbessert. Siliconkautschuk kann „vulkanisiert“ werden, doch handelt es sich hier infolge des Fehlens der Doppelbindungen um einen anderen Vorgang als beim Naturkautschuk; Schwefel wird nicht angewandt. Die elektr. Eigg. sind sehr beachtlich. Die chem. Widerstandsfähigkeit ist im allg. gut, schwache Alkalien u. starke Säuren greifen manche Silicontypen an, polare Fl. (wie A. u. Aceton) sind ohne Einfl., KW-stoffe (wie Toluol) u. Chlor-KW-stoffe quellen. Haftfestigkeit auf Stahl, Glas u. Porzellan ist gut, auf Bronze u. Leichtmetallen schlecht. Gegen UV-Licht u. Ozon besteht gute Beständigkeit. Die mechan. u. elektr. Eigg. verschied. Silicontypen u. ihre chem. Widerstandsfähigkeit wird an Tafeln u. Schaubildern gezeigt. (Chim. Peintures 12. 300–13. Aug. 1949.) WILBORN. 7236

Permanente Metals Corp., Oakland, Calif., übert. von: **Alva C. Byrns**, Los Altos, Calif., und **Gerald von Stroh**, Coatesville, Pa., V. St. A., *Vulkanisationsbeschleuniger für Kunstkautschuk*, wie *Butadien-Styrol-Mischpolymerisate*, bestehend aus *Mercaptobenzthiazol* oder *Benzthiazyldisulfid* u. einem mit *W.* zersetzbarem *Metallnitrid*, wie *Mg₃N₂*, *AlN*, *Zn-Nitrid*. Man erhält solche Nitride in fein verteilter Form, wenn man Metalldämpfe mit N enthaltenden oder abgebenden Gasen zusammenbringt. Hierbei entstehendes u. eingemischtes MgO zeigt eine sek. beschleunigende Wirkung. Zweckmäßig stabilisiert man die Nitride durch Überziehen mit einem Plastiziermittel, wie Kieenteer. Beispiele mit Angabe von Vulkanisationszeiten u. physikal. Eigg. der Vulkanisate. — Diagramme. (A. P. 2 459 916 vom 26/1. 1945, ausg. 25/1. 1949.) PANKOW. 7227

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: **W. Tischbein** und **W. Bock**), *Herstellung von Vulkanisaten aus synthetischen kautschukartigen Polymerisaten*. Derartige Polymerisate, die durch Emulsionspolymerisation von *Butadien-KW*-stoffen, gegebenenfalls mit anderen polymerisierbaren Verb., erhalten wurden, werden in Ggw. von arom. Verb. mit mindestens 2 OH-Gruppen, die direkt am Kern gebunden sind, vulkanisiert. Bes. geeignet sind: *Pyrogallol*, *Brenzcatechin*, *Phloroglucin* u. *Gallussäure*. Die Prodd.

dieser Vulkanisationsweise zeichnen sich durch bes. gute mechan. Eigg., wie Scherfestigkeit u. Strukturfestigkeit, aus. (Schwed. P. 124 557 vom 7/1. 1943, ausg. 5/4. 1949. D. Priorr. 7/1. u. 11/3. 1942.) J. SCHMIDT. 7227

Girdler Corp., übert. von: Willard H. Hickok, Louisville, Ky., V. St. A., *Hochfrequenzheizung zum Vulkanisieren*. Damit eine bestimmte Temp. u. Erhitzungsdauer bei der Erwärmung eines Dielektrikums, z. B. einer zu vulkanisierenden Mischung von Schwammgummi u. S, erzielt wird, wenn es zwischen den Heizelektroden eines Hochfrequenzgenerators für >1 Million Schwingungen/Sek. liegt, wird ihm ein bei der gewünschten Temp., z. B. 280° F, verdampfender Stoff, z. B. Amylalkohol, in vorbestimmter Menge zugesetzt. Auch mehrere Stoffe mit verschied. Kpp., z. B. A., Diäthylenglykol u. Glycerin, können einem Dielektrikum zugleich beigeengt werden. Eine Verschiebung dieser Temp. hat man noch durch Druckänderung, z. B. bei Anwendung von Autoklaven, in der Hand. Die beigengengten Fll. fördern, wenn sie polar (z. B. Glycerin) sind, auch die Heizwrkg. für sonst schlecht durch Hochfrequenzströme erhitzbare Körper (z. B. aus Polystyrol). — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 459 225 vom 15/3. 1946, ausg. 18/1. 1949.)

B. SCHMIDT. 7227

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: C. W. Leguillon), *Behandlung von dielektrischen plastischen Stoffen im hochfrequenten Wechselstrom*. Beim Vulkanisieren von kautschukartigen Stoffen mit Hilfe hochgespannter elektr. Ströme werden die geformten Gegenstände in pulverförmiges Isoliermaterial, wie Steatit, calcinierte Tone, Glimmer, SiO₂-Gel, Seesand, lose eingepackt, so daß dieses nur durch sein eigenes Gewicht auf die Gegenstände drückt u. Verformungen vermieden werden. Vorzugsweise leitet man die Gegenstände auf einem endlosen Band u. lose mit den Isolierstoffen beschüttet durch das elektr. Feld. Man erhält Vulkanisate mit bes. günstigen Alterungseigenschaften. — Vorrichtung. (Schwed. P. 125 411 vom 26/3. 1946, ausg. 5/7. 1949. A. Prior. 26/3. 1945.)

J. SCHMIDT. 7227

International Latex Processes Ltd. bzw. **Dunlop Rubber Co. Ltd.**, John Charles Partidge, John Rogerson und Frederick Warren, England, *Herstellung von Kautschukballonen, besonders für meteorologische Sondierungen*. Man erhält Ballone von 175—375 cm Umfang, wenn man eine starre, etwa aus Porzellan bestehende Form (große Achse: 15 cm u. kleine Achse: 10 cm), die am Boden eine mit ihrem hohlen Inneren kommunizierende Öffnung aufweist, in eine Kautschuklg. oder -dispersion eintaucht, durch ein in die Öffnung führendes Rohr heiße Luft oder dgl. einbläst, sobald sich ein Kautschukfilm von genügender Dicke niedergeschlagen hat, den sich bis zum gewünschten Umfang aufblühenden Ballon entleert u. vulkanisiert. (F. P. 943 521 vom 21/3. 1947, ausg. 10/3. 1949. E. Priorr. 6/3. 1941 u. 7/2. 1942.)

DONLE. 7229

International Latex Processes Ltd. bzw. **Dunlop Rubber Co. Ltd.**, Stanley Douglas Taylor und Edward Arthur Murphy, England, *Herstellung hohler Kautschukartikel, wie meteorologischer Ballone, Fußballblasen, Spielbälle*. Man trägt eine wss. Kautschukdispersion auf die Oberfläche eines Trägers auf, koaguliert, behandelt gewisse Oberflächenteile der Schicht derart, daß sie nicht adhärent werden, erzeugt darüber eine zweite koagulierte Schicht mit derselben Fläche wie die erste, vereinigt durch Druck die unbehandelten Oberflächenteile, trocknet u. vulkanisiert. Der Träger kann eine Form mit einer Höhlung von geringer Tiefe sein. Die peripheren Teile der Schichtoberflächen werden von der erwähnten Behandlung (Überziehen mit dünnem Papier, Bestäuben mit alkal. Zn-Stearatlg. oder mit Seifenlg.) ausgeschlossen u. durch Druck miteinander vereinigt. Bläst man nun Luft zwischen die beiden Schichten, so nehmen sie die Form eines Ballons oder Balls an. — Beispiele. (F. P. 943 558 vom 24/3. 1947, ausg. 11/3. 1949. E. Priorr. 17/2. 1941 u. 13/2. 1942.)

DONLE. 7229

George Ingram, England, *Herstellung von Kautschukartikeln mit engem Hals, seitlichen Ausbuchtungen und dergleichen nach dem Tauchverfahren*. Eine aus biegsamen Folien von Wachstuch, Kautschuk, Wachsapier usw. bestehende Form enthält im Inneren elast. u. zusammenfaltbare Stützorgane, die auf ein festes, durch den Hals hineinragendes Rohr aufmontiert sind u. z. B. einen sich der Formwand anschmiegenden, oben offenen Ring bilden können. Die Form wird durch in dem Rohr befindliche Löcher mit Luft aufgeblasen u. in das Tauchbad eingetragen, der sich niederschlagende Kautschuküberzug bis zum erforderlichen Grad getrocknet, die Form durch Zerlegung der Stützorgane u. Entfernung der Luft entspannt u. durch den Hals aus dem Kautschukartikel herausgezogen. — Zeichnungen. (F. P. 943 536 vom 22/3. 1947, ausg. 10/3. 1949. E. Priorr. 13/2. u. 26/6. 1942.)

DONLE. 7229

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., *Auftragen von Klebmitteln auf Verstärkungselemente für Kautschukartikel*, z. B. auf Schnüre (I) aus regenerierter Cellulose, dad. gek., daß man die I usw. während der Auftragung des Kleb- oder Bindemittels unter einer

Spannung von 0,015—0,1 g/denier u. während der anschließenden Trocknung unter einer mindestens ebenso großen, aber 0,1 g nicht überschreitenden Spannung hält. — Beispiele, Vorrichtung. (F. P. 942 820 vom 9/4. 1946, ausg. 18/2. 1949.) DONLE. 7229

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Lyndon B. Tewksbury jr., Potsdam, N. Y., und Louis H. Howland, Waterbury, Conn., V. St. A., *Aufarbeiten von Gummiabfällen*. Um den üblichen Zusatz von Weichmachern herabzusetzen, werden dem aus natürlichem oder künstlichem Gummi bestehenden Regenerierungsgut vor dem Erhitzen *Bis-(alkoxyaryl)-disulfide* (I) zugesetzt, u. zwar 0,05—1% des Gewichts der Gummiabfälle oder bis zu 6%, entsprechend dem größeren Anteil an synthet. Gummi. I wird hergestellt durch Oxydation eines Alkoxythiophenols. Zur Herst. von Dithio-bis-[methoxytoluol] werden z. B. 70 (g) (0,25 Mol) Dikresylsulfid in 20 NaOH u. 200 cm³ W. bei 0° gelöst. Hierzu werden tropfenweise unter Umrühren 63 (0,5 Mol) Methylsulfat zugegeben, dann 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. mit 0,5 Mol NaOH neutralisiert. Nach ½ std. Erhitzung werden nochmals 47 Methylsulfat u. 20 NaOH zugefügt u. weitere 4 Stdn. erhitzt. Nach Ausziehen mit Ae., Waschen mit NaOH u. Neutralisieren werden 69,9 schwarzes bewegliches Öl erhalten. Weitere Beispiele bringen die Darst. von Dithiobis-äthoxy- bzw. -allyloxytoluol. Mehrere Tabellen von Versuchsreihen veranschaulichen die Verwendung von I u. das Verh. der verschied. Gummisorten bei gleicher Regenerationsbehandlung. Die Regenerationstemp. beträgt 300—420° F. (A. P. 2 469 529 vom 5/6. 1946, ausg. 10/5. 1949.) KISTENMACHER. 7237

XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

S. Gottfried und L. Baxendale, *Die Chemie der Duftstoffe der Rose*. Der Rosenduft ist abhängig von der Gattung der verwendeten Rose u. von der Art der Gewinnung des Rosenöls. Für „leichte“ Parfüme verwendet man französ., durch Extraktion gewonnenes, für „schwere“ (oriental.) Parfüme bulgar., durch Dest. gewonnenes Rosenöl. Von den sechs Hauptbestandteilen Geraniol, Rhodinol (Dihydrogeraniol), Citronellol, Nerol, Linalool u. Phenyläthylalkohol ist nur Linalool als tert. Alkohol gegen Säuren u. Alkalien, Aldehyde u. ungesätt. Verbh. weniger beständig, woraus die Beständigkeit u. Verträglichkeit der natürlichen Rosenessenzen erklärlich ist. Zum Abtönen des echten Rosenparfüms werden Citronellylformiat u. -acetat, Isolinolal, Isobutylbutyrat, Phenyläthyl-, Cinnamyl-, Rhodinyl-, Geranyl-, Isobutylphenyl-, Propylphenyl-, Phenyläthylphenylacetat, Isobutylbenzoat, Phenyläthylpropionat u. Methylphenyläthylglycydat, als Fixateure Gayolbutyrat, die Aldehyde C₉, C₁₀, C₁₁, Phenyläthylsalicylat, Nerylpropionat u. Dimethyl-octanylphenylacetat empfohlen. Die Duftkraft der Rose ist gebunden an Alkohole mit höchstens 8 C-Atomen. Sie wird durch Verlängerung der Kette, z. B. durch Veresterung mit Propion- oder Buttersäure, abgeschwächt. Die Phenylgruppe verstärkt den Geruch, die Phenyläthylgruppe (als Alkohol) gibt Duft getrockneter Rosenblätter, Phenylacetat verleiht Pfirsichduft. Durch minimale Zusätze kann der Duft natürlicher u. synthet. Prodd. stark variiert werden. Es werden einige Vorschriften für Rosenparfüme gegeben. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 118—25. 157. April 1949.) STEINER. 7262

A. R. Penfold und F. R. Morrison, *Das ätherische Öl einer physiologischen Form von Boronia Ledifolia* (Gay). In Punchbowl, Crafton, Neusüdwales, kommt eine Abart der in Australien verbreiteten Boronia vor. Das rohe, aus ihr mit Wasserdampf gewonnene Öl enthält 72—75% Ketone, auf Methyl-n-nonylketon berechnet; dieses u. Methyl-n-heptylketon wurden identifiziert. Das redest. Öl der 1. Fraktion enthält Pinen, Kp. 140—162°; D₁₅²⁰ = 0,8525; [α]_D²⁰ = 16°; n_D²⁰ = 1,4521. Methylanthranilester, durch Geruch erkennbar, konnte nicht isoliert werden. — In einer Tabelle werden Ausbeute u. physikal. Konstanten der Öle von Punchbowl, Sydney u. Gay (Cowan, N.S.W.) miteinander verglichen. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 172—86. Mai 1949.) STEINER. 7262

Yves-René Naves, *Über das ätherische Zdravetöl*. Anknüpfend an eine frühere Unters. (C. 1930. I. 2176) gibt Vf. folgende Daten für rohes dest. Öl: D₁₅²⁰ = 0,943—0,969; n_D²⁰ = 1,5058—1,5132; [α]_D²⁰ = —2 bis —8°; SZ. 1,12—1,40; EZ. 4,2—15,6; EZ. nach GLICHITCH 34,6—63,0; F. 35—42°. Der feste Anteil, Germacrol, C₁₅H₂₂O, wurde in Äthylacetat mit ADAMS Pt-Katalysator hydriert zu Perhydrogermacrol, Alkohol, C₁₅H₂₈O, Kp. 110—112°; D₂₀²⁰ = 0,9202; n_D²⁰ = 1,4727; n_D²⁰ = 1,47522; n_D²⁰ = 1,48117; n_F²⁰ — n_C = 0,00841; Mol.-Refr. [R]_D gefunden 68,62, berechnet 68,59. Über Pd-Kohle dehydriert, bei 280—350° gibt Perhydrogermacrol 60% Cadalin, identifiziert durch Pikrat. F. 113,5—114,5°, u. Trinitrobenzoat, F. 111,5—112,5°, u. Elementaranalyse. Seit 1947 wird Zdravetöl in Cypern gewonnen; fl. ohne feste Anteile (kein Germacrol), Olivgrün, riecht wie Geraniumöl: D₂₀²⁰ = 0,8982; n_D²⁰ = 1,4679; n_D²⁰ = 1,4710; n_F²⁰ = 1,4781; n_F²⁰ — n_C = 0,0105; [α]_D²⁰ = 14,30°; SZ. 114; EZ. 70,0; Carbonylzahl 103,4. Enthält 28,1% Ketone, 36,0% freie Alkohole u. 55,2% Gesamtalkohole, berechnet auf Mol-

Gew. 154, 52,6% augenscheinlich Rhodinol u. 24,4% Ester, diese letzteren auf Basis Mol.-Gew. 196. Ketonfraktion, größtenteils aus *l*-Isomenthon bestehend, Semicarbazon, F. 130—133°; $[\alpha]_D = -65^\circ$. Aus verseiftem Öl wird mit Benzylchlorid Rhodinol gewonnen, dessen Konstanten $D_{20} = 0,855$; $n_D^{20} = 1,455$; $[\alpha]_D = -2,30^\circ$ von dem aus Geraniumöl gewonnenen verschied. sind. — Unterschiede in den Eigg. der Öle von Bulgarien u. Cypern sind vermutlich auf klimat. Einflüsse u. Verschiedenheit in der Physiologie der Pflanze bzgl. botan. Unterschiede zurückzuführen. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 161—65. Mai 1949. Vernier-Genf.)

STEINER. 7262

T. Ruemele, *Die höheren Fettaldehyde in der Parfümerie*. Übersicht über Eigg. u. Verwendung von *n*-Octyl-, *n*-Nonyl-, Methylhexyl-, *n*-Decyl-, *n*-Undecyl-, *n*-Dodecyl-, Methyl-nonylaldehyd. Von weiteren Aldehyden werden *n*-Tridecyl-, *n*-Tetradecyl-, *n*-Hexadecyl- sowie *n*-Hexyl- u. Heptylaldehyd erwähnt. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20. 291—92. Juni 1949.)

V. KRUEGER. 7280

A. G. Arend, *Moderne Entwicklungen in der Herstellung von Rasiermitteln*. Das trockene Rasieren macht eine geeignete Vorbehandlung der Haut notwendig. Neben alkoh. Lsgg. von adstringierenden Mitteln, wie Capsicin u. Cantharidin, sind saure Lsgg. in Gebrauch. Hierbei sollte ein p_H von 3,0 nicht unterschritten werden. Empfindliche Haut verlangt stimulierende Mittel wie Perubalsam, Benzaldehyd mit H_2O_2 , Ricinusöl u. andere. — Schaumlose Rasiercremes enthalten meist NH_3 oder hydrolyt. spaltbare NH_4 -Salze. Anwesenheit von Glycerin, Sorbitsirup u. Glykol erleichtern das Rasieren. Hoher Alkaligeh., Lanolin, Triäthanolamin u. bes. Stearinsäure sind weitere Bestandteile. Korrosionen der Klingen können durch Zusatz von K_2CrO_4 vermieden werden. — Schäumende Rasiercremes enthalten Soda u. Pottasche im Verhältnis 1 : 8. Je höher der Geh. an K_2CO_3 , desto fester wird der Schaum; doch sind Korrosionen der Al-Tuben zu befürchten, zu deren Vermeidung Na-Silicat zugesetzt wird. Die Seifengrundlage wird durch warme Verseifung von Fett u. zugesetztem Glycerin mit Alkali hergestellt. Nach der Verseifung wird Stearinsäure oder Sorbitsirup untergemischt. Verwendung sulfonierter Fettalkohole oder Cetylalkohol u. Glycerylmonostearat festigen den Schaum. Zusatz von Na-Alginat macht den Krem bei hohen u. tiefen Temp. gleichermaßen geschmeidig. — Neuerungen bei Rasierseife betreffen ausschließlich die Parfümierung. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 327—29. Sept. 1949.)

GRAU. 7284

H. Van Sluis, *Cremergrundstoffe für Mercaptan-Enthaarungsmittel*. Angabe einiger neuer engl., französ., amerikan. u. deutscher Patente. Neben bisher bekannten akt. Substanzen, wie Mercaptoessigsäure, Thioglycerin, Thioglykolsäure, Thiomilchsäure u. Thioäpfelsäure, kommen neuerdings auch β -Mercaptoäthylamin u. β -Mercaptoäthylsulfonsäure zur Anwendung. Geeignete Grundlagen zur Verfestigung der Creme mit der fl., akt. Substanz sind entweder anorgan. Füllmittel, wie gefällte Kreide, koll. Ton oder gewisse Fettalkohol-xanthate (Na-Dodecylxanthat) u. metallfreie modifizierte Stärke. Die notwendigen alkalisierenden Inhaltsstoffe sind $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ u. neuerdings MgO. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 323. 337. Sept. 1949.)

GRAU. 7284

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Hautpflegemittel*. Die Wrkg. von Vitamin F-haltigen Hautpflegemitteln kann man erhöhen, wenn man sie zusammen mit *Nicotinsäureamid* (I), zweckmäßig unter Zusatz von Emulgatoren, verwendet. Zur Herst. geeigneter Präpp. verschmilzt man z. B. 22 (Gewichtsteile) Stearin mit 5 Sonnenblumenöl, 2,2 wasserfreiem Wollfett, 0,6 gereinigtem Cetylalkohol u. 0,2 p-Oxybenzoesäuremethylester bei 90° u. emulgiert die Schmelze mit einer gleichfalls 90° warmen Mischung aus 8 Glycerin, 61°/o_{ig}. I-Lsg. in W., 0,25 eines Na-Salzes einer am N-Atom alkylierten μ -substituierten Benzimidazol-sulfonsäure, deren Substituent 9—16 C-Atome enthält, 1,2 Triäthanolamin u. 54,05 dest. W., worauf nach Kaltrühren 0,5 Aromamischung zugesetzt werden u. erhält ein als *Gesichtscreme* verwendbares Hautpflegemittel. Als Substanzen mit Vitamin F-Wrkg. eignen sich auch Linolsäure, deren Ester, Nuß-, Mohnöl u. dgl. — Weiteres Beispiel. (Schwz. P. 258 982 vom 3/1. 1944, ausg. 1/6. 1949.)

STARGARD. 7285

Parfümerie de Marbel und Émile Perdigon, V. St. A., *Herstellung kosmetischer Zubereitungen, wie Cremes, Schminken*, dad. gek., daß eine mit dem Blutplasma isoton. Salzlsg. [30 (Teile) Meerwasser u. 70 dest. W.] ferner Nährstoffe für lebende Zellen (Zucker; Aminosäuren; organ. Säuren, z. B. Milch-, Brenztraubensäure; Eiweißspaltprodd., z. B. ein Caseinhydrolysat oder ein mit Cystin u. Cystein vermengtes Hefeautolysat) zugesetzt werden. — Herst. einer Creme aus 200 g Gemisch von Wachsen, Fetten u. Ölen, 100 g Glycerin, 700 g dest. W., 300 g Meerwasser, 25 g Hefeautolysat, 1 g Cysteinhydrochlorid, 0,1 g Cystin, Milchsäure q.s. ad p_H 6. (F. P. 943 127 vom 25/2. 1947, ausg. 28/2. 1949.)

DONLE. 7285

Karol Hrinsky, Zilina, Tschechoslowakei, *Dauerondulation mit durch exotherme Reaktion gewonnener Wärme*. Man erzeugt die Wärme durch Tränken von Fließpapier mit

einem Reaktionsmittel aus 50 Liter dest. W., 5 cm³ Hg, 5 g Cu u. 5 Liter HNO₃, das mit Al-Folien in Berührung gebracht wird; Fließpapier u. Folie, in dünnem Papier eingewickelt, bilden eine Heizsachette, die auf die mit fettundurchlässigem Papier geschützten Haare, die mit Dauerwellwasser angefeuchtet sind, aufgelegt wird. Es entsteht eine Temp. von 110–150°. Das Dauerwellwasser besteht aus 150 (g) (NH₄)₂SO₄ (22° Bé), 5 Na₂SO₄, 5 K-Metabisulfit, 7 NH₃, 2 NaHCO₃, 830 cm³ dest. Wasser. Nach dem Auskühlen werden die Haare mit einer Mischung aus 10 Citronensäure, 5 NaHCO₃ u. 1 Liter dest. W. neutralisiert. (Schwz. P. 258 720 vom 30/4. 1947, ausg. 16/5. 1949. Tschech. Prior. 3/2. 1947.)
KRAUSS. 7285

Jacques le Magnen, Odeurs et Parfums. Paris: Presses Universitaires de France. 1949. (128 S.)

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

A. Sax, *Zuckerrübenbetrieb, Ertragssteigerung und Fortschritt*. Der Zuckerrübenbetrieb leidet noch an Mangelerscheinungen der Kriegs- u. Nachkriegsjahre, wie mangelhafte Düngung u. unvollkommener Maschinenpark. Dazu kommen starke Ausfälle (stellenweise 30–50%) durch Bodenschädlinge (Engerling) u. Befallkrankheiten (Cercospora-Befall). Die Bekämpfungsmöglichkeiten werden erörtert. (Zucker 2. 83–85. Juni 1949. Heilbronn.)
TÖDT. 7406

W. Visser, G. S. van der Vlies und H.-I. Waterman, *Saftextraktion bei niedriger Temperatur und Benutzung von Ionenaustauschern in der Zuckerrübenindustrie*. Um die beträchtlichen Verluste an Zucker (I) zu vermindern, die durch das Vorhandensein von organ. u. anorgan. Verunreinigungen in den Rohsäften verursacht werden, wurden „Ionenaustauscher“ (II) auf ihre Anwendbarkeit in der I-Industrie geprüft. — Vff. gingen auf Grund früher gewonnener Erfahrungen von einem Rohsaft aus, der sich von dem gewöhnlichen dadurch unterscheidet, daß er aus Rübenschnitzeln gewonnen wird, deren Extraktion bei niedrigerer Temp. als sonst üblich (35–40°) u. unter gleichzeitiger Zuführung einer Menge SO₂ erfolgt, die 0,3% des Gewichts der Rübenschnitzel beträgt. Unter den angeführten Versuchsbedingungen erfolgt die Auslaugung der Schnitzel langsamer als bei der n. Diffusion. Der so gewonnene Saft ließ sich nun mit Hilfe der II (Dusarit u. Asmit) besser reinigen als n. bereiteter Saft. Eine einfache Behandlung n. hergestellten Saftes mit II führt nicht zu den gleich günstigen Ergebnissen. — Nach Vornahme mehrerer Perkolationen des wie oben behandelten Rohsaftes wurde ein leichtes Nachlassen der Wrkg. der II festgestellt. Die zur Regeneration derselben angewandte Meth. befriedigte nicht völlig. — Schließlich stellten Vff. noch fest, daß eine Ausfällung der Kolloide im sauren Medium sich besser mit dem nach ihrer Meth. erzeugten Rohsaft als mit dem n. bereiteten durchführen läßt. (Chim. et Ind. 61. 337–44. April 1949. Delft, TH, Labor. für industrielle Chem.)
WALCKER. 7412

Allied Mills, Inc., Ind., übert. von: Philip A. Singer und Harold J. Deobald, Peoria, Ill., V. St. A., *Entkeimen von Mais und gleichzeitige Stärkegewinnung*. Das Verf. beruht darauf, daß der Mais auf einen Wassergeh. von 20–30% gebracht wird, die Temp. mit Dampf auf 80° erhöht u. dabei ca. 2 Stdn. gehalten wird. Darauf wird das Korn gebrochen zum Freimachen des Keimes u. dann so viel W. zugesetzt, daß die herausgespülte Stärke ein höheres spezif. Gewicht hat als die Keimsubstanz, wodurch Trennung durch Flotation ermöglicht wird. Nähere Beschreibung des Arbeitsschemas im Original. (A. P. 2 459 548 vom 6/12. 1944, ausg. 18/1. 1949.)
SCHINDLER. 7449

N. V. W. A. Scholten's Chemische Fabrieken (Erfinder: Jan Lolkema und Willem Albertus van der Meer), Holland, *Herstellung von in der Kälte quellbaren und wasserlöslichen Stärkepräparaten*, deren Lsgg. nach Zufügung eines Aldehyds oder einer aldehydabspaltenden Verb. u. gegebenenfalls eines Katalysators auf Trägerstoffen während der Trocknung wasserunlöslich. Schichten bilden. Man erhitzt Stärke oder ein Deriv. derselben u. W., dem man ein Aminotriazin (Melamin u. dgl.) zugefügt hat, kurze Zeit, preßt das Prod. zu einer dünnen Schicht aus u. trocknet es gleichzeitig oder nachher. Der Aldehyd kann, auch in Form eines allenfalls veresterten u./oder verätherten Vorkondensats mit Aminotriazin, vor oder während der Herst. der kalt quellbaren Stärke in ca. neutralem Medium bei möglichst tiefer Temp. zugefügt werden. Dem trockenen Gemisch läßt sich eine wenig flüchtige Säure zusetzen, so daß bei der Auflsg. sich ein p_H ca. 5 einstellt u. durch saure Katalyse die Endkondensation bewirkt wird. — Beispiele. — Appreturen, Schlichte-, Kleb-, Bindemittel usw. (F. P. 941 732 vom 24/10. 1946, ausg. 19/1. 1949. Holl. Prior. 18/8. 1944.)
DONLE. 7449

Brunolf Brunker, Handbuch für die Betriebskontrolle der Zuckerfabriken. Hannover: Schaper. 1948. (95 S.) DM 7,—.

XV. Gärungsindustrie.

E. Vogt, *Die badischen Weine der Jahrgänge 1947 und 1948, ihre Eigenart und ihre Besonderheiten*. Angaben über Witterungsverhältnisse 1947 u. 1948, über die Mostgewichte verschied. Traubensorten u. die Qualität der daraus erhaltenen Weine in den beiden Jahrgängen. Trotz des geringen Säuregeh. der 1947er Weine hat sich ein versuchsweise vorgenommener Zusatz von Citronensäure nicht bewährt. (Weinbau u. Kellerwirtsch. 4. 442—43. Anf. Nov. 1949. Freiburg/Br.) KIELHÖFER. 7554

Böhringer, *Der 1949er und seine Behandlung*. Überblick über die Behandlungsmaßnahmen bei den 1949er Pfälzer Mosten u. Jungweinen bis zum Abstich von der Hefe. Verss. mit dem Fermentpräp. „*Vinibon*“ (Anwendung noch nicht gesetzlich zulässig), haben ergeben, daß bei Rotweinen die Farbaufnahme begünstigt u. das Absetzen der Hefe beschleunigt wird; geschmackliche Vorteile konnten bisher noch nicht festgestellt werden. Bei der Anwendung der Vergärung im Drucktank besteht die Gefahr der Gewinnung von süßen Weinen, was sich auf die Dauer sehr nachteilig für den deutschen Wein auswirken muß. (Weinblatt 43, 796—801. Okt. 1949. Neustadt a. d. H.) KIELHÖFER. 7554

Schanderl, *Der neueste Stand der Sherry-Technologie in Californien*. Wiedergabe eines diesbzgl. Berichtes von CRUESS (Berkeley, Calif., Univ. of California). Die Bereitung von Sherrywein ist nicht mehr an das Sherryweingebiet in Spanien gebunden, sondern auch in anderen Weinbaugebieten möglich. Die besonderen geruchlichen u. geschmacklichen Eig. der Sherryweine sind in erster Linie das Ergebnis biochem. Vorgänge bei der mehrjährigen „*Solera*“-Behandlung des Weines, d. h. bei der Lagerung desselben in kleinen, nur bis zu 80% gefüllten Fässern unter einer der Luft ausgesetzten Hefedecke. Hierdurch wird der absol. Alkoholgeh. (15—16 Vol.-%) verringert, der relative Alkoholgeh. des Weines infolge der H₂O-Verdunstung in den trockenen Lagerräumen aber erhöht. Der Geh. an Essigsäure wird vermindert, ebenso auch der Geh. an Glycerin, aus dem wahrscheinlich Milchsäure entsteht. Auch die Farbstoffe nehmen ab, ebenso der Fe-Geh. u. der Alkaligeh. der Asche. Neben einer Zunahme der flüchtigen Ester ist bes. charakterist. die Zunahme der Aldehyde um das 10—15fache, die zum Teil mit den Alkoholen des Weines Acetale bilden u. auch mit den Phenolen (der Gerbstoffe) in unerwünschte Rk. treten können. — Techn. Einzelheiten. (Weinblatt 43, 243—46. April. 1949. Geisenheim/Rh.) KIELHÖFER. 7554

Merck & Co., Inc., V. St. A., *Erzeugung von Citronensäure (I) oder ihren Salzen* durch aerobe Oberflächenvergärung von Kohlenhydraten mittels *Aspergillus wentii*. Man impft ein Kulturmedium, das mineral. u. N-haltige Nährstoffe sowie insgesamt 10—20% eines oder mehrerer Kohlenhydrate enthält, mit den Sporen des Pilzes u. hält die Temp. während der Wachstums- u. der anschließenden Gärungsperiode zwischen 20 u. 32°. In dem Maße, wie I gebildet wird, kann ein Neutralisierungsmittel (Alkali) zugesetzt werden, jedoch soll das p_H nicht größer als 3 werden. — Wenn sich eine kräftige Oberflächenschicht des Pilzes entwickelt hat (nach ca. 2—5 Tagen), zieht man das darunter befindliche Medium ab, ersetzt es durch eine frische, 2—20% Kohlenhydrate enthaltende Lsg. u. setzt die Gärung bei 25—32° unter guter Belüftung u. Zufügung von Neutralisierungsmitteln fort. Der Impfung des Mediums kann eine Vorkeimung der Sporen bei 25—32° vorangehen. — Beispiel für die Zus. des Mediums: 150 g Rohrzucker, 3 g NH₄NO₃, 0,5 g Pepton, 1 g MgSO₄·7H₂O, 0,5 g K₂HPO₄, 0,5 g KCl, 0,3 g ZnSO₄·7H₂O, 0,03 g FeCl₂·6H₂O, 0,1 g CaCl₂, dest. W. q. s. ad 1000 cm³. (F. P. 942 811 vom 8/3. 1946, ausg. 18/2. 1949.)

DONLE. 7511

Mo och Domsjö Aktiebolag, Örnsköldsvik, Schweden (Erfinder: H. O. Samuelson), *Reinigen von alkoholhaltigen Flüssigkeiten*. Alkoholhaltige Fl., die Aldehyde, Ketone, H₂S, H₂S-Verbb. enthalten, werden durch einen Anionen-Basenaustauscher, der Basgruppen enthält, bes. Kunstharz-Basenaustauscher, die durch Kondensation von Aminen u. Aldehyden gewonnen wurden, geleitet. Das Verf. wird bes. auf Fl. angewendet, die in Ggw. von SO₂ vergoren wurden. Man kann die Fl. auch vorher mit SO₂ oder anderen Verb. behandeln, welche die Aldehyde in Oxyulfonsäuren überführen. Bes. vorteilhaft führt man das Verf. in der Weise durch, daß man die alkoh. Dämpfe bei der Aufbereitung der Gärsgg., solange sie noch SO₂ enthalten, durch den Basenaustauscher leitet. (Schwed. P. 125 443 vom 26/10. 1946, ausg. 12/7. 1949.) J. SCHMIDT. 7517

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

A. Schulz, *Neuere Untersuchungsergebnisse über die Klumpenbildung bei Mehl*. Oberhalb 16% Wassergeh. u. bei warmer Lagerung werden Schimmelpilzwachstum u. Klumpenbildung begünstigt. Bes. stark schädigen *Aspergillus glaucus* *Tricosporon variabile* u. *Botrytis cunicata*. Nach längerer Lagerung nimmt der Säuregrad zu, wobei p_H-Werte bis

5,5 erreicht werden. Die Anreicherung mit Schimmelpilzen kann eine merkbare Stärkeverzuckerung u. eine Zunahme des Eiweißgh. zur Folge haben. (Getreide, Mehl Brot 3. 149—51. Aug. 1949. Detmold, Reichsanstalt für Getreideverarbeitung.) HAEVECKER. 7670

P. Pelschenke und G. Hampel, Über „totgemahlene Mehle“. Auftreten und Einfluß gepreßter und beschädigter Stärkekörner beim Mahlprozeß. Vff. geben eine Übersicht über den Einfl. des Feinheitsgrades auf Mahleigg., Aschegeh., Klebergehh., Stärkegeh., Maltosezahl, Teigeigg. u. Backfähigkeit. Beschädigte Stärkekörner werden nach Färbung mit Kongorot mkr. ausgezählt. Vff. geben Analysetabellen über Geh. an gepreßten Stärkekörnern in Handelmehlen, Weizen- u. Roggen- u. Maispassagen. Der Geh. an geschädigten Stärkekörnern wirkt sich in der Teigausschütte von Roggenmehlen nicht aus, während die Pressung die Kaltquellung bei Weizen fördert. Bei hellen Weizenmehlen sollte der Geh. an gepreßter Stärke 12% nicht überschreiten. (Getreide, Mehl Brot 3. 145—49. Aug. 1949. Detmold, Reichsanstalt für Getreideverarbeitung.) HAEVECKER. 7670

T. Richards und G. M. El-Sadek, Natur und Menge der in Butterfett durch Mikroorganismen erzeugten Fettsäuren. Vff. isolierten aus 6 Proben künstlich durch Bakterien u. Pilze ranzig gemachter Butter u. 6 Proben natürlich ranzig gewordener Butter die Fettsäuren u. fraktionierten in flüchtige, feste u. fl. Säuren. Hierbei zeigt sich, daß Schimmel bedeutend stärker säuernd wirkt als Bakterien; dabei bilden Bakterien merklich weniger flüchtige Säuren, Pilze dagegen mehr feste Fettsäuren. Unter den flüchtigen Säuren erzeugen Bakterien bedeutend mehr Butter- u. Capronsäure als Pilze. Generell bilden die fl. Säuren den höchsten Anteil der gebildeten Säuren (77—85%), hierbei überwiegen Öl- u. Linol-säure. (J. Dairy Res. 16. 46—52. Jan. 1949. Reading, Univ.) GRIMME. 7758

G. Blok, Hefen als Mittel gegen Verschimmelung und Ranzigwerden von Butter. Vff. untersuchte verschied. Hefearten als Mittel zum Haltbarmachen von Butter beim Lagern. Die besten Resultate sind mit einem Hefepräp. 304 erzielt worden, bei dem neben der konservierenden Wrkg. keine ungünstige Beeinflussung des Geruches u. Geschmacks festzustellen war. Zur Haltbarmachung der Butter wird vorgeschlagen, dieses Hefepräp. dem Butterkorn nach dem Auswaschen in Form einer wss. Suspension zuzugeben, die durch Abwaschen der Hefemasse von einem festen Nährmedium erhalten wird. Bei Sauerrahmbutter kann auch ein gemeinsames Säuerungsprod. von Hefe u. Streptococcus lactis, die auf entfetteter pasteurisierter Milch gezüchtet wurden, benutzt werden. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 10. Nr. 4. 19—24. April 1949. Wologda, Milch-Inst.) R. RICHTER. 7758

Svenska Mjölksprodukter Aktiebolag, Stockholm, übert. von: Torsten Wilhelm Lindewald, Norrköping, und Simon Gruben, Kimstad, Schweden, Zu Schaum schlagbarer Ei-Ersatz. Aus (fast) fettfreier Magermilch wird durch Lab bei pH 6—7 das Casein ausgefällt in Ggw. eines Stoffes (vorzugsweise Na-, K-, NH₄-Pyrophosphat), der mit lösl. (dissoziierenden) Ca-Verbb. unlösl. (undissoziierende) Ca-Verbb. ergibt. Der Nd. wird abgetrennt u. getrocknet durch Versprühen oder Walzentrocknung. Dieses Prod. läßt sich nach Anrühren mit W. zu Schaum schlagen, der beständiger u. leichter ist als wenn nur Lab oder nur Pyrophosphat verwendet wurde. — Beispiel: 1000 kg Magermilch werden im Vakuum auf 38% Festgeh. konz. u. bei 20° unter Rühren mit 0,176 kg Lab (in 2 Liter W. angeschlämmt) versetzt. Nach Bldg. des Gels werden 0,88 kg saures Na-Pyrophosphat u. 0,354 kg NaOH (in 8 Liter W. gelöst) zugesetzt. Nach Erwärmen auf 35° wird die Mischung bei dieser Temp. unter dauerndem Rühren 4 Stdn. stehengelassen. Nach Abkühlen auf 15—20°, Einstellen des pH auf 6,5 mittels verd. NaOH u. Homogenisieren wird getrocknet. (A. P. 2 468 677 vom 3/8. 1944, ausg. 26/4. 1949. Schwed. Prior. 22/7. 1943.)

SCHREINER. 7647

Union Chimique Belge Soc. An., Brüssel, Belgien, Konservierung grüner Futtermittel. Zwecks Silage bei Milchsäuregärung unter Luftausschluß wird das frische Grünfutter mit Amidon von mehrbas. anorgan. Säuren, bes. Amidosulfonsäure (I), gegebenenfalls im Gemisch mit deren Salzen oder anderen konservierend wirkenden Substanzen bis zum pH ca. 4 versetzt, wodurch eine gute Konservierung gewährleistet wird. — Man löst z. B. 12,5 (kg) I in 100 Wasser. Von dieser Stammlsg. braucht man 11—15 für 100 Leguminosen; 3—12 für 100 Gras; 3—6 für 100 Rübengrünfütter. (Schwz. P. 258 212 vom 29/1. 1946, ausg. 2/5. 1949.)

LANGER. 7791

Cheffel, Utilisation Industrielle des Fruits, Marmelades. Confitures et Gelées. Paris: Gauthier-Villars. 1949. (146 S.) frs. 450.—.

Cheffel et Roebben, Méthodes Actuelles de l'Industrie des conserves de tomates. Paris: Gauthier-Villars. 1949. (97 S.) frs. 450.—.

G. W. Monier Williams, Trace Elements in Food. London: Chapman & Hall. 1949. (498 S. m. Index. 30'—.

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

Herbert Weil, Öl- und Fettchromatographie in der Industrie. Nach kurzer Besprechung der verschied. chromatograph. Trennungsverf. (Adsorption, Fällung, Trennung, Ionenaustausch) führt Vf. die Schaum-, Emulsions- u. Gaschromatographie u. die Eluierung an. Vf. sieht in der Anwendung von fl. Eluierungsmitteln einen Hinderungsgrund für die techn. Verwertung der Chromatographie u. schlägt daher eine mechan. Trennung der einzelnen Zonen durch Herausschneiden vor. Hierauf basiert ein für die Technik erdachter App., der „Neo-Tswett“, der eingehend beschrieben wird. Ein weiterer für die Industrie brauchbarer App. ist eine Anordnung für radiale Chromatographie. Auch hier findet eine mechan. Trennung der Konzentrate statt. Der App. beruht auf dem Prinzip der Tüpfel-Chromatographie. Er ermöglicht den gleichmäßigen Durchtritt der Lsg. von innen nach außen oder umgekehrt. Dadurch kann Verzerrung der Zonen u. Kanalbildung weitgehend vermieden werden. — Des weiteren wird die geschichtliche Entw. der Chromatographie in der Öl- u. Fettindustrie besprochen. (Paint Technol. 14. 391—99. Sept. 1949.)

GRAU. 7874

—, *Seifen und synthetische Reinigungsmittel. Neue Untersuchung im U. S. Bureau of Standards.* Die Verwendung des Elektronenmikroskops (I), der Röntgenstrahlen (II) u. anderer physikal. u. physikal.-chem. Verf. für die Beurteilung von Seifen u. synthet. Reinigungsmitteln wird kurz besprochen. Reine Seifenlsgg. zeigen im I ein Gewebe von Faserbündeln verschied. Durchmessers u. Drehungsgrades in für die betreffende Seife ganz bestimmten strukturellen Anordnungen, die sich für die Charakterisierung u. Identifizierung verwenden lassen. — Die Intensität der Beugung der II hängt gleichfalls von der Ordnung der Seifenmoll. ab. Auch andere Daten (elektr. Leitfähigkeit, Oberflächenspannung, pH, Schaumbeständigkeit, Undurchsichtigkeit u. Härte) können zur Beurteilung herangezogen werden. Charakterist. sind die Diskontinuitäten im Verh. der Seifenlsgg., die bei Konz. von ca. 0,1—0,2% u. 2—2,5% auftreten. Diskontinuitäten in der geringeren Konz. werden bedingt durch Bldg. einer mol. Seifenschicht an der Oberfläche, in der höheren Konz. durch Seifenmicellen (Ionenmicellen) mit einfacher oder mehrfacher Ladung. Bei höheren Konz. gleichen sich die Verhältnisse an der Oberfläche u. im Innern der Lsgg. aus. Stoffe mit genügender Reinigungskraft müssen geringe Oberflächenspannung, relativ hohe elektr. Ladung u. die Fähigkeit besitzen, bei niedriger Konz. koll. Micellen zu bilden. Folglich sollte die beste Reinigungswrkg. bei Seifenlsgg. in relativ hoher Konz. u. bei den synthet. Mitteln in niederen Konz. erhalten werden. (Chem. Trade J. chem. Engr. 125. 215—16. 19/8. 1949.)

GRAU. 7910

F. Courtney Harwood und F. R. Hill, Entwicklung eines neuen Waschverfahrens für Wäschereien. Beschreibung der heutigen Kenntnisse über die Technik des Waschens, bes. des „Stufen“-Waschverf., ferner der neuen Forschungsergebnisse über den Waschvorgang, aus welchen das Waschverf. 1946 hervorgegangen ist. Dieses besteht aus zwei Waschstufen u. einigen Spülbädern. Im Verlauf der beiden Waschstufen wird die Eintauchtiefe u. die Temp. variiert, ferner werden die Waschmittel u. andere Zusätze in bestimmten Zeitabständen zugegeben. Gegenüber dem älteren Verf. spart man Seife, Energie, W. u. Zeit. In der anschließenden Diskussion wird u. a. die Waschwrkg. von Seife u. synthet. Waschmitteln miteinander verglichen. (J. Textile Inst. 40. P 689—99. Juli 1949. British Launderers' Res. Ass.)

ZAHN. 7912

J. Stawitz, Trockenhandreinigungsmittel. Die Wrkg. der Trockenhandreinigungsmittel auf die verschmutzte Haut wird geschildert; die verschied. Anforderungen werden umrissen u. aus der Literatur Rezepturen angeführt. Die Bedeutung der *Celluloseäther* für diese Prodd. wird hervorgehoben. (Parfümerie u. Kosmetik 30. 83—86. Juli 1949.)

FREYTAG. 7914

Raffineries Nord-Océan (S. A. R. L.), Frankreich, Rotierende Mischvorrichtung zum Extrahieren von Fetten und Ölen aus tierischen oder pflanzlichen Rückständen mittels Lösungsmitteln und zur Gewinnung von als Viehfutter verwendbaren Mehlen. — Zeichnung. (F. P. 943 064 vom 12/3. 1947, ausg. 25/2. 1949.)

DONLE. 7873

Sherwin-Williams Co. und Michael William Pascal, V. St. A., Kontinuierliche Extraktion von Pflanzenölen aus Samen, Nüssen, Bohnen usw. mit Lösungsmitteln im Gegenstrom. Man bedient sich mehrerer gleichlaufender Verfahrensstufen, wobei jede Behandlungsreihe die Dispergierung der festen ölhaltigen Bestandteile in einer Extraktions-Fl. zu einer Paste, die Eindickung der Festteile (I) in einer Zentrifuge mit nicht perforiertem Zentrifugenkörper, die Abscheidung eines prakt. festen von Anteilen freien Gemenges (II) aus

Öl u. Extraktionsmittel u. die Weiterführung von I u. II im Gegenstrom zwischen den Behandlungsreihen umfaßt. Das aus einer Reihe gewonnene II wird als Extraktionsmittel in einer vorhergehenden Reihe benutzt. — Weitere Einzelheiten; Zeichnung; Beispiel für die Extraktion von Leinsamen, Erdnüssen u. dergleichen mit Hexan, Halogen-KW-Stoffen usw. (F. P. 941 420 vom 6/2. 1947, ausg. 11/1. 1949. A. Prior. 7/2. 1946.)

DONLE. 7895

Colgate Palmolive-Peet Co., Jersey City, N. J., übert. von: Emil E. Dreger, Summit, und John Ross, Ramsay, N. J., V. St. A., *Seifenfabrikation*. Aus den für die Seifenherst. üblicherweise verwendeten Gemischen von Glyceriden werden diejenigen entfernt, deren Fettsäurekomponente weniger als 12 C-Atome enthält, da deren Alkalisalze nur geringe Reinigungswrkg. besitzen. Diese Glyceride von niedrigmol. Fettsäuren werden getrennt von den anderen zu Reinigungsmitteln verarbeitet, z. B. nach dem Verf. des A. P. 2 321 020. — Die Glyceride, die nur Fettsäurekomponenten mit mehr als 12 C-Atomen enthalten, werden in bekannter Weise zu Seifen verarbeitet. Diese greifen die Haut weniger an als solche, die auch Alkalisalze von niedrigmol. Fettsäuren enthalten. (A. P. 2 462 831 vom 9/7. 1937, ausg. 1/5. 1949.)

KALIX. 7911

William A. Hermanson, Brookline, Mass., V. St. A., *Toiletenseifenpapier für einmaligen Gebrauch*, bestehend aus einem doppelwandigen Papierblatt, das im Innern Seifenpulver enthält. Die eine Papierwand besteht aus einem porösen wasserdurchlässigen Papier u. die andere Papierseite aus einem synthet. thermoplast. wasserfesten Fasermaterial. Die poröse Papierseite läßt das W. hindurchtreten u. die Seife auflösen, so daß man eine zum Waschen geeignete Seifenlsg. erhält. — 1 Blatt Zeichnungen. (A. P. 2 470 851 vom 25/10. 1945, ausg. 24/5. 1949.)

F. MÜLLER. 7911

N. Rolandsson, Jämtlands-Änge, Schweden, *Herstellung von Skiwachs*. Man schm. ca. 60 (Teile) *Pflanzenwachs*, setzt dann ca. 10 *Bienenwachs* u. schließlich ca. 70 *Holzteeer* zu, rührt gut durch u. läßt erkalten. Das Skiwachs kann ohne besonderes Erwärmen auf die Skier aufgestrichen werden. (Schwed. P. 125 473 vom 6/5. 1947, ausg. 12/7. 1949.)

J. SCHMIDT. 7925

G. Salomone, L'Industria moderna degli olle del grass. Torino: G. Lavagnolo. 1949. (280 S. m. 38 Abb. u. 1 Taf.) L. 650,—.

XVIII a. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Gerd Lystad Borgin, *Molekulare Eigenschaften wasserlöslicher Polysaccharide der westlichen Lärche*. Untersucht wurde der Extrakt des Splint- u. Kernholzes einer 30jährigen westlichen Lärche. Der wasserlös. Anteil der ersteren Holzart betrug bei 30° 0,9% bezogen auf das Holzgewicht u. der der letzteren 8,4%. Der Pentosanageh. wurde zu 11,9 bzw. 13,7% ermittelt. Die Sedimentationsdiagramme der Polysaccharide der entsprechenden Hölzer werden diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2247—48. Juni 1949.) P. ECKERT. 7952

Je. D. Kawersnewa, *Ketogruppen im oxydierten Cellulosemolekül*. Während vorhandene Mengen von COOH- u. COH-Gruppen in *Oxyzellulosen* schon mehrfach bestimmt worden sind, liegen die CO-Gruppen über nur ungenügende Angaben vor. Vf. oxydiert Baumwolle nach verschied. Methoden u. schließt auf die Menge an CO-Gruppen aus der Differenz der durch Hydroxylaminokondensation bestimmten Carbonylgruppen u. der jodometr. bestimmten COH-Gruppen. Gereinigte Baumwolle, 0,04% COOH u. 0,04% CO, ergab bei Oxydation mit HClO₂ bei p_H 4,6—11,0 Prodd. mit 0,18—1,20% COOH u. 0,21—0,62% CO, wobei bei p_H 9,0 die höchsten Werte erhalten wurden. H₂O₂ oxydiert in alkal. Medium bei 8% NaOH zu 0,22% COOH u. 0,14% CO, bei 2% NaOH zu 0,21% u. 0,09%, u. in neutralem Medium (FeSO₄) zu 0,32% COOH u. 0,20% CO. NaJO₄ in neutralem Medium gibt keine CO-Gruppen, sondern nur 2,66% COOH. CrO₃ in saurem Medium ergab 1,12% COH u. ~0,40% CO. NO₂, ein spezif. Oxydationsmittel prim. OH-Gruppen zu COOH, ergab beim Ausgehen von Sulficellulose 1,23% COOH u. 0,56% CO, das sind 4,43 COOH-Gruppen u. 3,08 CO-Gruppen auf 100 Glucosereste. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 865—67. 11/10. 1949. Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Labor. für Cellulose u. Lignin.)

ULMANN. 7954

Alfred Koller, *Die Zellstoff-, „Kräuselung“*. Es wird ein maschinelles Verf. zur Herst. gekräuselter Zellstoffasern beschrieben. Die Vorr. besteht aus 2 leicht aufgerauten Preßplatten, durch die die Stoffknöthen sich ununterbrochen rollen u. in veränderlicher Richtung bewegen, so daß die Fäserchen sich um ihre eigene Achse drehen u. dabei von den Preßflächen, die einen richtungswechselnden, teils geraden, teils kreisähnlichen Weg beschreiben, durch leichten Zug u. Druck mitgenommen werden. Weitere wichtige, das Verf. betreffende Einzelheiten werden behandelt. Als bes. Vorteil des Verf. wird die

Möglichkeit einer höheren Zellstoffausbeute als bisher u. die des Aufschlusses von Splintern u. Faserknoten zu gutem Stoff angeführt. Aber auch die technolog. Eigg. der aus gekräuseltem Material hergestellten Papiere sollen durch das Verf. eine wesentliche Steigerung erfahren (Tabelle). — Abb. der Vorr., 4 Mikrophotographien. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 315—16. Sept. 1949. Biberach a. d. Riß.) P. ECKERT. 7956

—, *Löslichkeit und Struktur des Celluloseacetats*. Nach kurzen Ausführungen über die Löslichkeit des Celluloseacetats in Abhängigkeit von der Struktur wird darauf hingewiesen, daß es möglich ist, Cellulose so zu acetylieren, daß die amorphen Bereiche in Triacetate umgewandelt werden, während die kristallinen unbeeinflusst bleiben. Ferner läßt sich die Hydrolyse der Acetylcellulose so führen, daß die amorphen Bereiche völlig verseift werden, während die kristallinen als Triacetat völlig intakt bleiben. (Text. Manufacturer 75. 395—96. Aug. 1949.) P. ECKERT. 7970

Jean Rosset und René Paris, *Über die Veränderung der Eigenschaften von Celluloseacetat im Verlaufe einer homogenen Desacetylierung mit Ammoniak*. (Vgl. C. 1948. II. 1348.) Die Verss. wurden mit unter den verschiedensten Versuchsbedingungen desacetylierten Celluloseacetatfasern durchgeführt (Essigsäuregeh. [I] 54,5—0%). An Hand einer Kurve wird gezeigt, daß das Maximum der Farbstoffaufnahme bei einem I zwischen 22 u. 27% liegt, was ca. einem Monoacetat (29,4%) entspricht. Die Kurve der Feuchtigkeitsaufnahme bei 65% relativer Luftfeuchtigkeit u. 18° steigt zuerst schwach an, sinkt aber dann mit zunehmendem I stetig ab. Das Quellungsvermögen der Faser, bestimmt nach der Zentrifugierung der nassen Faser, läßt ein deutliches, vom I abhängiges Maximum erkennen, das von dem der Farbstoffaufnahme räumlich verschied. liegt. Weiterhin finden sich Angaben hinsichtlich der N₂-Aufnahme bei —195° sowie über die Änderung des spez. Gewichts in Abhängigkeit vom I. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 920—22. 14/3. 1949.) P. ECKERT. 7970

Alfred Koller, *Die Papiermaschine und die in letzter Zeit an ihr getroffenen Neuerungen*. Beschreibung von Neuerungen an der Langsiebpapiermaschine „Mister Nibroc“, einer amerikan. Langsieb-Selbstabnahmemaschine mit einer 5 m breiten u. 30 m langen Siebpartie. Pumpen-Hochdruckstoffauflauf der Firma J. M. VOITH. Eine geschlossene Ausführung der Safran-Pumpenaggregate. „Savalla“-Stoff-Fanganlage mit einer Rückgewinnung der Fasern von 97—98% u. einer Kapazität von 4000 Liter/Min. Saugpressenwalze u. Doppelpresse. „Toledo“-Gewichtskontrollvorrichtung. „Mycocide A u. DG“, gegen die Filzverschleimung. „Jordan“-Filzreiniger. Der neue elektr., gruppenweise Antrieb nach dem „HARLAND“-System. Die „LANGSTON-DA“-Rollenschneidmaschine. Metallisierung von Maschinenteilen zwecks Instandsetzung u. Ausbesserung durch Aufspritzen geschmolzenen Metallpulvers. Lärmbekämpfung an Papiermaschinen durch Auskleidung der Wände der Säle mit schalldämpfenden Platten (Acousti-Celotex-System). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 288—94. Aug. 1949. Biberach/Riß.) ZAHN. 7974

W. E. Baltz, *Beitrag zur Verbesserung der Konstruktion des Kollerganges*. (Papier 3. 310—13. Aug. 1949.) P. ECKERT. 7976

Helmut Schröter, *Beitrag zur Kenntnis der Naßfestigkeit von Faservliesen*. Einleitend werden zunächst einige grundsätzliche Zusammenhänge zwischen der Naßfestigkeit einerseits u. den physikal. Formeigg. andererseits geklärt. Die Arbeit selbst beschäftigt sich mit der Naßfestigkeitsprüfung von Halbstoffen im Stadium der Blattbildg. u. von Rohvliesen, die einer abermaligen Nässung unterworfen wurden (Initiale- u. Sekundär-Naßfestigkeit). Das zu den Verss. benutzte Prüfgerät, die sogenannte Naßfestigkeitswaage, wird beschrieben. Dargestellt werden die Zusammenhänge zwischen Trockengeh., Dicke, Raum- u. Flächengewicht u. Naßfestigkeit. Auch ein sek. gefeuchtetes Vlies wurde einer ähnlichen Unters. unterworfen. Aufgezeigt werden die unterschiedlichen Stoffeigg. von Zellstoff u. Holzschliff. Abschließend wird der Einfl. der Mahlung des Zellstoffs auf Trocken- u. Naßfestigkeit behandelt. Die Versuchsergebnisse werden an Hand von 10 Kurvenbildern diskutiert. (Papier 3. 297—304. Aug. 1949.) P. ECKERT. 7978

V. G. W. Harrison, *Vergleichende Glanzmessungen von Papieren*. Ausgehend von 9 bestimmten Druckpapiersorten werden die Eigg. der amerikan. Glanzmesser nach BAUSCH, LOMB u. SHEEN verglichen u. wird die Eignung der App. nach JONES, ASKANIA, GOERZ, OSTWALD-KLUGHARDT untersucht. Die hierbei festgestellten bedeutenden Unterschiede der Ergebnisse werden besprochen u. auf die Ursachen hingewiesen. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 118. 106. Aug. 1949.) KISTENMACHER. 7984

Ward Blenkinsop & Co. Ltd., London, Großbritannien (Erfinder: G. J. Pritchard), *Konservierung von Holz oder anderen organischen Faserstoffen*. Man verwendet als Konservierungsmittel Lsgg., bes. wss. Lsgg., welche die in den E. P.P. 547564, 552751, 584196 u. 603616 beschriebenen Verb. der allg. Formel R₁CH₂R₂ enthalten, worin R₁ be-

deutet Phenolsulfonsäure, Alkylphenolsulfonsäure, Carboxylphenolsulfonsäure, Diphenyl-, Alkyldiphenylmono- oder -disulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Sulfobenzoesäure, Naphthalin- oder Alkyl-naphthalinmono- oder -disulfonsäure, Naphthol- oder Alkyl-naphtholsulfonsäure oder die kernsubstituierten Halogenverbh. der obengenannten Verbh., ferner R₂, die gleiche oder eine andere der obengenannten Verbh. oder deren Verbh. mit Metallen, wie Zn, Cu, As, Bi, Ag, Hg; sowie Verbh. der Formel R₃MA, worin R₃ ein Alkyl, Aryl, Aralkyl oder heterocycl. Radikal, M ein mehrwertiges Metall, bes. Hg oder As, u. A ein anion. Radikal, wie Halogen, O, OH oder NO₂, bedeuten. Schließlich soll noch Formaldehyd oder ein anderer Aldehyd zugegen sein. Z. B. löst man 5,8 (Teile) *Phenylquecksilberhydroxyd* zu einer 1% ig. Lsg., fügt 4,16 Naphthalinsulfonsäure u. 7,5 40% ig. Formalinslg. zu u. füllt auf 20000 auf. (Schwed. P. 125 488 vom 22/10. 1946, ausg. 12/7. 1949. E. Prior. 30/10. 1945.) J. SCHMIDT. 7953

Louis Roger Gans, Argentinien, *Gewinnung von Cellulose* aus Holz, Stroh, Zucker- Bambusrohr, Maisstengeln usw. durch alk. Aufschluß unter Druck. Man erhöht die Temp. der Druckkochung, bis eine absol. Koordination (bis zur vollkommenen Koinzidenz der Dauer der auftretenden Teil-Rkk.) zwischen den Bedingungen der „entscheidenden Temp. für die Abtrennung der Nichtcellulosestoffe“ u. denen der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Koch-Fl. u. in den Ausgangsstoffen enthaltenen Nichtcellulosestoffen eintritt. Die Temp. der Druckkochung wird so schnell wie möglich bis zur „entscheidenden Temp.“ erhöht, ca. 10–20 Min. auf dieser Höhe gehalten u. dann wird die Kochung jäh abgebrochen. Die „entscheidende Temp.“ beträgt für Fichtenholz ca. 200°; Weizenstroh 186°; Maisstengel 185°; Bambus 170° usw. — Z. B. bringt man in einen Autoklaven 1000 (Teile) Fichtenholz u. 4000 einer Fl. mit 4% NaOH u. 1,5% Na₂S, erhitzt so schnell wie möglich auf 198–200°, behält diese Temp. 16–18 Min. bei u. bricht dann rasch ab. Die Cellulose ist völlig abgeschieden u. kaum angegriffen. — Weitere Beispiele. (F. P. 943 617 vom 21/10. 1946, ausg. 14/3. 1949.) DONLE. 7959

Cellulose Development Corp. Ltd. und Frederick G. L. Becker, England, *Turm für chemische Reaktionen*, in dem eine mit einer Fl. gemischte M. unter ihrer eigenen Schwere langsam von oben nach unten wandert, dad. gek., daß sich an seinem unteren Ende eine oder mehrere, außen mit Zähnen versehene rotierende Trommel befinden, die das den Turm unter Druck verlassende Gut greifen u. auspressen. Die Vorr. eignet sich z. B. für die Vorbehandlung von *Stroh* mit NaOH in der *Papierfabrikation*. — Zeichnungen. (F. P. 942 663 vom 5/3. 1947, ausg. 15/2. 1949. E. Prior. 9/9. 1942, 2/9. u. 9/9. 1943.) DONLE. 7959

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: W. Röhm), *Ausfällung von Cellulosederivaten aus deren Lösungen*. Man läßt die Lsgg. vor dem Einfallen in die Fällbäder eine gewisse Strecke durch Luft fallen, z. B. 50–200 cm. Man erhält dann sehr weiche, staubfreie, fibröse Fällungen, die schnell lösl. bzw. gelatinierbar sind. Die Celluloselsgg. können aus Celluloseestern oder Äthern oder Gemischen beider bestehen. (Schwed. P. 125 451 vom 28/7. 1941, ausg. 12/7. 1949.) J. SCHMIDT. 7971

Dennison Mfg. Co., Framingham, übert. von: Robert F. Charles, South Acton, und Frank W. Durgin, Natick, Mass., V. St. A., *Herstellung von Krepp-Papier*. Die Papierschicht wird mit einer wss. Lsg. eines polymerisierbaren *Kunstharzes* der Harnstoff-, Phenol- oder Melamin-Aldehydgruppe, vorzugsweise mit Dimethylharnstoff, getränkt u. nach dem Kreppen erhitzt. Die Lsg. soll ca. 6% Harz enthalten neben 0,2 Al₂(SO₄)₃, 25 W. u. 75 Monomethyläther des Äthylenglykols. (A. P. 2 459 364 vom 5/12. 1944, ausg. 18/1. 1949.) SCHINDLER. 7987

Standard Oil Development Co., V. St. A., *Herstellung wasserdichter Dachpappen und dergleichen*. Fasermaterial, z. B. Zuckerrohr, wird in Ggw. eines Mineralöls mechan. zerkleinert, nach einiger Zeit aufgeschlossen (z. B. mit NaOH oder Kalk), die M. mit einem Brei aus Asphalt, Tonerde u. W. u. gegebenenfalls einem Schwermetallsalz einer organ. Säure, wie Al- oder Cu-Naphtenat, Ca-Stearat, gemischt, auf ein endloses Förderband gebracht u. gegebenenfalls zwischen dampfgeheizten Rollen getrocknet. Soll diese undurchlässige Schicht an dem fertigen Fabrikat nach außen nicht erkennbar sein, so überzieht man sie in einer Papiermaschine auf beiden Seiten mit nur aus dem Fasermaterial bestehenden Schichten. — Beispiele mit weiteren Einzelheiten. (F. P. 942 799 vom 4/1. 1946, ausg. 17/2. 1949.) DONLE. 7993

Kooperativa Förbundet Förening, Schweden, *Herstellung dicker Folien aus Kunstmassen, wie regenerierter Cellulose*. Man formt eine bestimmte Anzahl dünner Folien in einer Fällungs-Fl., behandelt sie mit verschied., üblichen Bädern, vereinigt sie u. trocknet sie z. B. zwischen geheizten Walzen. Vor der Trocknung können die Folien mit einem Klebmittel überzogen werden. (F. P. 942 303 vom 25/2. 1947, ausg. 4/2. 1949. Schwed. Prior. 10/5. 1946.) DONLE. 7995

A. Lochard & Cie., Manisol und Charles Petrod, Algier, Herstellung von Korkagglomeraten, besonders in großflächigen, dicken Stücken. Man erhitzt Korkklein in einem Drehofen von solchen Dimensionen, daß alle Körner regelmäßig sich erwärmen, auf eine Temp., bei der die bekannte Expansion des Korkes noch nicht auftritt, komprimiert die erhitzte M., erhitzt mindestens einige ihrer Flächen, um dort die Expansion in Gang zu bringen, bringt die M. in einen gekühlten u. von der Außenluft isolierten Behälter u. läßt dort die exotherm. verlaufende Expansion allmählich in die inneren Schichten fortschreiten. ohne daß die Temp. übermäßig ansteigen kann. — Zeichnungen. (F. P. 942 353 vom 14/2.1947. ausg. 7/2. 1949.) DONLE. 7999

Aktiebolaget Wicanders Korkfabriker, Schweden, Ausfüllen von Poren und Hohlräumen in Korkagglomeraten mittels einer Flüssigkeit im Vakuum. Der aus Korkklein hergestellte Gegenstand, z. B. von Stangenform, wird unter Vakuum in einem geschlossenen Behälter in das Imprägnierungsbad getaucht u. dann n. oder erhöhtem Druck ausgesetzt. Erwärmung ist unnötig. Durch geeignete Bemessung des Druckes kann man erreichen, daß die Fl. nur bis zu einer gewissen, für volle Dichtigkeit der Korkmasse erforderlichen Tiefe eindringt. Das behandelte Prod. kann dann zu Flaschenkorken u. dergleichen zerschnitten werden. Als Imprägniermassen eignen sich *Paraffin, Kautschuklsgg. usw.* (F. P. 942 507 vom 27/2. 1947, ausg. 10/2. 1949. Schwed. Prior. 28/2. 1949.) DONLE. 7999

Gb. Dorée, Les méthodes de la chimie de la cellulose comprenant des méthodes de recherches sur les „celluloses composées“. Paris: Dunod. 1949. (XIV + 578 S. m. 81 Fig.) fr. 2500,—.

XVIII b. Textilfasern.

Otto Mecheels, Textilchemie und Physiologie. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. I. 846.) Nach einleitenden Ausführungen über die Bedeutung der Physiologie in der Textilchemie, wobei bes. der Einfl. der Ausrüstung auf das Wohlbehagen des menschlichen Körpers erwähnt wird, geht Vf. auf die von ihm geschaffenen Meßmethoden zur Beurteilung der Wärmehaltigkeit u. des Wärmerückhaltevermögens von Textilien, unter besonderer Berücksichtigung gefärbten Materials, ein. Die Ergebnisse verschied. Unterss. werden an Hand von Diagrammen diskutiert. Genaue Einzelheiten finden sich im Original. — 10 Abbildungen. (Melliand Textilber. 30. 553—57. Dez. 1949. Hohenstein, Württ. Forschungsinst. für Bekleidungsphysiol.) P. ECKERT. 8022

Kurt Brass, Wissenschaftliche und technische Sammelberichte. Neuere von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen. Übersichtsarbeit. — 134 Literaturzitate. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 110—20. Mai 1949. Lindau. P. ECKERT. 8022)

Melvin Siegel, Photographische Hilfsmittel für die Textilindustrie. Ein Überblick über modernste photograph. Methoden der Textilforschung u. -industrie, z. B. Hochleistungsfilmgeräte mit einer Belichtungsdauer von $\frac{1}{1000000}$ Sek. für das Einzelbild, Ultrarot u. UV-Photographie, Röntgenographie u. Elektronenmikroskopie als Methoden u. Zerreißvorgänge an Geweben, Spinnen u. Faseroberflächen als Untersuchungsobjekte. 14 Abb., darunter 1 elektronenmikr. Abdruckaufnahme einer Wollfaser. (Amer. Dyestuff Reporter 38. P 268—73. 21/3. 1949.) ZAHN. 8022

J. L. Moore, Das Bleichen von Textilien vor der Färbung und Ausrüstung mit dem kontinuierlichen Peroxydsystem. Zur Vorbereitung von schweren Textilien für die Ausrüstung eignet sich die kontinuierliche, offene Peroxybleiche. Eine entsprechende Anlage von DUPONT sowie die maßgebenden Faktoren (Sättigungszeit, Konz. des H₂O₂, pH) werden beschrieben. — 3 Abbildungen. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 497—99. 27/6. 1949. E. I. du Pont de Nemours & Co. Electrochem. Dep.) ZAHN. 8026

—, **Neue Farbstoffe und Hilfsmittel. Omya C** ein neuer substantiv ziehender u. kationakt. Weichmacher für Cellulose u. Kunstfasern der PLÜSS-STAUFFER A. G. Oftringen. — **Omya SW**, Na-Salz einer Polycarbonsäure, bildet mit Kationen, wie Ca, Mg, Fe, Cu, Mn u. a. beständige Komplexsalze, die sich auch nach längerem Kochen nicht zersetzen. Bes. geeignet beim Färben mit härte- u. metallempfindlichen Farbstoffen. — **Omya L**, ein fl. Netzmittel auf Basis von verestertem Ricinusöl. — **Omya RSA**, ein fettfreies Netzmittel, ein Alkylarylsulfonat auf Naphthalinbasis. — **Omya P**, ein sulfoniertes Amid (Kondensationsprod. auf Basis Cocosfettsäure). Reinigungs-, Netz- u. Dispergiermittel. — **Omya PS**, ein synthet. Waschmittel (Kombination der P-Marke mit einem neuartigen Polyphosphat, der pH-Wert beträgt 7,5). — **Omya KS**, Färbe- u. Appreturöl, mit einem Geh. von 30 Gewichts-% Ricinolsäure. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 354. Okt. 1949.) P. ECKERT. 8028

Reynold C. Merrill, Natriumsilicate in der Textilindustrie. Die handelsüblichen Natriumsilicate werden tabellar. in ihrer Zus. beschrieben u. folgende Anwendungsmöglichkeiten

für die Textilindustrie behandelt: Waschen, Entbasten von Rohseide, Bleichen (Angaben über Bleichlsgg. für Baumwolle, Seide u. Wolle), Beschwerden von Seide, Herst. von Schlichten u. Oberflächenfilmen, Beizen beim Färben u. Drucken, Feuerfestausrüstung, Spezialanwendungen für Viscose u. verschiedenartige Anwendungen. — 99 Literatur- u. Patenzitate. 3 Abb., 3 Tabellen. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 428—35. 30/5. 1949.)

ZAHN. 8028

Jett C. Arthur jr. und F. W. Cheng, Erdnußprotein zur Herstellung von Schlichtemitteln. Das Protein der Erdnuß wurde folgendermaßen dargestellt: Mit n-Hexan entölter Preßkuchen wurde mit Natronlauge auf p_H 7,5 eingestellt, der Extrakt mit SO_2 bei p_H 4,5 ausgefällt u. bei 50° getrocknet (16,1% N, 0,68% Asche). Als Textilschlichten wurden 16,5 bis 20% ig. Erdnußproteinlsgg. verwendet (p_H 6,5—9,6), deren Viscosität zwischen 5 u. 7 cP lag. Bei der Prüfung der verschied. Schlichten an Baumwollmusselin (Reißfestigkeit, Dehnung, Scherfestigkeit) ergab sich eine ähnliche Wirksamkeit wie bei Schlichtemitteln auf der Basis tier. Proteine. — 6 Tabellen. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 535—37. 11/6. 1949. New Orleans, South. Reg. Res. Labor.)

ZAHN. 8030

Arthur H. Noble jr., Einwirkung von Wärme auf Textilausrüstungsmittel. Folgende Gruppen von Textilhilfsmitteln wurden untersucht: Sulfonierte Öle, sulfonierte Fettsäurederiv. (Weichmacher), synthet. substantive Weichmacher u. Beschwerungsmittel. Als Teste wurden gewählt: 1. Beschleunigte Alterung (5 u. 15 Min., 150°, 5 sowie 15 Min. bei 175°); untersucht wurde die Verfärbung. 2. Ranzigwerden: Aufbewahren 14 Tage lang bei 70° in geschlossenen Gefäßen. Zur Beurteilung dient der Geruch. 3. Verh. beim Erhitzen von 120 auf 205° (scorch tests). Baumwolltuch diente als Vergleichsprobe. Unbehandelte Baumwolle wurde nicht ranzig u. vergilbt erst nach 15 Min. langem Erhitzen auf 175°. Die Versuchsergebnisse sind in 22 Tabellen zusammengestellt. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 115—21. 7/2. 1949. Arnold Hoffmann & Co., Inc.)

ZAHN. 8032

Leonard Schapiro Schrumpfungskontrolle und haltbare mechanische Effekte mit U.-F.-Harzen. Die zur Verminderung der Schrumpfeigung den Cellulosekunstseiden einverleibten Harze wirken: 1. mechan. durch das auf u. in der Faser niedergeschlagene Harz; 2. durch Schaffung von Querverb. zwischen benachbarten Celluloseketten u. 3. durch Verhinderung der Quellung durch Blockierung der OH-Gruppen. Die Wahl des Polymerisationsgrades der Harze hängt von den gewünschten Eigg. ab. Die Harze, z. B. das monomere *Synthrez D*, oder das polymere *Synthrez C*, werden unter Zusatz eines Katalysators in W. gelöst u. die Gewebe damit imprägniert; ausgehärtet wird 5—7 Min. bei 270—280° F. Die Spannung, die man bei der Behandlung gibt, richtet sich nach einem Waschvorvers., mit dem der Schrumpungsgrad des Gewebes festgestellt wurde. Will man permanenten Glanz haben, so wird das Gewebe nach dem Färben u. Trocknen mit *Synthrez C* oder *D* u. *Harnstoff-* bzw. *Melaminformaldehydharz* behandelt, bei 400° F kalandert u. gegebenenfalls noch bei 270—280° F nachgehärtet. Schädliche Nebenprod. werden durch Spülen in H_2O_2 oder Perborat beseitigt. Weichmacher u. dergleichen können zugesetzt werden. Sollen die Gewebe Preßmuster erhalten, so geschieht dies vor dem Aushärten, auch kann das Harz stellenweise in Mustern aufgedruckt werden. Die Harzbehandlung kann mit einer wasserabstoßenden Imprägnierung, wie einer Wachs-Al(OH)₃-Imprägnierung oder einer Behandlung mit dem synthet. „Zelan“ kombiniert werden. Durch Imprägnierung mit Harnstoffformaldehydharzen kann auch die Wasserechtheit von Färbungen verbessert werden. (Rayon synthet. Text. 30. Nr. 9. 58—60. Sept. 1949.)

FRIEDEMANN. 8038

H. Stein, Dehnungsprüfungen am laufenden Faden. 3. Mitt. *Praktische Betriebskontrolle und Fehlerermittlung an Spinnerei- und Webereivorbereitungsmaschinen.* (2. vgl. C. 1949. I. 1063.) (Textil-Praxis 4. 487—91. Okt. 1949.)

P. ECKERT. 8040

K. Gapp, Der Maximalwärmegrad für Textilien. Graph. Darst. der Seng- bzw. Erweichungs- u. Schmelzpunkte der verschiedensten Textilfaserstoffe. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 364. Okt. 1949.)

P. ECKERT. 8040

Ernest K. Kaswell, Eigenschaften von Textilien bei tiefen Temperaturen. Zur Messung der Gebrauchstüchtigkeit von Textilien, bes. von Fallschirmleinen bei tiefen Temp., wurden vergleichende Unters. an unverstrecktem, teilweise verstrecktem u. voll ausbezogenem Nylon, plastifiziertem Nylon (Ameisensäure) Fiber A. Vinyon E bei —20 u. —60° durchgeführt. Gemessen wurde die Reißfestigkeit, die Dehnung u. die Energieaufnahme bei 65% relativer Feuchtigkeit. Mit fallender Temp. wird das normalerweise thermoplast. Polymere in zunehmendem Ausmaß versteift. Das zugelast. Verh. wurde bei verschied. Belastungsgeschwindigkeiten sowie bei wiederholter Be- u. Entlastung gemessen. Nylon übertrifft die Naturseide auch in ihren mechan. Eigg. bei —60°. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 127—34. 7/2. 1949. Fabric Res. Labor., Inc.)

ZAHN. 8040

Helmuth Wakeham, Feinstruktur von Baumwollfasern aus Dichtemessungen. 5 Rohbaumwollen, eine absorbierende Baumwolle u. Viscoseseide bekannter textiler Daten

wurden auf die scheinbare D. mit der pyknometr. Meth. in Bzl. sowie in Diocetylphthalat, ferner mit der Hg-Druckmeth. untersucht. Die D. der Baumwollen in Bzl. sind höher als in Diocetylphthalat. Ferner war die D. geschnittener u. gesiebter Baumwolle höher als diejenige ganzer Fasern. Zur Deutung der gefundenen Unterschiede werden folgende Faktoren diskutiert: Art der Porensysteme innerhalb der Fasern, Dimensionen der Moll. der verwendeten netzenden Fll., Abhängigkeit des Eindringvermögens nicht netzender Fll. vom Druck. Durch die Hg-Meth. kann man die durchschnittliche D. der Faser bestimmen. (Textile Res. J. 19. 595—605. Okt. 1949. Charlottesville, Inst. Textile Techn.)

ZAHN. 8044

Hermann Bogaty, Schädigung von Baumwolltextilien durch Bewitterung. Baumwollgewebe werden durch Bewitterung rascher abgebaut, wenn sie mit Kupfernaphthalen behandelt worden waren. Unwirksam erwies sich dagegen Phenylsalicylat (Salol), obwohl dieses Verb. UV absorbiert. Wetterungsschäden lassen sich durch Pyrogallol vermindern. Zusammenhänge zwischen den einzelnen Faktoren der atmosphär. Einw. einerseits u. den chem. Komponenten der ausgerüsteten Baumwolltextilien andererseits wurden krit. besprochen. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 253—59. 21/3. 1949. Washington, National Bureau of Standards.)

ZAHN. 8044

Louis Murat, Schnellere bakterielle Röste mit einer neuen Bakterie. Wie aus den Ausführungen hervorgeht, gestattet die Verwendung von „Clostridium corallinum“, einer neuen anaeroben Bakterie, eine wesentliche Abkürzung der Röstdauer. Die Bakterie, die von stäbchenförmiger Gestalt ist, besitzt eine Länge von 3—4 μ u. eine Breite von 0,8 μ . Weitere Einzelheiten hinsichtlich der Lebensbedingungen werden angeführt. Für die Röste haben sich metall. Behälter als ungeeignet erwiesen, empfohlen werden solche mit Keramikauskleidung. Das Verhältnis von Stengel zu Fl. beträgt 1:10 bzw. 1:20, bei einer Temp. von 37—40°. Die Röstdauer ist verschied. u. richtet sich nach Art u. Menge des Röstgutes. Bei Flachs nimmt die Röste ca. 2—4 Tage in Anspruch, bei Ramie 3—6 u. bei Alfa 6—8 Tage. (Ind. textile 66. 207—08. Juli 1949.)

P. ECKERT. 8050

Lauri Kiviranta, Bleichen von Leinen. Zur Vermeidung mechan. Schädigung bei der Leinenbleiche, soll der Prozeß möglichst rasch verlaufen. Die Bleichgüter sollen von den erforderlichen Lsgg. vor u. während der Behandlung gut gesättigt sein. Die alkal. Kochungen werden in stark reduzierenden Lsgg. durchgeführt. Oxydiert wird in sauren Lsgg., daher ergeben Bleichungen mit Chlorit bessere Qualitäten als die H₂O₂-Bleiche, die in alkal. Medium ausgeführt werden muß. Auch Hypochlorit kann in saurer Lsg. (pH 4,5 bis 5,0) verwendet werden. Als Stabilisator für die Peroxydbleiche (pH 11,6—10,7) dienen Mg-Salze. Der ganze Prozeß dauert 24 Stunden. Zur Qualitätskontrolle diene die Best. der Löslichkeitszahl nach NODDER (J. Textile Inst. 1931.285). (Amer. Dyestuff Reporter 38. 546—48. 25/7. 1949. Tampere, Finnland, Tampereen Pellava- ja Rautateollisuus, Osakeyhtio.)

ZAHN. 8050

Textile Machinery Corp., V. St. A., Entfernung lockerer bzw. ausfransender Enden von Fasern aus Kunstseide oder anderen synthet. Prodd., dad. gek., daß man die — gemischten — Fasern, Strähnen, Stoffe oder dgl. in ein Bad eintaucht, das die herausragenden Enden oder die lockeren Fasern gewissermaßen verbrennt oder aufrißt. Die bekannte Behandlung mit Gas (Abtrennen) kann außerdem auch noch vorgenommen werden. Ein aus je 50% Kunstseide u. Baumwolle bestehender Faden wird z. B. während 1/2 bis 2 Min. bei 24—27° durch ein aus NaOH bestehendes Bad gezogen, dann zwischen Walzen ausgepreßt, die überschüssige Base mit Essigsäure oder dgl. neutralisiert, die Ware gewaschen, wieder ausgepreßt u. getrocknet. — Zeichnungen. (F. P. 942 525 vom 27/2. 1947, ausg. 10/2. 1949.)

DONLE. 8025

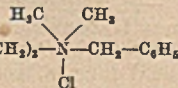
Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, Eine farblose, wachsartige Verbindung, die in KW-stoff-Lösungsmitteln klar lösl. u. in W. dispergierbar, als Textilbehandlungsmittel geeignet ist, erhält man durch Erhitzen von Hexamethylolmelaminhexamethyläther (I) mit Methylolestearamid (II), gegebenenfalls in Ggw. eines Verdünnungsmittels, wie Aceton, A., Äthylacetat. Man kann zu diesem Zweck z. B. 50 (Teile) I u. 100 II unter 50 mm Hg-Säule so lange auf 135° erhitzen, bis die Entw. der CH₂O- u. CH₃OH-Dämpfe aufgehört hat. (Schwz. P. 258 582 vom 24/5. 1946, ausg. 2/5. 1949. E. Priorr. 25/5. 1945 u. 5/4. 1946.)

STARGARD. 8029

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Elmer W. Cook, New York, N. Y., und Philip H. Moss, Greenwich, Conn., V. St. A., **Quaternäre Ammoniumverbindungen** der allg. Zus. R·CO·NH·(CH₂)_n·N(R₁)(R₂)(R₃)X (R = aliphat. KW-stoffrest mit mindestens 7 C-Atomen, R₁ u. R₂ = niedrigmol. Alkylreste, R₃ = Alkyl, Aralkyl oder ungesätt. aliphat. KW-stoffrest, X = Säurerest) verwendbar als *germicide* Mittel, sowie als Netz- u. Weichmachungsmittel für Textilien u. dgl., erhält man durch Behandlung eines

tert. Amins der Zus. $R \cdot CO \cdot NH \cdot (CH_2)_3 \cdot N(R_1)(R_2)$ mit einem alkylierenden Mittel, wie Alkylhalogenid, Dialkylsulfat, Aralkylchlorid usw. — Durch Rk. von $(CH_3)_2NH$ mit Acrylonitril erhält man β -Dimethylaminopropionitril, Kp.₂₂ 73–74°, das man in Ggw. von NH_3 u. RANBY-Ni als Katalysator bei 100° u. 90 at zum *N,N*-Dimethylpropylendiamin (I), Kp. 134°, hydriert. Aus I u. Myristoylchlorid erhält man dann *\gamma*-Myristylamidopropyl dimethylamin (II). Eine Lsg. von 6,2 (Gewichtsteilen) II u. 3,4 Benzylchlorid in 30 Bzl. erhitzt man 4 Stdn. unter Rückfluß u. erhält nach Abdest. des Bzl. im Vakuum *\gamma*-Myristylamidopropyl dimethylbenzylammoniumchlorid, hellfarbige amorphe, bei n. Temp. halb feste M., F. ca. 54°, lösl. in den meisten organ.

Lösungsmitteln, ergibt eine klare, 25% ig. wss. Lsg., wirksam gegen Staphylococcus aureus in einer Verd. $C_{12}H_{27} \cdot CO \cdot NH(CH_2)_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ von 1:25000 bei 37° (5 Minuten). — Ferner kann erhalten werden: *\gamma*-Caprylamidopropyl dimethylbenzylammoniumchlorid, viscoser Sirup; *\gamma*-Palmitylamidopropyl dimethylbenzylammoniumchlorid, opake, feste M., leicht lösl. in W.; *\gamma*-Laurylamidopropyl dimethylbenzylammoniumchlorid, farblose, viscoser M., lösl. in W.; *\gamma*-Stearylamidopropyl dimethylbenzylammoniumchlorid. (A. P. 2 459 062 vom 8/2. 1944, ausg. 11/1. 1949.) ROICK. 8029



Eastman Kodak Co., übert. von: Delbert D. Reynolds und John H. Van Campen, Rochester, N. Y., V. St. A., *N-Allylacrylsäureesteramide* der allg. Zus. $CH_2=CR-CO-O-CH-(CH_2)_n-CO-NH-CH_2-CR_1=CH_2$ (R = H, Halogen, CN, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy, Cycloalkyl, Carboxyacyl, Carboxyacyloxy, Piperidyl, Carboxy, Carbalkoxy oder NH_2 ; $R_1 = H$, Halogen oder Alkyl) erhält man durch Verestern von *N*-Allyllactamid oder *N*- $[\beta$ -substituierten allyl]-lactamiden mit Acrylsäure oder α -substituierten Acrylsäureanhydriden oder mit Acrylylchloriden. Mit den Acrylylchloriden wird bei höchstens 40° in inerten Lösungsmitteln in Ggw. eines säurebindenden Mittels, wie Na_2CO_3 , u. eines dehydratisierenden Mittels, z. B. $CaSO_4$, verestert; die Veresterung mit den Säureanhydriden wird in Ggw. eines Polymerisationsinhibitors, z. B. eines Cu-Salzes, u. in Ggw. einer organ. Base, z. B. Pyridin, durchgeführt. — Die erhaltenen Esteramide sind nichtarzig krist. Verb., lösl. in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Bzl., Chlf., Gemischen von Ae. u. PAe., Aceton, Dioxan usw. Sie können allein oder zusammen mit anderen ungesätt. Verb. polymerisiert werden u. sind dann in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Man kann sie daher zum Imprägnieren von Papier u. Textilien verwenden u. dann durch Polymerisation in unlösl. Harze überführen. Zur Copolymerisation kann man 0,2–99,8 (Gewichtsteile) der neuen Esteramide u. 99,8 bis 0,2 einer ungesätt. Verb. der allg. Zus. $CH_2=CHY$ oder $CH_2=CZY$ (Y u. Z = Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Aryloxy, Aralkoxy, Halogeno, Acylamido, Sulfonamido, Sulfamyl, Acyloxy, Carbalkoxy, Carbamid, Nitril, Aldehyd usw.) verwenden. — 258 (g) *N*-Allylacetamid, Kp.₁ 116°, 400 Methacrylsäureanhydrid, 15 cm³ wasserfreies Pyridin u. 5 Cu-Carbonat erhitzt man 18 Stdn. auf dem Dampfbad, versetzt mit 500 cm³ Bzl., wäscht mit wss. Na_2CO_3 -Lsg. u. dann mit W.. trockenet die Benzolschicht über wasserfreiem $MgSO_4$, treibt das Bzl. ab u. krist. die ausfallenden Kristalle aus einem niedrig sd. KW-stoff um. Man erhält *N*-Allyl- α -methacryloxypropionamid, F. 64°. — Ähnlich wird erhalten *N*-Allyl- α -acryloxypropionamid, Kristalle. — Zahlreiche Beispiele für Copolymerisationsprodukte. (A. P. 2 458 423 vom 22/11. 1947, ausg. 4/1. 1949.) ROICK. 8037

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: George C. Ward, Cumberland, Md., und Roger U. Genazzani, New York, N. Y., V. St. A., *Wiedergewinnung von Wolle aus Wolle-Celluloseacetatgemischen*. Aus Stapelfasern u. sonstigem Abfallmaterial werden die Celluloseester-Bestandteile durch Verseifen mit NaOH, KOH, Na-Silicat, NH_4OH , Na_2CO_3 , oder Methylamin, Äthylendiamin, Triäthanolamin entfernt, wobei die Wollfasern in unverminderter Qualität erhalten bleiben. Um die Wollfasern vor der Einw. der Alkalien zu schützen, werden dem Verseifungsbad 5–25% Na_2SO_4 , NaCl oder Na-Acetat zugesetzt. Das Fasermaterial wird mit wss. Lsgg. von 0,1–1% der Alkalien während 20 Min. bis 24 Stdn. bei 10–50° behandelt. Z. B. werden 0,2–8,6% NaOH u. 15–20% Na_2SO_4 bei 20–40° während 30 Min. bis 16 Stdn. verwendet. Hieran schließt sich eine Carbonisierung mit 4–8% H_2SO_4 oder $AlCl_3$ oder HCl. Die Farben werden abgezogen bzw. die Fasern wesentlich aufgehellt durch eine 20 Min. dauernde Behandlung mit 1% ig. Lsg. von $NaHSO_3$ bei 50°. (A. P. 2 472 238 vom 10/3. 1944, ausg. 7/6. 1949.)

KISTENMACHER. 8045

William G. Abbott Jr., Milford, N. H., V. St. A., *Herstellung von Stapelfasern im Spinnbad*. Viscoselsg. in homogener Phase u. Caseinslg. in dispergierter Phase, wobei jedoch die eine Phase noch fließfähiger als die andere ist, werden gemeinsam als alkal. Lsg. durch eine Spinnöse gepreßt. Hierbei verstopfen die Düsenöffnungen abwechselnd durch die Viscose bzw. das Casein u. es entstehen in einem Härte- oder Fällbad aus

schwefliger Säure u. Formalin nicht zusammenhängende Fäden bzw. kurze Fasern, die abwechselnd aus den beiden verschied. Stoffen bestehen. Ein Zusammenkleben der Fäden wird durch die verschied. Oberflächenspannungen der Fäden verhindert, deren Bildg. eine Zeichnung veranschaulicht. (A. P. 2 473 499 vom 30/4. 1946, ausg. 21/6. 1949.)

KISTENMACHER. 8073

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Rudolph Woodell Kenmore, New York, N. Y., V. St. A., *Kalt gestreckte Cellulosegarne*. Zur Herst. eines Cellulosefadens, der die gleichen Eigg. wie Polyamidfäden hat, wird eine Viscose mit 7—9% Cellulose u. 6—9% Laugegeh. in ein schnell wirkendes Fällbad bei 75°, bestehend aus Mononatriumphosphat 19%, Dinatriumphosphat 5, Natriumsulfat 10 u. W. 66, gesponnen. Durch Zusatz von Phosphorsäure wird auf ein pH 5 eingestellt. Der Faden wird dann während 30 Min. bei 100° in einem Bad von der gleichen Zus. wie das Fällbad regeneriert, u. zwar ohne Spannung. Dann wird gespült, getrocknet u. 3 Min. in Ammoniaklsg. getaucht, hierauf zentrifugiert u. bei Zimmertemp. getrocknet. Das Garn kann jetzt um 250% gestreckt werden, bei Anfeuchtung um 300%. Da das Garn eine gewisse Thermoplastizität besitzt, ist während des Ziehens bei Verwendung erhitzter Metallflächen eine weit geringere Spannung erforderlich. Die Behandlung mit Ammoniak kann mehrmals wiederholt werden. Einige Tabellen zeigen die Zus. der verwendeten MÜLLER-Bäder, die physikal. Eigg. der Garne u. die Anzahl der Ammoniakbehandlungen. Eine weitere Tabelle zeigt die Festigkeit u. Streckung der Garne vor u. nach der Behandlung mit Ammoniak u. beim kalten Strecken. Das Strecken kann auch in einem Bad aus Mono-, Di-, Trinatriumphosphat, Glycerin oder Formalin erfolgen. Bei Verwendung des letzteren wird ein nicht brüchiges, knitterfestes Material erhalten. Bei höheren Temp. wird ein größerer Streckungsgrad erreicht. (A. P. 2 462 927 vom 6/11. 1943, ausg. 1/3. 1949.)

KISTENMACHER. 8073

Gustave Capron, *Technologie Chimico-Textile*. 3 Bände. Paris: Les Editions Textile et Technique. 1949. (1191 S. m. zahlr. Abb.) fr. 5460,—.

P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres with particular reference to Rayon*. London: Cleaver-Hume Press; Amsterdam, New York: Elsevier Publishing Co. 1949. (XXII + 534 S. m. 225 Fig.) \$ 9,50.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Je. W. Kondratjew, *Die Chemie der Torfbildner*. 2. Mitt. *Die Oxydation von Drepanocladus- und Sphagnummoos durch Wasserstoffsuperoxyd*. (1. vgl. C. 1950. I. 142.) Zur Klärung der Ursachen, die bei der Lignin-Best. nach der üblichen Säuremeth. u. nach der Dioxanmeth. bei den Moosen Drepanocladus vernicosus u. Sphagnum subulicor. zu verschied. Resultaten führen, unterzieht Vf. beide Materialien nach Extraktion mit Bzl. u. Entfernung der Hemicellulosen durch Hydrolyse mit verd. 5% ig. HCl einer milden Oxydation bei Zimmertemp. mittels H_2O_2 bei Ggw. von $Ba(OH)_2$. Durch den Oxydationsprozeß wurden jene Bestandteile der Moose zum Verschwinden gebracht, die bei Einw. konz. Säuren das sogenannte Säurelignin geben. Es bildeten sich hierbei neben reduzierenden Substanzen hauptsächlich Xylon- u. Gluconsäure, außerdem wahrscheinlich auch Uronsäuren. Es gelang nicht, arom. Prodd. nachzuweisen. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 882—86. Aug. 1949. Moskau, Med. Inst., Lehrstuhl für allg. Chem.)

ULMANN. 8122

Je. W. Kondratjew und M. A. Golubjatnikowa, *Die Chemie der Torfbildner*. 3. Mitt. *Die Hemicellulose einiger pflanzlicher Materialien und ihre Umwandlung während des Prozesses der Torfbildung*. (2. vgl. vorst. Ref.) Mit 5% ig. HCl auf dem sd. Wasserbade im Verlauf von 2,5 Std. durchgeführte Hydrolyse des entbituminierten pflanzlichen Materials von Sphagnummoos (I) u. Wollgras (II) ergab im gereinigten Hydrolysat bei I 29,18% reduzierende Stoffe, bei II 30,84% bezogen auf die organ. Masse. Die Hemicellulosen von I setzen sich zusammen aus 50,27% Uronsäuren, 16,59% Pentosen u. 22,43% Fructose, entsprechend finden Vf. bei II 18,02%, 70,31% u. 8,17%. Mannose, Galaktose u. Glucose finden sich nur in untergeordneten Mengen. Entsprechend an 6 verschied. Torf-Proben durchgeführte Unterss. zeigten, daß gegenüber Verrotzungsprozessen der Polyuronkomplex u. die Fructose enthaltenden Hemicellulosen am empfindlichsten sind. Infolge von Depolymerisation der Cellulose steigt der Geh. an Glucose hingegen an. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 1002—07. Sept. 1949. Moskau, Torfinst.) ULMANN. 8122

—, *Die Verwendung von Torf*. Eigg., Aufbereitung, Verwendung als Brennstoff im Haushalt u. in der Industrie. Dampferzeugung, Verkokung, Wachs-Extraktion. (Coke and Gas 11. 286—91. Aug. 1949.)

F. SCHUSTER. 8122

—, *Freibrennende, rauchlose Haushaltbrennstoffe*. Bedeutung der Zündtemp. u. der Verbrennlichkeit für die prakt. Anwendung von Koksen als Brennstoffe im Haushalt.

Prakt. Feuerungsverss. mit Anthracit, Schwelkoks, Gaswerkskoks aus verschied. Ofensystemen u. aus verschied. Kohlen sowie Kohlenmischungen. (Coke and Gas 11. 173—79. Mai 1949.) F. SCHUSTER. 8144

M. D. Edington, *Die Herstellung von Schmelzkoks*. Vf. behandelt die Verwendung geeigneter Kohle, die Verkokungsverf. u. die Produktion eines aus Spezialkohle im langsamen Ofengang hergestellten Kupolofen-Schmelzkokes u. eines großstückigen Gießereikokes. Es wird angeregt, Koks kleinerer Stückgröße zu erproben. — Skrifftum nach 1946. (Foundry Trade J. 87. 149—53. 4/8. 1949.) KRÄMER. 8144

Kurt Guthmann, *Generatoralkogas, besonders aus der Braunkohlenbrikett-Vergasung*. Überblick über die neue Entw. im Gaserzeugerbetrieb bis zum hochgereinigten Kaltgas unter bes. Berücksichtigung der Braunkohlenbrikett-Vergasung. Es wird über die Feinreinigungsverf., bes. die elektr. Gasreinigung, Entteerung u. Entölung von Generatorgasen berichtet. Weiter werden die Verwendungsmöglichkeiten für Teer u. Teeröl unter Hinweis auf die Dest. zur Gewinnung von Schmierölen, Kraftstoffen für Vergasermotoren usw. aufgezeigt. (Stahl u. Eisen 69. 543—52. 4/8. 1949. Düsseldorf.) HABEL. 8150

N. B. Szyszakow, *Erzeugung von Stadtgas durch Vergasung fester Brennstoffe*. Inhaltlich ident. mit der im Wiestnik inz. Tjechnikow 1947, Nr. 1, 23 veröffentlichten Arbeit. (Gaz, Woda Techn. sanit. 23. 6—11. Febr. 1949.) FREYTAG. 8156

L. Charles, *Verteilung von Naturgas in städtischen Rohrnetzen*. Ergebnisse der Versorgung südwestfranzös. Städte mit reinem Naturgas mit einer Mindestverbrennungswärme von 9000 kcal/Nm³ u. einer auf Luft bezogenen D. von 0,6. (J. Usines Gaz 73. 126—28. Juni 1949.) F. SCHUSTER. 8156

S. H. Stokes, *Verdünnung von Koksofengas mit Generatorgas*. Ungereinigtes Koksofengas gleichmäßiger Zus. wurde mit 8—10% Luft verd. u. so vor der Abgabe an die Verbraucher in Trockenreinigern von H₂S befreit. Zur Vermeidung der starken Korrosionswrkg. des sauerstoffreichen Abgabegases wurde der Luftzusatz auf 3% verringert u. der Heizwert dann durch Zusatz von Generatorgas eingestellt. Damit konnte bei gleichem Heizwert des Abgabegases die Gasmenge wesentlich gesteigert werden. Die Reinheit des Abgabegases blieb unverändert. Die Korrosionswrkg. war jedoch wesentlich verringert. (Gas J. 258. [101.] 730—31. 22/6. 1949.) F. SCHUSTER. 8156

—, *Erdöl und Chemie*. Kurze Übersicht über die Arbeitsgebiete des Chemikers in der Erdölindustrie u. in der Weiterverarbeitung von Erdölprodukten. (Techn. Appl. Pétrole 4. 753, 756. Febr. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 8186

L. C. Stevens und B. P. Boots, *Die Produktion aus Kondensat-Öllagerstätten*. Vff. behandeln zunächst theoret. das Phasen-Verh. bin. u. höherer KW-stoffsysteme u. erläutern dabei ausführlich den Begriff der „retrograde condensation“, die man etwa durch den rückläufigen Verlauf der Druck-Temperaturkurve eines bin. Gas-Flüssigkeitsgemisches kennzeichnen kann (vgl. KAYE, C. 1943. II. 1339 u. REID, C. 1941. II. 1926). Dann werden die Vorkk. von Kondensat-Öllagerstätten in den USA besprochen sowie die Verf. ihrer Ausbeutung durch Adsorption oder Adsorption u. als Erdgashydrate (vgl. WILCOX, CARSON u. KATZ, C. 1942. II. 1309 u. 1943. II. 1936). Die Gewinnung von KW-stoffen durch Rückführung der Gase in die Sonden, das „cycling system“, wird ausführlich behandelt. — 22 Kurven u. Abbildungen. Diskussion. (J. Inst. Petrol. 35. 309—49. Mai 1949. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij u. Shell Oil Inc.) ECKSTEIN. 8190

C. N. Sjogren und J. M. Deal, *Entwurf und Konstruktion eines Laboratoriums für eine Erdölraffinerie*. (Ind. Engng. Chem. 41. 1657—64. Aug. 1949. Wilmington, Calif.)

EDLER. 8194

T. G. Hunter und T. F. Brown, *Entparaffinierung von Mineralöl durch Flüssig-Flüssig-Extraktion*. Unters. einiger Möglichkeiten, die sich für die Entparaffinierung von Ölen mit Lösungsm. bieten, wenn im Gegenstrom u. bei Temp. oberhalb des F. des Paraffins, aber unterhalb der krit. Lösungstemp. von Paraffin u. Lösungsm. gearbeitet wird. Für die aus reinen Substanzen bestehenden tern. Systeme: 1. Cetan-C₁₈H₃₈-Anilin; 2. Cetan-Cyclohexan-Anilin; 3. Cetan-n-Heptan-anilin, in denen Cetan mit F. 18° das Paraffin u. Anilin das Lösungsm. darstellt, ergaben sich (bei 1 ata u. 25°) die besten erzielbaren Trennungsmöglichkeiten bei naphthen. u. paraffin. Ölen. Mit einem 15,4% Paraffin enthaltendem schweren Destillat aus getopptem Rohöl, von dem 95% zwischen 140 u. 260° (bei 20 mm) übergehen u. Aceton als Lösungsm. sind keine befriedigenden Ergebnisse zu erwarten. Das gleiche wurde mit Anilin in einer Laboratoriumsapp. für kontinuierliche Arbeitsweise im Gegenstrom behandelt. Das Ergebnis der Entparaffinierung war schlechter als das mit der alten Ausfriermethode. Bei Ölen höheren Paraffingeh. sind günstigere Ergebnisse wahrscheinlich. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß in der Praxis mit geeigneteren Lösungsmitteln gearbeitet wird, u. daß der Extraktionsprozeß heute ökonom. ist als das Ausfrierverfahren. (J. Inst. Petrol. 35. 73—87. Febr. 1949.)

FREE. 8194

Matthias Pier, Einiges über Hydrier- und Spaltkatalysatoren bei der Öl- und Kohleverarbeitung. Auf der Suche nach schwefelsten Katalysatoren für die Kohleverarbeitung wurden vorwiegend Sulfide u. Oxyde der sechsten Gruppe erprobt; einen wesentlichen Fortschritt brachte dann ein auf spezielle Weise hergestelltes Wolframsulfid, das sich als bes. akt. Gasphase-Katalysator erwies. Das über $(NH_4)_2WO_4$ mit H_2S u. H_2 bei 400° erhaltene WS_2 ist ein grauschwarzes Kristallpulver, das zum Gebrauch in Zylinderform gepreßt wird u. als Gasphasekatalysator ca. zwei Jahre unter üblichen Betriebsbedingungen eine genügende Aktivität beibehält. Das in einem hexagonalen Schichtengitter kristallisierende WS_2 liegt in einer Pseudomorphose nach $(NH_4)_2WS_4$ vor, der akt. Katalysator liegt in einer Blättchendicke von ca. 30 \AA u. einer Breite von $50-60 \text{ \AA}$ vor. Äthylen wird gegenüber Äthan bevorzugt an WS_2 adsorbiert, auch H_2 wird wesentlich stärker festgehalten als an SiO_2 -Gel u. Aktivkohle. Die Anwendungen des Katalysators für Hydrierungen, Raffinationen, d. h. der Red. organ. Sauerstoff-, Stickstoff- u. Schwefelverb., für Isomerisierungen u. spaltende Hydrierungen werden besprochen. Das WS_2 kann nun durch geeignete Zusätze zu reinen Hydrierungskatalysatoren u. zu reinen Spaltkatalysatoren, d. h. Benzinisierungskatalysatoren, abgewandelt werden. Durch Kombination mit neutralen u. bas. Katalysatoren wird WS_2 zum Hydrierungskatalysator, saure Katalysatoren, wie Bleicherden, künstliche Silicate u. Kieselgel machen es zum Benzinisierungskatalysator. Theoret. ist der Zusammenhang zwischen Aciditätseigg. der Katalysatoren einerseits u. ihrer Spalt- u. Hydrieraktivität andererseits nicht geklärt, er stellt aber in der Entw. dieser Katalysatoren eine brauchbare Arbeitshypothese dar. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 291-301. Okt. 1949. Heidelberg.)

SCHÜTZA. 8196

—, Vereinfachung der Bestimmung des Carburierwertes von Gasölen. Zusammenfassender Bericht über die Versuchseinrichtung im Gastechnolog. Inst. von Chicago. Ein Vgl. der Ergebnisse von Crackverss. in einem Laboratoriumsöfen mit dem C/H-Verhältnis von Gasölen zeigte, daß sich aus dem C/H-Wert der Carburierwert eines Öls ziemlich genau angeben läßt. Dadurch vereinfacht sich die Best. des Carburierwertes auf die Ermittlung des C/H-Wertes, der sich rechner. aus 3 von den folgenden 5 Kenngrößen eines Öls ergibt: D., mittlerer Kp., Destillationsverlauf, mittlere Dispersion, Anilinpunkt. (Amer. Gas Assoc. Monthly 31. 19-20. März 1949.)

F. SCHUSTER. 8212

Hans Feichtinger, Gewinnung von Schmierölen und verbesserten Dieseldienststoffen aus Braunkohlenschwelter-Destillaten mit Flußsäure. In einer näher beschriebenen App. aus Silberstahl wurde ein Braunkohlenschwelter-Destillat zu der vorgelegten Menge 96,8% ig. HF bzw. 96% ig. H_2SO_4 unter Rühren u. Einhaltung einer bestimmten Reaktionstemp. u. -zeit gegeben. In je einer Versuchsreihe wurde das Verhältnis Säure:Öl, die Reaktionsdauer u. die temp. verändert. Nach beendigtem Vers. wurde das Reaktionsprod. auf Eis gegeben, von der wss. Schicht getrennt, mit warmer NaOH-Lsg. u. mehrmals mit warmem W. gewaschen, sowie anschließend über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Schließlich wurde durch Dest. in Dieseldienststoff, Schmieröl u. Destillationsrückstand zerlegt. Bei steigendem Verhältnis H_2SO_4 :Öl u. konstanter Reaktionszeit nimmt die Ausbeute an Reaktionsprod. proportional ab, während bei einem Verhältnis 1:1 die Schmierölausbeute ein Maximum zeigt. Die DD. der Schmieröle u. Dieseldienststoffe fallen mit steigendem Säureverhältnis, ebenfalls die Viscositäts-Polhöhen u. die Jodzahl. Die Stockpunkte der Schmieröle sind unabhängig von der angewandten Säuremenge, während bei den Dieseldienststoffen dieselben ansteigen. Ebenfalls steigt die Cetanzahl. H_2SO_4 -Behandlung bedingt eine Abnahme des korrosiven S. Bei HF ist der Verlust durch Säureteer weniger groß als bei H_2SO_4 . Bei einem Öl-Säureverhältnis von 4:1-2:1 bleibt die Ausbeute an Dieseldienststoff konstant, während die Schmierölausbeute ansteigt. Die D. des behandelten Öles steigt mit zunehmendem Säure-Ölverhältnis im Gegensatz zur H_2SO_4 an. Das Viscositäts-Temperaturverh. der HF-Öle ist schlechter als das der durch H_2SO_4 Behandlung gewonnenen. Die Cetanzahl der Dieseldienststoffe steigt, wenn auch weniger als bei H_2SO_4 . Bei einem H_2SO_4 -Ölverhältnis 1:1 u. einer Reaktionstemp. von 0° ist der Umsatz nach 75 Min. im wesentlichen beendet. Bei HF ergab sich nach 75 Min. ein Stillstand der Reaktion. Als günstigste Reaktionstemp. wurde bei H_2SO_4 0° ermittelt. Bei HF wurden Bestwerte bei einem Säure-Ölverhältnis 1:4, einer Reaktionsdauer von 75 Min. u. einer Temp. von 20° gefunden. Nach den Versuchsergebnissen zeigt HF gegenüber H_2SO_4 mancherlei Vorteile hinsichtlich Ausbeute, Verlusten durch Säureteer u. dem Aufarbeiten. Die erhaltenen Prodd. zeigen einen verringerten Geh. an S u. sind F-frei. Die gewonnenen Schmieröle entsprechen den Normen, die Dieseldienststoffe annähernd. (Chem.-Ing. Techn. 21. 180-84. Mai 1949. Hannover.)

EDLER. 8212

G. Laude und J. Wiemann, Betrachtungen über die Untersuchungsmethoden für Transformatoröle. Vff. setzen an den amerikan., belg., deutschen, engl. u. französ. Prüfungs-

methoden für Transformatorenöle aus, daß sie zu hohe Erhitzungstemp. (150—200°) vorschreiben u. bei den oxydierten Ölen die gebildeten Säuren nicht berücksichtigen. Sie verweisen auf die Schweizer Meth. (STADER, Bull. der I.A.S.E. 1925, No. 4) u. schlagen folgende Meth. als geeignet vor: 3 Proben von je 10—12 g des gleichen Öles werden in Proberöhren in ein Ölbad gestellt, das selbst in einem Wärmeschrank steht. Man hält die Proben 360 Stdn. auf 115° u. bestimmt nach dem Abkühlen gravimetr. die entstandenen Ndd. u. im Öl in Ggw. von 50 cm³ A. mit Alkaliblau 6 B die Säuren. Vor der Bedandlung wird die SZ. bestimmt. — Beim Vgl. der Ergebnisse einer 125std. Erhitzung auf 150° u. einer 360std. auf 115° wird festgestellt, daß 15 Fälle vergleichbar, 4 nicht vergleichbar sind. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 420—21. Mai/Juni 1949. Lille, Fac. des Sci., Labor. National des matières grasses et Labor. de Chimie Générale.) ROTTER. 8218

R. Halder, *Schmierverhalten und chemische Konstitution*. Es wurden Verss. durchgeführt, um das Schmierverh. u. dessen Beziehungen zur chem. Konst. zu klären, dergestalt, daß Ester n-aliphat. (C₄—C₁₂) u. cycl. Alkohole (Cyclohexanol, Methyl- u. Dimethylcyclohexanol) mit Adipin-, β-Methyladipin- u. Sebacin säure mit verschied. Werkstoffen auf ihre Reibungszahl geprüft wurden. Am deutlichsten treten die Unterschiede der einzelnen Verbb. bei Verwendung von Leichtmetall als Werkstoff hervor. Verlängerung der Alkoholkette verursacht eine merkliche Erniedrigung der Reibungszahl. Wirksamer noch ist eine Verlängerung der Kette auf der Säureseite. Cycl. Alkohole an Stelle der aliphat. in den Estern verhalten sich ungünstiger. Die aliphat. Alkohole ergeben gegenüber dem Cyclohexanol u. seinen untersuchten Methylhomologen größeren Abrieb. Ebenfalls steigt dieser Wert mit zunehmender Kettenlänge der Säure. Im allg. entspricht eine kleine Reibungszahl einem hohen Metallabtrag. (Brennstoff-Chem. 30. 313—14. Sept. 1949. Memmingen.) EDLER. 8220

E. Heidebroek, *Neuere Methoden zur Bestimmung der Schmierfähigkeit von Ölen und anderen Schmierstoffen*. Die Schmierwrkg. ist abhängig vom Schmiermittel, von den die Schmierichten begrenzenden Werkstoffen u. von der konstruktiven Anordnung der Schmierstelle. Beschreibung der im Labor. für Schmierungstechnik der TH Dresden entwickelten Apparate, die eine Klassifizierung der heute anfallenden Schmierstoffe nach anderen als den bisher üblichen chem. Verff. gestatten. (Bergbau u. Energiewirtsch. 2. 131—32. April/Mai 1949.) ALLNER. 8220

Directie van de Staatsmijnen in Limburg und Centinus Krijgsman, Holland, *Aufbereitung von Mineralien*. Eine wss. Suspension eines zerkleinerten Minerals, in der das Verhältnis zwischen kleineren u. größeren Teilchen so konstant wie möglich gehalten wird, wird kontinuierlich unter dem eigenen Gewicht einem Cyclon tangential zugeführt u. dadurch in rotierende Bewegung versetzt. Hierbei scheiden sich die Teilchen von verhältnismäßig großer D. als äußere Schicht von einer inneren, aus Teilchen mit geringerer D. bestehenden Schicht. Beide Schichten werden in getrennten Leitungen aufgefangen u. Schüttelsieben zugeführt. — Aufarbeitung von *schieferhaltiger Rohkohle u. dergleichen*. — Zeichnungen. (F. P. 943 292 vom 14/3. 1947, ausg. 3/3. 1949. A. Prior. 14/3. 1946.)

DONLE. 8135

C. D. Patents Ltd., London, England, übert. von: John Godolphin Bennet, David Blythe Foster, Charles Desmond Greaves, George Cordery Phillpotts, London, Marcello Pisani und William Julianus Kramers, Kingston-on-Thames, England, *Herstellung von Koksbricketts*. Fein zerkleinerte, backende Kohle mit ca. 13—30% flüchtigen Bestandteilen, auf aschefreie Substanz bezogen, oder Mischungen solcher mit wenig backenden Eigg. werden unter einem Druck von mindestens 2 t/Quadrat Zoll in Formen gepreßt. Der Preßkuchen wird in einer nicht oxydierenden Atmosphäre auf mindestens 550° erhitzt, wobei das Brikett frei von Rissen u. sichtbarer Zellenstruktur erhalten wird. Das Brikett wird dann in einer nicht oxydierenden Atmosphäre gekühlt. (A. P. 2 461 365 vom 17/10. 1945, ausg. 8/2. 1949. E. Prior. 2/11. 1944.)

HOLM. 8137

Imperial Chemical Industries Ltd. und Michael Henry Miller Arnold, England, *Verfahren, um Feststoffe kontinuierlich miteinander in Berührung zu bringen*. Man führt einem Behälter einen Feststoff, der durch ein Gas oder einen Dampf fluidifiziert ist, zu, wobei dieser Stoff sich zu einem zweiten, in dem Behälter befindlichen Feststoff, ähnlich wie das Gas bzw. der Dampf, bewegt. Der erste Stoff wird an einer von seinem Eintrittsort entfernten Stelle abgezogen. Auch der zweite Stoff kann fluidifiziert sein; seine physikal. Eigg. (Teilchengröße) müssen so sein, daß er, im Gegenstrom von oben fließend, zwar mit dem aufsteigenden ersten Stoff in innigen Kontakt kommt u. z. B. ein optimaler Wärmeaustausch erfolgt, aber dennoch kontinuierlich herabfällt u. für sich aufgefangen werden kann. Derjenige Feststoff, der erhitzt, gekühlt usw. werden soll, kann z. B. ein (fluidifizierter) Katalysator sein u. der andere aus Metallteilchen, die auf bestimmte Temp. erhitzt sind, bestehen. — Bei der katalyt. Behandlung von *Wassergas* mit Wasserdampf zur

Erhöhung seines H₂-Geh. kann das unerwünschte, während der Rk. sich bildende CO₂ durch fluidifiziertes CaO absorbiert werden. (F. P. 941 691 vom 2/7. 1946, ausg. 18/1. 1949. E. Priorr. 13/6. 1945 u. 17/5. 1946.) DONLE. 8153

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. in Auflösung), Ludwigshafen a. R., Herstellung von Acetylen aus gas- oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen in elektrischen Bogen unter Verwendung von mit Hohlelektroden versehenen Öfen, in die man die Gase u. Dämpfe in tangentieller Richtung (u. nicht durch die Hohlelektroden) einführt u. aus denen man sie durch eine geerdete Hohlelektrode ableitet, dad. gek., daß man das Verhältnis von Spannung zu Stärke im Bogen unterhalb 10, vorzugsweise unterhalb 5 hält. Im prakt. Falle soll es jedoch nicht kleiner als 0,5 oder als 1 sein. Man bedient sich im allg. eines hochgespannten Gleichstroms. — Z. B. führt man einem Ofen, der im Bogen ein Verhältnis 3,8 (ca. 1000 Amp. u. 3800 V) aufweist, ein Gasgemisch zu, das zu 75% aus Paraffinen (durchschnittlich 1,5 C-Atome pro Mol.) besteht. Die abziehenden Gase bestehen aus 17,9% C₂H₂, 2,2% C_nH_{2n}, 0,15% O₂, 1,55% CO, 7,9% CH₄ u. Homologen, 0,6% N₂, 69,7% H₂. Auf 1 kg C₂H₂ u. Homologe werden 2 kg Paraffine u. 8,5 kWh verbraucht. — Ist das Stromspannungs-Stärkeverhältnis 15, so fällt die Ausbeute an C₂H₂ auf 14,5%. (F. P. 941 897 vom 17/2. 1947, ausg. 24/1. 1949.) DONLE. 8163

Aktiebolaget Separator-Nobel, Schweden, Raffination von Erdölen, Schieferölen, Teeren usw., bei der das Material mit einer Säure (H₂SO₄) zur Extraktion reaktionsfähiger Bestandteile behandelt u. die Lsg. (extrahierte Phase) von dem behandelten Öl (Raffinierungsphase) durch Zentrifugierung getrennt wird, dad. gek., daß man die Raffinierungsphase unter Verwendung der in ihr enthaltenen Restsäure einer Sekundär-Rk. unterwirft u. den dabei entstehenden Teer aus dem Öl entfernt. Die Rk. kann in Ggw. von Mitteln, die den Teer agglomerieren, z. B. wss. Lsgg. der Oxyde, Hydroxyde oder Salze von Metallen der 1. u. 2. Gruppe des period. Syst., u. unter Einblasen von Luft durchgeführt werden. Das teerfreie Raffinat wird mit Kalk oder dgl. neutralisiert u. von den Neutralisierungsprod. durch Zentrifugierung, zweckmäßig unter Einleiten von W., befreit. — Vorrichtung. (F. P. 943 565 vom 25/3. 1947, ausg. 11/3. 1949. Schwed. Prior. 2/5. 1946.) DONLE. 8195

Jean Léon Gradoux, Houilles, Frankreich, Desodorisieren von Kohlenwasserstoffen, wie Benzin. Man gibt zu 438 Liter W. 63 cm³ CABOSche Säure, läßt abkühlen, versetzt mit 8 kg KMnO₄, verrührt 40 Min. mit 1000 Liter KW-stoff, dekantiert nach 32 Stdn., läßt auf den KW-stoff 12 Stdn. 20 Liter H₂O₂ einwirken, dekantiert, trocknet mit 12 kg CaCl₂, filtriert über Ca(OH)₂. (F. P. 943 011 vom 11/3. 1947, ausg. 24/2. 1949.) DONLE. 8195

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Entparaffinieren von Mineralölen und ihren Fraktionen. Man zerlegt sie durch Dest. in Fraktionen, so daß in jeder Fraktion der F. des geradkettigen Paraffin-KW-stoffs mit dem niedrigsten F. höher ist als der des Isoparaffins oder cycl. Paraffins mit dem höchsten F., kühlt jede Fraktion nach Zugabe eines Lösungsm. auf eine Temp. ab, bei der die Löslichkeit der geradkettigen Paraffine sehr gering wird, aber die Isoparaffine u. cycl. Paraffine in Lsg. bleiben, kühlt dann weiter ab u. trennt die sich nun abscheidenden Isoparaffine u. cycl. Paraffine ebenfalls ab. Nach der Abscheidung der n. Paraffine kann man z. B. auf unterhalb —50° kühlen, das im wesentlichen aus aromat. Bestandteilen bestehende fl. Öl entfernen, zum festen Anteil ein Lösungsm. geben, die M. an fl. u. festen Isoparaffinen u. cycl. Paraffinen bei —10 bis —15° abtrennen. Die Filtrate der verschied. Fraktionen lassen sich nach der ersten Entparaffinierung vereinigen u. gemeinsam von Isoparaffinen u. cycl. Paraffinen befreien. Als Lösungsmittel benutzt man Methylisobutyl-, Methyläthylketon, Aceton, Äthylacetat, gegebenenfalls zusammen mit Bzl. u. dergleichen. (F. P. 942 989 vom 10/3. 1947, ausg. 23/2. 1949. Holl. Prior. 11/9. 1946.) DONLE. 8195

Universal Oil Products Co., übert. von: Lyman C. Huff, Chicago, Ill., V. St. A., Katalytische Umwandlungen. Vorr. zum Reformieren, Dehydrieren, Aromatisieren u. bes. Cracken von KW-stoffen mit üblichen Katalysatoren in Form von festen Kugeln von 2—4 mm Durchmesser u. anschließender Regeneration der Katalysatoren. Apparatve Einzelheiten. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 463 623 vom 12/4. 1944, ausg. 8/3. 1949.) B. SCHMIDT. 8197

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: Kenneth M. Watson, Madison, Wis., V. St. A., Verfahren und Vorrichtung zum katalytischen Spalten von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase u. anschließender Regenerierung des Katalysators. Der granulierten Katalysator bewegt sich in der Crackkammer von dem oberen Teil abwärts nach unten, während die zu spaltenden KW-stoffdämpfe oder Luft oder ein Gemisch von Luft u. Wasserdampf bei der Regenerierung aufwärts durch den Katalysator im Gegenstrom fließen. — Die Vorr. u. ihre Wirkungsweise sind durch zwei Zeichnungen näher erläutert. (A. P. 2 459 056 vom 31/12. 1945, ausg. 11/1. 1949.) F. MÜLLER. 8197

Cie. Française des Procédés Houdry, Frankreich, Raymond C. Lassiat, George H. Kelso und James E. Evans, V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen (Spaltung, Reformierung, Dehydrierung usw.)* unter Verwendung einer in stationärer Schicht angeordneten Kontaktmasse. Das Verf. besteht aus einer endotherm. Umwandlungsphase u. einer exotherm. Regenerierphase, in der die kohlehaltigen Ablagerungen, die sich auf dem Katalysator bilden, durch — wenigstens partielle — Verbrennung entfernt werden. Die Kontaktmasse umschließt eine Anzahl von indirekt wirkenden Wärmeaustauschern u. hat eine Wärmekapazität von mehr als 0,2 kcal pro Liter u. Centigrad. Die Zwischenräume, die die einzelnen, regelmäßig angeordneten Austauscher trennen, sind so gewählt u. auf die Wärmekapazität der Kontaktmasse abgestimmt, daß der Temperaturgradient im Innern der M. keine für Katalysator u. Reaktionskammer schädliche Höhe erreichen kann. Die Kontaktmasse setzt sich aus 40—90 (Vol.-%) Katalysator (Si-, Al-Gel usw.) u. 60—10 feuerfester M. (Quarz, Korund, Mg-, Be-, Zr-Oxyd usw.) zusammen. Man arbeitet zweckmäßig so, daß sich bei einer Spaltungsdauer von 10 Min. pro Liter Kontaktmasse weniger als 5,8 g Ablagerungen bilden. Hierfür müssen folgende Reaktionsbedingungen eingehalten werden: Temp. von 370—510°, bes. 400—480°; Druck bis 7 kg, bes. 3—3½ kg/cm²; Beschickung: 0,4—8, bes. 0,5—4 Vol. fl. Öl pro Vol. fester Katalysator u. pro Stde. sowie 0—25 (Gewichts-% der Charge) an Wasserdampf. — Beispiele für die Spaltung von Texasgasölfraktionen; Tabellen; Zeichnungen. (F. P. 942 576 vom 1/3. 1947, ausg. 11/2. 1949. A. Prior. 2/3. 1946.) DONLE. 8197

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: John D. Upham, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, bes. Spaltung von KW-Stoffen nach dem sogenannten *Rieseließverfahren*, wobei die feinen festen Katalysatorpartikeln durch einen von unten her geleiteten Gasstrom in eine wirbelnde Bewegung versetzt werden. Als Katalysator dient ein akt. SiO₂-Hydrogel, welches geringe Mengen Al₂O₃ enthält. Damit wird z. B. *Gasöl* bei 800—1150° F gespalten. — Zeichnung. (A. P. 2 459 474 vom 1/6. 1943, ausg. 18/1. 1949.) F. MÜLLER. 8197

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Raymond C. Archibald, Bernard S. Greensfelder und Frank T. Eggertsen, V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren, besonders für Spaltverfahren*. Man verdrängt in einem Hydrogel eines Metalloxyds das W. durch eine nicht wss., mit W. mindestens teilweise mischbare, unterhalb 200° sd. Fl., erhitzt das Gel mit dieser Fl. unter einem Druck von mindestens 7 kg/cm² auf eine zwischen dem n. Kp. u. der krit. Temp. der Fl. liegende Temp. u. zersprengt das Gel, indem man plötzlich den Druck wegnimmt. — Z. B. bereitet man in der üblichen Weise ein Si-Al-Hydrogel, das 8,85% Si-Hydrat, 1,15% Al-Hydrat u. 90% W. enthält, führt es durch Behandlung mit Isopropylalkohol in das entsprechende Alkoholgel über, bringt dieses in einen Autoklaven ein u. läßt es bei einem Druck von 26,3 kg/cm² u. bei 197° zerbersten. Das Prod. hat offene Struktur u. eine Kontaktfläche von 517 m²/g. (F. P. 941 946 vom 18/2. 1947, ausg. 25/1. 1949. A. Prior. 20/2. 1946.) DONLE. 8197

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Gordon W. Duncan, Westfield, und John C. Zimmer, Union, N. J., V. St. A., *Herstellung von konzentrierten Lösungen von öllöslichen mehrwertigen Metallsulfonaten von Mineralölkohlenwasserstoffen in flüssigen Kohlenwasserstoffen*. Man geht zweckmäßig von höhermol. öllösl. Sulfonsäuren mit einem Mol.-Gew. von 350—500 aus, welche bei der Behandlung von Petroleumdestillaten (Viscosität 100° F > 125 SAYBOLT-Sek.) mit starker H₂SO₄ entstehen. Eine Lsg. von Metallsulfonaten in einem Petroleumöl wird mit einer wss. Lsg. von Pb-Acetat, Ba-Acetat, Ba-Propionat oder Ca-Propionat zusammengebracht u. danach wird bei 275—350° F das Gemisch wasserfrei gemacht. Es scheidet sich ein öllösl. Sulfonatkomplex ab, der vom Öl abgetrennt u. mit einer wss. Lsg. von HCl oder H₂SO₄ zers. wird, wobei ein öllösl. Sulfonat oder Sulfonatkomplex entsteht. Das öllösl. Prod. dient als Rostschutz-zusatzmittel zu *Schmierölen*. — 100 (g) einer 15% ig. Ca-Sulfonatlg. in Mineralöl werden mit 8 Pb-Acetat (10H₂O) gelöst in 40 cm³ W., emulgiert u. durch Erhitzen auf 300° F entwässert. Dabei scheidet sich das Sulfonat als harzartiger Nd. von dem Öl ab. Das Harzprod. wird mit der 1½fachen Gewichtsmenge eines Mineralschmieröles verd. u. mit 11,5 cm³ einer 10% ig. HCl bei 200° F verührt. Zu der erhaltenen Dispersion werden 10 cm³ einer 5% ig. wss. CaCl₂-Lsg. gegeben, u. bei 300° F wird das W. abdest. u. danach filtriert. Man erhält eine klare Lsg. des Ca-Sulfonats in dem KW-stofföl. (A. P. 2 459 995 vom 5/2. 1946, ausg. 25/1. 1949.) F. MÜLLER. 8221

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Emmett R. Barnum und George L. Perry, V. St. A., *Herstellung von organischen Schmiermitteln mit erhöhter Abnutzungsfestigkeit*. Für Turbinen u. ähnliche Maschinen bes. geeignete Schmiermittel, die auch keine Neigung zur Emulsionsbildg. oder andere Nachteile aufweisen, bestehen aus Mineralölen usw., denen eine kleine Menge geschwefelter Ölsäure (höchstens 0,1 Gewichts-%) zugesetzt ist.

Am besten bewähren sich Prodd., die durch Schwefelung von Ölsäure mit mehr als 1 Mol, aber weniger als 2 Mol S entstehen; im allg. soll die Menge S dem Ungesättigtheitsgrad der Säure entsprechen (12,4—16 Gewichts-% S). Die Schwefelung erfolgt bei 150—300° in inerter Atmosphäre, worauf das Prod. mit Bleicherde behandelt wird. Klare, rötlichgelbe, ziemlich viscose, in Schmierölen hinreichend lösl. Flüssigkeit. — Prüfungsergebnisse usw. (F. P. 941 276 vom 23/1. 1947, ausg. 6/1. 1949. A. Prior. 25/1. 1946.)

DONLE. 8223

Standard Catalytic Co., Delaware, übert. von: **Herbert Y. M. Fischer**, Westfield, N. J. V. St. A., *Asphalt mit verbesserter Haftfestigkeit an nassem Gestein oder Metall*. Die Haftfestigkeitsverbesserung des Asphaltens erfolgt durch Zusatz von 0,1—0,4% eines aliphat. Amins mit wenigstens 6 C-Atomen im Molekül. (Laurylamin) u. 0,1—1,6% höherer Fettsäuren mit wenigstens 8 C-Atomen im Mol. (Oleinsäure). Die Zusatzstoffe können dem Asphalt direkt oder in Mischung mit einem geeigneten Öl oder Lösungsm. beigegeben werden. Man kann aber auch das entsprechende Mineralgemenge oder das Metall vor dem Zusammenbringen mit dem Asphalt mit den Zusatzstoffen behandeln. Ein mit den Zusatzstoffen behandelter Asphalt ist in der Lage, auch saure u. alkal. Bestandteile gut zu benetzen. (A. P. 2 461 971 vom 27/9. 1941, ausg. 15/2. 1949.) BEWERSDORF. 8229

Bruce D. Greenshields, New York, N. Y., V. St. A., *Innige und homogene Vermischung von bituminösen Stoffen mit Füllern jeden Feinheitsgrades*. In einer besonderen Vorr. sind oberhalb einer Mischkammer 2 Vorratsbehälter angebracht, von denen der eine mit einem Mörtelbrei aus Füllstoffen (Gesteinsstaub, Ton, Portlandzement, Mikroasbest usw.) u. W., der in einem Mörtelmischer hergestellt wurde, beschickt wird. In dem zweiten Vorratsbehälter werden Asphalte oder andere bituminöse Stoffe mittels eines Brenners im fl. Zustande gehalten (250—375° F). Diese beiden Mischungsbestandteile werden mittels komprimierter Luft in feinsten, nebelartiger Verteilung als Wolkenschwaden in die Mischkammer gesprüht, wo sich die feinen Füller- u. Bindemittelbestandteile innig miteinander vermischen, so daß jedes Füllerteilchen mit Bitumen umhüllt wird. Durch eine Röhrenleitung am unteren Ende der Mischkammer wird der bituminöse Mörtel abgezogen u. gelangt entweder in einen Lagerraum oder sofort zur Verwendung. Die bituminöse Mörtelmischung ist bes. für die Herst. von *Straßenbaumaterial* geeignet. (A. P. 2 459 520 vom 22/8. 1944, ausg. 18/1. 1949.)

BEWERSDORF. 8237

P. Sehläpfer und **R. Brown**, Über die Struktur der Holzkohlen. Zürich: Eidgenössische Materialprüfungs- u. Versuchsanst. f. Industrie, Bauwesen u. Gewerbe. 1948. (121 S. m. Abb.)⁴⁾ = Eidgenössische Materialprüfungs- u. Versuchsanstalt f. Industrie, Bauwesen u. Gewerbe, Zürich. Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et Institut de recherches-industrie, genie civil, arts et métiers — Zurich. Bericht Nr. 153. sfr 15,—.

—, *Straßenbaubutten und Straßenteer*. Bericht über die Sitzung der Arbeitsgruppe Asphalt- u. Teerstraßen am 25. Nov. 1947 in Wiedenbrück. Berlin, Bielefeld, Detmold: E. Schmidt. 1948. (38 S.)⁸⁾ = Forschungsarbeiten aus dem Straßenwesen. N. F. H. 2. DM 4,50.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

R. C. Brian und **C. A. McDowell**, *Die Zündung von Cordit durch heiße Gase*. Heiße Luft von bekannten Temp. zwischen 160 u. 400° wird auf Corditproben geblasen u. die Induktionszeit t bis zum Eintritt der Zündung registriert. Wie auch bei anderen explosiblen Stoffen oder Gemischen erweist sich $\log t$ im Untersuchungsbereich annähernd als lineare Funktion von $1/T$, aus der sich für 2 Sorten Cordit Aktivierungsenergien von 17 bzw. 14 kcal/Mol ergeben. Unterhalb von 220° ist die Zündung nur schwierig zu erreichen. Die bei der Zündung auftretenden Erscheinungen werden beschrieben. (Trans. Faraday Soc. 45. 212—13. Febr. 1949. Liverpool, Univ., Dep. of Inorgan. and Phys. Chem.)

REITZ. 8294

J. Kenner, *Skizze einer Theorie der Initialsprengstoffe*. Initialsprengstoffe leiten sich meist von Säuren ab, in deren Anionen beträchtliche Energie gebunden ist. Diese wird frei, wenn die Anionen entladen werden u. die entstehenden Radikale sich zersetzen. In den Initialsprengstoffen sind die Anionen meist mit Schwermetallkationen verknüpft u. bilden so näherungsweise eine kovalente Vereinigung nach PAULING, was einen Übergangszustand vom Anion mit voller Ladung zum instabilen Radikal darstellt. Vf. zieht als Beispiel *ameisensaures Ag* (detoniert bei 85—90°), *Hg-Fulminat*, *Azid-* u. *Pikrat-Ion* heran. (Nature [London] 163. 291—92. 19/2. 1949. Manchester, Coll. of Technol.)

FREIHALD. 8304

A. Bresser, *Die kontinuierliche Herstellung von Nitroglycerin und ähnlichen Explosivstoffen*. Ausführliche Beschreibung der in den Jahren 1939 entwickelten vollkontinuierlichen Verf. der Herst. von *Nitroglycerin* u. ähnlichen Explosivstoffen. Die Lagerung des Materials u. die kontinuierlichen Prozesse der Nitrierung, der Trennung der organ. Phase von der verbrauchten Säure u. der Gegenstromwaschung werden ausführlich besprochen. Des weiteren werden eingehende Vorschriften für die Nitrierung von *Diäthylen-*

glykol u. die Waschung des Nitrierungsprod. sowie Ergebnisse entsprechender Laboratoriumsverss. mitgeteilt. Abschließend gibt VI. Ergebnisse aus einer techn. Anlage bekannt. Danach werden zur Herst. von 100 kg Nitroglycerin 42,4 kg Glycerin u. 212 kg Mischsäure (50% H₂SO₄, 50% HNO₃) verbraucht. Als Abfallsäure fallen 147 kg (70% H₂SO₄, 8% HNO₃) an. Hierfür werden 36 Liter Reaktionsraum mit 4,5 m² Kühlfläche zur Abführung von 125 cal gebraucht. Die Reaktionstemp. soll bei 22–25° gehalten werden. Zum Waschen des Reaktionsprod. werden 60 Liter W. u. 1 kg Soda benötigt. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 92–98. Febr. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 8304

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Edward Whitworth, West Kilbride, Großbritannien, und James C. Hornel, Ardrossan, Schottland, *Stabilisierte Brisanzsprengstoffmischung*. Sie enthält einen fl. brennenden Salpetersäureester, bes. Nitroglycerin, wenigstens ein Nitrat, bes. NH₄NO₃, oder ein NH₄NO₃-NaNO₃-Gemisch, u. 0,25 bis 2,5 Gewichts-% einer hauptsächlich äquimol. Mischung von wenigstens einem Dialkaliorthophosphat, bes. Na₂HPO₄·12H₂O, u. wenigstens einem Monoalkaliorthophosphat, bes. NaH₂PO₄·12H₂O. 50. (Gewichts-%) einer nitrierten Mischung von 80% Glycerin u. 20% Äthylenglykol werden mit 2,3 lösl. Nitrocellulose vermischt, u. die Mischung wird bis zur Lsg. stehengelassen. Die viscoso Gallerte bzw. Lsg. wird mit 41,7 NH₄NO₃, 5,5 Holzmehl u. 0,5 der äquimol. Mischung von NaH₂PO₄·H₂O u. Na₂HPO₄·12H₂O durchmischt. 1 g dieses gelatinierten Brisanzsprengstoffes gibt ein Vakuumbeständigkeitsprüfapp. bei 100° in 8 Stdn. eine Gasentw. von 3,4 cm³, in 16 Stdn. von 9,7 cm³ u. in 24 Stdn. von 21,4 cm³. Ein Vergleichsprengstoff mit 0,5 NH₄NO₃ anstatt des Phosphatstabilisators entwickelte bei analoger Prüfung bei 100° in 8 Stdn. 9 cm³, in 16 Stdn. 21,2 cm³ u. in 24 Stdn. ein größeres Vol. Gas als der App. anzeigen konnte. — Weiteres Beispiel. (A. P. 2 470 733 vom 29/1. 1946, ausg. 17/5. 1949. E. Prior. 14/3. 1945.) KONARSKY. 8305

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: John Whetstone, West Kilbride, Schottland, *Verarbeitung von N-haltigen organischen Verbindungen*, z. B. Trinitrotoluol, durch Bldg. einer Emulsion mit NH₄NO₃, beide in geschmolzenem Zustand. Als Emulgator wird Agar-Agar verwendet u. ein Metallnitrat, z. B. NaNO₃ oder Ca(NO₃)₂, als Oxydator. Die Emulsionsbildg. soll bei ca. 80–110° erfolgen, der Erstarrungspunkt soll bei über 46° liegen. — 6 Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 460 375 vom 19/9. 1942, ausg. 1/2. 1949. E. Prior. 15/9. 1941.) SCHINDLER. 8305

George C. Hale und David Hart, Dover, N. J., V. St. A., *Zündsatz*. Der Verzögerungssatz besteht ohne Entw. wesentlicher Gasmengen ab u. besteht aus einem Metallchromat, bes. PbCrO₄, u. nicht über 15%, bes. 4% rotem Phosphor. Die Mischung läßt sich zu Körpern hoher D. pressen u. brennt ohne Unterbrechung gleichmäßig ab. Je größer die *äquivalente Wärme* der exotherm.-chem. Verbrennungs-Rk. des Satzes ist, desto kleiner ist die Brennzeit umgekehrt. In einer Tabelle sind die Prozente der Mischungskomponenten (zum Vgl. außer den Chromaten auch Oxide u. Peroxyde) u. die Brennzeiten für Pulverstrecken von 2 inch Länge u. 0,22 inch Durchmesser in Sek. angegeben, z. B. 97(%) AgO + 3 P, < 1 (Sek.); 98 Ag₂CrO₄ + 2 P, 10; 95 Ag₂CrO₄ + 5 P, 2; 93 BaO₂ + 7 P, < 1; 96 BaCrO₄ + 4 P, 13; 95 SrCrO₄ + 5 P, 9; 90 CaCrO₄ + 10 P, 17; 90 Fe₂O₃ + 10 P, 15; 90 Fe₃O₄ + 10 P, 33. Die Mischungen dienen zur Herst. von Zündschnüren, zum Füllen von Zündkanälen u. als Verzögerungssätze. Sie sind sämtlich nichtexplosiv, da die Verbrennungsprod. nicht gasförmig sind. (A. P. 2 468 061 vom 11/5. 1944, ausg. 26/4. 1949.) KONARSKY. 8309

F. T. B. Bonell, Åkers Styckebruk, Schweden, *Treibsatz für Raketen* aus einem Gemisch von O-abgebenden Mitteln (KClO₄, KNO₃), einem bei höherer Temp. leicht fl. Brennstoff (Mineralöl, Schieferöl, gegebenenfalls mit Zusatz von Paraffin, Asphalt, Pech oder Teer) u. einem als Katalysator u. Versteifungsmittel wirkenden Al-Salz von Fettsäuren oder Naphthensäuren, bes. von Laurinsäure. Außerdem können noch Füllmittel, wie Ruß oder Holzmehl, im Treibsatz enthalten sein. Z. B. versetzt man Mineralöl mit 6% *Al-Laurinat* u. -*Naphthenat*. Nach der Homogenisierung werden 15 (Teile) dieses Gemisches mit 5 Asphalt auf 150° erhitzt u. mit 80 KClO₄, das zweckmäßig auf 100–150° vorgewärmt wurde, versetzt. Die M. wird dann gegebenenfalls nach Zusatz von etwas β-Naphthol als Stabilisierungsmittel in die Ladungshülsen eingegossen. (Schwed. P. 124 797 vom 9/5. 1947, ausg. 26/4. 1949.) J. SCHMIDT. 8313

XXI. Leder. Gerbstoffe.

P. J. van Vlimmeren, *Die Chemie der Lederherstellung*. Nach Bemerkungen über den anatom. u. chem. Aufbau der Haut der Säugetiere bespricht VI. die chem. Vorgänge, die bei der Umwandlung von Haut in Leder vor sich gehen. Im einzelnen werden behandelt: das Weichen unter Zusatz alkal. Stoffe; das Kalken unter Zusatz von S'-liefernden Stoffen; das Entkalken mit starken Säuren, schwachen Säuren oder NH₄-Salzen; das Beizen

mit enzymat. Beizmitteln bei Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; das Pickeln; das Gerben mit *Chromsalzen*, pflanzlichen oder synthet. Gerbstoffen; das Neutralisieren der gegerbten Haut; das Färben; das Fetten in wss. Emulsion bei Ggw. von Emulgatoren. Die Chemie der bei der Chromgerbung auftretenden *Chromkomplexverb.* wird bes. ausführlich dargestellt. Bei der Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen wird der Unterschied zwischen hydrolysierbaren u. kondensierten Gerbstoffen erläutert, u. für die Rkk. dieser Stoffe mit Eiweiß werden verschied. Hypothesen, teilweise auf Grund von kolloidchem. Anschauungen, diskutiert. Die Bldg. synthet., meist sulfogruppenhaltiger kondensierter Gerbstoffe auf Basis von Phenolverb. wird an Hand mehrerer Beispiele erläutert. — Umfangreiche Literaturangaben (28 Zitate). (Chem. Weekbl. 45. 306—20. 7/5. 1949. Waalwijk, Lederinst., T. N. O.)

GERHARD GÜNTHER. 8336

H. Herfeld, Über Chromspargerungen. Zwecks Chromeinsparung bei der Herst. von Chromleder hat die chem. Industrie eine Reihe Verff. u. Prodd. entwickelt, die zumeist eine bessere Ausnutzung der Chrombrühen zum Ziel haben. In vorliegender Arbeit werden solche Prodd. verglichen untersucht, u. zwar Blankorol A u. B, Koreon P, Novaltan CA, Coriagen N, Lorikal u. Ferrigan P. Für Verss. in laboratoriumsmäßigem Umfang wurden 4 gleichartig vorbereitete Kalbsblößen auf 18 Gerbverss. möglichst gleichmäßig aufgeteilt. Als Chromgerbesatz wurde ausschließlich Chromosal B verwendet. Nach Durchführung der Gerbungen wurden die Chromrestbrühen u. die Leder untersucht. Bei halbtechn. Verss. wurden Kalbfelle nach n. Behandlung in der Rückenlinie geteilt u. die einen Hälften in n. Boxgerbung, die Gegenhälften unter Verwendung der verschied. Chromsparmittel u. Senkung der angewandten Chrommenge auf 50% gegerbt. Weiter wurden in Betrieben Großverss. mit den Prodd. Blankorol A u. B, Koreon P, Novaltan CA, Coriagen N u. Eisengerbungen mit Ferrigan P durchgeführt. — Auf Grund umfangreicher Versuchsreihen kann zur Einsparung von Cr u. zur Durchführung von Chromspargerungen festgestellt werden: Für eine einwandfreie Chromleerqualität ist ein Cr_2O_3 -Geh. von mindestens 2,5% unbedingt zu fordern, auch bei Chromspargerungen, weil sonst Verhärtungen auftreten u. der Fettbedarf gesteigert wird. Alle geprüften Chromspargerungen lassen sich grundsätzlich verwenden, wobei der Einsatz teils als Vorgerbung, teils unmittelbar zur Chrombrühe, teils als Nachsatz zum ausgezehrten Chrombad erfolgen kann. Die Spargerungen mit Blankorol B, Blankorol A, Coriagen N, Koreon P u. Novaltan CA beruhen neben einer gewissen Alleingerbwirk. in erster Linie auf einer wesentlich gesteigerten Ausnutzung der für die Gerbung angewandten Chrommenge, so daß trotz des geringeren Cr-Aufwands der Cr_2O_3 -Geh. im Leder verhältnismäßig wenig absinkt. Diese Eig. ist am stärksten bei Blankorol B u. nimmt in der obenangeführten Reihenfolge der Chromsparmittel ab. Die Lorikalgerbung stellt im Gegensatz zu obigen Chromspargerungen eine echte Kombinationsgerbung dar, da der Lorikaleinsatz nach der Chromgerbung in einem besonderen Arbeitsgang erfolgt. Das Absinken des Cr-Geh. wird durch zusätzliche Gerbung mit Al-Salzen u. stärkere Fettung ausgeglichen. Ferrigan P wurde an Stelle der Chromgerbung als Alleingerbmittel eingesetzt, wobei die Mengen so gewählt wurden, daß die Intensität der Eisengerbung wesentlich höher lag als bei n. Chromgerbung. Die Leder sind entsprechend voller, aber von geringerer Weichheit u. Geschmeidigkeit u. nähern sich im Gesamtcharakter pflanzlich gegerbtem Leder, wobei aber gleichzeitig die Wasserzugigkeit gesteigert ist. Der Fettbedarf muß um 20% erhöht werden. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Heft 2. 73—94. 1949. Freiberg/Sa.)

GIERTH. 8336

American Cyanamid Co. und William Orville Dawson, V. St. A., Bereitung von Leder. Man imprägniert Tierhäute mit einer wss. Dispersion oder Lsg. eines Methylolmelamins, z. B. mit 3—10 Gewichts-% einer Lsg. vom p_H 3—4,5, u. läßt sie mit ihr solange in Berührung, bis sie gegerbt sind. Andere Gerbmittel, wie Quebrachoextrakt, können mitverwendet werden. — Beispiele. (F. P. 941 899 vom 17/2. 1947, ausg. 24/1. 1949. A. Prior. 25/7. 1942.)

DONLE. 8337

I. R. Geigy Akt. Ges., Basel, Schweiz (Erfinder: T. Petrovitch), Herstellung von gerbend wirkenden Kondensationsprodukten. Man kondensiert Sulfonsäuren von Verb. der Diphenylreihe mit Formaldehyd u. nichtsulfonierten Diarylsulfonen mit mindestens einer phenol. OH-Gruppe, vorteilhaft im alkal. Medium. Man kann auch zunächst die Sulfonsäuren oder die Sulfone oder beide mit Formaldehyd vorkondensieren, dann den Rest der Komponenten hinzufügen u. mit Formaldehyd zu Ende kondensieren. Z. B. sulfoniert man Diphenyl zunächst mit H_2SO_4 bei 105—110°, verd. mit W., setzt 4,4'-Dioxydiphenylsulfon u. Formaldehyd zu, u. kondensiert bei 95—100° bis zur Wasserlöslichkeit. Die Prodd. ergeben beim Gerben ein reinweißes, sehr weißes u. lichtechtes Leder. (Schwed. P. 124 524 vom 2/8. 1946, ausg. 5/4. 1949. Schwz. Prior. 3/8. 1945.)

J. SCHMIDT. 8347

D. Woodroffe, Standard Handbook of Industrial Leathers. London: National Trade Press. 1949. (316 S.)

XXII. Leim. Klebstoffe.

Erich Plath, *Sonderfragen aus der Leimpraxis*. Die Haftfestigkeit eines Leimes hängt ab von der Schubwarzenwrkg., den mol. u. den Adhäsionskräften. Der noch fl. Leim dringt in die Fugen u. Poren des Holzes ein u. setzt nach dem Erstarren einer Verschiebung einen großen Widerstand entgegen. Die mol. Kräfte sind abhängig von der chem. Zus. des Leimes; sie sind bei Kunstharzleimen größer als bei Glutinleimen. Die Adhäsionskräfte sind um so größer, je dünner die Leimschicht ist. Dies kann durch Erhöhung des Preßdruckes gefördert werden. Die Heißverleimung ergibt bei Anwendung gleichmäßiger u. hoher Drucke bessere Werte als die Kaltverleimung. Wichtig ist die „Wartezeit“ zwischen Leimauftrag u. Zusammenpressen der Holzflächen. Dieses „Anziehenlassen“ schafft durch das bessere Eindringen des Leimes in das Holz u. durch die leichtere Verdunstung des Lösungsm. gute Vorbedingungen einer richtigen Verleimung. Bei geringer relativer Luftfeuchtigkeit ist die Verdampfung des Lösungsm. schnell; ist sie zu gering, so tritt vorzeitige Filmbldg. u. damit schlechte oder keine Verleimung ein. Die Phenolharzleime halten Lösungsmittel sehr fest. Daher fordern solche Leime lange Wartezeit. (Holztechnik 29. 191—94. Okt. 1949.) GRAU. 8380

C. Vermande, *Ein neues Klebmittel für Metalle*. Beschreibung eines von der CIBA (Schweiz) mit F. P. 930609 geschützten Klebmittels zur Herst. von Verleimungen von Metallen untereinander oder von Metallen mit Glas, Porzellan, Glimmer, Holz, Gummi u. anderen Stoffen. Die ungehärtete Klebmasse besteht aus einer Mischung von 1 Mol. einer Verb. vom Typ des 4,4'-Dioxydiphenylmethans mit 2 Mol. Äthylenoxyd. Als Härter werden verschied. Säureanhydride oder Basen genannt. Die Härtungsdauer beträgt je nach Temp. bis zu einigen Stunden. Die Verleimungen sind bis 100° gegen W. u. Lösungsmittel beständig. (Chem. Weekbl. 45. 393. 11/6. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 8388

Bernard Schlack, Frankreich, *Papierleim*, hergestellt aus 1 kg Na-Silicat (39—42° Bé) u. 1 kg pulverförmigem Na-Alginat. (F. P. 943 575 vom 26/3. 1947, ausg. 11/3. 1949.) DONLE. 8389

William M Scholl, Chicago, Ill., übert. von: Edward John Carter, New York, N. Y., V. St. A., *Druckempfindliches geschichtetes Klebmaterial*. Über z. B. mit Kolloidum überzogene Textilstoffe läßt man eine filmbildende Harzlg., bes. Lsgg. von Celluloseäthern, Nylonen, Polyvinylverbb., Polystyrol oder polymerisiertem Methylmethacrylat, fließen, preßt eine poröse Papierlage auf, so daß die Harzlg. durch das Papier dringt u. sich beiderseitig eine Harzschicht bildet, verdampft das Lösungsm., gießt eine Lsg. eines druckempfindlichen Klebmittels darüber, z. B. aus Kautschuk u. harzartigen Prodd., bes. eine 30% ig. Lsg. einer Mischung von 25—35 (Teilen) „Vistanex B-100“, 7½—12½ „Vistanex B-12“, 15—25 „Amber EX“ (Faktis) u. 25—35 „Vistac No. 1“ in einem geeigneten Lösungsm. u. preßt eine 2. Papierschicht auf, so daß das Klebmittel durchdringt u. somit die Papierschicht in ihm eingebettet ist, verdampft das Lösungsm. u. zieht von dem nun fertigen Klebmaterial die Gewebeunterlage ab. Die Klebschichten sind transparent, biegsam, reißfest, beständig gegen Ablättern der einzelnen Schichten u. aufrollbar, ohne daß Ankleben der Klebschicht an der Harzfilmrückseite erfolgt. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 463 244 vom 7/8. 1947, ausg. 1/3. 1949.) KONARSKY. 8389

XXIV. Photographie.

Walter Meidinger, *Die Quantenausbeute bei der Photolyse des Halogensilbers in photographischen Schichten auf Grund der Eigenabsorption des Halogensilbers*. Vorliegende Unterss. wurden an sehr verschied. AgBr-Gelatineemulsionen vorgenommen, um möglichst umfassende Kenntnis der Quantenausbeuten zu erhalten. Zur Verwendung kamen: AGFA-Kinepositiv-Film, AGFA-Röntgenfilm, AGFA-LAUE-Film, Versuchsemulsion V₂ (reine AgBr-Emulsion n. Korngröße, 2 Min. bei 65° gereift), LIPPMANN-Emulsion V_{L1}, sehr feinkörnige Emulsion V_{L2}, die durch weitergeführte Reifung der LIPPMANN-Emulsion erhalten wurde u. schließlich eine AgCl-Emulsion. Die Belichtung erfolgte mit gefiltertem, weitgehendst monochromat. Licht einer Hg-Lampe (Osram UV-Normal). Die spektrale Absorption der Schichten wurde mit Hilfe von Sperrschichtzellen u. ULBRICHT-Kugeln bei $\lambda = 366, 436, 546, 578$ u. $700 \text{ m}\mu$ gemessen. Für die Absorptionen ergeben sich folgende Werte: AgBr-Schicht mit n. Dispersität u. Schichtdicke $f \lambda = 366 \text{ m}\mu \sim 90\text{--}95\%$, $\lambda = 436 \text{ m}\mu \sim 50\%$, $\lambda = 546, 578, 700 \text{ m}\mu$ innerhalb der Meßfehler $\sim \pm 3\%$. AgCl-Schicht: $\lambda = 366 \text{ m}\mu \sim 60\%$, $\lambda = 436, 546, 578 \text{ m}\mu$ innerhalb der Meßfehler $\sim \pm 3\%$. LIPPMANN-Schicht: $\lambda = 366 \text{ m}\mu \sim 45\%$, $\lambda = 436 \text{ m}\mu \sim 8\%$. Die sehr feinkörnigen Schichten V_{L1} u. V_{L2} ergeben mit u. ohne Acceptorgeh. (NaNO₂) etwas verschied. Absorptionswerte im Unterschied zu den Schichten mit n. Korngröße. V₁ führt dies auf die

wenn auch schwache Fluorescenz des feinkörnigen AgBr schon bei Zimmertemp. zurück, deren Auslöschung durch Halogenacceptoren bewirkt wird, während n. Schichten erst bei einer Temp. unter -100° merklich zu fluoescieren anfangen. Die Lichtausbeuten im untersuchten Belichtungsgebiet ($0,1-1 \cdot 10^{15}$ Ag-Atome je cm^2 Schicht) sind in AgBr-Schichten n. Korngröße mit Acceptor ca. 4-8mal größer als in Schichten ohne Acceptor. Die Wrkg. der einzelnen Acceptoren ist für die verschied. untersuchten Schichten mit n. Körnern ziemlich gleichartig, die Wirksamkeit der einzelnen Acceptoren ist aber verschied., z. B. bewirkt ein 5% ig. Na_2CO_3 -Bad eine ca. 4fache, ein 1% ig. NaNO_2 -Bad eine ca. 6fache u. ein 1% ig. Na_2SO_3 -Bad eine ca. 8fache Erhöhung der Lichtausbeuten für $\lambda = 366$ u. $436 \text{ m}\mu$. Bei NaNO_2 wurde außerdem noch eine Abhängigkeit der Lichtausbeuteerhöhung von der Konz. des Acceptors in der Schicht gefunden. Vf. nimmt an, daß die Wirksamkeit der Acceptoren durch die Geschwindigkeit ihres Reaktionsvermögens mit dem Halogen gegeben ist. Bei sehr feinkörnigen Schichten (LIPPMANN-Schichten) bewirken Acceptoren eine ca. 1000fache Erhöhung der Lichtausbeuten. Auch der Feuchtigkeitsgeh. der Schichten ruft Acceptorwrkg. hervor. Weiter stellte Vf. eine starke Temperaturabhängigkeit der Lichtausbeuten fest. Sie steigen bis ca. $+100^{\circ}$ an u. erreichen dort einen Grenzwert. Bei ca. -100° verschwindet der Acceptoreffekt, wie aus Messungen am Röntgenfilm mit u. ohne Acceptorgeh. bei $\lambda = 366 \text{ m}\mu$ hervorgeht. An durch Farbstoff sensibilisierten Schichten wurden Lichtausbeuten in Spektralgebieten kleiner Eigenabsorption des Halogensilbers gemessen. Hier wurde eine geringere Acceptorwrkg. festgestellt, bei der Infrarotplatte blieb sie völlig aus. Die Lichtausbeuten bei AgCl-Gelatine-Schichten liegen ohne Acceptor wesentlich höher als die der AgBr-Schichten. Die Quantenausbeuten betreffend kommt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Für Schichten ohne Acceptor scheint bei $+50^{\circ}$ ein Grenzwert von 0,32 zu liegen. Die φ -Werte sind von den Meßbedingungen, bes. vom Acceptorgeh. u. der Temp. der Schichten während der Belichtung stark abhängig. Bei den für die Photolyse günstigsten Bedingungen (Ggw. von Acceptor, hohe Temp. u. genügende Reifung, d. h. Kristallgitterstörung) liegen die a-Werte sehr nahe 1 (0,90-0,99). Die Quantenausbeuten für $\lambda = 366$ u. $436 \text{ m}\mu$ sind bei vergleichbaren Meßbedingungen gleich. Für VL₁ u. VL₂ liegen sie bei $366 \text{ m}\mu$ etwas höher als bei $436 \text{ m}\mu$, was Vf. mit der Fluorescenz in Verb. bringt. AgBr-Emulsionen mit n. Korngrößen verhalten sich weitgehend gleichartig in bezug auf die φ -Werte, unabhängig von ihrer photograph. Empfindlichkeit. Bei sehr feinkörnigen Schichten liegen die Werte wesentlich tiefer. In acceptorhaltigen Schichten n. Korngröße beträgt φ bei $+20^{\circ} \sim 0,6$; ohne Acceptor u. $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ ohne Acceptor. Vf. kommt zu dem Resultat, daß die direkt gemessene Absorption zwischen $\lambda = 450$ u. $350 \text{ m}\mu$ mit der für den photochem. Vorgang maßgebenden Absorption prakt. ident. ist. Aus den Befunden geht hervor, daß im Belichtungsgebiet des n. latenten Bildes mindestens mit den φ -Werten für die acceptorhaltigen Schichten ($\varphi \sim 0,6$) zu rechnen ist. Bei der LIPPMANN-Schicht stellt Vf. eine Wrkg. des Acceptors auf die S-Kurve fest. Er nimmt an, daß die Möglichkeit für Rekombination von Photoelektronen u. Br-Ionen hier viel größer ist als bei Emulsionen mit n. Korngröße. Bei der Emulsion VL₁ spielt der Acceptor offenbar auch bei der Entstehung des latenten Bildes eine Rolle durch Vergrößerung der Menge des photolyt. gebildeten Silbers. Vf. berechnet, daß die φ -Werte für LL₁ ca. um den Faktor ~ 10 niedriger sind als für Emulsionen n. Reifung. Unter Annahme von Proportionalität zwischen Empfindlichkeit u. M. des latenten Bildes läßt sich für die acceptorfreen LIPPMANN-Schichten auf ca. $1/2-1/4$ der für acceptorhaltigen Schichten gemessenen φ -Werte schließen ($\varphi = 0,05$). Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeuten wird zum Teil auf erhöhte Anzahl u. Beweglichkeit der Zwischengitter-Ag-Ionen u. zum Teil auf eine erhöhte Reaktionsfähigkeit der Acceptoren zurückgeführt. Mit Hilfe der direkt gemessenen Absorptionswerte berechnet Vf. neu die Fluorescenzquantenausbeuten der photograph. Schichten bei ca. -180° . Er erhält für $\lambda = 366$ u. $436 \text{ m}\mu$ einen φ -Wert von $\sim 0,3$. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 44. 1-43. 1949. Weida, DAMG.)

E. JAHN. 8598

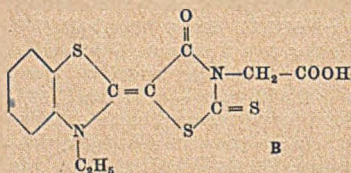
J. J. M. van Santen, *Auswahl und Verwendung empfindlichen Materials für die Infrarotphotographie*. Betrachtungen zur Verwendung von Sensibilisatoren (bes. Cyaninen) u. Hypersensibilisatoren für die Infrarotphotographie im Gebiet 7000-20000 Å sowie einige Angaben über „indirekte“ Infrarotphotographie, durch die Strahlung bis zu 90000 Å abgebildet werden kann. (Chem. Weekbl. 45. 534-36. 20/8. 1949.)

GERH. GÜNTHER. 8604

O. A. Guinau, *Auswahl und Verwendung photographischen Materials für die technische Photographie*. Allg. Ausführungen über die Wahl des Photomaterials für Reproduktionen u. für n. Momentaufnahmen. (Chem. Weekbl. 45. 530-31. 20/8. 1949. Haarlem.)

GERH. GÜNTHER. 8608

Ergänzung eines heterocycl. Fünfringes [Rhodanin, 2-Thio-2.4-(3.5)-oxazolidon, 2-Thiohydantoin, 5-Pyrazolon usw.], der mindestens eine direkt oder über Alkyl gebundene Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe enthält, erforderlichen nichtmetall. Atome; Z die für die Ergänzung eines Fünf- oder Sechsrings (Benzothiazol, -oxazol, -selenazol usw.) nötigen nichtmetall. Atome. — Die Herst. erfolgt durch Kondensation von quaternären, in α - oder γ -Stellung durch eine Thioäthergruppe oder ein Halogenatom substituierten Cycloammoniumsalzen mit fünfgliedrigen, im Ring eine Ketomethylengruppe ($-\text{CO}-\text{CH}_2-$) u. mindestens eine (alkylsubstituierte) Sulfonsäure- oder Carbonsäuregruppe enthaltenden heterocycl. Verbb.; oder von in α - oder γ -Stellung durch eine β -Arylaminovinylgruppe bzw. einen 4-Arylamino-1.3-butadienylrest substituierten quaternären Cycloammoniumsalzen mit den genannten fünfgliedrigen Heterocyclen; ferner durch Behandlung geeigneter Merocyanine mit Alkylestern u. Umsetzung der entstehenden quaternären Alkylmercaptoverbb. mit den säuregruppenhaltigen fünfgliedrigen Verbb., usw. Je nach Wahl der Ausgangsstoffe u. Rkk. gelangt man dabei zu Meromono-, -di- oder -polycyaninen. — Z. B. läßt man ein Gemisch von 3,5 g



2-Äthylmercaptobenzothiazoljodäthylat, 1,9 g 3-Carboxymethylrhodanin, 15 cm³ Methylalkohol u. 2,02 g Triäthylamin 40 Stdn. bei n. Temp. stehen, säuert mit Essigsäure an u. isoliert 3-Carboxymethyl-5-[3-äthyl-2(3)-benzothiazolylden]-rhodanin (B). — Weitere Beispiele für die Herst. von: 3-Carboxymethyl-5-[3-äthyl-2(3)-benzoselenazolylden]-rhodanin; 5-[3-Äthyl-2(3)-benzothiazolylden]-3-(β -sulfoäthyl)-rhodanin; 5-[1-n-

Butyl-1(1)-chinolylden]-3-carboxymethylrhodanin; 3-(1.3-Dicarboxy)-n-propyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-äthyliden]-rhodanin; 3-Carboxymethyl-5-[(1-äthyl-2(1)-chinolylden)-äthyliden]-rhodanin; 3-Carboxymethyl-5-[(3-methyl-2(3)-thiazolinylden)-äthyliden]-2-thio-2.4(3.5)-oxazolidion; 3-(β -Carboxy)-äthyl-5-[3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-rhodanin; 3-(α -Carboxy)-äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-äthyliden]-rhodanin; 3-Carboxymethyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-äthyliden]-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-3-(β -sulfoäthyl)-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-3-sulfomethyl-2-thio-4(3.5)-oxazolidion; 5-[(3-Methyl-2(3)-thiazolinylden)-isopropyliden]-3-(β -sulfoäthyl)-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-3-(β -sulfoäthyl)-2-thio-2.4(3.5)-oxazolidion; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-isopropyliden]-3-(β -sulfoäthyl)-2-thio-2.4(3.5)-oxazolidion; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-isopropyliden]-3-(β -sulfoäthyl)-rhodanin; 1-Carboxymethyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-3-phenyl-2-thiohydantoin; 3-Carboxymethyl-5-[(3-methyl-2(3)-thiazolinylden)-isopropyliden]-rhodanin; 3-Carboxymethyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-isopropyliden]-2-thio-2.4(3.5)-oxazolidion; 3-Carboxymethyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-2-butenyliden]-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-2-butenyliden]-3-(β -sulfoäthyl)-rhodanin; 2-(3-Carboxymethyl-4-oxo-2-thiokele-5-thiazolinylden)-3-äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-4-thiazolidion; 3-Äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-2-[4-oxo-3-(β -sulfoäthyl)-2-thiokele-5-thiazolinylden]-4-thiazolidion; 4-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-3-carboxymethyl-1-phenyl-5-pyrazolon; 4-[(1.3.3-Trimethylindolylden)-äthyliden]-3-carboxymethyl-1-phenyl-5-pyrazolon; 3-Sulfomethyl-2-thio-2.4(3.5)-oxazolidion [aus $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ u. $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{S})\cdot\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, Acetamidocarbohiolonglykolsäure]; 3-Carboxymethyl-2-thio-2.4(3.5)-oxazolidion (aus Glycin u. Acetamidocarbohiolonglykolsäure); 3-(α -Carboxyäthyl)-rhodanin (aus dl-Alanin mit CS_2 u. Chloressigsäure in alkal. Medium); 3-(β -Carboxyäthyl)-rhodanin (aus β -Alanin, CS_2 u. Chloressigsäure); 3-(1.3-Dicarboxy-n-propyl)-rhodanin (aus Glutaminsäurehydrochlorid, CS_2 u. Chloressigsäure); 3-Carboxymethylrhodanin (aus Glycin, CS_2 u. Chloressigsäure); 3-(β -Sulfoäthyl)-rhodanin (aus Taurin, CS_2 u. Chloressigsäure); 3-Carboxymethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin (aus Iminodiessigsäure-diäthylester u. Phenylisothiocyanat); 4-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon]; 1-(p-Carboxyphenyl)-5-[(3-methyl-2(3)-benzoxazolylden)-rhodanin]; 4-[(5-Chlor-3-äthyl-2(3)-benzothiazolylden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 4-[(5-Chlor-3-äthyl-2(3)-benzothiazolylden)- α -äthyläthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 4-[(3-Äthyl-5-phenyl-2(3)-benzoxazolylden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 4-[(1-Äthyl-2(1)- β -naphthothiazolylden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 4-[(1-Äthyl-2(1)- β -naphthothiazolylden)- α -phenyläthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 3-Methyl-1-(p-sulfofenyl)-4-[(1.3.3-trimethyl-2(1)-indolylden)-äthyliden]-5-pyrazolon; 4-[(1-Äthyl-2(1)-chinolylden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 4-[(1.6-Dimethyl-2(1)-chinolylden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 4-[(1-Äthyl-4(1)-chinolylden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 4-[(3-Äthyl-4-methyl-2(3)-thiazolylden)-äthyliden]-3-methyl-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 3-Methyl-4-[(3-methyl-2(3)-thiazolinylden)-äthyliden]-1-(p-sulfofenyl)-5-pyrazolon; 1-(p-

Carboxyphenyl)-4-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-3-methyl-5-pyrazolon; 1-(p-Carboxyphenyl)-4-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-3-methyl-5-pyrazolon; 4-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-3-methyl-1-(4-sulfo-1-naphthyl)-5-pyrazolon; 4-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-isopropyliden]-3-methyl-1-(p-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon; [(1-Äthyl-2(1)-β-naphthothiazolyli-äthyliden)-isopropyliden]-3-methyl-1-(p-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon; 3-(p-Carboxyphenyl)-5-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-rhodanin; Pyridin-salz von 3-(3-Carboxy-4-oxyphenyl)-5-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-isopropyliden]-3-(p-sulfo-phenyl)-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-3-(2,5-disulfo-phenyl)-rhodanin; 3-(p-Carboxyphenyl)-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxalolyli-äthyliden)-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxalolyli-äthyliden)-äthyliden]-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxalolyli-äthyliden)-rhodanin; 5-[(3-Äthyl-2(3)-benzoxalolyli-äthyliden)-3-(p-sulfo-phenyl)-2-thio-2,4(3,5)-oxazol-dion; 4-[(3-Äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-2-butenyliden]-3-methyl-1-(p-sulfo-phenyl)-5-pyrazolon; 3-(p-Carboxyphenyl)-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxalolyli-äthyliden)-2-butenyliden]-rhodanin; 3-Äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxalolyli-äthyliden)-2-(3-methyl-5-oxo-1-(p-sulfo-phenyl)-4-(2-pyrazolinyliden)-4-thiazolidon; 3-Äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzothiazolyli-äthyliden)-2-(3-methyl-5-oxo-1-(p-sulfo-phenyl)-4-(2-pyrazolinyliden)-4-thiazolidon; 2-[(3-(p-Carboxyphenyl)-4-oxo-2-thio-2-thiazolyliden)-3-äthyl-5-[(3-äthyl-2(3)-benzoxalolyli-äthyliden)-4-thiazolidon (C); 3-(p-sulfo-phenyl)-2-thio-2,4(3,5)-oxazol-dion (aus Sulfanilsäure u. Acetamidocarbothiolglykolsäure); 3-(p-Carboxyphenyl)-rhodanin [aus p-Aminobenzoesäure u. Di(carboxymethyl)-trithiocarbonat]; 3-(3-Carboxy-4-oxyphenyl)-rhodanin [aus 5-Aminosalicylsäurehydrochlorid u. Di(carboxymethyl)-trithiocarbonat]; Na-Salz von 3-Methyl-1-(4-sulfo-1-naphthyl)-5-pyrazolon (aus 1-Hydrazinonaphthalin-4-sulfo-säure mit Orthoessigsäureäthylester in Ggw. von Na-Acetat u. A.); 3-(2,5-Disulfo-phenyl)-rhodanin [aus 1-Aminobenzol-2,5-disulfo-säure u. Di(carboxymethyl)-trithiocarbonat]; 3-(p-Sulfo-phenyl)-rhodanin aus Sulfanilsäure u. Di(carboxymethyl)-trithiocarbonat]; diese Verb. durch Erhitzen von Na₂S mit W. u. CS₂, Verühren mit neutralisierter Lsg. von Chloressigsäure, usw. — Sensibilisierungsfarbstoffe für photograph. Halogensilberemulsionen. (F. P. 942 838 vom 12/7. 1946, ausg. 18/2. 1949. A. Prior. 16/7. 1945.)

DONLE. 8605

Technicolor Motion Picture Corp. und Lauriston E. Clark, V. St. A., Doppelseitig überzogener photographischer Film zur Erzeugung von Reliefbildern. Die Filmgrundschicht wird auf beiden Seiten mit einem fluoreszierenden Überzug versehen, auf den je eine lichtempfindliche Schicht aufgetragen wird. Diese für die Primärstrahlung, z. B. von 5000 bis 6000 Å, unempfindliche Schicht wird bei der Belichtung von der Strahlung durchdrungen, die den fluoreszierenden Überzug erregt. Von hier wird Licht von anderer Wellenlänge, z. B. rotorangefarbenes Licht mit einem Maximum von 6100 Å, in die lichtempfindliche Schicht eingestrahlt u. dort ein latentes Bild erzeugt. Als Sensibilisatoren dienen in der lichtempfindlichen Schicht Pinacyanol oder Dicyanin. Um das latente Bild auf die Filmgrundschicht nächstgelegenen Partien der lichtempfindlichen Schicht zu beschränken (u. zur Kontrastregulierung), verwendet man in dieser Schicht z. B. nach F. P. 919 845 herstellbare Cyandiazofarbstoffe. Beispiel für die Zus. des fluoreszierenden Überzugs: 300 g Celluloseacetat, 1000 cm³ Aceton, 0,2 g Rhodamin B (SCHULTZ, Farbstoff-tabellen, Nr. 583), 1 g Sulfidgemisch (20% ZnS u. 80% CdS, aktiviert mit 0,01% Ag). — Man exponiert die beiden Schichten, entwickelt mit einem die Gelatine im Bereich der latenten Bilder härtenden Entwickler (Pyrogallol) u. entfernt dann durch Waschen mit warmem W. die Gelatine aus den nicht exponierten Bereichen der lichtempfindlichen Schichten. Färbt man die Reliefbilder in Komplementärfarben, so erscheinen sie bei Durchsicht in natürlichen Farben. Sie können auch zur Herst. farbiger Abzüge verwendet werden. — Zeichnungen. (F. P. 942 552 vom 28/2. 1947, ausg. 11/2. 1949. A. Prior. 11/6. 1946.)

DONLE. 8609

Eastman Kodak Co., übert. von: Edwin E. Jelley und Paul W. Vittum. Rochester, N. Y., V. St. A., Lichtempfindliche Schichten, die Farbkuppler und farbgebende Entwickler zugleich enthalten. Bei der Zugabe von Farbkupplern (I) zu lichtempfindlichen Schichten nach dem sogenannten Einbettungsverf. ist es möglich, zugleich den farbgebenden Entwickler (II) hinzuzufügen, wenn dieser in Form der freien Base angewandt wird. Bes. geeignet dafür sind: p-Aminodiäthylanilin, 2-Amino-5-diäthylaminotoluol, p-Amino-N-äthyl-N-β-(methylsulfonamido)-äthylanilin, 3-Methyl-4-amino-N-äthyl-N-β-(methylsulfonamido)-äthylanilin, p-Aminodi-n-propylanilin, p-Aminodi-n-butylanilin u. 2-Amino-5-di-n-propylanilinotoluol. Als Einbettungsstoffe (III) werden die dafür bekannten Harze,

Cellulosederivv. u. hochsd. Lösungsmittel verwendet, z. B. Acetyl-n-butylanilin, N-n-Amylphthalimid, Methylphthalat, n-Butylphthalat, Benzylphthalat, Triphenylphosphat usw. — Man löst z. B. 1 g 5-[p-(p'-Amylphenoxy)-benzolsulfonamido]-1-naphthol (I), 3 g Triphenylphosphat (III) u. 1 g p-Aminodiäthylanilin (II) in 40 cm³ Athylacetat, gibt 60 cm³ 0,1% ig. Na-Alkylsulfat hinzu, homogenisiert in einer Kolloidmühle, konz. bis auf 50 cm³ u. gibt diese Dispersion zu 100 cm³ gießfertiger Halogensilberemulsion. Eine daraus hergestellte Schicht gibt nach Belichtung ein Farbbild, wenn sie mit einer Lsg. von 1 g Na₂SO₃, 1 g KBr, 10 g Na₂CO₃ · H₂O u. 40 g Na-Metaborat in 1 Liter W. entwickelt wird. Bei Anwendung von Entwicklerbasen, die sehr schwer in W. lösl. sind, ist es zweckmäßig, dem Entwickler eine nicht farbbildende Entwicklersubstanz zuzugeben, z. B. Oxyphenylglycin bei Verwendung von p-Aminodi-n-butylanilin als II. Der zur Bilderzeugung nicht verbrauchte II wird mit 1% ig. Essigsäure oder einem sauren Unterbrecher ausgewaschen. Das Verf. hat den Vorteil, daß jeder I unabhängig vom andern mit dem geeignetsten II entwickelt werden kann, wodurch die Zahl der erzielbaren Farbtöne erheblich gesteigert wird. Weitere Variationen können dadurch erreicht werden, daß man der Entwicklerlsg. zusätzlich noch verschied. II hinzugibt. (A. P. 2 478 400 vom 17/8. 1945, ausg. 9/8. 1949.)

KALIX. 8617

Photo-Positive Corp., New York, N. Y., übert. von: **George B. Crouse**, Wading River, N. Y., V. St. A., *Maßtreue Übertragung von Konstruktionszeichnungen auf ebene Werkstücke (z. B. Schablonen) auf photographischem Wege.* Auf eine Platte (I) aus Metall, Glas oder einem anderen starren, steifen Material wird eine Schicht (II) aus Lack oder ein fest u. sicher aufgeklebtes Blatt transparenten Zeichenpapiers aufgebracht. Auf dieser Schicht wird die zu übertragende Zeichnung angefertigt oder auf sie übertragen. Für einen zweiten Schichtkörper wird ein Blatt (III) festes, glattes, transparentes Papiers auf der Oberseite mit einer wasserunlös., feuchtigkeitsfesten, ein biegsames Häutchen bildenden Lackschicht (IV) überzogen, darüber kommt eine sensibilisierte Emulsionsschicht (V) (z. B. Halogensilbergelatine), die wiederum mit einer wasserfesten Schutzlackschicht (VI) aus Nitrocellulose oder Kollodium überzogen wird. Diese aus III, IV, V, VI gebildete Einheit wird verkehrt auf II gelegt u. mit einer Platte (VIII) aus Opalglas bedeckt, die die Einheit fest u. glatt gegen die die Zeichnung tragende Schicht II drückt, so daß sich (von unten nach oben) die Schichtfolge I, II; VI, V, IV, III; VIII ergibt. Danach wird die Emulsion III belichtet, ist I lichtdurchlässig, durch Beleuchtung von unten in direktem Kontaktdruck, ist jedoch I lichtundurchlässig, dafür aber VIII lichtdurchlässig, kann von oben durch Reflexdruck belichtet werden. Danach wird VIII wieder entfernt, die belichtete Einheit (III, IV, V, VI) abgehoben, herumgedreht u. über VI mit einer Klebschicht VII aus einem thermoplast., durchsichtigklaren Klebstoff überzogen. Mit dieser Klebschicht VII nach unten wird diese Einheit fest auf das zu bearbeitende, ebene Werkstück (IX) gedrückt u. unter Erwärmen aufgeklebt, so daß sich ein Block mit der Schichtfolge (von unten nach oben) IX, VII, VI, V, IV, III ergibt. Die Klebschicht VII kann auch direkt auf das Werkstück IX statt auf VI aufgebracht werden. Danach wird das verstärkende Blatt III samt anhängender Zwischenschicht IV abgezogen, so daß die belichtete Emulsionsschicht V frei liegt. Um das Abziehen zu ermöglichen, muß IV fester mit III als mit V, aber weniger fest mit V als die Klebschicht VII mit V verbunden sein. Nun wird das latente Bild in V entwickelt, fixiert u. getrocknet, ohne daß dabei irgendeine Maßveränderung durch Schwellen oder Verwinden eintreten kann, da das Ganze einen starren Block (IX, VII, VI, V) bildet. Auch schon vorher (während aller Manipulationen vor dem Abziehen des Blattes III samt Lackschicht (IV) ist die Emulsionsschicht V durch die ihr anliegenden Lackschichten IV u. VI vor dem Eindringen von Feuchtigkeit geschützt. An Hand der Linien der übertragenen Zeichnung (des entwickelten Bildes) kann das Werkstück IX dann bearbeitet (z. B. Löcher gebohrt, Teile ausgeschnitten usw.), z. B. eine Schablone hergestellt werden. Die Platte I mit ihrer die Zeichnung enthaltenden Schicht II kann zur Übertragung auf weitere Werkstücke beliebig oft benutzt werden. — Abbildungen. (A. P. 2 459 266 vom 8/7. 1941 u. 30/8. 1944, ausg. 18/1. 1949.)

SCHREINER. 8625

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: Chefredakteure Dr. Eugen Kleyer u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Babelsberg, Siemensstr. 13, Fernsprecher: Potsdam 7191, Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 425571, Postscheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße 13, Postscheckkonto Frankfurt a/M. 145314 und Berlin (West) 7430 Fernsprecher: Weinheim 2017. Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/11-12 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint bis auf weiteres 14täglich in Doppelnummern später wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6,-. Doppelt DM 12,-, zuzüglich Porto- und Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch beliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin, Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.

Vermande 827.	Ware [874].	Westinghouse Elec-	Winkler 684.	Young Jr., H. H.
Villière 763.	Warren 804.	tric Corp. 800.	Winthrop Chemical	802.
Visser 807.	Warrick 801.	Wethington 671.	Co., Inc. 755.	Young, H. S. 891.
Viles, van der 807.	Wartenberg, v. 675.	Wheatley 671.	Wistrelch 784.	Young, R. S. 764.
Vilmeren, van 825.	Waterman 807.	White, D. E. 727.	Witkop 726.	
Vogt 808.	Watson 890.	White, F. L. 829.	Woitko 693.	Zelschke 789.
Voureka 737.	Webster 786.	Whitehead 737.	Woldan 763.	Zief 796.
	Weigelt 783.	Wiemann 820.	Wolf, D. E. 760.	Ziegler 721.
Wagenknecht 670.	Weil 810.	Willard [766].	Wolf, K. L. 886.	Ziemke 741.
Wait 775.	Weiss 700.	Williams, A. R. 701.	Woltz 687.	Zimen (Zimens) 663.
Wakeham 815.	Wells 786.	Williams, G. W. M.	Woodburn 897.	Zimbusch-Pflisterer
Walker 746.	Welvert 703.	[809].	Woodroffe [826].	682.
Walls 747.	Wendt 657. 658.	Williamson 756.	Wright 709.	Zuppan 763.
Walton 788.	Wenger [766].	Wilson, H. 772.	Wynne 785.	Zussman 792.
Ward Blenkop &	Wentrup 780.	Wilson, R. 663.		
Co. Ltd. 812.	Wernet 682.	Wingfoot Corp. 799.	Yarsley 798.	

Soeben ist erschienen:

In der Zeitschrift „Forschungen und Fortschritte“
(außerhalb des Abonnements)

2. SONDERHEFT

Wissenschaftlicher Bericht
über die Chemikerdozententagung in Halle a. d. S.
vom 29. September bis 1. Oktober 1949

Der Bericht enthält Referate über Vorträge und Diskussions-
beiträge der genannten Tagung

36 Seiten · Preis DM 2,50 (zzgl. Porto)

Da die Auflage verhältnismäßig gering bemessen ist, bitten wir um
sofortige Bestellung
an eine wissenschaftliche Buchhandlung oder direkt an uns. Falls Sie
bei uns direkt bestellen, aus arbeitstechnischen Gründen
Vorzahlung erbeten.

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7



Physikalische Berichte

Kuratorium:

J. BARTELS
W. BOTHE
S. FLÖGGE
E. FUES
W. GENTNER
W. GROTRIAN
F. HUND
E. REGENER

Herausgegeben im Auftrag der

PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
WÜRTTEMBERG / BADEN / PFALZ

von Michael Schön

Ab 1. Januar 1950 erscheinen die „Physikalischen Berichte“
wieder pünktlich jeden Monat (Band 29).

Bezugspreis: je Heft DM 8.—, halb. DM 42.—, jährl. DM 84.— (zzgl. Porto).

Der unterbrochene Jahrgang 1948 (Band 27) wurde mit dem bereits er-
schienenen Heft 9–12 abgeschlossen. Bezugspreis: DM 8.—.

Die Nachlieferung des Jahrganges 1949 (Band 28) erfolgt in Teilbänden.
Darin wird alles wissenschaftliche Material verarbeitet, das in der Kriegs-
und Nachkriegszeit noch nicht veröffentlicht werden konnte. Der 1. Teilband
1949 erscheint voraussichtlich Ende April dieses Jahres.

Wir weisen darauf hin, daß auch früher erschienene
Hefte durch unseren Verlag bezogen werden können.

AKADEMIE-VERLAG · G. M. B. H. · STUTTGART
STUTTGART-N · MENZELSTRASSE 24