

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

121. Jahrgang  
1950



67

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

## Inhalt

Geschichte der Chemie..... 1557

A. Allgemeine und physikalische Chemie .... 1558	H. Angewandte Chemie ..... 1643
A <sub>1</sub> Atombausteine, Atome, Moleküle .... 1561	I. Allgemeine chemische Technologie . 1643
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetism. Elektrochemie 1567	II. Feuerschutz, Rettungswesen..... —
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie .... 1571	III. Elektrotechnik..... 1645
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung, Kolloidchemie. 1572	IV. Wasser, Abwasser..... 1647
A <sub>5</sub> Strukturforschung ..... 1574	V. Anorganische Industrie ..... 1648
B. Anorganische Chemie ..... 1576	VI. Silicatchemie, Baustoffe..... 1650
C. Mineralogische und geologische Chemie .. 1579	VII. Agrikulturchemie, Schädlings- bekämpfung ..... 1651
D. Organische Chemie..... 1580	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall- verarbeitung ..... 1653
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie..... 1580	IX. Organische Industrie ..... 1661
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside .. 1607	X. Färberei, Organische Papierstoffe.. 1664
Alkaloide ..... —	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur- harze ..... 1667
Terpene ..... —	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast. Massen) ..... 1668
Natürl. Farbstoffe..... 1609	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata . 1673
Gallensäuren, Sterine..... 1609	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik 1674
Hormone, Vitamine ..... 1610	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke.... —
Andere Naturstoffe ..... 1610	XV. Gärungsindustrie ..... 1675
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie ..... 1613	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel 1677
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin 1615	XVII. Fette, Selen, Wasch- und Reinigungs- mittel, Wachs, Bohnermassen usw. 1678
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie... 1615	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier, Papierdruck, Celluloid, Linoleum 1680
E <sub>2</sub> Enzymologie, Gärung..... 1616	b) Textilfasern ..... 1681
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog., Immunolog... 1618	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle .... 1684
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .... 1619	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel —
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie ..... 1619	XXI. Leder, Gerbstoffe ..... —
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene ..... 1625	XXII. Leim, Klebstoffe usw. .... —
F. Pharmazie, Desinfektion ..... 1629	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate ..... —
G. Analyse, Laboratorium ..... 1639	XXIV. Photographie ..... 1686
a) Elemente u. anorganische Verbindungen 1641	
b) Organische Verbindungen ..... 1642	
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren. —	
d) Medizinische und toxikologische Analyse 1642	

Bibliographien: 1558, 1561, 1567, 1576, 1615, 1616, 1618, 1625, 1629, 1639, 1643, 1645, 1661, 1664, 1673.



## Namenregister

- Abelin 1643.  
 Abrahams 1587.  
 Abramow 1682.  
 Addison 1576.  
 Afanasjew 1642.  
 Aja, de 1629.  
 Akimow 1570.  
 Aktebolaget Separatör 1644.  
 Aktebolaget Svenska Metallverken 1661.  
 Alberty 1558.  
 Alexejew 1680.  
 Alfin 1617.  
 Alfrey jr. 1572.  
 Alfvén 1561.  
 Albert 1609.  
 Allard 1569.  
 Allen 1591.  
 Alles 1631.  
 Allied Chemical & Dye Corp. 1661.  
 Allmänna Svenska Elektriska Aktebolaget 1647.  
 Altmann 1615.  
 Alzofon 1562.  
 American Cyanamid Co. 1633.  
 American Potash & Chemical Corp. 1649.  
 American Smelting and Refining Co. 1660.  
 Anderson, H. H. 1590.  
 Anderson, J. S. 1578.  
 André 1642.  
 Andrew, 1640. 1641.  
 Andrews 1659.  
 Andrianow 1661.  
 Angus 1586.  
 Aramburu 1628.  
 Arbusowa 1676.  
 Archer 1598.  
 Arfken 1562.  
 Armstrong, C. M., Inc. 1662.  
 Arnold 1598.  
 Arnstein 1589.  
 Asche 1647.  
 Austenal Laboratories, Inc. 1659.  
 Ayerst, McKenna & Harrison, Ltd. 1639.  
 Baccaredda 1613.  
 Badin 1576.  
 Ballar jr. 1570.  
 Ballay 1592.  
 Baker & Co. Inc. 1646.  
 Baldinger 1640.  
 Ball 1646.  
 Bardawill 1643.  
 Barlow 1651.  
 Bateman 1571.  
 Baukloh 1658.  
 Baumann 1629.  
 Baxendale 1572.  
 Beale 1640.  
 Beghian 1563.  
 Behrens 1626.  
 Beiser 1621.  
 Bender 1657.  
 Bendich 1623.  
 Bendigo 1682.  
 Bendix Aviation Corp. 1668.  
 Bentley 1581.  
 Berenbom 1591.  
 Berg 1676.  
 Berger 1568.  
 Bergmann 1626.  
 Berry 1562.  
 Berthier 1586.  
 Bertram 1626.  
 Beyer 1602. 1603.  
 Bhow 1870.  
 Bird & Son Inc. 1681.  
 Bizette 1568.  
 Blackwell 1640.  
 Bladon 1607.  
 Billey Electric Co. 1647.  
 Bloch 1673.  
 Blom 1668.  
 Böttinger 1680.  
 Bognár 1608.  
 Bohnstedt 1629.  
 Bonnemay 1569.  
 BootsPure Drug Co. 1632.  
 Borden Co. 1663.  
 Boskovitz 1608.  
 Bost 1669.  
 Boullé 1575.  
 Bowman 1640.  
 Bozovic 1620.  
 Bradshaw 1570.  
 Braks 1559.  
 Breit 1562.  
 Brieger, E. M. 1618.  
 Brieger, H. 1622.  
 Brockman 1569.  
 Brooks 1562. 1563.  
 Brown, G. B. 1623.  
 Brown, S. C. 1565.  
 Brugsch 1629.  
 Brundell 1660.  
 Bruns-Runge 1630.  
 Buck 1676.  
 Büchmann 1622.  
 Bühler 1659.  
 Buff 1573.  
 Buinow 1658.  
 Buntschli 1627.  
 Burcham 1563.  
 Burkhard 1589.  
 Busath 1680.  
 Bush 1557.  
 Callière 1579.  
 Calgwell, M. L. 1617.  
 Caldwell, W. E. 1579.  
 Calvet 1571.  
 Campbell 1622.  
 Capron 1564.  
 Carbide and Carbon Chemicals Corp. 1672.  
 Cark 1676.  
 Cavallito 1592.  
 Celanese Corp. of America 1662.  
 Cerletti 1627.  
 Chalvet 1615.  
 Chapelle 1575.  
 Charisus 1650.  
 Chauveller 1604. 1606.  
 Chauvin 1585.  
 Chinoín, Gyógyszeri és Vegyszeti Termékek Gyára R. T. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf) 1635.  
 Chlorboll 1586.  
 Chorkawa [1643].  
 Ciba Akt.-Ges. 1631. 1633. 1637. 1638. 1639. 1664. 1665. 1666.  
 Ciferri 1619.  
 Cities Service Oil Co. 1685.  
 Close 1601.  
 Cochran 1580.  
 Codignola 1672.  
 Comp. pour la Fabrication des Complecteurs & Matériel d'Usines à Gaz 1645.  
 Comptoir des Textils Artificiels 1882.  
 Constable 1576.  
 Coplans 1631.  
 Coronini [1616].  
 Corwin 1582.  
 Cosslett 1618.  
 Coutier 1642.  
 Craggs 1567.  
 Craig 1597.  
 Crémoux 1579.  
 Crèvecoeur 1564.  
 Cross 1582.  
 Cruess 1675. 1677.  
 Caetnky 1584.  
 Cuisinier 1686.  
 Dalesch-Pactsch 1669.  
 Daniels [1561].  
 Darken 1579.  
 Darmols 1586.  
 Daudel 1615.  
 David, M. M. 1643.  
 David, V. W. 1684.  
 Davidson 1565.  
 Davis, P. C. 1607.  
 Davis, W. D. 1571.  
 Davison 1628.  
 Deferge 1650.  
 Dehn 1598.  
 Deutscher Normenausschuß [1616].  
 Dieckmann 1626.  
 Diepschlag 1656.  
 Directie van de Staatsmijnen in Limburg handelend voor en namens den Staat der Nederlanden 1661.  
 Distillations Products Inc. 1636.  
 Dittmar 1625.  
 Doak, G. O. 1591.  
 Doak, K. W. 1582.  
 Dodson 1598.  
 Doering, v. E. 1580.  
 Dominé-Bergès 1575.  
 Donato 1567.  
 Dow Chemical Co. 1662. 1671. 1680.  
 Dowling 1569.  
 Dujardin 1565. 1566.  
 Dunkley 1678.  
 Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 1665. 1673. 1688.  
 Durlon Co., Inc. 1660.  
 Eastman Kodak Co. 1681. 1687.  
 Eddy 1579.  
 Edeling 1644.  
 Eisenr 1663.  
 Ekenäs 1631.  
 Elliott 1639.  
 Ellis 1614.  
 Elsaesser 1681.  
 Elsey 1557.  
 Embree 1636.  
 Emrich 1629.  
 Englis 1678.  
 Erdmann 1626.  
 Esdorn 1630.  
 Evans 1572.  
 Eysband 1627.  
 Faes 1564.  
 Falco 1606.  
 Fankuchen 1574.  
 Farrar 1599.  
 Fearnside 1680.  
 Feaster 1568.  
 Federal Telephone and Radio Corp. 1647.  
 Fedorowa 1664.  
 Felicetta 1573.  
 Fergusson 1669.  
 Ferrière, de 1675.  
 Fierens 1583.  
 Filtröl Corp. 1650.  
 Fink 1676.  
 Firestone Tire & Rubber Co. 1674.  
 Flur 1596.  
 Foex 1571.  
 Foley 1561.  
 Folt 1683.  
 Fones 1591.  
 Food Machinery and Chemical Corp. 1644.  
 Fordham 1653.  
 Forester 1561.  
 Fosdick 1640.  
 Fournet 1574.  
 Fox 1558.  
 Francombe 1684.  
 Frødenhagen 1670.  
 Freedman 1591.  
 Freeman 1563.  
 Frenkel 1570.  
 Frey 1615.  
 Fricke 1574.  
 Friebe 1622.  
 Fritz 1571.  
 Fugassi 1582.  
 Fugasi 1584.  
 Gabel 1640.  
 Gad 1646.  
 Gaddum 1620.  
 Gad 1589.  
 Gallant 1618.  
 Gansloser 1646.  
 Ganz 1640.  
 Ganzenmüller 1557.  
 Garcia Lopez 1628.  
 Gardikas 1620.  
 Gaver, van 1669.  
 Geigy, I. R., A.-G. 1631. 1653.  
 Geiß 1675. 1676.  
 Gellinder 1608.  
 General Aniline & Film Corp. 1681.  
 General Electric Co. 1659.  
 Génin 1670.  
 Gerlach 1622.  
 Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke A.-G. 1659.  
 Getler 1623.  
 Glaue 1571.  
 Glauvin 1563.  
 Giesbrecht 1590.  
 Gilles 1645.  
 Gille 1650.  
 Gillespie 1582.  
 Gindin 1570.  
 Glass, Fibers Inc. 1683.  
 Glen 1610.  
 Goecke 1629.  
 Goldberg 1634.  
 Goldbersch 1577.  
 Golubkova 1673.  
 Golubow 1661.  
 Goodrich, B. F., Co. 1683.  
 Gornall 1643.  
 Graham 1619.  
 Grant, A. G. 1684.  
 Grant, G. A. 1610.  
 Green, L. L. 1563.  
 Green, N. 1594.  
 Greene [1625].  
 Grodsky 1659.  
 Grohn 1670.  
 Gross [1558].  
 Grothe 1656.  
 Crumey 1585.  
 Guasch [1625].  
 Guerrieri 1641.  
 Gulchard 1683.  
 Gustafson 1579.  
 Guy 1580.  
 Gysling 1581.  
 Habs 1622.  
 Hahn 1620.  
 Haines 1663.  
 Haisslinsky 1560. 1641.  
 Hajdu 1623.  
 Halban 1563.  
 Hammarstrand 1608.  
 Harders 1655.  
 Hardy 1651.  
 Harris 1644.  
 Harrison 1676.  
 Hartford National Bank and Trust Co. 1647.  
 Hartley 1639.  
 Hartong 1676.  
 Hartung [1639].  
 Harvel Corp. 1679.  
 Hass 1587.  
 Hatcher 1562.  
 Hauser 1596.  
 Havens 1613.  
 Hayakawa 1561.  
 Heid 1599.  
 Henderson 1565.  
 Hendrick 1628.  
 Hengst 1676.  
 Hénin 1579.  
 Hennion 1599.  
 Henry 1598.  
 Henseke 1602. 1603.  
 Hercules Powder Co. 1663.  
 Herken 1621.  
 Hesse [1629].  
 Heymann 1603.  
 Hier 1619.  
 Higgins 1654.  
 Hild 1669.  
 Hildebrand 1580.  
 Hilliger 1643.  
 Hind 1676.  
 Hitchings 1606.  
 Hoch 1585.  
 Hockerts 1628.  
 Höcker 1562.  
 Hoffgen 1668.  
 Hoek, van den 1676.  
 Hockstra 1577.  
 Hövels 1617.  
 Hoffmann-La Roche, F., & Co. Akt.-Ges. 1634. 1635. 1636.  
 Hoffmann-La Roche Inc. 1663.  
 Hofmann 1620.  
 Hohlweg 1620.  
 Holcomb 1587.  
 Holde, van 1558.  
 Hollis 1628.  
 Holoubek 1628.  
 Holtz 1624.  
 Hommer 1626.  
 Hopping 1674.  
 Hopwood 1567.  
 Hornmann [1643].  
 Horowitz 1639.  
 Hoschek 1643.  
 Hoyau 1565. 1566.



# Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 19

10. Mai

## Geschichte der Chemie.

**P. Walden**, *Naturwissenschaften und Nobelstiftung*. Betrachtungen über die Stellung, die den Vertretern der Naturwissenschaften unter den Nobelpreisträgern zukommt. Bes. wird auf den verschied. Anteil der einzelnen Nationen hingewiesen. Insgesamt wurden zwischen 1901 u. 1948 154 Nobelpreise an Naturwissenschaftler verliehen. (Physikal. Bl. 5. 153—60. 1949.) **B. REUTER. 1**

**K. Philipp**, *P. M. S. Blackett, Nobelpreisträger 1948*. In Würdigung seiner Verdienste um die Entw. der Kernphysik wurde dem bekannten engl. Physiker **PATRICK MAYNARD STUART BLACKETT** in Manchester der Nobelpreis 1948 für Physik verliehen. (Physikal. Bl. 5. 28—30. Jan. 1949.) **B. REUTER. 1**

**Erich Regener**, *Otto Hahn 70 Jahre*. Kurzer Überblick über Leben u. Arbeit des Nobelpreisträgers aus Anlaß seines 70. Geburtstages am 8. März 1949. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 51—53. März 1949. Stuttgart u. Weißenau.) **KLEVER. 1**

**Ralph E. Oesper**, *Wilhelm Prandtl*. Wirken des am 22/3. 1878 in Hamburg geborenen Forschers auf dem Gebiete der seltenen Erden, gewesenen Lehrers der Univ. München, chem.-histor. Autors u. Sammlers. (J. chem. Educat. 26. 398—99. Aug. 1949. Cincinnati, O., Univ.) **BLUMRICH. 1**

—, *Prof. Dr. W. A. Roth*. Kurze Würdigung der Persönlichkeit u. der Forschungsarbeiten des bekannten Thermochemikers aus Anlaß seines 75. Geburtstages am 30/12. 1948. (Gas- u. Wasserfach 90. 24. 15/1. 1949.) **KLEVER. 1**

**Herbert Koch**, *Franz Fischer, Leben und Forschung*. Ausführliche Würdigung. (Brennstoff-Chem. 30. 3—9. 13/1. 1949. Mülheim, Ruhr, KWI für Kohlenforsch.) **KLASSKE. 1**

—, *Franz Fischer zum Gedächtnis. \* 19/3. 1877, † 1/12. 1947*. Bericht über die Gedächtnisfeier im KWI für Kohlenforschung in Mülheim am 1/12. 1948. (Brennstoff-Chem. 30. 2—3. 13/1. 1949.) **KLASSKE. 1**

**Hermann Kellermann**, *Franz Fischer, Bedeutung seines Lebenswerkes für die Industrie*. Vortrag. (Brennstoff-Chem. 30. 9—13. 13/1. 1949. Oberhausen.) **KLASSKE. 1**

**W. Ganzenmüller**, *Julius Ruska*. Nachruf für den 82jährig am 16/2. 1949 in Schramberg, Schwarzwald, verstorbenen Historiker, dessen Hauptwerke sich mit der arab. Alchemie befassen. (J. chem. Educat. 26. 399. Aug. 1949.) **BLUMRICH. 1**

**Vannevar Bush**, *Richard Chace Tolman, 1881—1948*. Nachruf auf den am 5. Sept. 1948 verstorbenen Professor der physikal. Chemie an dem California Inst. of Technology. (Science [New York] 109. 20—21. 7/1. 1949. Washington, Carnegie Inst.) **KLEVER. 1**

**Richard Kuhn**, *Richard Willstätter. 1872—1942*. Ausführlicher Nachruf auf den im Exil am 3/8. 1942 verstorbenen weltbekannten Forscher, mit dessen Namen u. a. die Entdeckung des Mg im Chlorophyll, die Aufklärung der Anthocyane u. die Enzymforschung verbunden sind. Würdigung seiner Persönlichkeit, u. a. an Hand seiner Selbstbiographie, die tiefe Einblicke in die Vorgänge, die ab 1933 in Deutschland schicksalhaft abrollten, vermitteln. (Naturwiss. 36. 1—5. 1949 [aug. April]. Heidelberg.) **KLEVER. 1**

**Howard M. Eelsey**, *Edward Curtis Franklin. 1862—1937*. Kurzer Lebensabriß von **E. C. FRANKLIN** (geb. 1/3. 1862 in Gear City [Kans.], gest. 13/2. 1937 in Stanford [Calif.]). **FRANKLIN** hatte seit 1903 den Lehrstuhl für organ. Chemie an der Univ. Stanford lange Jahre inne. Er beschäftigte sich u. a. bes. viel mit der Chemie in fl.  $\text{NH}_3$ . — Ausführliches Verzeichnis der Arbeiten von **FRANKLIN** u. seinen Mitarbeitern. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1—5. Jan. 1949.) **BARZ. 1**

**Robert A. Millikan**, *Benjamin Franklin und seine elektrischen Experimente*. Vortragsbericht mit Wiedergabe zweier Briefe **FRANKLINS**. Vf. betont bes. die Tatsache, daß **FRANKLIN** das Wesen der Elektrizität in ihrer atomaren Struktur erkannte u. daher gleichsam als Entdecker des Elektrons zu bezeichnen ist. (J. Franklin Inst. 248. 162—67. Aug. 1949. California Inst. of Technol.) **KIRSCHSTEIN. 1**

—, *Kjeldahl-Hundertjahrfeier. 1849—1949*. Lebenslauf u. Würdigung der Arbeiten über Zucker bildende Fermente u. die Meth. der N-Best. organ. Substanzen. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 281—83. Aug. 1949.) **WALCKER. 1**



Wendell H. Taylor, *J. A. R. Newlands: Ein Bahnbrecher der Ordnungszahlen*. NEWLANDS (1837—1898) kämpfte vergeblich um die Priorität für seine Anordnung der Elemente nach laufenden Atomnummern in „Oktaven“ (1864). (J. chem. Educat. 26. 491—96. Sept. 1949. Lawrenceville, N. J., Lawrenceville School.) BLUMRICH. 1

M. Ss. Nitschik, „Über die Priorität der Entdeckung der Lösungsgleichung durch den russischen Gelehrten A. N. Schtschukarew. Vf. macht darauf aufmerksam, daß 1 Jahr, bevor NOYES u. WIENEY die Gleichung  $-d\pi/dt = c(s-x)$  aufstellten, 1896 SCHTSCHUKAREW die Gleichung  $d c/d t = k \cdot P(a-c)$  bekannt gab, die sich von ersterer durch die Einführung von P, der wirksamen Oberfläche des festen Körpers unterscheidet. Erst 1900 wurde die erste Gleichung entsprechend korrigiert. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19 (81.) 1593—95. Sept. 1949. Uman, Landw. Inst.) ULMANN. 2

F. Sherwood Taylor, *Die Erfindung des Hygroskops*. Die früheste Erwähnung des Hafergrannen-Hygroskops stammt aus dem Jahre 1647; es muß einige Zeit vorher von einem Unbekannten erfunden sein. (Annals Sci. 6. 181—85. 27/7. 1949.) KIRSCHSTEIN. 2

F. A. Fox, *Streiflichter aus der Frühgeschichte einiger Metalle*. Entdeckung u. erste Verwendung von Metallen mit kurzer geschichtlicher Darst. der Entw. von prähistor. Zeiten bis ins Mittelalter. Bes. behandelt werden Gold, Blei, Eisen, Kupfer u. Zinn. (Sheet Metal Ind. 26. 347—56. Febr. 1949.) HILLER. 2

Erich Stenger, *Wann wurde das „latente Bild“ entdeckt?* Vf. gibt einen histor. Überblick über die Anfänge der Lichtbildnerei u. kann an Hand einer brieflichen Mitt. von DAGUERRE feststellen, daß dieser das latente Bild u. seine Entwickelbarkeit 1835 als erster entdeckt hat. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 44. 182—85. 1949. Kreuzwertheim/Main.) E. JAHN. 2

Erich Rausch, *Die Brauerei als Pionier der Technik*. Geschichtlicher Überblick. (Brauwelt 1949. 553—56. 11/8. Hannover-Linden.) V. KRUEGER. 2

William H. Gross, *The story of magnesium*. Cleveland: Amer. Soc. for Metals. 1949. (260 S. m. Abb.) \$ 1.50.

H. M. Smith, *Torchbearers of chemistry*. Portraits and brief biographies of scientists who have contributed to the making of modern chemistry. New York: Academic Press. 1949. (270 S.) \$ 8.—.

A. P. Young, *Lord Kelvin*. London: Longmans, Green and Co. 1948. (VI + 42 S.)

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Alexander P. Marion, *Vorführen von Ionisationspotentialen mittels Quecksilbergleichrichtern und Gasthyratronen*. Beschreibung von Anordnungen zur Messung von Ionisierungsspannungen von Hg, Ar, X usw. mit Elektronenröhren von 3 verschied. Typen (Hg-Dampfgleichrichtern, Gastetrodenthyratron u. Gastriode). (J. chem. Educat. 26. 372—74. Juli 1949. Flushing, N. Y., Queens Coll.) BLUMRICH. 6

K. van Holde und Robert A. Alberty, *Eine Übung mit Hochpolymeren für die physikalische Chemie*. Die Beziehung zwischen Mol.-Gew. M u. innerer Viscosität  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$ ,  $[\eta] = KM^a$ , wird experimentell geprüft. Gemessen werden die Durchlaufzeiten t bei den Konz. c des Polymeren (z. B. Polystyrol in Toluol) u.  $t_0$  des Lösungsm. mit OSTWALD-Viscosimeter im Thermostaten. Dann ist  $t/t_0 = \eta/\eta_0 = \eta_{sp} - 1$ . Aus den durch Extrapolieren auf  $c = 0$  erhaltenen  $[\eta]$  können bei gegebenen K u. a, die von Stoff u. Lösungsm. abhängen u. durch anderweitige Best. von M erhältlich sind; Mol.-Gew. u. Polymerisationsgrad berechnet werden. Je „besser“ das Lösungsm. ist, desto höhere  $[\eta]$  werden erhalten. (J. chem. Educat. 26. 151—53. März 1949. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) BLUMRICH. 6

John Lennard-Jones, *Die Molekülbahntheorie der chemischen Valenz*. 1. Mitt. *Die Bestimmung der Molekülbahnen*. Es werden allg. die Gleichungen angegeben, die bei Austausch der Bahnelektronen befriedigt werden müssen. Bei Symmetrieeigg. der Moll. können die Gleichungen so transformiert werden, daß die Bahnen Äquivalenzegg. haben. Zur Illustration werden dann Moll. vom Typ  $XY_2$  betrachtet. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 198. 1—13. 22/7. 1949.) STEIL. 15

John Lennard-Jones, *Die Molekülbahntheorie der chemischen Valenz*. 2. Mitt. *Äquivalente Bahnen in Molekülen bekannter Symmetrie*. (1. vgl. vorst. Ref.) Mit Methoden der Gruppentheorie wird gezeigt, daß die Fundamentalgleichungen für Typen  $XY_n$  in solche, die eine Reihe von Äquivalenzfunktionen enthalten, transformiert werden können. Diese sind mit „Äquivalenz-Bahnbeiträgen“ verknüpft, die die Eig. haben, hinsichtlich der räumlichen Verteilung ident. zu sein, sich aber in der Orientierung unterscheiden. Unter gewissen Bedingungen können diese als mit Teilbindungen verknüpft angesehen werden. Allg. Formeln für trigonale, tetraedr. u. oktaedr. Symmetrie werden angegeben. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 198. 14—26. 22/7. 1949.) STEIL. 15



R. S. Mulliken, *Einige Gesichtspunkte der Theorie der Molekülbahnen*. Die bekannten Verff. der Atom- u. Molekülbahnen, die zur Behandlung von Fragen der Molekülelektronenstruktur dienen, werden verglichen. Im einzelnen werden ferner die Molekülbahnen u. das eigenbeständige Feld (champ self-consistant) besprochen sowie die Annäherung der linearen Kombination der Atombahnen bei dem Verf. der Molekülbahnen für die homöopolaren u. die heteropolaren Atombahnen mit 2 Mittelpunkten. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 497—542. Sept./Okt. 1949.)

WESLY. 15

Ss. Ss. Urasowski und P. M. Tschetajew, *Neues Prinzip der Phasenanalyse polymerer Substanzen aus der Oberflächenspannung*. Bei der Unters. der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung  $\gamma$  an der Grenze Fl.-Dampf mittels einer nicht näher beschriebenen Spezialmeth. (Genauigkeit 0,01%) werden auf den  $\gamma$ -Kurven bei den dem Phasenumwandlungspunkt entsprechenden Temp. Knicke mit anschließenden horizontalen Abschnitten festgestellt. Diese Unabhängigkeit von  $\gamma$  in einem bestimmten Temperaturgebiet hat zur Folge, daß die Oberflächenverdichtung der Entropie u. die isotherm umkehrbare Bildungswärme von 1 cm<sup>2</sup> Oberflächenschicht gleich 0 werden. In F.-Nähe findet eine „Vorkristallisation“ statt, u. die Fl. behält die Hauptstrukturmerkmale der festen Phase. Im fl. Zustand ist die Ggw. von Umwandlungspunkten von Phasen desselben Stoffes mit verschied. Nahstruktur möglich. Jede „unterkühlte“ Fl. ist eine solche gegenüber der höherschm. Modifikation u. n. gegenüber der niedrighschmelzenden. Der gefundene Effekt der scharfen  $\gamma$ -Änderung an den Phasenumwandlungen entsprechenden Punkten kann als neues Prinzip der Phasenanalyse monotrop-polymerer Stoffe prakt. angewandt werden. Die  $\gamma$  (t)-Kurven für Lsgg. von enantiotrop-polymeren Stoffen zeigen Knicke, die der kristallin-polymeren Umwandlungstemp. des gelösten Stoffes entsprechen. Die  $\gamma$  (t)-Kurve von J<sub>2</sub>-Lsg. in Bzl. hat außer bei 46° einen Knick bei 38°, der einer mol.-polymorphen Umwandlung entspricht. Ähnliche Knicke wurden bei Phenol u. Bzl. festgestellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 101—04. 1/7. 1949. Charkow, Kirow-Inst. für chem. Technol.)

LEBTAG. 22

M. E. Straumanis und N. Brakšs, *Die Auflösungsgeschwindigkeit von reinstem Aluminium in Lösungen von Natriumhydroxyd*. Vff. beschreiben Lösungsverss. von höchstgereinigtem Al (99,998%) in 0,1—5n NaOH. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist bis 0,5n etwa proportional der Kubikwurzel aus der Konz., zwischen 0,5 u. 3n proportional der Konzentration. Dann folgt ein erheblicher Sprung u. schließlich verläuft die Aufslg. wieder proportional der Konz. weiter. Bei der Umkehrung des Vorgangs, also beim Arbeiten mit langsam fallenden Konz. bleibt die Auflösungsgeschwindigkeit stets etwas höher. (J. electrochem. Soc. 95. 98—106. Febr. 1949. Rolla, Mo., Univ. of Missouri, School of Mines and Metallurgy, u. Riga, Univ., Chem. Labor.)

KNOBLAUCH. 28

Michael A. Streicher, *Die Auflösung von Aluminium in Natriumhydroxydlösungen*. 2. Mitt. (1. vgl. J. electrochem. Soc. 93. [1948.] 285.) Vf. untersucht den Einfl. von Verunreinigungen, der NaOH-Konz., der Temp., der Rührung u. eines äußeren Stromes auf die Aufslg. einer Reihe von Al-Proben mit 99,2—99,998% Al. Dabei zeigt sich, daß steigende Mengen von Verunreinigungen die Lösungsgeschwindigkeit erhöhen. Bes. wirksam ist Fe, das bei einer Konz., die der Löslichkeitsgrenze in fl. Al entspricht, den stärksten Effekt zeigt. Während des Lösungsvorgangs sammeln sich die Verunreinigungen auf der Oberfläche an u. erhöhen die Lösungsgeschwindigkeit. Eine Legierung mit 2,5% Mg u. 0,5% Cr hat dagegen eine konstante Lösungsgeschwindigkeit. Hier fallen die Verunreinigungen zusammen mit den Legierungsbestandteilen in der Lsg. zu Boden u. scheiden sich nicht an der Oberfläche des Metalls ab. Hier bleibt auch das Elektrodenpotential konstant, wohingegen sich bei Legierungen, bei denen die Lösungsgeschwindigkeit im Laufe der Zeit ansteigt, das Elektrodenpotential parallel der Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit in kathod. Richtung verschiebt. — Die Lösungsgeschwindigkeit erreicht bei 5,5n NaOH ein Maximum. Bei höheren Konz. nimmt sie zwischen 7 u. 12 n linear mit der Konz. ab. Der Temperatureinfl. kann durch die ARRHENIUSsche Gleichung wiedergegeben werden, wobei die „experimentelle Aktivierungsenergie“ mit bis auf 12 n steigender NaOH-Konz. zunimmt. Eine einer linearen Geschwindigkeit von 188 cm/sec entsprechende Rührung beeinflußt die Lösungsgeschwindigkeit einer Mg- u. Cr-haltigen Legierung in 0,30n NaOH nicht. Wird das Al durch einen äußeren Strom kathod. gemacht, ändert sich das Elektrodenpotential nicht. Wird es dagegen anod. gemacht, so entsprechen die Potentialänderungen dem „Differenzeffekt“. Weiter versucht Vf., den Einfl. der NaOH-Konz. auf die Lösungsgeschwindigkeit mit der spezif. Leitfähigkeit der Lsg. in Beziehung zu setzen u. die Versuchsergebnisse im Hinblick auf verschied. elektrochem. Theorien zu deuten. (J. electrochem. Soc. 96. 170—94. Sept. 1949. Betlehem, Pa., Lehigh Univ.)

B. REUTER. 28

Klaus Vetter, *Kinetik der thermischen Zersetzung und Bildung von Stickoxyd*. 1. Mitt. Die Geschwindigkeit der therm. Zers. von NO wird bei Atmosphärendruck zwischen 1180



u. 1912<sup>o</sup> absol. in Abwesenheit von Katalysatoren nach einer Strömungsmeth. in Quarz-u. Prokorundgefäßen gemessen. Die Rk. wird nicht, wie seit NERNST u. JELLINEK (1906) angenommen wurde, von 2. Ordnung in bezug auf NO gefunden u. ist daher nicht als bimol. Rk.  $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  zu deuten.  $\text{O}_2$  u.  $\text{N}_2$  sind von Einfl. auf die Reaktionsgeschwindigkeit;  $\text{O}_2$  vergrößert dieselbe, außerdem hängt die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung noch von dem Konzentrationsverhältnis  $[\text{NO}]/[\text{O}_2]$  ab. Die Anwendung verschied. Berechnungsarten, die aus der Annahme von Mischung oder Nichtmischung der Reaktionsgase im Reaktionsgefäß folgen, wird behandelt u. ihr Einfl. auf das Ergebnis untersucht. Die experimentellen Ergebnisse werden durch das folgende Reaktionsschema gedeutet, dessen Einzel-Rkk. Atom-Rkk. sind, in denen O- bzw. N-Atome gebildet oder verbraucht werden, u. die darauffolgend in kurzen Reaktionsketten weiterreagieren: 1.  $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O} -4,0$  kcal, 2.  $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N} +48,2$  kcal, 3.  $\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N} +4,0$  kcal, 4.  $\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O} -48,2$  kcal. Dazu kommen die folgenden Rkk., bei denen keine Stickoxyde im weiteren Sinne gebildet oder zers. werden, sondern nur NO in  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{NO}_2$  in NO übergeführt wird im Sinne des von BODENSTEIN u. Mitarbeitern (1922) genauer untersuchten Gleichgewichtes  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ : 5.  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O} + 71,4$  kcal, 6.  $\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2 -45,9$  kcal, 7.  $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O} +45,9$  kcal, 8.  $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 -71,4$  kcal. Kettenstart u. -abbruch werden durch das Reaktionspaar 9.  $2\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N} +49,8$  kcal u. 10.  $\text{NO}_2 + \text{N} \rightarrow 2\text{NO} -49,8$  kcal dargestellt. Die Beteiligung der Rk.  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 -44,2$  kcal ist in beschränktem Umfang zusätzlich in Betracht zu ziehen. Im Reaktionsschema sind nur Rkk. enthalten, die infolge ihrer hohen Geschwindigkeit gegenüber konkurrierenden Rkk. für den Gesamt-ablauf von entscheidender Bedeutung sind. Sonstige stöchiometr. denkbare Rkk. erscheinen unwahrscheinlich wegen energet. Schwierigkeiten auf Grund hoher negativer Wärmetönung, wegen ster. Unmöglichkeiten oder nur quer zur Bindungsachse bestehender Stoßmöglichkeiten, die auf eine zu hohe Aktivierungsenergie führen (theoret. Begründung vgl. nachst. Ref.). Auch größenordnungsmäßige Abschätzungen der Geschwindigkeiten im Anschluß an experimentelle Unterlagen bei anderen Versuchsbedingungen werden zur Entscheidung herangezogen. Aus dem obigen Schema wird eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet, die in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Geschwindigkeitswerten steht u. einen Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{NO}} = [\text{NO}]^2/([\text{N}_2][\text{O}_2])$  liefert. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 369—76. Dez. 1949. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) REITZ. 28

Klaus Vetter, *Kinetik der thermischen Zersetzung und Bildung von Stickoxyd*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Geschwindigkeitskonstanten der Einzel-Rkk. des in der 1. Mitt. aufgestellten Reaktionsschemas u. ihre Temperaturkoeffizienten werden unter Verwendung thermodynam.-statist. Werte für die hierzu benötigten Gleichgewichtskonstanten berechnet. Es werden so die Aktivierungsenergien E u. ster. Faktoren a für die Einzel-Rkk. ermittelt, die mit theoret. Erwägungen in Einklang stehen u. mit früheren Angaben verglichen werden. Über eine Beteiligung der Rk.  $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  kann keine sichere Aussage gemacht werden; aus theoret. Gründen ist für sie eine große Aktivierungsenergie von ca. 100 kcal zu erwarten. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 376—80. Dez. 1949.) REITZ. 28

Moïse Haïssinsky und Marc Lefort, *Über die oxydierenden und reduzierenden Wirkungen von  $\alpha$ - und Röntgenstrahlen*. Bei Bestrahlung mit  $\alpha$ -Teilchen (RaEm) nimmt die Oxydation von KJ linear mit der absorbierten Menge zu ( $p_{\text{H}} 5,6$ ,  $1/1000$  mol.), mit Röntgenstrahlen wird in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  u. in  $n/100$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $p_{\text{H}} 2,2$ ) ein Gleichgewicht erreicht (25% KJ oxydiert). Dieses wird auch bei Bestrahlung von  $\text{J}_2$  erreicht, während bei  $\alpha$ -Bestrahlung keine Red. beobachtet wurde.  $n/1000$   $\text{KJO}_3$ -Lsg. wird in beiden Fällen reduziert.  $\text{KNO}_3$ -Lsg. gleicher Konz. wird in Nitrat oxydiert,  $\text{KNO}_3$  jedoch unter gleichen Bedingungen zu Nitrit reduziert. Bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen wird bei der Red.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bldg. beobachtet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 314—16. 24/1. 1949.) STEIL. 30

P. W. Selwood, *Magnetismus und Katalyse*. (Vgl. C. 1946. I. 147.) Die chem. Elemente, die die hervorstechendsten magnet. Eigg. aufweisen, sind auch durch deutliche u. verschiedenartige katalyt. Wirksamkeit gekennzeichnet. In mindestens einem Falle, nämlich der Spin-Isomerisation des  $\text{H}_2$ , besteht eine wohl begründete Beziehung zwischen dem magnet. Moment u. der Katalyse. Das Bestehen des Ferromagnetismus in gewissen Klassen katalyt. wirksamer fester Körper ist zur Erkennung u. Unters. katalyt. wirksamer Komponenten verwendet worden. Ein neues Verf. zur Aufklärung der Struktur katalyt. wirksamer anorgan. fester Körper wird im einzelnen beschrieben; es beruht auf der Anwendung der magnet. Momente u. der Austauschmagnetisierung auf den Oxydationszustand, auf die Koordination u. auf die Atomumgebung des akt. Elementes. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 489—506. Sept./Okt. 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) WESLY. 31



H. Forestier und G. Nury, *Die Reaktionsgeschwindigkeiten in der Nähe der magnetischen Umwandlungspunkte. Anwendung auf die Zementation des Eisens.* Nach der Erörterung von früher veröffentlichten Arbeiten über Rkk., die durch ferromagnet. Oxyde katalyt. beschleunigt werden, u. über Rkk., die zur Bldg. von Ferriten aus entsprechenden Oxyden führen, werden die Vorgänge der Zementation in der Nähe des CURIE-Punktes der ferromagnet. Metalle u. Legierungen am Beispiel der Zementation des Fe durch Leuchtgas u. CO untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird gemessen durch die Änderung des elektr. Widerstandes eines Drahtes aus Elektrolyt-Fe vor u. nach der Zementation durch Vgl. mit einem bekannten Widerstand u. mit Hilfe eines Potentiometers. Die Kurven, die die Abhängigkeit der Temp. von der Änderung des elektr. Widerstandes wiedergehen, zeigen einen deutlichen u. scharf ausgeprägten Höchstwert für die Zementation mit CO bei der Temp. des CURIE-Punktes des Fe. Die Geschwindigkeit der Zementation wird nach den Änderungen der Oberflächenhärte mit Hilfe eines Kugelgerätes nach VICKERS berechnet. Die Kurven, die die Brinellhärte in Abhängigkeit von der Temp. veranschaulichen, zeigen, daß für eine geringe Eindringtiefe (0,01 mm) die Härte für alle Blöcke gleich ist. Bei größeren Eindringtiefen erscheint ein Höchstwert bei der Temp. des CURIE-Punktes des Fe. — Nach den beiden Verff. ergibt sich ein Höchstwert der Zementationsgeschwindigkeit des Fe bei der Temp. des CURIE-Punktes. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 193—96. März/April 1949. Straßburg, Fac. des Sci. Labor. de Chimie Générale.) WESLY. 31

H. Krabbe en C. A. Danléis, *Handleiding voor het scheikundig practicum ten gebrulke bij het Middelbare Technische Onderwijs.* Haarlem: De Technische Uitgeverij. H. Stam. 1949. (98 S.) fl. 3,25.

Wilhelm Strecker, *Chemische Übungen für Mediziner.* 9. Aufl., neu bearb. von Carl Mahr. Heidelberg: Carl Winter. 1948. (184 S.) DM 8,80.

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

F. London, *Über die Quantenmechanismen in makroskopischem Maßstab.* Übersicht über die Anwendung der Quantenmechanik zum Verständnis der Beziehungen zwischen der Chemie u. der Physik, wobei der kennzeichnenden Unterscheidung zwischen den großen, sättigungsfähigen Atomkräften, d. h. den Valenzkräften einerseits u. den im allg. viel schwächeren, nicht sättigungsfähigen Molekülkräften andererseits Rechnung getragen wird. Die Beiträge, die verschied. Forscher, wie HEISENBERG, EINSTEIN, BOSE, TISZA, LANDAU u. a., zu diesen Fragen geliefert haben, werden aufgeführt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 442—47. Sept./Okt. 1949.) WESLY. 80

Ta-You Wu und H. M. Foley, *Eine symmetrische Mesonentheorie der Kernkräfte.* Theoret. Deutung der experimentellen Daten über Proton-Proton- u. Proton-Neutron-Streuung sowie über das Quadrupolmoment u. die Bindungsenergie des Deuterons auf Grund der Theorie von MÖLLER, ROSENFELD u. SCHWINGER. (Physic. Rev. [2] 75. 1681—86. 1/6. 1949. New York, Columbia Univ.) KIRSCHSTEIN. 83

R. D. Richtmyer und Edward Teller, *Über den Ursprung der Höhenstrahlen.* Nach Ablehnung der beiden Möglichkeiten, daß die kosm. Strahlen durch einzelne Elementarakte ihre Energie gewinnen oder bei der Entstehung des Universums erzeugt worden sind, wird auf die Möglichkeiten einer elektromagnet. Beschleunigung eingegangen. Falls der gesamte interstellare Raum oder auch nur das gesamte Milchstraßensyst. von etwa gleich starker Höhenstrahlung durchsetzt angenommen wird, müßte ein unwahrscheinlich hoher Teil der insgesamt vorhandenen Energie der kosm. Strahlung gehören. Diese Schwierigkeit wird leicht dadurch umgangen, daß die Ausbreitung der kosm. Strahlen auf die nähere Umgebung der Sonne beschränkt wird. Ein Magnetfeld von ca.  $10^{-5}$  Gauß würde hierfür ausreichen u. nur ein relativ geringer Teil der Gesamtenergie der Sonne käme der kosm. Strahlung zu. (Physic. Rev. [2] 75. 1729—31. 1/6. 1949. Princeton, N. J., Inst. for Advanced Study; Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Studies.) E. REUBER. 85

Hannes Alfvén, *Zur Frage des solaren Ursprungs der Höhenstrahlen.* In Fortsetzung der Betrachtungen von RICHTMYER u. TELLER (vgl. vorst. Ref.) wird eine Möglichkeit diskutiert, wie durch bewegte Teilchen ein Magnetfeld durch eine Induktionswrkg. verstärkt werden kann. Es werden einige zahlenmäßige Abschätzungen für diesen Fall gegeben u. auch die Wrkg. der magnet. Stürme diskutiert. Zur Beschleunigung der Höhenstrahlteilchen wird ein betatronähnlicher Mechanismus angenommen. Abschließend wird auf Fragen des Energiespektr. eingegangen. (Physic. Rev. [2] 75. 1732—35. 1/6. 1949. Stockholm, Kungl. Tekn. Högskola.) E. REUBER. 85

Satio Hayakawa, *Ursprung energiereicher Photonen.* Nach Unters. über gemischte Schauer u. ausgedehnte Luftschaer sollten die Elektronen- u. Mesonenkomponente durch Zusammenstöße von Kernteilchen gleichzeitig entstehen u. die Elektronenkomponente in den Zerfallsphtonen der neutralen Mesonen ihren Ursprung haben. Die sich durch



diese Annahmen ergebenden Schwierigkeiten werden aufgezählt u. ein anderer Mechanismus beschrieben. Bei Beschleunigung von Ladung (bei der Umwandlung von energie-reichen Neutronen in Protonen u. umgekehrt) oder Abbremsung (beim Zusammenstoß von Kernteilchen) werden Photonen erzeugt, die die Elektronenkomponente erzeugen. Die Bedingungen für diesen Prozeß werden diskutiert u. die Wahrscheinlichkeit der Photonentstehung berechnet. Die beobachtete Häufigkeit von gleichzeitigen Elektronen- u. Mesonenschauern ist mit der berechneten Wahrscheinlichkeit gut zu erklären. Einige andere, mit der bisherigen Theorie nicht zu erfassende Tatsachen sind mit Hilfe der neuen Anschauungen zu verstehen. (Physic. Rev. [2] 75. 1759—60. 1/6. 1949. Tokio, Central Meteorol. Obs., Res. Inst.) E. REUBER. 85

Charles Peyrou und André Lagarrigue, *Über die  $\pi$ - und  $\mu$ -Mesonen in der durchdringenden Komponente der Höhenstrahlung*. Es wird eine Anordnung zur Messung der Mesonenmasse beschrieben. Die Ergebnisse wurden bereits zum größten Teil veröffentlicht (vgl. C. 1949. I. 762). Die Existenz eines  $\pi$ -Mesons unter 72 cm Pb erscheint in 1000 m Höhe gewiß. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 312—14. 24/1. 1949.) STEIL. 85

M. S. Sinha, *Nebelkammerphoto eines durch ein  $\pi$ -Meson und einen  $\pi$ - $\mu$ -Zerfall erzeugten Schauers*. Ein von einem  $\pi$ -Meson erzeugter Schauer läßt insgesamt 7 Teilchen erkennen. Aus dem Aussehen der Spuren vor u. nach Durchgang durch Pb-Platten in der Kammer wird auf die Eigg. der sie erzeugenden Teilchen geschlossen; es scheinen keine Elektronen dabei zu sein. Die plötzliche Änderung der Richtung u. der Ionisation bei der die Primärstrahlspur fortsetzenden Spur deutet auf einen  $\pi$ - $\mu$ -Zerfall hin. Energie- u. Ladungsbilanz bestätigen die Annahme, daß der Schauer durch Wechselwrkg. eines  $\pi$ -Mesons von  $2,04 \cdot 10^9$  eV mit dem Kraftfeld eines andern Kernes entstanden ist. (Physic. Rev. [2] 75. 1757—59. 1/6. 1949. Calcutta, Indien, Bose Inst.) E. REUBER. 85

Karl-Heinz Höcker, *Untersuchungen über das Mesonenspektrum auf Meereshöhe*. Die Vorstellungen über die Bldg. der geladenen Mesonen durch Protonen auf dem Umwege über die Bldg. von neutralen Mesonen (Neutrettos) sowie die Bldg. von Neutrettos aus geladenen Mesonen werden zur Berechnung des in Meereshöhe zu beobachtenden Mesonenspektr. benutzt u. mit der Erfahrung verglichen. Durch passende Wahl der Wirkungsquerschnitte der einzelnen Umwandlungsprozesse kann eine quantitative Übereinstimmung erzielt werden. Die Bldg. von ionisierenden Teilchen aus Neutrettos kann durch die Experimente verständlich gemacht werden. Die Neutrettointensität läuft im allg. der Mesonenintensität parallel, erreicht jedoch — je nach Wahl des Wirkungsquerschnittes der Umwandlung der Neutrettos in geladene Mesonen (ca.  $3-6 \cdot 10^{-27}$  cm<sup>2</sup>) —  $1/_{10}$  bis  $1/_{8}$  des absol. Wertes. (Z. Physik 125. 780—800. 1949. Hechingen, KWI für Physik.) W. SCHÄFFER. 85

R. D. Hatcher, G. B. Arfken und G. Breit, *S-Wellen-Proton-Protonstreuung von 0,2—40 MeV für die Yukawa- und Gauß-Fehlerpotentiale*. Es werden Tabellen der zu erwartenden Phasenverschiebung für die S-Welle in der Proton-Protonstreuung für den Energiebereich von 0,2—4,0 MeV mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 75. 1389—98. 1/5. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) GOTTFRIED. 100

F. E. Alzofon, *Relativistische Behandlung der elastischen Neutron-Protonstreuung in der Bornschen Annäherung*. Den Berechnungen für den Neutron-Proton-Wirkungsquerschnitt wird eine pseudoskalare Kupplung unter Austausch von geladenen u. neutralen Mesonen zugrunde gelegt. (Physic. Rev. [2] 75. 1773—74. 1/6. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.) KIRSCHSTEIN. 100

H. W. Berry, *Die Streuung von schnellen Argon-Atomen in Argongas*. Es wurde die elast. Streuung eines homogenen Ar-Atomstrahls mit Energien zwischen 500 u. 3500 eV beim Durchgang durch Ar-Gas gemessen. Die Erzeugung des neutralen Ar-Atomstrahls wird ausführlich besprochen. Aus den erhaltenen differentialen Streuwirkungsquerschnitten wurde das Wechselwirkungspotential über einen Bereich von 0,6—1,2 Å berechnet. Der erhaltene Wert steht innerhalb der Fehlergrenzen in guter Übereinstimmung mit dem exponentiellen Abstoßterm in der Potentialfunktion von BUCKINGHAM (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 168. [1938.] 264) für Ar-Gas. (Physic. Rev. [2] 75. 913—16. 15/3. 1949. Syracuse, N. Y., Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 100

R. E. Marshak, H. Brooks und H. Hurwitz jr., *Einführung in die Theorie der Diffusion und Verlangsamung von Neutronen*. 1. Mitt. Vff. geben eine systemat. Entw. der Diffusions- u. Alterungstheorie, wobei von der BOLTZMANN'schen Gleichung ausgegangen wird. Es wird versucht, die bei der Ableitung dieser Theorie üblichen Approximationen zu begründen u. die Grenzen der Gültigkeit dieser Theorie zu kennzeichnen. (Nucleonics 4. Nr. 5. 10—22. Mai 1949. Rochester, Univ., Dep. of Phys.; Schenectady, Knolls Atomic Power Labor.) G. SCHMIDT. 100



R. E. Marshak, H. Brooks und H. Hurwitz jr., *Einführung in die Theorie der Diffusion und Verlangsamung von Neutronen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die vorst. Arbeit werden Verbesserungen der Diffusionstheorie, die die sphär.-harmon. u. Integralgleichungsmethoden einschließen, angegeben. Zur Behandlung der Diffusionsprobleme der sphär. Symmetrie reicht die Lsg. des äquivalenten ebenen Problems aus. (Nucleonics 4. Nr. 6. 43—49. Juni 1949.) G. SCHMIDT. 100

R. E. Marshak, H. Brooks und H. Hurwitz jr., *Einführung in die Theorie der Diffusion und Verlangsamung von Neutronen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Vff. diskutieren die BOLTZMANN-Gleichung unter der Annahme, daß Energieverluste der Neutronen durch Streuung auftreten. Die Verlangsamung der Neutronen hängt von dem Streuungswirkungsquerschnitt ab, der eine Funktion der Energie ist. Bei den Betrachtungen wird die unelast. Streuung vernachlässigt. (Nucleonics 5. Nr. 1. 53—60. Juli 1949.) G. SCHMIDT. 100

R. E. Marshak, H. Brooks und H. Hurwitz jr., *Einführung in die Theorie der Diffusion und Verlangsamung von Neutronen*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Im Anschluß an die Diffusionstheorie u. die Ableitung der Alterungstheorie werden Verbesserungen der Alterungstheorie u. der Best. der Verlangsamungsdichte der Neutronen behandelt. (Nucleonics 5. Nr. 2. 59—68. Aug. 1949.) G. SCHMIDT. 100

L. E. Beghian und H. H. Halban, *Absolute Einfangquerschnitte für Neutronen von 200 und 900 keV Energie*. Für Mn wurde der Wirkungsquerschnitt durch Bestrahlen von  $MnSO_4 \cdot 900$  mit Radiothorium-Be bestimmt. Der radioakt. Nd. wird von der Lsg. getrennt u. dessen  $\beta$ -Aktivität mittels GEIGER-MÜLLER-Zähler gemessen. Der Nd. wird dann mit der gleichen Quelle in Luft bestrahlt u. wieder die  $\beta$ -Aktivität gemessen. Hieraus kann dann der absol. Einfangquerschnitt von Mn in bezug auf den von therm. Neutronen bei H berechnet werden. Der Einfangquerschnitt der anderen Elemente wurde aus dem Verhältnis ihrer  $\beta$ -Aktivität zu dem von Mn berechnet. Bei der Berechnung des Einfangquerschnitts bei 200 keV wurden noch die Ergebnisse von ALLEN u. Mitarbeiter (Nature [London] 161. [1948.] 727) verwendet. Für Neutronen von 900 u. 200 keV wurde gefunden:  $^{28}Al$   $2,05 \pm 0,7$ ,  $3,5 \pm 1,4$ ;  $^{56}Mn$   $7,2 \pm 0,7$ ,  $15,6 \pm 4$ ;  $^{66}Cu$   $8,8 \pm 1,8$ ,  $11,4 \pm 3$ ;  $^{76}As$   $81 \pm 7$ ,  $300 \pm 40$ ;  $^{107},^{108}Pd$   $214 \pm 50$ ,  $430 \pm 140$ ;  $^{111}Pd$   $131 \pm 50$ ,  $146 \pm 70$ ;  $^{109}Ag$   $370 \pm 70$ ,  $740 \pm 160$ ;  $^{116}In$   $650 \pm 110$ ,  $525 \pm 120$  (54 Min.);  $^{122}Sb$   $156 \pm 80$ ,  $185 \pm 50$ ;  $^{126}J$   $180 \pm 30$ ,  $300 \pm 60$ ;  $^{130}Ba$   $4,3 \pm 2$ ,  $8,1 \pm 4,3$ ;  $^{131}Te$   $26,5 \pm 8$ ,  $34 \pm 17$ ;  $^{187}W$   $42 \pm 7$ ,  $60,5 \pm 19$ ;  $^{190}Pt$   $480 \pm 230$ ,  $1170 \pm 600$ ;  $^{198}Au$   $490 \pm 80$ ,  $490 \pm 120$  (Angaben in Millibarns). (Nature [London] 163. 366—67. 5/3. 1949. Oxford, Clarendon Labor.) STEIL. 100

W. Paul, *Spaltung des Deuterons durch Elektronenstoß*. Die Abtrennung eines Neutrons aus einem Atomkern durch Elektronenstoß ist bisher nur beim  $^9Be$  beobachtet worden. Mit Hilfe der Elektronenschleuder sucht Vf. nach diesem Prozeß am Deuterium mit Elektronenenergien bis 5 MeV. Vor das Elektronenaustrittsfenster werden mit  $D_2O$  gefüllte Cuvetten aus Plexiglas gestellt u. die Zahl der darin gebildeten Neutronen mit einem Rh-Indicator in Abhängigkeit von der durchstrahlten  $D_2O$ -Schichtdicke gemessen. Die beobachtete Neutronenausbeute wird in Abhängigkeit von der  $D_2O$ -Schichtdicke aufgetragen. Die Frage, ob die nachgewiesenen Neutronen nicht einem ( $\gamma$ , n)-Prozeß einer Röntgenbremsstrahlung entstammen, wird eingehend untersucht. Die gemessene Ausbeutekurve ( $E = 3,8$  MeV) zeigt im ersten Teil fast reinen Elektroneneffekt, anschließend einen linearen Anstieg, herrührend von der im  $D_2O$  gebildeten Bremsstrahlung. Eine Kurvenanalyse ergibt einen Sättigungswert für den Elektroneneffekt zwischen 4 u. 6 mm  $D_2O$ -Dicke, was einem Elektronenenergieverlust von 1—1,5 MeV entspricht. Eine Abschätzung des Wirkungsquerschnittes für den ( $e^-$ , n)-Prozeß aus dem mittleren Elektronenstrom u. einer Abschätzung der Neutronennachweisempfindlichkeit mit dem  $D(\gamma$ , n)-Prozeß der  $ThC''$   $\gamma$ -Strahlung ergibt einen Wirkungsquerschnitt zwischen  $10^{-31}$  u.  $10^{-30}$  cm<sup>2</sup>. (Naturwiss. 36. 31—32. 1949. Göttingen, Univ., 2. Physikal. Inst.) G. SCHMIDT. 103

W. E. Burcham und Joan M. Freeman,  *$\alpha$ -Teilchen kurzer Reichweite von Fluor und Lithium bei Protonenbeschuß*.  $^{19}F$ ,  $^7Li$  u.  $^6Li$  wurden mit Protonen verschied. Energie beschossen. Energie u. Intensität der entstandenen  $\alpha$ - u.  $\gamma$ -Strahlen wurden mit einem Scintillationsphotozähler untersucht. Die Ergebnisse sind in Kurven u. Tabellen dargestellt u. im wesentlichen in Übereinstimmung mit den Angaben anderer Autoren gefunden. (Physic. Rev. [2] 75. 1756—57. 1/6. 1949. Cambridge, England, Cavendish Labor.) E. REUBER. 103

L. L. Green und W. M. Gibson, *Die bei der Zertrümmerung von Lithium durch Deuteronen emittierten Neutronen*. Die photograph. Meth. wird zur Unters. der Neutronen aus der Rk.  $^7Li(d, n)^8Be$  angewendet. Die Ergebnisse sind mit denen von RICHARDS in Einklang, doch zeigen sie die Neutronengruppen deutlicher. Die gesamte abgegebene Energie ist  $15 \pm 0,15$  MeV u. Beweise für die Existenz von Energiezuständen bei 2,8 MeV, 4,05 MeV, 4,9 MeV u. 7,5 MeV in  $^8Be$  liegen vor. (Proc. Phys. Soc., Sect. A 62. 407. 1/7. 1949. Cambridge, Cavendish Labor.) O. ECKERT. 103



E. C. Pollard, V. L. Sailor und L. D. Wyly, *Teilchengruppen bei der Beschießung von Aluminium durch Deuteronen*. Schichten von Blattaluminium — 30 keV dick — wurden mit Deuteronen beschossen u. die emittierten Protonen- u.  $\alpha$ -Teilchengruppen untersucht. Die emittierten Protonen entstammen Niveaus in  $^{28}\text{Al}$ . Die Gruppe maximaler Energie u. das zweite Gruppenpaar scheinen einfach zu sein. Hierauf folgt eine Reihe von 3 Gruppen, bei denen die Ausbeute mit steigender Anregung abnimmt. Die Reihe mit der höchsten Ausbeute besteht aus 5 unvollkommen aufgelösten Gruppen, deren Ausbeute ebenfalls mit steigender Anregung fällt. Die emittierten  $\alpha$ -Teilchen entstammen der Rk.  $^{27}\text{Al}(\text{d}, \alpha)^{23}\text{Mg}$ . Beobachtet wurden 4 Gruppen von  $\alpha$ -Teilchen. Der Niveaubstand in  $^{28}\text{Al}$  scheint bei Anregungsenergien von 5 MeV etwas kleiner zu werden, die Besetzung der höher angeregten Zustände größer. Im Vgl. mit Neutronenstreuenniveaus für denselben Kern ist der hier beobachtete Abstand größer. Der Niveaubstand in  $^{25}\text{Mg}$  ist angenähert 0,8 MeV. Aus der maximalen Energie der Protonen u.  $\alpha$ -Teilchen wurde für die Massendifferenz zwischen  $^{28}\text{Al}$  u.  $^{27}\text{Al}$   $1,00073 \pm 0,00008$  u. für die zwischen  $^{28}\text{Mg}$  u.  $^{27}\text{Al}$   $1,99619 \pm 0,00006$  ME. gefunden. (Physic. Rev. [2] 75. 725—31. 1/3. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)

GOTTFRIED. 103

Paul P. Capron, Edgar Grèveceur und Maurice Faes, *Differenz der Rückstoßenergie der  $^{80}\text{Br}$ -Isomere nach Neutroneneinfang*. In Übereinstimmung mit Resultaten von HAMILL u. WILLIAMS zeigen die von Vff. beschriebenen Unterss. des Prozesses  $^{79}\text{Br}(n, \gamma)^{80}\text{Br}$ , daß der komplexe Kern  $\gamma$ -Strahlen stufenweise emittiert, so daß die Rückstoßenergie des  $^{80}\text{Br}$  (18 Min.)-Kerns (Grundzustand) kleiner als die des metastabilen  $^{80}\text{Br}(4,5\text{h})$ -Kerns ist. Daher ist die Wahrscheinlichkeit der mol. Dissoziation u. ebenso die Ladung u. die Natur der erzeugten Ionen (fl.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$ ) verschieden. Eine eindeutige Erklärung der Versuchsergebnisse ist noch nicht möglich. (J. chem. Physics 17. 349—50. März 1949. Louvain, Univ., Inst. Interuniv. de Physique Nucléaire.)

SCHOENECK. 103

A. H. Ward und D. Walker, *Richtungsbeziehung zwischen aufeinanderfolgenden inneren Umwandlungselektronen von  $^{181}\text{Ta}$* . Strahlungsquelle war  $^{181}\text{Hf}$ , das im HARWELL-Meiler durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen erzeugt wurde. 4 GEIGER-MÜLLER-Zähler wurden rund um die Quelle angeordnet u. zu 2 Paaren für Koinzidenzmessungen bei 90 u. 180° geschaltet. Verzögerte Koinzidenzen traten prakt. nicht auf. Die gefundene Anisotropie ist  $[C(180) - C(90)]/C(90) = -0,32 \pm 0,08$ . (Nature [London] 163. 168. 29/1. 1949. Birmingham, Edgbaston, Univ., Phys. Dep.)

STEIL. 103

S. O. C. Sörensen, *Die Ladungsbestimmung der schweren Teilchen, die während der explosiven Zertrümmerung von Kernen emittiert werden*. Die Ladung der schweren Kernbruchstücke, die während der explosiven Zertrümmerung von Kernen ausgeschleudert werden, kann genau bestimmt werden, wenn die Spurenlänge in der photograph. Emulsion  $>1500 \mu$  ist. Die Meth. beruht auf der Best. der Anzahl der  $\delta$ -Strahlen pro Längeneinheit, die eine gewisse Anzahl von Emulsionskörnern enthält. Zur Verwendung gelangen die von der KODAK entwickelten elektronempfindlichen Platten. Die maximalen Energien sind von der Größenordnung von 500 MeV. Die Kernprozesse, die zur Emission schwerer Bruchstücke mit so großen Energien führen, sind noch ungeklärt. (Philos. Mag. [7] 40. 947—55. Sept. 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.)

O. ECKERT. 104

Glenn T. Seaborg, *Die Stelle im Periodischen System und die Elektronenstruktur der schwersten Elemente*. Zusammenfassender Bericht über die Entdeckung der Transurane unter bes. Berücksichtigung der Actiniden-Hypothese u. der Ableitung aus Werten der Elektronenkonfiguration. Die Betrachtungen führen zu dem Ergebnis, daß die 5f-Elektronenschale bei den schwersten Elementen aufgefüllt ist u. zu einer Umwandlungsreihe führt, welche mit Ac beginnt im gleichen Sinne, wie die Reihe der seltenen Erden mit La beginnt. Für diesen Schluß sprechen die chem. Eigg., die Absorptionsspektren in wss. Lsgg. u. Kristallen, kristallograph. Strukturwerte, magnet. Suszeptibilitätswerte u. spektroskop. Daten. Die Actinidenreihe unterscheidet sich von der Reihe der seltenen Erden durch mehrere Oxydationszustände. Die Daten ermöglichen die Aufstellung von Elektronenkonfigurationen des Grundzustandes des gasförmigen Atoms für jedes der Elemente vom Ac bis einschließlich zum Cm. (Nucleonics 5. Nr. 5. 16—36. Nov. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Radiation Labor.)

G. SCHMIDT. 104

John R. Menke, *Anwendung der Kernstrahlung in der Industrie*. Die Möglichkeit, aus den Uran-Meilern künstliche radioakt. Substanzen verschied. Stärke zu erhalten, schafft die Voraussetzung, diese Substanzen industriell zu verwerten. Diese Verwendung beruht im Prinzip auf der Identifizierung der Eigg. eines Kernprozesses, der Wirkungen der Kernteilchen auf Materie u. der Wrkg. der Materie auf Kernteilchen. Zur vorletzten Kategorie gehören u. a. die Ionisation von Atomen u. Moll., zur letzten Kategorie die Durchdringungsfähigkeit, Streuung u. Absorption durch Materie. (Nucleonics 4. Nr. 5. 2—6. Mai 1949. New York, Nuclear Development Associates.)

G. SCHMIDT. 104



Ward F. Davidson, *Einige technische Probleme der Atomkraftanlagen*. Techn. Analyse der Atomkraftanlagen in wirtschaftlicher Hinsicht unter Berücksichtigung der wissenschaftlichen Grundlagen für die verschied. Spaltprozesse. (Nucleonics 5. Nr. 5. 4—15. Nov. 1949. New York, Edison Co.) G. SCHMIDT. 104

R. E. Lapp, *Überblick über die Industrie kernphysikalischer Instrumente*. Übersicht über den gegenwärtigen Stand der industriell hergestellten Instrumente zum Strahlungsnachweis. (Nucleonics 4. Nr. 5. 100—04. Mai 1949. Washington, Office of Naval Res.) G. SCHMIDT. 112

Sanborn C. Brown, *Kernphysik*. Zusammenstellung der verschied. Nachweisinstrumente für  $\gamma$ -Strahlen,  $\beta$ -Teilchen, Röntgenstrahlen, Neutronen,  $\alpha$ -Teilchen, Protonen u. Deuteronen unter bes. Berücksichtigung der GEIGER-MÜLLER-Zähler, der Proportionalzähler, Ionisationskammern u. photograph. Emulsionen. (Nucleonics 4. Nr. 5. 106—08. Mai 1949. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Phys.) G. SCHMIDT. 112

Herman Yagoda, *Photographische Aufzeichnungsmittel*. Für  $\alpha$ -Teilchen, Protonen, Deuteronen,  $^3\text{H}$ -Teilchen, Mesonen, Spaltprodd., Neutronen,  $\beta$ -Teilchen werden in ausführlichen Tabellen für den beabsichtigten Verwendungszweck die entsprechenden Emulsionen angegeben. Für den Fall einer bes. Kernzerstrahlung unter Aussendung eines Protons u. des Zerfalls eines  $^8\text{Li}$ -Bruchstückes in 2  $\alpha$ -Teilchen werden neben dem Plattenmaterial der Entwicklungs- u. Fixierungsprozeß beschrieben. (Nucleonics 4. Nr. 5. 134—38. 141. Mai 1949. Bethesda, Md., National Inst. of Health, Labor. of Phys. Biol.) G. SCHMIDT. 112

H. Wäffler und S. Younis, *Untersuchung von Kernphotoprozessen an leichten Elementen nach der photographischen Methode*. Bei den leichtesten Kernen führt die Einw. energiereicher  $\gamma$ -Strahlen ebenso häufig zur Abspaltung eines Neutrons [ $(\gamma, n)$ -Prozeß] wie eines Protons [ $(\gamma, p)$ -Prozeß]. Auch die Ablösung eines  $\alpha$ -Teilchens wird beobachtet [ $(\gamma, \alpha)$ -Prozeß]. Beide Reaktionstypen,  $(\gamma, \alpha)$  u.  $(\gamma, p)$ , führen bei den häufigsten Isotopen der leichten Elemente zu stabilen Endkernen, so daß der sonst übliche Nachw. der Rk. mittels der induzierten Radioaktivität hier versagt. Ein einfaches Hilfsmittel zur Unters. solcher Kernvorgänge bieten die Ag-reichen photograph. Emulsionen. Durch Einlagerung des zu untersuchenden Elementes in die Emulsion können alle bei der Umwandlung emittierten, geladenen Teilchen hinsichtlich ihrer Art, ihrer Energie- u. ihrer Winkelverteilung erkannt werden. Die Arbeitsweise wird im einzelnen beschrieben; einige Meßergebnisse werden mitgeteilt. (Helv. physica Acta 22. 414—20. 15/8. 1949. Zürich, ETH.) WESLY. 112

Carl C. Smith,  *$\alpha$ -Teilchennachweis mit Dental-Röntgenfilmen*. Bei Bestrahlung mit einem  $\alpha$ -Teilchenbündel werden verschied. Substanzen zur  $\beta$ -Emission angeregt. Die bei diesem Prozeß induzierte  $\beta$ -Aktivität ist von solcher Energie, daß die Anregung der Filmemulsion selbst bei Verwendung von Filtern aus metall. Folien vollständig definiert ist u. bei relativ geringen Expositionen starke photograph. Dichten hervorruft. Selektive photograph. Emulsionen können in einigen Fällen zur Best. der Natur künstlich induzierter Radioaktivitäten verwendet werden. Vorläufig können Dental-Röntgenfilme zur Energiebest. induzierter Aktivitäten nur beschränkt Anwendung finden. (Nucleonics 5. Nr. 3. 72—73, 92. Sept. 1949. Niagara Falls, Canada.) G. SCHMIDT. 112

Hans Kembo, *Die Entwicklung des Cyclotronverfahrens*. Nach kurzer Darst. des Cyclotronprinzips werden einige Angaben über techn. Daten der in den USA vorhandenen Anlagen gemacht. Die Cyclotrone in europäischen Ländern werden abschließend kurz erwähnt. (Elektron Wiss. Techn. 3. 395—401. Okt. 1949. München.) KIRSCHSTEIN. 112

W. J. Henderson und P. A. Redhead, *Das Elektronen-Cyclotron*. Gegenüber anderen Typen von Beschleunigern im Energiebereich oberhalb 10 MeV besitzt das von Vff. entwickelte Elektronen-Cyclotron, auch Mikrotron genannt, bestimmte Vorteile. Es unterscheidet sich vom Synchrotron hauptsächlich durch die Verwendung eines konstanten magnet. Feldes u. kann in kleineren Laboratorien aufgestellt werden. (Nucleonics 5. Nr. 4. 60—67. Okt. 1949. Ottawa, Ont., National Res. Council of Canada.) G. SCHMIDT. 112

Max Hoyaux und Ignace Dujardin, *Vergleichende Übersicht von Ionenschleudern*. 1. Mitt. Ionenschleudern liefern Ionenströme, die in einer gleichartigen Anordnung, wie z. B. in einem Cyclotron oder Hochspannungsrohr, beschleunigt werden. Die Grundlagen einer brauchbaren Ionenschleuderanordnung sowie deren spezif. Charakteristica werden besprochen. Zum Vgl. werden Hg- oder KW-stoffionen herangezogen. Eine gute Ionenquelle liefert u. a. einen großen Ionenstrom u. gestattet die Fokussierung auf ein enges Bündel. (Nucleonics 4. Nr. 5. 7—9. Mai 1949. Charleroi, Belgien, Ateliers de Constructions Electriques.) G. SCHMIDT. 112

Max Hoyaux und Ignace Dujardin, *Vergleichende Übersicht von Ionenschleudern*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Als Ionenquellen kommen im allg. in Frage: 1. Hochspannungs-



kanalstrahlen, 2. niedergespannte Capillarlichtbogen, 3. oscillierende Elektronen mit magnet. Fokussierung u. 4. hochfrequente Ionenquellen. Die nach diesen Erzeugungsarten arbeitenden Apparaturen werden beschrieben. Das Prinzip der oscillierenden Elektronenquellen findet im Cyclotron seine gebräuchlichste Anwendung. Hochfrequente Ionenquellen ermöglichen die Erzeugung monokin. Bündel. Bei den Ionenquellen für Cyclotrone ist zwischen dem Glühdraht u. dem niedergespannten Bogen zu unterscheiden. (Nucleonics 4. Nr. 6. 12—29. Juni 1949.) G. SCHMIDT. 112

Max Hoyaux und Ignace Dujardin, *Vergleichende Übersicht von Ionenschleudern*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Zusammenfassung der in Verb. mit Ionenquellen auftretenden Fragen über die Ausschaltung sek. Elektronen, die Regulierung des Gasstromes, die magnet. Analyse des Bündels, die Fokussierung u. über den Ionennachschub. Diese Betrachtungen führen zu einer Verbesserung der bereits bekannten Ionenschleuderanordnungen. (Nucleonics 5. Nr. 1. 67—71. Juli 1949.) G. SCHMIDT. 112

W. Walcher, *Ionenoptik und Massenspektrometer*. Bei der Beschreibung des vom Vf. entwickelten Massenspektrometers wird bes. auf die Dispersion des magnet. Sektorfeldes, die Doppelfokussierung u. auf die Wrkg. der Streufelder u. der Raumladung eingegangen. (Nucleonics 5. Nr. 4. 42—51. Okt. 1949. Marburg, Univ., Physikal. Inst.) G. SCHMIDT. 112

R. Keller, *Durch Messung der Flugzeit erhaltenes Massenspektrum*. Um ein Massenspektr. zu erhalten, kann man, statt die Ablenkung der Teilchen im elektr. Feld zu messen, auch die Zeit bestimmen, die die Teilchen brauchen, um eine gewisse Entfernung zurückzulegen. Die mit bekanntem Potential beschleunigten Ionen werden während einer im Verhältnis zur Flugzeit sehr kurzen Zeit emittiert. Die Ionen der spezif. verschied. Massen treffen in aufeinanderfolgenden Packen auf den FARADAYSchen Käfig. Der gesammelte Ionenstrom wird verbreitert u. auf ein Oscilloskop geleitet, wodurch das Spektr. vollständig u. augenblicklich sichtbar gemacht wird. Die zu den Messungen dienende Vorr. u. die Ausführung der Best. werden im einzelnen beschrieben. (Helv. physica Acta 22. 386—88. 15/8. 1949.) WESLY. 112

Manfred Richter, *Vom gegenwärtigen Stand der Farbenlehre*. Zusammenfassende Übersicht, bes. über die neueren Arbeiten auf diesem Gebiet. — 54 Literaturangaben. (Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 43. 209—37. 1949. Berlin-Lichterfelde.) KLEVER. 114

P. Torkington, *Die allgemeine Lösung der Säkulargleichung 2. Grades mit Anwendung auf die A<sub>1</sub>-Schwingungen symmetrischer dreiatomiger Moleküle*. Angabe der allg. Lsg. u. Anwendung auf H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>O. Einzelergebnisse von D<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> u. F<sub>2</sub>O. (J. chem. Physics 17. 357—69. April 1949. London, 39a Paltiser Road.) W. KAUFMANN. 114

S. G. Krishnamurty und T. V. Parthasaradhy, *Das Spektrum des doppelt ionisierten Jods*. Aus dem Spektr. von mehrfach ionisiertem J sonderten Vff. dasjenige des doppelt ionisierten J aus u. fanden für die Intervalle 6s (<sup>4</sup>P<sub>1/2</sub> — <sup>4</sup>P<sub>3/2</sub>), 6s (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub> — <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) u. 6s (<sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> — <sup>2</sup>D<sub>5/2</sub>) die Wellenzahlen 6313, 11254 u. —1609. Ca. 7 6p-Niveaus u. 6 md-Niveaus wurden ermittelt. Das 2. Ionisierungspotential wurde zu 32,6 V berechnet. Die n. RUSSEL-SAUNDERS-Kupplung in den 6s <sup>4</sup>P-Intervallen scheint bei J II (im Gegensatz zu Sb I u. Te II) vorhanden zu sein. (Nature [London] 164. 407. 3/9. 1949. Madras, Presidency Coll., Phys. Dep.) KIRSCHSTEIN. 118

R. Weale, *Die optischen Konstanten dünner Metallfilme*. Es wird gezeigt, daß die Abhängigkeit der opt. Konstanten dünner Metallfilme von deren Dicke verursacht wird durch die Änderung der elektr. Leitfähigkeit mit der Schichtdicke. Sowohl gute als auch schlechte Leiter zeigen Maxima in den Kurven, die die Beziehung zwischen dem Absorptionskoeff. u. der Filmdicke darstellen. In beiden Fällen haben diese Maxima aber verschied. Ursachen. Nach BLACKMANN beruht das Maximum des Absorptionskoeff. im ersten Fall auf dem größer gewordenen Widerstand, im zweiten Fall auf einem Interferenzeffekt. Die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen, aus rein literar. Daten u. mit Hilfe experimenteller Unterlagen berechnet, wird für Pt, Pd, Au, Ag u. Cu in einer Tabelle wiedergegeben. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 576—78. 1/9. 1949. London, E 17, S. W. Essex Technical Coll.) LINDBERG. 122

M. M. Nosskov und G. P. Skornjakow, *Reflexionsvermögen einiger Silberlegierungen im nahen Ultraviolett*. Vff. untersuchten die Veränderungen im opt. Verh. von Ag zwischen 2600 u. 3500 Å bei Zusätzen, die zu einer ungeordneten festen Lsg. führen; daneben wurde die Veränderung der Leitfähigkeit gemessen. Die angewandten Zusätze Sb, Sn u. Pd (bis zu 5 At.-%) verschoben das Minimum des Reflexionsvermögens von 3200 Å nach kürzeren Wellenlängen. Pd, das in dieser Beziehung fast ebenso stark wirkt wie Sb u. Sn, verändert die Leitfähigkeit nur sehr wenig im Vgl. zu den beiden anderen Metallen. Vff. sehen es als bewiesen an, daß die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Metallgitter



für die opt. Übergänge nicht wesentlich sind; sind die beobachteten Effekte auf Veränderungen der D. u. Aufgefülltheit der Elektronenzustände zurückzuführen, welche durch das Eindringen von Fremdatomen in das Ag-Gitter verursacht sind. (Dokлады Академии Hayk CCCP [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 809—11. 21/2. 1949. Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für Physik der Metalle.) KIRSCHSTEIN. 122

R. J. Donato, *Das diffuse Reflexionsvermögen von Oxydschichten, die sich unter bestimmten Bedingungen auf Stählen bilden.* Vf. beschreibt eine Meth. zur Best. des Reflexionsvermögens von Oxydschichten, die sich unter gewissen Bedingungen auf Stählen gebildet haben. Sie wird angewandt für verschied. Wellenlängen im sichtbaren Spektr. u. bei Temp. bis zu 660°. Die Oxydschicht bildet einen Teil der Wand der zur Messung benutzten integrierenden Kugel. Das diffuse Reflexionsvermögen ergibt sich als das Verhältnis der Helligkeit der Schicht zu der der Wand. Durch den gleichzeitigen Vgl. der Intensitäten zweier Lichtstrahlen entgegengesetzter Phase mit einer einzigen Photokathode werden verschied. Fehlerquellen ausgeschlossen. Die Meßergebnisse hängen im wesentlichen nur von der Öffnung einer veränderlichen Apertur ab. Die Ergebnisse zeigen, daß das Reflexionsverhältnis nicht nur von der Zus. des Stahls, sondern auch von der Temp. abhängt. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 629—38. 1/10. 1949. London, South-West Essex Techn. Coll.) LINDBERG. 122

D. H. Tomboulian und E. M. Pell, *Die Erregbarkeit gewisser anorganischer Phosphore durch kurzwellige ultraviolette Strahlung.* Die erregende Strahlung war entweder die eines Niederdruckfunken (Luft, Glascapillare) oder weiche Röntgen-(Al-L)-Strahlung. Sie wurde durch einen Vakuumgitter-Spektrographen zerlegt u. das Spektr. auf der Phosphorschicht (3—12 mg/cm<sup>2</sup>) entworfen, die sich auf durchsichtiger Unterlage befand. Das von dieser emittierte Licht wurde auf einem dahinterliegenden Film photographiert. Für die erregende Wellenlänge 172 Å wurden die relativen Intensitäten des Phosphorlichtes von CaWO<sub>4</sub>·Pb (1,00), CdWO<sub>4</sub> (0,18), Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·Mn (0,15), ZnO (0,15) u. ZnS·Ag (0,0) bestimmt. Das erregende Licht dringt nur einige 10<sup>-3</sup> mm in den Phosphor ein. Deshalb u. weil das emittierte Licht nur wenig absorbiert wird, ergaben Schichten von 10 μ u. 150 μ gleiche Schwärzung des Films. Die Verbreiterung der schließlich auf dem photograph. Film erscheinenden Spektrallinien hauptsächlich durch Lichtstreuung im Phosphor u. endliche Entfernung des Films vom Phosphor wird in Übereinstimmung mit der Beobachtung berechnet. Eine Abnahme von ca. 15% der relativen Ausbeute der Lichtumsetzung im Phosphor bei Zunahme der Intensität der erregenden Strahlung auf das 5000fache wird beobachtet, liegt aber innerhalb der Fehlergrenze. In einer Versuchsanordnung konnte das Phosphorlicht mit einem Sekundärelektronenvervielfacher mit Photokathode beobachtet werden, wenn mit dem Niederdruckfunken im 1000 Å-Bereich erregt wurde. (J. appl. Physics 20. 263—67. März 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) BRAUER. 125

M. von Laue, *Materiewellen und ihre Interferenzen.* 2. Aufl. Leipzig: Akademische Verl.-Ges. 1948. (VIII + 392 S. m. 156 Fig. u. 1 Titelbl.) gr. 8° = Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. Bd. 7. DM 34,—.

A. Peterlin und Herbert Arthur Stuart, *Doppelbrechung, insbesondere künstliche Doppelbrechung.* Ann Arbor, Mich.: J. W. Edwards. 1949. (115 S.) \$ 5,50.

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

Jean Pirene, *Über die Theorie der Dielektrika nach Onsager und die spontane Polarisation der Kristalle.* Man nimmt allg. an, daß nach der Theorie von ONSAGER ein Dielektrikum sich nicht spontan nur unter dem Einfl. der klass. Dipol-Dipol-Wechselwrkg. polarisieren kann. Es wird gezeigt, daß diese Anschauung unrichtig ist. Vielmehr führt das ONSAGERSche Verf. lediglich zu einer Senkung des CURIE-Punktes, deren Wert berechnet wird. Diese Feststellung ist von Wichtigkeit für die Ferroelektrizität, weil diese häufig der Dipolwechselwrkg. zugeschrieben wird. Auch könnte diese Anschauung eine Erklärung dafür geben, daß die „4π:3-Katastrophe“ in gewissen Kristallen, wo man sie erwarten sollte, nicht auftritt. (Helv. physica Acta 22. 479—88. 15/8. 1949. Lüttich, Univ., u. Zürich, ETH.) WESLY. 132

L. E. Sutton, *Über die Anwendung von elektrischen Dipolmomentmessungen zur Lösung von Fragen der Strukturchemie.* (Vgl. C. 1948. I. 432.) Übersicht über die in den letzten Jahren erschienenen Veröffentlichungen über dielektr. Messungen, ihre Ausführung u. ihre Anwendung zur Aufklärung von Strukturfragen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 448—56. Sept./Okt. 1949. Oxford, Magdalen College.) WESLY. 131

G. C. Williams, J. D. Craggs und W. Hopwood, *Transport und Anregung von Metall-dampf in kurzzeitigen Luftfunken.* Eingehende experimentelle Unters. über Funken in



Luft zwischen Metallelektroden (Ca, Mg, Ba u. Cd); der Funkenstrom besteht aus einem rechteckigen Impuls von veränderlicher Dauer (4—10  $\mu$ sec) u. etwa 100 A Spitzenwert. Der zeitliche Verlauf der Lichtintensität wird entweder direkt in seiner Gesamtheit oder über einen Spektrographen in seinen einzelnen Linien oscillographiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Metalldämpfen wird ähnlich gemessen, indem z. B. bei Cd-Elektroden der zeitliche Verlauf der Cd-Linie oscillographiert u. ihr zeitliches Maximum an den verschied. Orten des Funkens gemessen wird. Die Ergebnisse werden mit einem rotierenden Spiegel kontrolliert, u. es ergeben sich Ausbreitungsgeschwindigkeiten von im Mittel  $10^4$  cm/sec, die von der Impulslänge u. dem Elektrodenmaterial abhängen. Die Auswertung der Messungen ergibt ferner Anregungstemp. zwischen 3000 u. 20000° K. Es kann keine genaue Aussage darüber gemacht werden, ob es ein eindeutiges statist. Gleichgewicht zwischen angeregten Atomen u. Elektronen gibt, u. solange der Mechanismus der Bldg. leuchtender Dampfvolken an den Elektroden nicht geklärt ist, müssen die Ergebnisse vorsichtig benutzt werden. (Proc. phys. Soc., Sect B 62. 49—61. 1/1. 1949. Manchester, Metropolitan-Vickers Electrical Co. Ltd., Res. Dep.) PIEFLOW. 133

G. R. Feaster, *Die Emissionsabnahme von Glühkathoden bei Impulsbetrieb*. In verschieden. Vakuumröhren mit Oxydkathoden konnte beobachtet werden, daß bei Betrieb mit kurzen Impulsen von wenigen Mikrosek. Dauer u. hoher Emission diese mitunter starken Abfall innerhalb des Impulses (40—50%) zeigt. Die bisherigen Theorien über diese Erscheinung geben keine befriedigende Erklärung. Vf. ist vielmehr der Ansicht, daß es dann zu dem dargestellten Emissionsabfall kommt, wenn die emittierten Elektronen einen Anodenbereich bombardieren, der ein Kathodengift enthält. Ob es sich dabei um Oxyde, also Sauerstoff, als wirksame Substanz handelt, bedarf noch der Aufklärung. (J. appl. Physics 20. 415—16. April 1949. Harrison, N. J., RCA-Tube Dep.) REUSSE. 135

H. Berger und W. Paul, *Verteilung der Ionisationsdichte in einem mit schnellen Elektronen bestrahlten KCl-Kristall*. Mit einem KCl-Kristallquader, der gleichzeitig als Ionisationsmedium u. durch seine Verfärbung als photograph. Registrierplatte diente, wurde die Ionisationsdichte eingestrahelter Elektronenbündel (2—6 MeV) in allen 3 Quaderdimensionen gemessen. Der verfärbte Kristall wurde im Maximum der Absorptionsbande schichtweise photometriert. Die Abhängigkeit der Farbzentrendichte von der Einstrahlungsdauer („Schwärzungskurve“) wurde gesondert bestimmt u. in Rechnung gestellt. Bei genügend kleiner Bestrahlungsstromstärke war die so korr. Farbzentrendichte proportional der Ionisationsdichte. Die Messungen bestätigen vollauf die Erwartung, daß die Ionisationsdichte eines differentiell engen Elektronenbündels vom Einstrahlungspunkt aus nach Tiefe u. Breite ständig abnimmt. Die Diffusion in die Breite ist gemessen u. in Raumflächen gleicher Ionisationsdichte wiedergegeben. Die Integration über eine Querfläche führt zu den gleichen Werten wie die Messung der Ionisationsdichte in der Strahlachse bei Einstrahlung eines weiten homogenen Bündels. Erst in diesem Falle tritt ein Ionisationsanstieg in der Tiefe bis zu Maxima bei 1,0—3,6 mm bei 2—6 MeV auf, dem ein nahezu linearer Abfall folgt. Die Tiefe der maximalen Ionisationsdichte beträgt für alle untersuchten Energien 30% der prakt. Reichweite. Der lineare Zusammenhang mit der Energie steht in guter Übereinstimmung mit den bekannten Meßergebnissen. (Z. Physik 126. 422—30. 1949. Göttingen, Univ., II. Physik. Inst.) NIEHRS. 135

J. W. Michell, *Gitterdefekte in Silberhalogenidkristallen*. Die experimentelle Best. der Überföhrungszahl von Ag (zu 1 bestimmt) in Silberhalogenidkristallen (TUBANDT) wird einer krit. Betrachtung unterzogen, da spätere Unterss. ergaben, daß dieser Mechanismus nicht vorliegen kann. Es wird geschlossen, daß in Silberhalogenidkristallen der SCHOTTKYSche Fehlordnungstypus vorliegt. Für das Auftreten der Überföhrungszahl 1 wird unter Zugrundelegung des SCHOTTKYSchen Fehlordnungstypus eine mögliche Erklärung gegeben. Auf Grund dieser Betrachtungen wird das vom Vf. (vgl. Phil. Mag. 40. [1949.] 249) vorgeschlagene Modell zur Erklärung der opt. Empfindlichkeit von Silberhalogeniden bei Anwesenheit von Ag<sub>2</sub>S einer Revision unterzogen, die zur Übereinstimmung mit den von HILSCH u. POHL (Z. Physik 64. [1930.] 606) erzielten experimentellen Ergebnissen führt. (Philos. Mag. [7] 40. 667—69. Juni 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Physical. Labor.) O. ECKERT. 135

H. Bizette und B. Tsui, *Der Antiferromagnetismus, eine Äußerung der neuen Bindungen, die unterhalb einer Temperatur  $T_1$  in den stark an magnetogenen Ionen angereicherten, paramagnetischen Kristallen auftreten können*. Ein paramagnet. Stoff wird unterhalb der Temp.  $T_1$  antiferromagnet., wenn seine Suszeptibilität einen Höchstwert erreicht u. seine spezif. Wärme eine Unstetigkeit bei  $T_1$ , d. h. dem der Temp. des CURIE-Punktes von ferromagnet. Stoffen entsprechenden Wert, aufweist. Man nimmt an, daß unterhalb  $T_1$  eine Wechselwrgk. zwischen den durch die Austauschkräfte gebildeten magnetogenen



Ionen auftritt. Da die Metallionen durch diamagnet. Anionen getrennt werden, wird angenommen, daß es sich um einen Vorgang des Überaustausches handelt, bei dem die diamagnet. Ionen eine Rolle spielen. Das Austauschintegral wird als Exponentialfunktion des Abstandes in stark verd. Lsgg. gleich Null werden; nur die an magnetogenen Ionen sehr reichen Lsgg. werden den genannten Vorgang aufweisen. Wie in der Theorie der homöopolaren chem. Bindungen sind die Austauschintegrale hier negativ, um bei Vorliegen von Ferromagnetismus positiv zu werden. Der Antiferromagnetismus entspricht den gewöhnlichen Gesetzen der Wertigkeit, wogegen der Ferromagnetismus eine Art Ausnahme darstellt. Unterhalb  $T_1$  bilden sich unter Mitwrkg. der Anionen neue Bindungen zwischen den magnetogenen Ionen. Die Richtungen, in denen diese Bindungen sich äußern, werden als bevorzugte oder Richtungen des spontanen Antiferromagnetismus bezeichnet. Diese Richtungen werden durch Ermittlung des paramagnet. Rotationsvermögens als Funktion der Temp. für Siderit, Polianit u. MnO bestimmt. Siderit weist 1 bevorzugte Richtung, die Kristallachse, auf, längs der unterhalb von  $T_1$  die Makromoll. ...  $-\text{CO}_3-\text{Fe}-\text{CO}_3-\text{Fe}-\text{CO}_3-$  ... entstehen. Entsprechend entstehen im Polianit längs 2 der bin., senkrecht aufeinanderstehenden Achsen, die mit den Richtungen des Antiferromagnetismus zusammenfallen, die Makromoll. ...  $\text{Mn}-\text{O}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{O}-\text{Mn}$  ... u. im MnO in 3 bevorzugten, mit den quaternären Achsen zusammenfallenden Richtungen die Makromoll. ...  $-\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}-$  ... Die Verdünnung der magnetogenen Ionen, z. B. ein Ersatz der  $\text{Mn}^{++}$ -Ionen im MnO durch  $\text{Mg}^{++}$ -Ionen, bewirkt eine Unstetigkeit der spezif. Wärme, die sich in einem größeren Temperaturgebiet äußert. Ihr Höchstwert verlagert sich nach tieferen Temp. hin. Das Sinken der Suszeptibilität (bei sinkender Temp. vom Umwandlungspunkt an) zeigt eine immer geringer werdende Amplitude, um endlich bei Proben mit geringem Mg-Geh. gleich Null zu werden. Die Temp.  $T_1$  ändert sich mit der Art des magnetogenen Ions. Die verwickelten Vorgänge des Metamagnetismus u. des Übergangs vom Ferro- in den Antiferromagnetismus werden erörtert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 531—38. Sept./Okt. 1949.)

WESLY. 137

Frank G. Brockman, P. H. Dowling und Walter G. Steneck, *Anomales Verhalten der Dielektrizitätskonstanten eines ferromagnetischen Ferrits am magnetischen Curiepunkt*. An einem Block aus handelsüblichen, ferromagnet. Ferrit (Ferroxcube III von PHILIPS) werden die DE. u. der spezif. elektr. Widerstand von Raumtemp. bis oberhalb des CURIE-Punktes gemessen. Während der Widerstand das übliche Halbleiterverhalten zeigt, nimmt die DE. ähnlich wie die magnet. Sättigung zum CURIE-Punkt, hier allerdings auf einen endlichen Wert hin, ab, um dann aber am CURIE-Punkt zu höheren Temp. hin wieder un stetig anzusteigen. Das Ergebnis läßt sich zwanglos mit der klass. Theorie des Elektromagnetismus deuten. Die stetige Abnahme der DE. mit zunehmender Temp. ist die Folge der Widerstandszunahme. Die Unstetigkeit am CURIE-Punkt kommt durch das Zusammenbrechen der Permeabilität zustande. (Physic. Rev. [2] 75. 1440. 1/5. 1949. Irvington on Hudson, N. Y., Philips Labor. Inc.)

FAHLENBRACH. 137

G. Allard, *Theorien des Diamagnetismus*. Die verschied., über den Diamagnetismus aufgestellten Theorien (PAULING, HARTREE-STONER, SLATER, SHARINA, THOMAS-FERM) werden krit. besprochen. (Bull. Soc. chim. France Mém. [5] 16. Mises au point D. 469—75. Sept./Okt. 1949.)

WESLY. 137

M. D. Shoenberg, *Feldabhängigkeit des Diamagnetismus bei niedrigen Temperaturen*. Die bei sehr niedrigen Temp. gefundene Feldabhängigkeit der diamagnet. Suszeptibilität des Bi kann bequem durch Messung der Differenz der Suszeptibilitäten in 2 Richtungen eines rechten Winkels in einem Einzelkristall erforscht werden. Die für Bi, Zn u. Ga erhaltenen Werte sind in mehreren Diagrammen zusammengestellt. Die von mehreren Forschern entwickelte Theorie des Effektes wird erörtert. (Bull. Soc. chim. France, [5] 16. Mises au point D. 363—65. Juli/Aug. 1949. Cambridge, Mond Labor.) WESLY. 137

R. Piontelli, *Elektrische Eigenschaften der Metalle und metallische Bindung*. Die Diskussion eines großen Tatsachenmaterials führt Vf. zu dem Schluß, daß für die Vorgänge an Elektroden, soweit sie frei von sek. Effekten sind, der Bindungszustand der Ionen in der metall. Phase maßgebend ist; doch müssen stets andere Faktoren mitberücksichtigt werden. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 288—97. Mai/Juni 1949. Mailand, Univ., Labor. für physikal. u. Elektrochem.)

L. LORENZ. 140

Bonnemay, *Bestimmung des wahren Temperatureffektes von Elektroden. — Anwendungen*. Die EK eines Elementes aus zwei gleichen Elektroden, die auf verschied. Temp. gehalten werden, setzt sich zusammen aus dem Temperatureffekt der Elektroden u. dem Temperatureffekt des Flüssigkeitspotentials zwischen den Elektroden. Vf. will durch passende Zus. der Elektrolyten den Effekt des Flüssigkeitspotentials eliminieren u. bestimmt die Temperaturkoeffizienten  $\gamma$  von Elektroden in Abhängigkeit von der Zus. des



Elektrolyten. Bei der H<sub>2</sub>-Elektrode ist  $\gamma$  in HCl u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> linear abhängig von der [H<sup>+</sup>]. Vf. untersucht dann den Einfl. von Zusätzen von Neutralsalzen auf  $\gamma$  bei konstanter H<sup>+</sup>-Aktivität: die Ergebnisse sind unabhängig vom Kation; bei HCl wächst  $\gamma$  mit steigender Konz. des Zusatzes, bei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. bei H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> durchläuft  $\gamma$  mit steigender Konz. des Zusatzes ein Maximum. Auf Grund dieser Ergebnisse u. theoret. Betrachtungen wird geschlossen, daß der Temperaturkoeff. des Flüssigkeitspotentials klein gegenüber  $\gamma$  ist. Für die Normal-H<sub>2</sub>-Elektrode ergibt sich  $\gamma$  zu  $0,6510 \cdot 10^{-3}$  V/Grad. — Ähnliche Messungen werden an der Cd- u. an der Cd-Hg-Elektrode durchgeführt; ein Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Cd<sup>++</sup>-Lsg. läßt  $\gamma$  mit steigender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konz. durch ein Minimum gehen. Für die gesätt. Cd-Hg-Elektrode in einer Lsg. von Cd<sup>++</sup>-Ionen der Aktivität 1 ergibt sich  $\gamma$  zu  $0,3010 \cdot 10^{-3}$  V/Grad u. für die Cd-Elektrode zu  $0,4610 \cdot 10^{-3}$  V/Grad. Ist  $\gamma$  nur bei einer Elektrode eines Elements bekannt, so läßt sich bei transportfreier Messung aus einer Best. der Temperaturabhängigkeit der EK. das unbekanntes  $\gamma$  berechnen. Aus Messungen an H<sub>2</sub>/HCl/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg ergibt sich für die Normal-Kalomel-Elektrode ein  $\gamma$  von  $0,410 \cdot 10^{-3}$  V/Grad. — Wie  $\gamma$  ist auch die Enthalpie-Änderung  $\Delta S$  des Elektrodenprozesses temperaturunabhängig. — Aus der Kenntnis des wahren  $\gamma$  läßt sich  $\Delta S$  des Elektrodenprozesses berechnen, wie an den Beispielen des Cd<sup>++</sup> u. des H<sup>+</sup> gezeigt wird. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 176–84. Mai/Juni 1949.) L. LORENZ. 140

**B. C. Bradshaw**, *Eine Untersuchung durch Sublimation hergestellter metallischer Elektroden*. Reines Zn wurde durch Sublimation auf Pt-Draht gebracht, wo es sich in Form sehr fein verteilter u. lose anhängender Kristalle niederschlug. Diese aus spannungsfreien Zn-Kristallen bestehende Elektrode wurde in verd. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. gebracht, die mit bas. Zinkcarbonat gesätt. war. Die EK. dieser Zellen stimmte auf 25–30 Mikrovolt überein, nur selten überschritt die Differenz 70 Mikrovolt. Folgende Aufbewahrung in dest. W. verursachte bei Wiederbenutzung lediglich langsamere Potentialeinstellung. Derartig hergestellte Elektroden sind also frei von mechan. Spannungen u. reversibel. (J. chem. Physics 17. 344. März 1949. Fort Monmouth, N. J., Signal Corps Engineering Labor.) SCHÜTZA. 140

**H. A. Laitinen, E. I. Onstott, J. C. Bailar jr. und Sherlock Swann jr.**, *Polarographie von Kupferkomplexen*. 1. Mitt. Äthylendiamin-, Propylendiamin-, Diäthylentriamin- und Glycinkomplexe. Cu<sup>++</sup>-Messungen mit der Hg-Tropfelektrode bei verschied. großem Überschuß an Aminen werden nach der Beziehung zwischen Halbstufenpotential, Dissoziationskonstante u. Anzahl der Gruppen des Komplexes, Amin-Konz., Aktivitäts- u. Diffusionskoeff. ausgewertet. Die untersuchten Komplexe werden, im Gegensatz zu den mit NH<sub>3</sub> usw., direkt bis zum Amalgam reduziert. Cu<sup>++</sup> koordiniert je 2 Moll. Äthylendi-, Propylendi-, Diäthylentriamin oder Glycin. In Übereinstimmung mit der Theorie ist das Halbstufenpotential des Glycinkomplexes dem p<sub>H</sub> zugesetzter Phosphatpuffer (p<sub>H</sub> 6,3–8) proportional. Wahrscheinlich hat Cu in dem sehr beständigen Diäthylentriamin-komplex die Koordinationszahl 6. Nach vereinfachenden Annahmen berechnete Dissoziationskonstanten der Komplexe liegen früheren Werten nahe. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1550–52. Mai 1949. Univ. of Illinois, Noyes Chem. Labor.) BLUMRICH. 140

**I. L. Rosenfeld und G. W. Akimow**, *Zur Frage der Wirkung von Chromaten als Korrosionsschutz für Eisen in Wasser*. Einfluß von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Zugaben zum Wasser auf die Geschwindigkeit der Elektrodenprozesse. In Übereinstimmung mit der früheren theoret. Vorstellung (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR [N. S.] 67. [1949.] 667) ergibt sich auch experimentell, daß K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in wss. Lsg. von p<sub>H</sub> 6,4–10,45 nicht an der Fe-Kathode red. wird u. damit nicht als Depolarisator des Kathodenprozesses aufgefaßt werden kann. Anodisch ergeben sich 3 charakterist. Abschnitte: unterhalb  $5 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> erfolgt Fe → Fe<sup>++</sup>; eine weitere Steigerung der Stromdichte führt zu einem steilen Potentialanstieg von etwa 1,4–1,5 V, u. von etwa  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup> an erfolgt Bldg. von O<sub>2</sub> nach  $4 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 879–82. 11/8. 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR, Inst. für physikal. Chem.) AMBERGER. 142

**Ja. I. Frenkel und L. G. Gindin**, *Über den Mechanismus des Schutzes von Kupfer mit Anthrachinon gegen Korrosion durch Schwefellösungen*. Da Anthracen im Gegensatz zu Anthrachinon (I) völlig unfähig ist, die Cu-Oberfläche gegen Korrosion durch S-Lsg. in Bzl. zu schützen, so muß man annehmen, daß die Wrkg. des I in den Ketogruppen zu suchen ist u. daß sich bei der Immunisierung eine monomol. I-Schicht auf der Cu-Oberfläche bildet. Es wird die mögliche Verdrängung der S-Moll. durch I angedeutet, wobei die Ringbildg. S<sub>8</sub> u. die Ringsprengung (Bldg. akt. S-Atome) nicht als Ketten-Rkk., sondern als Übergänge erster Art betrachtet werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 64. 91–93. 1/1. 1949. Allunions-Inst. für Flugzeugmaterialien.) V. WILPERT. 142



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

Richard Louis Bateman, *Das scheinbare Molvolumen von Strontiumchlorid in Äthanol-Wasser-Mischungen.* (Vgl. C. 1949. II. 182.) Vf. bestimmt bei 25° die DD. von verschied. konz. SrCl<sub>2</sub>-Lsgg. bei variiertes Lösungsmittelzus. u. berechnet die zugehörigen scheinbaren Molvoll. des SrCl<sub>2</sub>. Bei ca. 60% A. u. 40% W. durchlaufen die Kurven Molvol./Lösungsmittelzus. ein Maximum. Die Solvatation ist hier also am geringsten. Mit zunehmender Salzkonz. wachsen die Werte für die scheinbaren Molvoll. des SrCl<sub>2</sub>. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2291—93. Juli 1949. East Lansing, Mich.) LINK. 148

Marc Foex, *Untersuchung der Entwicklung der scheinbaren Dichte grober Oxyde. Anwendung auf das Thoriumoxyd.* Die Behandlung grober, durch Zusammenpressen agglomerierter Oxyde bei hoher Temp. hat eine beträchtliche Kontraktion zur Folge. Im Falle des ThO<sub>2</sub> ist diese bei Temp. unter 1000° hauptsächlich einer Erhöhung der scheinbaren D. der Körnchen der Probe zuzuschreiben. Die Messungen der linearen Dilatation u. die Entw. der scheinbaren D. einer Probe von agglomeriertem, auf verschied. Temp. erhitztem ThO<sub>2</sub> werden beschrieben. — Aus einer Reihe von isotherm. Verss. bei Temp. zwischen 200° u. 800° ergibt sich die Entw. der scheinbaren D. als Funktion der Zeit. Die Unters. der Stoffe mit Röntgenstrahlen zeigt, daß die beobachtete Kontraktion mit der Entw. von Mikrokristallen, die ursprünglich das grobe ThO<sub>2</sub> aufbauen, verknüpft ist. Die Geschwindigkeit dieser Entw. wächst sehr rasch mit der Temp.; sie hängt auch von der scheinbaren D. u. von der Abweichung vom Gleichgewichtszustand ab, den das wohlkrist. Oxyd von hoher D. aufweist. (Bull. Soc. chem. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 231—37. März/April 1949. Paris, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie des Hautes Tempéatures.) WESLY. 148

J. J. Fritz und W. F. Giauque, *Magnetismus und der dritte Hauptsatz der Thermodynamik. Magnetische Eigenschaften und Wärmekapazität von CoSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O zwischen 0,1 und 15° K.* Als Teil einer größeren Untersuchungsreihe über die magnet. Eig. am absol. Temperaturnullpunkt, angenähert durch adiab. Entmagnetisierung, wird hier über Bestimmungen der Suszeptibilität u. der Wärmekapazität von CoSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O zwischen 0,1 u. 15° K berichtet. Die Wärmekapazität folgt zwischen 3 u. 15° K angenähert einem T<sup>3</sup>-Gesetz u. erst unterhalb 1° K steigt sie mit abnehmender Temp. steil an u. hat wahrscheinlich bei 0,1° K ein Maximum. Das läßt auf die Besetzung von 4 niedrig liegenden magnet. Energieniveaus bei sehr niedrigen Temp. schließen. Aus einem Vgl. der experimentellen u. theoret. zu erwartenden Suszeptibilitätswerte im Nullfeld kann auf eine weitgehende Blockierung der Elektronenbahnmomente im elektr. Kristallfeld zwischen 1 u. 4° K geschlossen werden. CoSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O bleibt am absol. Nullpunkt ideal paramagnet. Im Gegensatz zu NiSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O u. FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O, zeigt also keinen Restmagnetismus, keine Sättigung u. keine Hysterese. Die mit der Besetzung der 4 niedrig liegenden magnet. Energieniveaus verbundene Entropie beträgt 2,74 cal/Grad·Mol. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2168—76. Juni 1949. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) FAHLENBRACH. 149

C. J. Osborn, *Überblick über die thermodynamischen Eigenschaften von metallurgisch wichtigen Oxyden.* Überblick über die von verschied. Forschern ermittelten thermodynam. Potentiale der Oxyde folgender Metalle: Al, As, Ba, Ca, Co, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, Sn u. Zn. — Schrifttumsübersicht. (Tidsskr. Kjem. Bergves. Metallurgi 9. 79—83. Mai 1949.) HOCHSTEIN. 152

William D. Davis, L. S. Mason und G. Stegeman, *Die Bildungswärmen von Natriumborhydrid, Lithiumborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid.* Die Verbh., deren Reinigung u. Analyse genau beschrieben wird, werden in HCl·200 H<sub>2</sub>O bei + 25° gelöst; die Reaktionswärme wird mit einem Pt-Widerstandsthermometer auf ± 0,0001° bestimmt. In eine calorimet. Bombe wird eine Fallvorr. eingebaut, die die Substanzen vor jeder Einw. von Feuchtigkeit schützt. — Erprobung der App. durch Best. der Lösungswärme von Mg in HCl·160 H<sub>2</sub>O: —110,5 kcal (bisher —109,7 bis —112,1). Nach Anbringung von Korrekturen für Mischungs- u. Verdünnungswärme ergaben sich folgende Reaktionswärmen u. Bildungswärmen aus den Elementen: [NaBH<sub>4</sub>] (D. = 1,08; c<sub>p</sub> von 0 bis + 25° = 0,55) —63,87 Bildungswärme —43,83 kcal; [LiBH<sub>4</sub>] (D. = 0,681; c<sub>p</sub> von 0 bis + 25° = 0,84) —72,07; Bildungswärme —44,15 kcal; [LiAlH<sub>4</sub>] (D. = 0,917; c<sub>p</sub> von 0 bis + 25° = 0,48) —170,30; Bildungswärme —24,08 kcal. Die in die Berechnung der Bildungswärmen eingehenden Größen werden meist dem Buch von BICHOWSKY-ROSSINI (1936) oder der Zusammenstellung des BUREAU OF STANDARDS (1949) entnommen. Neu ist die Best. der Verdünnungswärme von Borsäure (0,925 mol. → 0,006 mol.) 0,0683 kcal u. die Bildungswärme von [B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] —303 kcal (Unsicherheit 1%), von H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, aq —255 kcal. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2775—81. 16/8. 1949. Pittsburgh, Univ., Inst. of Chem.) ROTH. 155

Edouard Calvet, Honoré Thibon und Albert Maillard, *Über eine thermochemische Methode zur Messung der Stabilität von Natriumaluminatlösungen.* Die Geschwindigkeit der



Ausflockung von Al-Hydroxyd aus Na-Aluminatlgg. ist abhängig vom Alkaligehalt. Der dabei auftretende therm. Effekt kann mit Hilfe eines Mikrocalorimeters gemessen u. photograph. registriert werden. Es zeigt sich, daß die entwickelten Wärmemengen tatsächlich nur aus der Rk.  $2\text{NaAlO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$  stammen u. somit direkt ein Maß sind für die Geschwindigkeit der eingetretenen Hydrolyse. In einem bestimmten Alkalitätsbereich ( $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,3$  bis  $1,4 : 1$ ) sind Na-Aluminatlgg. bes. instabil u. zers. sich rasch. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 928—30. 14/3. 1949.) LINK. 155

M. G. Evans, J. H. Baxendale und N. Uri, *Die Reaktionswärme zwischen Eisen(II)-Ionen und Wasserstoffsperoxyd in wäßriger Lösung*. Die Wärmetönung der Rk. zwischen  $\text{Fe}^{2+}$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird bei ca.  $25^\circ$  calorimetr. gemessen. Für den Vorgang  $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$  ergeben sich so  $+38$  kcal. Unter Zuhilfenahme verschied. Kreisprozesse wird das Ionisationspotential von  $\text{Fe}^{2+}$  in wss. Lsg. zu  $94,7$  kcal berechnet. Auf einem anderen Wege ergeben sich für die Rk.  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + e^- - 98,5$  kcal, wenn für  $\text{H}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + 82$  kcal gesetzt werden. (Trans. Faraday Soc. 45. 236—39. März 1949. Leeds, Univ., Chem. Dep.) SCHÜTZA. 156

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

Paolo M. Strocchi und G. A. Stampanoni, *Elektrometrische Messungen an Lösungen einiger kolloidaler Elektrolyte*. In konduktometr. u. potentiometr. Messungen an wss. Lsgg. von *Na-Oleat* u. *Na-Abietat* versuchen Vf., die Konst. der Ionenmicelle u. bes. das Verhältnis zwischen dissoziiertem u. undissoziiertem Anteil in der Micelle u. seine Veränderungen mit der Konz. des dispersen koll. Elektrolyten aufzuklären. Die Konz. liegen durchweg oberhalb der krit. von  $0,02$ — $0,03$  Mol/Liter. Es läßt sich zeigen, daß ein mit Alkalilsg. titrierbarer saurer Anteil vorliegt, der sich mit der Konz. u. dem ursprünglich vorhandenen Alkaligeh. ändert. Aus den konduktometr. Messungen ergibt sich, daß die gesamte spezif. Leitfähigkeit des Syst. bei genügend großer Verdünnung eine Summe der spezif. Leitfähigkeiten des koll. Kornes u. der vorhandenen  $\text{Na}^+$ -Ionen darstellt. (Gazz. chim. ital. 79. 592—602. Aug. 1949. Bologna, Univ., Inst. für industr. u. angew. Chem.) R. K. MÜLLER. 160

Turner Alfrey jr. und Charles W. Rodewald, *Experimentelle Untersuchung der Thixotropie in Bentonitsuspensionen*. Best. der Fließkurven von Bentonitsuspensionen in W. bei einem gegebenen Zustand der Gelierung in einem modifizierten Torsionspendel-Thixotrometer nach PRYCE-JONES (C. 1935. I. 2328). Unmittelbar nach kräftigem Rühren sind Bentonitsuspensionen NEWTONSche Flüssigkeiten. Die Gelierung vermindert die Neigung der Fließkurven. Die Gelierung ist reversibel. Der mechan. reversiblen Gelierung ist ein langsamer irreversibler Verfestigungsvorgang überlagert, die Alterung. In jedem Zustand der Alterung ist die reversible Gelierung noch festzustellen, aber bei Gelen verschied. Alters sind die Gelierungseigg. verschieden. Die Alterungsgeschwindigkeit ist temperaturabhängig. — Spuren Dioxan verringern das Gelbildungsvermögen. (J. Colloid Sci. 4. 283—98. Juni 1949. Brooklyn, Polytechnic Inst., u. St. Louis, Washington Univ.) LANTZSCH. 164

Franz Schytil, *Eine einfache Ableitung einer Formel für die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten*. Vf. gibt eine Ableitung einer Formel für die Oberflächenspannung von Fl. an, wobei er von den bereits von BRILLOUIN beschriebenen Capillarschwingungen der therm. Bewegung der Moll. ausgeht u. nach der zweidimensionalen DEBYE-Verteilung bei bekannter Grenzfrequenz die Oberflächenspannung berechnet. Dabei wird jedoch der vom Festkörper abweichende Ordnungsgrad der Fl. unter der Annahme berücksichtigt, daß der fl. Zustand zustandekommt, wenn aus einem idealen Gitter einzelne Gitterpartikel entfernt u. an anderer Stelle wieder angelagert werden. Die Streuwellen der Fehlstellen bewirken eine Phasenverschiebung der ursprünglichen Welle u. ergeben somit ein Maß für den geringeren Ordnungsgrad. Der so erhaltene Ausdruck für die Oberflächenspannung ist  $\sigma V^{4,35} = \text{const.}$ , welcher prakt. mit dem von MAC LEOD empir. gefundenen für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung übereinstimmt. (Z. Naturforsch. 4a. 191—94. Juni 1949. Frankfurt/M., Metallges., Chem. Labor.) JÄGER. 166

Richard C. Tolman, *Die Wirkung der Tröpfchengröße auf die Oberflächenspannung*. Auf Grund der GIBBSschen Theorie über die Oberflächenspannung wird eine kurze theoret. Betrachtung über den Einfl. der Tröpfchengröße auf die Oberflächenspannung zwischen einem Tropfen u. dem Dampf, mit dem er im Gleichgewicht steht, angestellt. Nach ausführlichen mathemat. Ableitungen der Abhängigkeiten der einzelnen Größen voneinander kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß die Oberflächenspannung mit der Abnahme des Tropfenradius sinkt, u. gibt annäherungsweise quantitative Angaben über die Geschwindigkeit an, mit der diese Abnahme vor sich geht. Für sehr kleine Tropfen ist sie von Bedeutung, u. die Ergebnisse sind im Hinblick auf die Oberflächenspannung von Interesse,



die für das Verh. solcher Tröpfchen, z. B. in Apparaten im Labor., in techn. Einrichtungen oder in der Atmosphäre bestimmend ist. (J. chem. Physics 17. 333—37. März 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology.) JÄGER. 166

John G. Kirkwood und Frank P. Buff, *Die statistisch-mechanische Theorie der Oberflächenspannung*. Es wird eine Theorie der Grenzflächenphänomene, die sich mit der Abhängigkeit der Oberflächenspannung u. anderer thermodynam. Oberflächenfunktionen von intramol. Kräften u. der Molekülverteilungsfunktion befaßt, entwickelt, u. es werden mathemat. Beziehungen zwischen den einzelnen Größen abgeleitet. Angewendet werden diese dann auf die Berechnung der Oberflächenspannung, Oberflächenenergie u. der unveränderlichen Oberflächendichte von Argon bei 90° K unter Zuhilfenahme des Lennard-Jones-Potentials u. der Daten von GINGRICH u. EISENSTEIN für die radiale Verteilungsfunktion. Sie werden in guter Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden. Ferner bestätigt die Theorie noch die Resultate der Berechnungen von TOLMAN (vgl. vorst. Ref.) nach seiner quasi-thermodynam. Meth., die auch zu einem positiven Wert für die Oberflächendichte  $\Gamma_s^*$  führt. Daraus ist zu folgern, daß die Oberflächenspannung mit wachsender Krümmung der Grenzfläche sinken muß, eine Tatsache von großer Bedeutung bei der Wolkenbildg. u. dem Wachsen der Keime aus der Dampfphase zu sehr kleinen Tropfen bei Übersättigung. (J. chem. Physics 17. 338—43. März 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology, Gates and Crellin Labor. of Chem.) JÄGER. 166

Vincent F. Felicetta, Aaron E. Markham, Quintin P. Peniston und Joseph L. McCarthy, *Untersuchung der Diffusion in Agarzellen mit einer Lichtabsorptionsmethode*. Nach Hinw. auf die Vorzüge der Best. von Diffusionskoeffizienten in Gelen, bes. in Agar, werden Extinktionsverss. beschrieben, die zeigen, daß die benutzte Agarprobe nicht homogen in Lsg. geht u. infolge einer Lsg. niedrig mol. Agarmoll. die Viscosität der Gell. höher als die von W. ist. Es werden zwei Arten von Diffusionsverss. beschrieben; Diffusion von Agar in Agar an zwei benachbarten Agarstückchen u. Diffusion von Agar in eine angrenzende Flüssigkeitsphase. Im allg. ergibt die Gel-Gel-Meth. Werte, die 10—15% niedriger liegen als nach der Lsg.-Gel-Methode. Die Messung der Diffusion erfolgte mittels Lichtabsorption unter Benutzung eines Quarzspektrophotometers. Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurde das Wahrscheinlichkeitsintegral sowie eine statist. Meth. herangezogen. Für die Farbstoffe Orange II u. Azogrenadin S zeigten sich keine mechan. Behinderungen der Diffusion durch die Gelstruktur, u. es wurden Diffusionskoeffizienten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Forscher gefunden. Die bas. Substanzen *Tryptophan* u. *Benzopurpurin* lassen dagegen wegen Salz bildg. eine Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Agarkonz. erkennen. Somit lassen sich durch geeignete Versuchsausführung absol. Werte für die Diffusionskoeffizienten von mol.-dispersen lichtabsorbierenden Moll. in guter Übereinstimmung mit den für wss. Lsgg. angegebenen erhalten. Relative Werte können mit einer Genauigkeit erhalten werden, wie sie kompliziertere u. langwierigere Verf. nicht besser liefern. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2879—85. Aug. 1949. Seattle, Wash.) HENTSCHEL. 171

Locke White jr. und Charles H. Schneider, *Physikalische Adsorption aus Gasgemischen*. 1. Mitt. *Sauerstoff-Stickstoff und Sauerstoff-Argon an Chromoxydgel bei -185,6°*. Bei der mathemat. Behandlung der Adsorptionstheorie von BRUNAUER, EMMETT u. TELLER wurde von HILL die Annahme gemacht, daß das Adsorbat in allen Schichten nach der ersten die gleichen Verdampfungs- u. Kondensationseigg. aufweist, wie als kompakte Flüssigkeit. Zur experimentellen Prüfung werden von den Vff. mit einem genauer beschriebenen Verf. bei -185,6° von O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>- bzw. O<sub>2</sub>-Ar-Gemischen die Adsorptionsthermen an Chromoxydgel, bei dem man den Einfl. der Capillarkondensation vernachlässigen kann, aufgenommen. Hierbei wurde stets das Vol. der einen Gaskomponente konstant gehalten u. die zweite stufenweise hinzugegeben; die Reihenfolge, in der die beiden Gase adsorbiert werden, stellte sich dabei als unwesentlich heraus. Unter Berücksichtigung der Capillarkondensation stimmen die theoret. u. experimentell erhaltenen Isothermen innerhalb des geprüften Druckbereiches halbquantitativ überein. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2593—600. Aug. 1949. Birmingham, Ala., Southern Res. Inst.) HENTSCHEL. 176

Locke White jr. und Charles H. Schneider, *Physikalische Adsorption aus Gasgemischen*. 2. Mitt. *Sauerstoff-Argon an Kieselsäuregel bei 0°*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Wiederholung der Verss. von LAMBERT u. HEAVEN (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 153. [1936.] 584) über die Adsorption bin. Gasgemische an SiO<sub>2</sub>-Gel mit der in der 1. Mitt. beschriebenen Versuchsanordnung konnte kein Hinweis dafür gefunden werden, daß die Zus. der adsorbierten Phase durch die Reihenfolge, in der die beiden Gase an die Gasoberfläche gelangen, weitgehend beeinflusst wird. Auch ein besonderer „Ausspüleffekt“ konnte bei der benutzten Silicagelprobe nicht bestätigt werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2945—46. Aug. 1949.) HENTSCHEL. 176



R. Fricke und I. Löffler, *Vermessung der Basizität der Oberfläche von Lanthanidenhydroxyden durch kombinierte physikalische und chemische Adsorption*. (91. Mitt. über aktive feste Stoffe.) Es wird die physikal. u. chem. Adsorption von KCl bzw. Cl<sup>-</sup> aus wss. Lsg. an reinsten krist. Hydroxyden des La, Sm, Er u. Y untersucht. Aus der Cl<sup>-</sup>-Titration der Gleichgewichtslsg. ergibt sich durch Subtraktion des gefundenen Wertes von der ursprünglich vorhandenen Konz. die Gesamtadsorption bzw. die physikal. Adsorption des KCl. Aus der durch die p<sub>H</sub>-Messungen ermittelten Aktivität der OH<sup>-</sup> ergibt sich nach Umrechnung auf Konz. die hydrolyt. bzw. chem. Adsorption. Die bas. Eigg. nehmen in der genannten Reihenfolge der seltenen Erdmetalle ab; die physikal. Adsorption folgt zum größten Teil der LANGMUIRSchen Isotherme. Bei der chem. Adsorption zeigt sich anscheinend ein Verteilungszustand der akt. Stellen bzw. der austauschfähigen OH<sup>-</sup>, wobei die aktivsten Stellen sich zuerst beteiligen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 161—64. Mai 1949. Stuttgart, TH.) HENTSCHEL. 176

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

J. W. Hughes, D. C. Phillips, D. Rogers and A. J. C. Wilson, *Reflexionsmethode zur Projektion von Kristallstrukturmodellen*. Kurze Beschreibung der Methode. (Acta crystallogr. [London] 2. 420. Dez. 1949. Cardiff, Univ. College, Viriamu Jones Labor.) GOTTFRIED. 181

H. S. Kaufman und I. Fankuchen, *Rückstrahlverfahren mit Röntgenstrahlen*. Ausführlicher Bericht über Unterss. u. Messungen mit Röntgenstrahlen nach dem Rückstrahlverf., bes. mit Pulvern. Entw. der App. (bes. nach DEBYE-SCHERRER), Meßverf. u. Anwendungsbereiche werden beschrieben. Auf die quantitative Auswertung von Analysen wird näher eingegangen. Bedeutung der Anwendung auf Einkristalle wird nur kurz erwähnt. (120 Schrifttumszitate.) (Analytic. Chem. 21. 24—29. Jan. 1949. Brooklyn, Polytechn. Inst.) BÖRSIG. 181

Gérard Fournet, *Streuung von Röntgenstrahlen unter kleinen Winkeln durch dichte Systeme gleicher Teilchen*. In Verallgemeinerung der von ZERNICKE u. PRINS, sowie der von DEBYE gegebenen Theorie der Röntgenstreuung an Flüssigkeiten mit kugelförmigen Moll. leitet Vf. unter Anwendung einer von BORN u. GREEN aufgestellten Verteilungsfunktion einen Ausdruck für die von einem dichten Syst. gleicher Teilchen gestreute Intensität ab, der in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 1421—23. 2/5. 1949.) FAESSLER. 181

William N. Lipscomb, *Relative Phasen von Beugungsmaxima durch mehrfache Reflexion*. Das Auftreten von „verbotenen“ Maxima bei der Beugung von Röntgenstrahlen u. Elektronen ist bekanntlich von verschied. Seiten beobachtet worden. Sehr oft beruht dieses Phänomen auf einer zweiten Beugung ( $h_2k_2l_2$ ), die einer sehr intensiven ersten Beugung ( $h_1k_1l_1$ ) folgt. Die zweite Beugung entsteht aus dem Kristall in der Richtung einer anderen Beugung ( $h_2k_2l_2$ ), deren Indices mit den ersten zwei durch die Gleichung  $H_2 - H_1 = H_2$  zusammenhängen, wo die  $H_1$  die Vektoren des reziproken Gitters bedeuten. Vf. diskutiert die augenfälligeren Faktoren in Verb. mit einer experimentellen Anordnung unter Benutzung von Röntgenstrahlen, um die Best. der relativen Phasen von ( $h_2k_2l_2$ ) u. ( $h_3k_3l_3$ ) zu untersuchen, wenn die letzteren von relativ geringer Intensität, aber nicht Null sind. (Acta crystallogr. [London] 2. 193—94. Juni 1949. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) GOTTFRIED. 181

A. J. C. Wilson, *Röntgenbeugung durch regellose Schichten: Ideale Linienprofile und Bestimmung der Strukturamplituden aus den beobachteten Linienprofilen*. Einige Substanzen, wie z. B. Montmorillonit u. einige Arten des Graphits scheinen bekanntlich eine Schichtenstruktur zu besitzen, in der die Schichten, obwohl in sich vergleichbar vollkommen u. unter Beibehaltung eines definierten Interschichtenabstandes, um regellose Beträge gegeneinander verschoben sind. Es liegt also kein wahres Kristallgitter vor u. die entstehenden Röntgenbeugungsmaxima sind von zweierlei Art: 001, herrührend von dem Interschichtenabstand u. hk, die von den vergleichsweise vollkommenen Schichten herrühren. In der Darst. des reziproken Gitters befinden sich Punkte auf der c\*-Achse, die mehr oder weniger diffus sind u. von der Größe u. der Anzahl der Schichten abhängen sowie „Stäbe“, die auch mehr oder weniger diffus sind u. von der Größe der Schichten abhängen, die durch die Punkte ( $ha^*, kb^*, 0$ ) parallel zur c\*-Achse gehen. Wenn die Verschiebungen der Schichten vollkommen regellos sind, dann werden keine Intensitätskonz. in diesen Stäben, entsprechend den hkl-Beugungsmaxima auftreten, die einzige Änderung der Intensität entlang diesen Stäben ist die, die auf der Änderung der Strukturamplitude einer einzelnen Schicht beruht. Die 001-Punkte geben Punkte auf Drehaufnahmen oder Linien auf Pulveraufnahmen, die bei



geringer Teilchengröße gewöhnlich verbreitert sind, wenn die Anzahl der Schichten nicht groß ist. Die Stäbe andererseits erzeugen bes. geartete Streifen mit einem steilen Intensitätsanstieg nach kleineren Winkeln zu u. einer langsamen Abnahme der Intensität nach größeren Winkeln zu. WARREN (C. 1942. I. 163) hatte die Änderung der Intensität entlang diesen Streifen berechnet unter Annahme einer Approximation, daß die Intensitätsveränderung durch den Stab im reziproken Raum  $\exp(-\pi \rho^2 L^2)$  ist, wobei  $\rho$  den Abstand vom Zentrum des Stabes u.  $L$  die effektive Teilchengröße der Schichten bedeuten, unter der Annahme, daß die Schichten Parallelogramme bilden. Vf. zeigt, daß man diese Approximationsfunktion vermeiden kann u. leitet Ausdrücke ab für das ideale Linienprofil für langsame Änderung der Strukturamplitude u. für die Änderung der Intensität der Beugung als einer Funktion der Lage entlang dem „Stab“ von großer Intensität im reziproken Raum, u. zwar auf Grund der Form der Schicht des beobachteten Linienprofils. (Acta crystallogr. [London] 2. 245—51. Aug. 1949. Cardiff, Univ. College, Viriamu Jones Labor.) GOTTFRIED. 181

René Lecuir, *Beitrag zur Untersuchung des Frittens reiner Oxyde*. Die Schwierigkeiten der Agglomeration reiner Oxyde lassen sich durch Umhüllung der Pulverkörnchen mit einem festen organ. Stoff überwinden. Dieser wird vorher in den fl. Zustand übergeführt, um ein Benetzen der Körnchen zu ermöglichen. Durch Abkühlen werden diese mit einem festen, organ. Film umgeben, der unter der Einw. von Druck selbst agglomerierbar wird u. die Herst. von Preßstücken ermöglicht, wodurch vor dem Fritten die Kohäsion gewährleistet wird. Die Einzelheiten des Verf. u. die dabei zu berücksichtigenden Zusammenhänge werden eingehend behandelt. (Bull. Soc. chem. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 227—30. März/April 1949. Compagnie générale de T.S.F., Labor. céramique.) WESLY. 190

Jean Chapelle, *Stetig wirkende Vorrichtung für die Herstellung großer Einkristalle aus ihren Lösungen*. Zur Verhinderung der beim Kristallisieren durch Verdampfung oder durch Abkühlung des Lösungsm. auftretenden Schwierigkeiten dient eine Vorr., in der die Lsg. mittels eines Kontaktthermometers auf gleicher Temp. gehalten wird. Ein Teil der Oberfläche kann frei verdampfen u. kondensiert an einem Kühler, so daß von diesem reines W. tropfenweise auf einen das zu kristallisierende Salz enthaltenden Sack fällt, der sich in einem in seinem unteren Teil aus Glasfrittenmasse bestehenden Tiegel befindet. Auf diese Weise wird die Fl. vor dem Eintritt in die Lsg. gefiltert. Die Vorr. wird durch Herst. von Ammoniumphosphatkristallen erprobt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 61—63. 4/7. 1949.) WESLY. 190

André Boullé, Robert Jary und Marthe Dominé-Bergès, *Über die Oxydationsstufen des Urans bei der Untersuchung ihrer Röntgenspektren*. Bei der  $UO_{2.5}$  entsprechenden Zus. spalten bestimmte  $UO_2$ -Linien auf, die einem Übergang des quadrat. Gitters in ein orthorhomb. ( $U_3O_8$ ) entsprechen. Im Gebiet  $UO_{2.5} \rightarrow UO_3$  wird tatsächlich eine orthorhomb. Phase beobachtet, die hexagonale Struktur zeigt. In dem Maße, wie sich die Verb.  $UO_3$  nähert, zeigt sie amorphes Verhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 214—16. 18/7. 1949.) STELL. 195

Clarence Zener, *Beziehung zwischen zurückbleibender Spannungsenergie und elastischen Moduln*. Bei ihren Unters. über den Einfl. von gelösten Atomen in einer festen Lsg. auf den zugelast. Modul von Metallen hatten KÖSTER u. RAUSCHER (C. 1948. II. 1336) gefunden, daß Legierungselemente die zugelast. Moduln von Cu, Ag u. Au reduzieren, vorausgesetzt, daß die maximale Löslichkeit der legierenden Elemente geringer ist als 20 At.-%. Sie fanden ferner eine rohe Beziehung zwischen der maximalen Löslichkeit u. der Geschwindigkeit, mit der der elast. Modul mit zunehmender Konz. abnimmt; je geringer die Löslichkeit, um so größer die Geschwindigkeit, mit der der elast. Modul abnimmt. Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als ob keine Beziehung zwischen der Grenze der Löslichkeit u. der Abnahme des elast. Moduln bestehe. Eine genauere Unters. weist jedoch auf einen möglichen gemeinsamen Ursprung sowohl von der Grenze der Löslichkeit als auch der Abnahme des elast. Moduln hin. Einer der Hauptfaktoren, die die Löslichkeit begrenzen, ist der Unterschied in der Größe zwischen gelösten u. lösenden Atomen. Ein Unterschied in der Größe bedingt Einführung einer Spannungsenergie, wenn ein gelöstes Atom in das Gitter eingeführt wird; diese Spannungsenergie red. die Löslichkeit des gelösten Atoms bei irgendeiner gegebenen Temperatur. Vf. untersucht nun, ob die Spannungsenergie an sich einen Einfl. auf den elast. Modul ausübt. Es wird gezeigt, daß die Ggw. von zurückbleibender Spannungsenergie notwendigerweise die gesamten Zug- u. Schermoduln erniedrigt. Es wird eine quantitative Beziehung hergeleitet zwischen der D. der zurückbleibenden Spannungsenergie u. der Abnahme der Zug- u. Schermoduln. Von diesem Gesichtspunkt aus lassen sich auch die Beobachtungen von KÖSTER u. RAUSCHER (vgl. l. c.) deuten. (Acta crystallogr. [London] 2. 163—66. Juni 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. for the Study of Metals.) GOTTFRIED. 200



J. P. Roberts, *Mikroskopische Beobachtung des mechanischen Zusammenbruchs von nichtmetallischem polykristallinem Material im reflektierten Licht*. Der Bruch von Stäben aus gesintertem Korund mit Kristallitgrößen von ca. 100 u wurde im Auflichtmikroskop untersucht; der Bruch wurde durch Biegen herbeigeführt. Die gebrochenen Stücke wurden vorsichtig wieder zusammengesetzt, in Bakelit eingebettet u. Schnitte senkrecht zur Bruchfläche angefertigt, die poliert u. mit geschmolzenem  $\text{KHF}_2$  angeätzt wurden. Beobachtet wurde in den meisten Fällen transkristalliner Bruch; nur in einigen Fällen trat auch interkristalliner Bruch auf. Man kann zwei Arten von transkristallinem Bruch unterscheiden: einige Bruchoberflächen erscheinen vollkommen eben, während andere gekrümmt sind. Da sowohl trans- wie interkristalliner Bruch auftritt, kann angenommen werden, daß die Festigkeiten der Kristalle sowie der Kristallkorngrenzen von vergleichbarer Größenordnung sein müssen. Verss. an Stäben von synthet. Korund ergeben, daß die Biegefestigkeit des Einkristalls ungefähr gleich der eines ähnlichen Stabes aus gut gesintertem polykristallinem Material ist. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 248—50. 1/4. 1949. Farnborough, Hauts, Royal Aircraft Establishment, Metallurgy Dep., High Temperature Materials Group.)  
GOTTFRIED. 200

W. Hume-Rothery, *Electrons, Atoms, Metals and Alloys*. London: Louis Cassier Co. 1948. (VII + 371 S.) s 25.—.

S. Tolansky, *Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Films*. Oxford: Clarendon Press. 1948. (VIII + 187 S.) s 18.—.

## B. Anorganische Chemie.

N. A. Wassilenko, *Untersuchung der Löslichkeit im System Ammoniumsulfat—Ammoniumsulfat—Ammoniumhydrogensulfat—Wasser*. 2. Mitt. *Das ternäre System  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  bei 30, 20 und 0°*. (1. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 21. [1948.] 917.) Die Best. der Isothermen im Syst.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  bei 0, 20 u. 30° zeigte, daß die Zus. der festen Phase  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) u.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (II) entspricht. Entgegen den Ergebnissen von TERRES u. HAHN zeigt die Zus. in den Isothermenschnittpunkten, daß mit steigender Temp. der I- u. II-Geh. in der gleichzeitig damit gesätt. Lsg. ansteigt. Die durch Interpolation der Werte von ISHIKAWA u. ALAGISAWA erhaltene Zus. der Lsg. für den Schnittpunkt bei 25° zeigte gute Übereinstimmung mit den vom Vf. ermittelten Werten. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 337—41. April 1949. Wiss. Forschungsinst. für Düngemittel u. Insektofungicide, Labor. für phys.-chem. Analyse.)  
LEBTAG. 264

C. C. Addison und R. Thompson, *Flüssiges Distickstofftetroxyd als Lösungsmittel-system*. 2. Mitt. *Flüssige und feste Lösungen von Nitrosylchlorid in Distickstofftetroxyd*. (1. vgl. C. 1950. I. 954.) Das Phasendiagramm  $\text{N}_2\text{O}_4$ — $\text{NOCl}$  wird aufgenommen. Es zeigt keine Verbindungsldg. zwischen beiden Komponenten. Die Liquiduskurven bilden ein einfaches eutekt. Syst. (Eutektikum bei  $-74,8^\circ$ ; 59,3 Gew.-%  $\text{NOCl}$  in der Mischung). Aus den Soliduskurven ergibt sich die teilweise gegenseitige Löslichkeit der Komponenten, die bei der eutekt. Temp. bis zu 32%  $\text{NOCl}$  in der  $\alpha$ -Phase bzw. 26%  $\text{N}_2\text{O}_4$  in der  $\beta$ -Phase reicht. Die Farbe der  $\alpha$ -Mischkristalle ändert sich mit zunehmendem  $\text{NOCl}$ -Geh. von farblos bis zu tiefem Orange, die der  $\beta$ -Mischkristalle mit zunehmendem  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Geh. von blutrot zu einem bleichen Rot. Das Molverhältnis  $\text{NO}_2$ : $\text{NOCl}$  ist in der gesätt.  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Phase beinahe exakt 3:1 bzw. 1:2; dieser Befund wird mit der Struktur der reinen festen Stoffe in Beziehung gebracht. (J. chem. Soc. [London] Suppl. Nr. 1. 213 bis 222. 1949.)  
REITZ. 264

F. H. Constable und M. Tugtepe, *Über die Auflösungsgeschwindigkeit des natürlichen Pandermits*. Vff. untersuchten die wss. Lsgg. des in türk. Gipslagerstätten vorkommenden Pandermits, die anomale Eig. zeigen. Als Maß der Löslichkeit wurde der Verbrauch an  $\text{O}$ ,  $\text{InHCl}$  beim Titrieren benutzt. Pandermit zeigte bei Luftzutritt Rk. mit  $\text{CO}_2$ , so daß die Löslichkeit unter Bldg. großer  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle nach bestimmter Zeit wieder abnahm. Bei Abwesenheit von Luft dagegen blieb die gelöste Menge nach Erreichung der Sättigung konstant. Systemat. Unterss. ergaben eine zur Auflsg. in  $\text{W}$ . nötige Aktivierungsenergie von 32100 cal/Mol, so daß eine bei Zimmertemp. gesätt. Lsg. erst nach Monaten entsteht, bei 100° aber bereits nach Stunden. Durch Abdampfen hergestellte übersätt. Lsgg. sind außerordentlich beständig. (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac.Sci. Univ. Istanbul], Ser. A 14. 121—27. April 1949.) ROEDER. 271

Elmer J. Badin, Paul C. Hunter und Robert N. Pease, *Die spontane Entzündung von Aluminiumborhydridampf in Sauerstoff*. Über die Entzündung von  $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$  (I) in Luft vgl. SCHLESINGER, SANDERSON u. BURG (C. 1942. II. 261). Mit trockenem  $\text{O}_2$  erfolgt in sauberen Pyrexgefäßen bei 20° u. Drucken von 1—300 mm keine Explosion, obwohl



beim anschließenden Evakuieren fast stets Zündung eintritt. Diese Beobachtung könnte auf eine obere Druckgrenze hindeuten, die aber nicht festgestellt werden konnte. Bei 110° tritt bei Zufügen des O<sub>2</sub> sofort Explosion ein mit einer unteren Druckgrenze von 25–30 mm für Mischungen mit 5–50 Mol-% I. Mit feuchtem O<sub>2</sub> explodiert die Mischung auch bei 20°, u. zwar bei feuchtigkeitsgesätt. O<sub>2</sub> u. 5–90 Mol-% I mit minimalen Gesamtdrucken von 25–75 mm. Bei halbgesätt. O<sub>2</sub> sind die Minimaldrucke ca. doppelt so hoch. Die Explosion bei Zimmertemp. könnte danach durch Hydrolyse, die bei höherer Temp. durch Zerfall eingeleitet werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2950. 1949. Princeton, N. J., Princeton Univ., Frick Chem. Labor.) RERTZ. 302

**H. B. Hoekstra und J. J. Katz, Darstellung und Eigenschaften der Metallborhydride der IV. Nebengruppe.** Die Darst. von Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> gelingt analog der Synth. von U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> aus ThF<sub>4</sub> u. Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Das Reaktionsgemisch wird nach Abpumpen des überschüssigen Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> auf 150° erwärmt. Das zuvor gebildete AlF<sub>2</sub>BH<sub>4</sub> disproportioniert dann in AlF<sub>3</sub> u. Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, das erneut abgepumpt wird. Aus dem nunmehr verbleibenden Rückstand von AlF<sub>3</sub> wird Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> durch Hochvakuumsublimation rein gewonnen. F. 204° (Zers.). Die Formel von Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ist durch Hydrolyse (→BO<sub>2</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>) u. Ermittlung der Atomverhältnisse Th:B:H sichergestellt. Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ist ein ausgesprochen salzartiges Borhydrid, das auch bei höheren Temp. ziemlich stabil ist. Hf(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> läßt sich nicht wie Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> aus HfF<sub>4</sub> u. Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> darstellen. Man gewinnt es dagegen in glatter Rk. (50% ig. Ausbeute) durch Umsetzung von NaHfF<sub>6</sub> u. Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Hf-Borhydrid läßt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Sublimation im Hochvakuum bei 25° isolieren. F. 29°. Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> kann man in Analogie zur Hf-Verb. aus dem Doppelsalz NaZrF<sub>6</sub> u. Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> oder aus ZrCl<sub>4</sub> u. Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> gewinnen. Die letztere Darst. verläuft zwar vollständig u. in kurzer Zeit, doch ist es schwierig, das Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Ti(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Bei der Rk. von TiCl<sub>4</sub> mit Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tritt zunächst Red. zu 3wertigem Ti ein, das wie Al Chlorborhydride bildet, die sich von Ti(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> schwer trennen lassen. Günstiger ist daher die Rk. von TiCl<sub>4</sub> mit LiBH<sub>4</sub>. Tri- u. Tetrafluorid wie auch die Doppelfluoride des Ti reagieren nicht mit Al(BH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ti-(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ist grün gefärbt. — Es werden die Dampfdruckkurven von Th-, Zr- u. Hf-Borhydrid angegeben u. aus ihnen die zugehörigen calor. Daten berechnet: Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: F. 203°, Sublimationswärme (kcal/Mol) (21); Hf(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: F. 29°, Kp. 118°, Sublimationswärme 13,0°, Verdampfungswärme (kcal/Mol) 9,6°, Schmelzwärme (kcal/Mol) 3,4°; Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: F. 28,7°, Kp. 123°, Sublimationswärme 13,6°, Verdampfungswärme 9,3, Schmelzwärme 4,3. Die Dampfdrucke des Hf- u. Zr-Borhydrids lassen sich nach der Gleichung  $\log p_{\text{mm}} = -A/T + B$  berechnen. Für A u. B ergeben sich folgende Werte: Hf(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: Kristalle 2844 u. 10,719, Schmelze 2097 u. 8,247; Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: Kristalle 2983 u. 10,919, Schmelze 2039 u. 8,032. Die therm. Stabilität der untersuchten Borhydride ist sehr unterschiedlich. Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ist als salzartige Verb. sehr stabil. Seine Zers. beginnt erst oberhalb von 150° u. ist bei 300° beendet. Es entsteht ein amorpher Metallspiegel, dessen analyt. Zus. ThB<sub>4</sub> entspricht. Hf- u. Zr-Borhydrid zersetzen sich langsam bei höheren Temp. unter H<sub>2</sub>-Entw. u. Bldg. fester Rückstände undefinierter Zusammensetzung. Ti(III)-Borhydrid zersetzt sich bereits bei Zimmertemp. unter Bldg. metallartiger Ti-Boride. Neben H<sub>2</sub> werden ca. 13 bis 14% B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> entwickelt. — Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> ist lösl. in Ae. u. Tetrahydrofuran, unlös. in Benzol. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2488–92. Juli 1949. Chicago, Ill., Argonne National Labor., Chem. Div.) LINK. 321

**Edward W. Golibersuch und Ralph C. Young, Sulfatkomplexe mit 3- und 5wertigem Niob und die Möglichkeit ihrer Anwendung zur Reinigung von Niob.** Die elektrolyt. Red. von Nb gelingt in 75% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit einem Geh. von 2,8% Nb unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre nach dem Diaphragmenverfahren. Die Reduktionslg. muß ständig gerührt werden, die Temp. darf 5–10° nicht überschreiten. Die angewandte Stromdichte beträgt 0,017 A/cm<sup>2</sup>. Die Lsg. färbt sich bei der Red. erst blau, dann rotbraun, u. schließlich fallen rotbraune nadelähnliche Kristalle aus. Die manganometr. Analyse ergibt eine Oxydationsstufe des Nb von 3,67. Eine weitere Red. ist außerordentlich schwierig. Die Kristalle sind in allen Lösungsmitteln lösl., die sich mit 75% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mischen. Sie können mit 95% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ae. gewaschen werden. Die chem. Zus. entspricht der Formel  $\text{HNb}_3(\text{SO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . In der Verb. sind zwei 3wertige u. ein 5wertiges Nb-Atom enthalten. Stabiler als die Säure sind die Alkalisalze. Man erhält sie aus der schwefelsauren Reduktionslg. durch Zufügen von schwefelsauren Alkalisulfatlösungen. Die Analyse dieser Alkalisalze zeigt, daß das Verhältnis Nb:SO<sub>4</sub> = 1:2 konstant bleibt, während das Verhältnis Kalki:Nb mit steigendem Atomradius kleiner wird. Die kristallograph. Daten des K-Salzes werden angegeben: Kristalltyp monoklin; Raumgruppe P<sub>2</sub>, P<sub>m</sub> oder P<sub>m</sub>/2 mit a<sub>0</sub> = 10,16 Å; b<sub>0</sub> = 17,61 Å; c<sub>0</sub> = 10,03 Å; a:b:c = 0,5776:1,000:0,5707. β = 58°55'; D., berechnet für K<sub>3</sub>Nb<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 18 H<sub>2</sub>O 2,62; gefunden 2,55. Löst man das rotbraune K-Salz in 41% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. unterwirft es erneut einer elektrolyt. Red. (Stromdichte 0,025 A/cm<sup>2</sup>), so färbt



sich die Lsg. nach einiger Zeit tiefgrün. Nach Hinzufügen von schwefelsaurer  $K_2SO_4$ -Lsg. u. Stehenlassen bei 5° fallen hexagonale grüne Kristalle aus, die in  $H_2SO_4$  sehr leicht löslich sind. Die Oxydationsstufe des Nb in diesen Kristallen beträgt 3,37—3,39. An der Luft färben sie sich zunächst rot, dann blau u. werden schließlich farblos. Die beschriebenen Komplexsalze können zur Trennung von Ta benutzt werden, da dieses das Nb in den Komplexen nicht ersetzen kann. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2402—05. Juli 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technology, Dep. of Chem.) LINK 330

J. S. Anderson, *Die Chemie der schweren Elemente*. VI. gibt einen zusammenfassenden Bericht über eine Tagung der CHEMISTRY DIVISION OF THE ATOMIC ENERGY RESEARCH ESTABLISHMENT, HARWELL, vom 28—30. März 1949 in Oxford. Er gibt einen Überblick über die Chemie der Elemente *Ac-Cm*. Die chem. Ähnlichkeit der *Transurane* untereinander ist etwa so groß wie die der Seltenen Erden. Man vermutet daher, daß bei den *Transuranen* ebenfalls wie bei den Seltenen Erden ein f-Niveau ausgebaut wird (5f). Eine gewisse Bestätigung sind die Absorptionsspektren von  $Gd^{3+}$  u.  $Cm^{3+}$ , die sich so stark ähneln, daß man in beiden Ionen analoge Elektronenkonfigurationen annehmen muß. (4f<sup>7</sup> bzw. 5f<sup>7</sup>) Alle Elemente (außer Cm) bilden  $Me^{4+}$ -Ionen,  $Me^{3+}$ -Ionen u.  $U$ ,  $Np$  u.  $Pu$  auch die Oxykationen  $MeO_2^+$  u.  $MeO_2^{2+}$ . Cm tritt nur 3wertig auf, Am ist am stabilsten als 3wertiges Ion. Cm u. Am sind daher schwer von den Seltenen Erden zu trennen. — Im Anschluß wird über die Chemie des *Pa* berichtet, da dieses wahrscheinlich das Ausgangselement der „Uranidenreihe“ ist ( $U^{4+}$  besitzt zwei 5f-Elektronen,  $Th$  u.  $Ac$  besitzen völlig andere chem. Eig. als die *Transurane*). Die Elektronenkonfiguration des *Pa* läßt sich zur Zeit jedoch noch nicht eindeutig festlegen, da seine Eig. noch ziemlich unbekannt sind. *Pa* ist am beständigsten in der 5wertigen Stufe ( $K_2PaF_7$ ), doch kann man durch Red. auch  $Pa^{3+}$  erhalten, das sich mit La(III) mitfäulen läßt. Das Reduktionspotential  $Pa^{3+}/Pa^{5+}$  entspricht dabei dem von  $Cr^{2+}/Cr^{3+}$ . — Von den Sauerstoffverb. ist nur ein Oxyd bekannt, das nach HAHN wahrscheinlich  $Pa_2O_5$  ist. Nach neueren Unters. besitzt das Oxyd jedoch Fluoritstruktur. Die Zus. der Verb. ist also wahrscheinlich  $PaO_2$ . Die Oxyde der höheren Elemente, speziell die der *Transurane*, sind in ihrer Zus. durch Röntgenanalyse nicht zu erfassen, da sie defekte Gitter bilden. — Kurzer Bericht über die Komplexchemie von *Uranylperchlorat*lsgg. mit Hilfe von kryoskop., Leitfähigkeits- u.  $pH$ -Messungen. In solchen Lsgg. existieren die Ionen  $U_2O_5^{2+}$  u.  $U_3O_8^{2+}$ , entstanden durch Kondensationsreaktionen. Durch Hydrolyse entstehen Hydroxokomplexe:  $[U_3O_8(OH)]^+$ ,  $[U_3O_8(OH)_2]$  u.  $[U_3O_8(OH)_3]^-$ . Wahrscheinlich werden noch andere Polykationen gebildet, z. B.  $U_4O_{11}^{2+}$  in Lsgg. von Uranylnitrat-, -chlorid-, -sulfat. — Es wird die Darst. einer Komplexverb.  $[UCl_4(R_3P)_2]$  analog der entsprechenden Substanz beim Sn beschrieben. — Kurze Erwähnung der U-Oxyde.  $UO_2$  oxydiert sich bei niederen Temp. (unter 250°) zu einer Phase  $UO_{2.2}$ , die im kub. Syst. kristallisiert. Sie nimmt noch Sauerstoff bis zur Zus.  $UO_{2.5}$  auf. Oberhalb 250° spalten die Phasen auf in reines  $UO_2$ ,  $UO_{2.2}$  u.  $U_3O_8$  bzw.  $U_2O_5$ . — Unters. von U-C-, -N- u. O-Verbindungen. UC bildet feste Lsgg. mit  $UO$  u.  $UN$ , es löst C (Analogon in der Schwefelchemie bei den Pyriten). Die Mischbarkeit von UC u.  $UC_2$  deutet auf eine Zwischenphase  $U_2C_3$  hin. — Aus der Chemie des *Po* wird sein katalyt. Einfl. auf die Zers. von  $H_2O_2$  erwähnt. Es bildet kein Peroxyd. Im Zusammenhang damit wird das Verh. von *Pu*-Verb. gegenüber  $H_2O_2$  besprochen.  $Pu(VI)$ -Verb. werden durch  $H_2O_2$  zu  $Pu(V)$  reduziert. Dieses disproportioniert in  $Pu(IV)$  u.  $Pu(VI)$ .  $Pu(IV)$  bildet dann entweder ein Peroxyd oder wird zu  $Pu(III)$  reduziert. — Am Schluß wird eine analyt. Bestimmungsmeth. für kleine U-Mengen mittels Papierchromatographie beschrieben. (Nature [London] 163. 983—84. 25/6. 1949.)

LINK 340

André Michel, *Austauschvorgänge im Magnetit und Darstellung neuer kubischer Sesquioxyde*. Das durch Oxydation von Magnetit erhaltene kub. Sesquioxyd ist sehr unbeständig u. entwickelt sich von 200° an sehr schnell zur rhomboed. Form. Wenn man aber Magnetite, in denen die Fe(II)-Ionen durch andere 2- oder selbst 1wertige Ionen ersetzt sind, oxydiert, erhält man verhältnismäßig sehr beständige, kub. Sesquioxyde. Neuerdings sind neue Magnetite, in denen die Fe(III)- durch Al- u. Cr-Ionen ersetzt sind, untersucht worden. Die Oxydation von Al enthaltenden Magnetiten führt zu verhältnismäßig sehr beständigen, kub. Mischkristallen  $(FeAl)_2O_3$ . Bei hoher Temp. wird die Löslichkeit des kub.  $Al_2O_3$  ziemlich groß, durch Härten kann man diese Verb. bei gewöhnlicher Temp. erhalten. Die Einführung fremder Elemente in den Magnetit bewirkt eine Verminderung seiner Oxydationsfähigkeit u. eine Stabilisierung des gebildeten kub. Oxyds. Die thermomagnet. Analyse hat sich für Unters. von Rkk., die sich zwischen festen Stoffen abspielen, z. B. für die Herst. von Magnetiten mit ausgetauschten Atomen durch Erhitzen eines Oxydes mit Magnetit oder von Mischkristallen der genannten Art, als ein ausgezeichnetes Verf. erwiesen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 128—31. März/April 1949. Lille, Fac. des Sci., Inst. de Chimie Appliquée.) WESLY 346



L. S. Darken, *Schmelzpunkt von Magnetit-Kieselsäuregemischen in Luft*. Während ein Gemisch von Magnetit- u. Quarzpulver auch bei 1680° nicht zum Schmelzen gebracht werden konnte, ergab eine Schmelze beider Stoffe einen F. von 1455° ± 5°. Die Schmelze wurde dadurch hergestellt, daß Quarzkörper, welche von Magnetit umgeben waren, auf 1600° (F. des Magnetit) erhitzt wurden, wodurch ein an SiO<sub>2</sub> gesätt. Eisenoxyd erhalten wurde, welches abgetrennt wurde. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1114. März 1949.)

ENSSLIN. 346

J. Crémoux und P. Mondain-Monval, *Über die Cyankomplexe des Nickels in Lösungen*. Die sich bei Zugabe von KCN-Lsg. zu einer NiSO<sub>4</sub>-Lsg. abspielenden Rkk. werden durch Messung der Reaktionswärme u. potentiometr. verfolgt. In verd. Lsgg. vollziehen sich die Umsetzungen: NiSO<sub>4</sub> + 2 KCN = Ni(CN)<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Ni(CN)<sub>2</sub> + 2 KCN = K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>]. Der Komplex ist ziemlich beständig, krist. mit 1 Mol. W. u. ähnelt dem entsprechenden Zn-Komplex. In konz. Lsgg. spielt sich auf Zusatz eines weiteren KCN-Überschusses eine weitere Rk. ab: K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] + 2 KCN = K<sub>4</sub>[Ni(CN)<sub>6</sub>]. Diese Verb. kann nicht in krist. Zustand isoliert werden, entsteht nur in einem engen Konzentrationsbereich u. dissoziiert beim Verdünnen der Lsg. in K<sub>2</sub>[Ni(CN)<sub>4</sub>] u. KCN. In gleicher Weise werden die entsprechenden Salze des Fe(II) u. Co(II) dargestellt. Die Existenz der Verb. Fe(CN)<sub>2</sub> ist zweifelhaft; eine Verb. K<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>4</sub>] gibt es nicht; K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ist sehr beständig. Die Verb. Co(CN)<sub>2</sub> ist bekannt u. beständig; K<sub>2</sub>[Co(CN)<sub>4</sub>] ist nur in Lsg. bekannt; K<sub>4</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] ist in Lsg. wenig beständig; die Kristalle sind violett. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 700—04. Sept./Okt. 1949. Bordeaux, Fac. des Sci.) WESLY. 348

William E. Caldwell und Lowell P. Eddy, *Die Auflösung von Gold durch Selensäure*. 67% ig. H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> reagiert mit Au weder in 13 Tagen bei 130°, noch in 26 Tagen bei 154°. 87% ig. Säure löst bei 130° bereits in 8 Stdn. etwas Au, vollständig jedoch in 26 Tagen, bei 154° bereits in 13 Tagen. Mit 98% ig. Selensäure ist der Lösungsprozeß bei 130° in 3 Tagen, bei 154° in 13 Stdn. beendet. Beim Verdünnen der konz. Säurelsg. mit W. fällt ein goldgelber Nd. von *Au-Selenat* aus, das in den üblichen organ. Lösungsmitteln unlöslich ist. Als Zusatz zu Glasschmelzen färbt Au-Selenat diese rosaviolett. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2247. Juni 1949. Corvallis, Oregon State College.) LINK. 360

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

S. Caillère und S. Hénin, *Experimentelle Bildung von Chloriten aus Montmorillonit*. Es wird gezeigt, daß bei Ausfällung von Mg, Ni u. Co zwischen den Schichtgittern von Montmorillonit die beobachteten Substanzen, die aus dem Röntgenbild ersichtlich sind, gleich denen von Chlorit oder bestimmten *Vermiculiten* sind. Die Analogie zwischen diesen beiden Substanzen wird durch differentielle therm. Analysen (ausgeführt mit der SALADIN-LE CHATELIER-App.), ferner durch Gewichtsverlustdiagramme u. durch chem. Unterss. bestätigt. Lediglich die geringe Stabilität beim Erhitzen u. der Säurebehandlung unterscheidet recht deutlich dieses Umwandlungsprod. von den beiden Mineralien Chlorit u. Vermiculit. Die Analogie scheint aber dem Vf. ausreichend genug zu sein, um dafür zu garantieren, daß diese Art der Umwandlung beim Montmorillonit in der Natur vorkommt. Die Vermiculite dürften einen Mineraltyp darstellen, der völlig den Chloriten zuzurechnen ist, wobei allerdings das Brucitgitter rudimentär entwickelt ist. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 28. 612—20. Juni 1949. Paris, Muséum National d'Histoire Naturelle, u. Versailles, Labor. des Sols.) RÖSING. 380

J. K. Gustafson, *Uran-quellen*. Zusammenfassender Bericht über die 4 in der Natur vorkommenden Haupttypen von U-haltigen Gesteinen u. deren U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gehalt. Die Frage des U-Nachschubs zur Erfüllung der Atomenergieprogramme sowie der laufenden Versorgung mit U in USA werden diskutiert. (Nucleonics 4. Nr. 5. 23—28. Mai 1949. Massachusetts Inst. of Technology.) G. SCHMIDT. 382

D. B. Shimkin, *Uranlager in der UdSSR*. Vf. stellt die in der Literatur zugänglichen Tatsachen über russ. Uranlager zusammen. Ausführlich wird das Vork. von Tyuya Muyun im Ferganatal besprochen. Es handelt sich um Lager von *Tyuyamunit* (Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 6H<sub>2</sub>O), gebunden an Ra-haltige Barytadern in hochmetamorphem Kalkstein, die außerdem V- u. Cu-Mineralien enthalten. Der Durchschnittsgeh. des Erzlagers beträgt 1,5% U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit Schwankungen zwischen 0,6—4%. Daneben spielen uranfreie Ra-Baryte, (Ba,Ra)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. RaCO<sub>3</sub> eine Rolle. Die Unregelmäßigkeit des Lagers verhindert eine Schätzung der Vorräte. Der Ursprung des Lagers ist strittig. Interessant sind Parallelen zu den radiumhaltigen Uchta-Quellen, bzgl. des hohen Geh. an Ra, Mesothorium u. Ba. Ein anderes Lager im Ferganatal bei Migar-sai ist den Carnotitlagern in Colorado u. Utah ähnlich. Es sind streifig gelagerte Linsen von U-V-Erz. Für die Vork. in Zentralasien ist zu beachten, daß nach dem Plan von 1940 die Suche nach U u. Ra verstärkt werden



sollte. Auch im Lager von Agalyk (Zentralasien) scheint Tyuyamunit das hauptsächlichste Erz zu sein. Die geolog. Stellung ist unklar. — Ein Vork. an der NW-Spitze des Karatau-Gebirges stellt V-Einlagerungen mit U-Mineralanreicherungen in Quarzschichten dar. Im Gebiet von Slyndjanka in der Khamar-Daban-Kette ist ein Phlogopitlager mit *Mendelejewit* erschlossen. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus scheinen die Unters. aber negativ zu sein. Ferner besteht die Möglichkeit größerer U-Entdeckungen durch Unters. der ukrain. Magnetit-Orthit-Pegmatite im Gebiet von Nowograd-Wolynski u. Berdjansk-Mariupol. (Science [New York] 109. 58—60. 21/1. 1949. Harvard-Univ., Russian Res. Center.) HILLER. 383

Paul Lehmann, *Ozonunruhe und Luftschichtung*. In der oberen Atmosphäre angereichertes O<sub>3</sub> kann bei Fehlen von Sperrschichten sehr rasch durch labile Umlagerung mit der „Oberluft“ in Bodennähe gelangen. Es wird als einer der bioklimat. wirksamsten Faktoren (Wetterfähigkeit von Personen) angesehen. (Meteorol. Rdsch. 2. 283—85. Sept./Okt. 1949.) BLUMRICH. 396

## D. Organische Chemie.

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

Jean Guy, *Die Wirkungen der sterischen Hinderung auf die Konjugierung der Doppelbindungen in organischen Molekülen*. Die Quantentheorie zeigt, daß die Konjugierung der Doppelbindungen, die einer starken Verlagerung der  $\pi$ -Elektronen auf die Gesamtheit des Mol.-Skeletts entspricht, einen Höchstwert für die koplarenen Moll. aufweist. Jedoch können zahlreiche ungesätt. Moll. als Folge von ster. Behinderung keinen völlig ebenen Aufbau zeigen. Unter diesen Bedingungen geht die Verlagerung der  $\pi$ -Elektronen rasch zurück, sobald sich genügend Valenztorsionen einstellen. Man beobachtet häufig eine völlige Dekonjugierung mit einer Trennung der  $\pi$ -Elektronen in 2 unabhängige Gruppen, wobei jede Gruppe sich nur auf einen Anteil des Mol. verteilt. Die Änderung des Elektronenzustandes als Funktion der Valenztorsionen wird untersucht. Die allg. eingeführten Matrizenrechnungen sind unmittelbar anwendbar; jedoch ermöglicht ein verhältnismäßig einfaches Verf., das den Versuchsergebnissen Rechnung trägt, wertvolle Schlüsse, bes. bzgl. der Deutung der Absorptionsspektren im UV-Gebiet. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 469—75. Sept./Okt. 1949. Paris, Sorbonne, Faculté de Pharmacie, Labor. de Recherches physiques et Pharmacie chimique.) WESLEY. 400

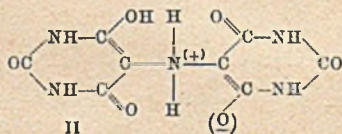
Lois M. Nash, T. I. Taylor und W. v. E. Doering, *Massenspektrometrische Untersuchung der Isomerisierung von n-Propylchlorid*. Mit AlCl<sub>3</sub> als Katalysator wurde die Isomerisierung in Ggw. von DCl bei 0° untersucht. Die MARKOWNIKOFFSche Regel konnte nicht bestätigt werden, da im Isopropylchlorid kein D gefunden wurde. In Isopropylchlorid aus Propen, das den gleichen Bedingungen unterworfen wurde, konnte D nachgewiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1516—17. April 1949. New York, Columbia Univ., Chem. Dep.) STEIL. 400

J. H. Hildebrand und D. R. F. Cochran, *Die gegenseitige Löslichkeit von Perfluormethylcyclohexan und Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol, Chloroform und Toluol*. Das große Molvol. der Fluorkohlenstoffe im Vgl. zu dem der entsprechenden KW-stoffe führt zu ungewöhnlich kleinen „inneren Drucken“ oder „Kohäsionsenergiedichten“, während ihr hohes Mol.-Gew. sie noch im fl. Zustand erhält; als Ergebnis hiervon weichen viele ihrer Lsgg. mit gewöhnlichen fl. KW-stoffen vom RAOULTSchen Gesetz ab, so daß sie 2 fl. Phasen bilden (selten bei nichtpolaren Fl.). Lösungsdiagramme für binäre Gemische aus Perfluormethylcyclohexan (C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>CF<sub>3</sub>) u. CCl<sub>4</sub> (I), Chf. (II), Bzl. (III), Toluol (IV) u. Chlorbenzol (V) werden aufgestellt. Für die krit. Lösungstemp. u. die Molenbrüche der 2. Komponente wird gefunden: I: 26,8°, 0,70. II: 50,3°, 0,74. III: 85,3°, 0,73. IV: 83,8°, 0,69. V: 126,8°, 0,69. Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit dem aus den Gleichungen für reguläre Lsgg. u. dem früher von R. L. SCOTT für den „Löslichkeitsparameter“ des Fluorkohlenstoffs abgeleiteten Wert 6,0 (Quadratwurzel aus der Verdampfungswärme pro cm<sup>3</sup>) überein. (J. Amer. chem. Soc. 71. 22—25. Jan. 1949. Berkeley-Calif., Univ., Chem. Labor.) SCHÄFF. 400

Wm. F. Seyer und C. W. Yip, *Umwandlungsgeschwindigkeit von cis- in trans-Dekahydronaphthalin*. Vff. untersuchen die Umwandlungsgeschwindigkeit von cis-Dekahydronaphthalin in die trans-Form durch AlCl<sub>3</sub> bei 0, 10, 25, 35 u. 45° an Hand der Änderung der Brechungsindices. Unter diesen Bedingungen konnten fast keine Nebenprodd. festgestellt werden. Die Umlagerung erweist sich als Rk. erster Ordnung, die nach ca. 75% Umsetzung mit größerer Geschwindigkeitskonstante verläuft. Bis zu 30% AlCl<sub>3</sub> ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Katalysatormenge abhängig. Es wurde sorgfältig auf Ausschluß von Feuchtigkeit u. Sauerstoff geachtet. (Ind. Engng. Chem. 41. 378—80. Febr. 1949. Vancouver, Can., Univ. of British Columbia.) E. HOFFMANN. 400



G. Schwarzenbach und H. Gysling, *Das Redorgleichgewicht Purpureat*  $\rightleftharpoons$  *Dibarbiturylamin. Kaliumpurpureat (Murexid) (I)* wird bei Behandlung mit Pd-Norit u. H<sub>2</sub> oberhalb p<sub>H</sub> 8 zu *Dibarbiturylamin (II)* red., während unterhalb p<sub>H</sub> 8 *Uramil* u. *Barbitursäure* entstehen. II ist ein Betain mit den Aciditätskonstanten p<sup>o</sup>K<sub>1</sub> 3,4 u. p<sup>o</sup>K<sub>2</sub> 7,0. Die Messungen werden an positiv wie negativ polarisierten blanken Goldelektroden vorgenommen; die Potentialeinstellung erfolgt hier rascher als an der Platinelektrode. Obwohl während der Messung ca. 10% I durch Hydrolyse verloren gehen, sind die Potentialkurven symm. um den Mittelpunkt E<sub>1/2</sub> = E<sub>0</sub> (Potentiale zwischen 13 u. 17 mV). Die von KUHN u. LYMAN (Ber. dtsch. chem. Ges. 69. [1936.] 1547) angenommene Bldg. eines Semichinons scheint demnach ausgeschlossen. Die negativen Logarithmen der Aciditätskonstanten der *Purpursäure* sind: p<sup>o</sup>K<sub>1</sub> 0; p<sup>o</sup>K<sub>2</sub> 9,2; p<sup>o</sup>K<sub>3</sub> 10,9. Das Redoxpotential des Purpureations läßt sich berechnen nach der Gleichung: E<sub>0</sub> = 0,375 - 0,058 p<sub>H</sub> + 0,029 lg 10<sup>-(3p<sub>H</sub>-p<sup>o</sup>K<sub>1</sub>) + 10<sup>-2p<sub>H</sub>+10-(3p<sub>H</sub>+p<sup>o</sup>K<sub>2</sub>)/10<sup>-2p<sub>H</sub>+10<sup>-(p<sup>o</sup>K<sub>2</sub>+p<sup>o</sup>K<sub>3</sub>)</sup></sup>. (Helv. chim. Acta 32. 1108 bis 1113. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)</sup></sup>

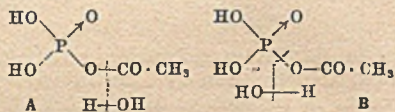


Nathan Kornblum und Eugene P. Oliveto, *Mechanismus der thermischen Zersetzung von Alkylnitriten in flüssiger Phase: die Pyrolyse von optisch aktivem 2-Octylnitrit*. Wird opt. akt. 2-Octylnitrit, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 6,44°, 8 Tage im Dunkeln auf 100° im CO<sub>2</sub>-Strom erhitzt, so tritt vollständige therm. Zers. ein. Hauptprodd. sind 2-Octanon (I), opt. akt. d-2-Octanol (II), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 9,23°, u. NO, durch Sekundär-Rkk. (Einw. von NO auf I u. Veresterung von II mit den gebildeten Säuren) treten weiter N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, Essigsäure, Heptansäure, 2-Octylacetat, Heptansäure-2-octylester, Capronitrit u. CO<sub>2</sub> auf. Die Bldg. von opt. akt. II beweist den von RICE u. RODOWKAS (J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 350) aufgestellten Mechanismus, der die intermediäre Bldg. von C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>CH(CH<sub>2</sub>)O—Radikalen annimmt, u. läßt weiter annehmen, daß diese Radikale unter den Versuchsbedingungen nicht leicht in C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>C(CH<sub>2</sub>)OH-Radikale übergehen. Die therm. Zers. von Alkylnitriten erfolgt danach in fl. u. Gasphase nach dem gleichen Mechanismus. (J. Amer. chem. Soc. 71. 226—28. Jan. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

HANSON, 400

KRESSE, 400

Ronald Bentley, *Der Mechanismus der Hydrolyse von Monoacetylphosphorsäure*. Um zu klären, ob die hydrolyt. Spaltung von Monoacetylphosphorsäure (I) nach A oder B stattfindet, wurde die Spaltung in mit <sup>18</sup>O angereichertem W. durchgeführt. Erfolgt die Spaltung nach A, so würde sich I als acetylierendes Agens verhalten. u. <sup>18</sup>O wäre in der gebildeten Essigsäure zu finden. Bei einer Spaltung nach B sollte I als phosphorylierendes Agens wirken u. <sup>18</sup>O in der Phosphorsäure zu finden sein. Da eine analyt. Best. von <sup>18</sup>O im Phosphat nicht leicht zu erreichen ist, wurde nur der Acetatanteil (als Ag-Acetat) untersucht. Nach

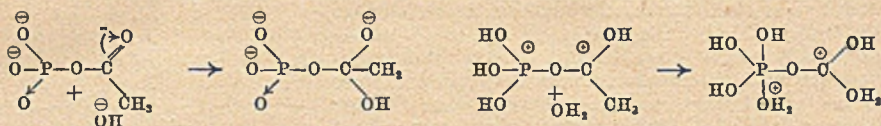


Unters. von ROBERTS (J. chem. Physics 6. [1938.] 294) über den Austausch der O-Atome von Essigsäure findet bei Zimmertemp. in Ggw. von HCl ein langsamer Austausch statt. Vf. findet mit Essigsäure allein bei 25° einen sehr langsamen Austausch (nach 1, 16 bzw. 62 Stdn. 1,2, 4,6 bzw. 12,5%), der mit Temperatursteigerung zunimmt (bei 100° in 3 Stdn. 87,4%) u. speziell durch starke Säuren katalysiert wird; so wurde mit mol. Essigsäure in 1,4 mol. HCl bei 100° in 6 Stdn. nahezu vollständiger Austausch (91,6%) erreicht. In Ggw. von Alkali [mol. Na-Acetat in 0,25 ml. Ba(OH)<sub>2</sub>] wurde unter gleichen Bedingungen nur 5,4% Austausch beobachtet. — Hydrolyse des Di-Ag-Salzes u. des Dibenzylesters von I mit KOH in mit <sup>18</sup>O angereichertem W. ergab, daß ca. 45% der O-Atome der gebildeten Essigsäure aus dem W. stammen. Da bei einer Spaltung nach A 50% der O-Atome der Essigsäure aus dem W. stammen müssen u. unter den stark

alkal. Versuchsbedingungen ein merklicher Austausch nicht stattgefunden haben kann, so ist daraus zu folgern, daß unter alkal. Bedingungen die C-O-Bindung vorzugsweise gemäß A gespalten wird. Das Di-Na-Salz u. Di-Ag-Salz von I liefern beim Behandeln mit angereichertem W. infolge fortschreitender Hydrolyse saure Lsgg. mit einem End-p<sub>H</sub>-Wert von 6,0 bzw. 3,5. 150 mg des Di-Ag-Salzes in 1 cm<sup>3</sup> angereicherterem W. ergibt in 2 Stdn. bei 85° bzw. 72 Stdn. bei 25° ein Ag-Acetat, dessen O-Atome zu 29,1 bzw. 32,7% aus dem W. stammen. Wurde das Di-Na-Salz durch Zusatz von NaCl zum Di-Ag-Salz dargestellt, so lieferte dessen anschließende Hydrolyse bei 25 bzw. 85° in angereichertem W. Essigsäure, bei der nur ca. 8% der O-Atome aus dem W. stammen. Vf. folgert daraus, daß unter sauren Bedingungen bei der Hydrolyse von I eine Spaltung der P-O-Bindung nach B stattfindet. Eine Bestätigung hierfür liefert die Hydrolyse des Di-Li-Salzes von I in angereichertem W. mit Acetylphosphatase, die bei 37° in 1 Stde. vollständig u. zu einer Essigsäure mit sehr geringem <sup>18</sup>O-Geh. führte. Der große Unterschied im



<sup>18</sup>O-Geh. der aus dem Di-Ag-Salz bzw. Di-Na-Salz erhaltenen Essigsäure ist auf den p<sub>H</sub>-Unterschied beider Lsgg. zurückzuführen, wobei der größere p<sub>H</sub>-Wert beim Di-Na-Salz auf einem Pufferungseffekt beruht. Für den Mechanismus der Hydrolyse von I unter



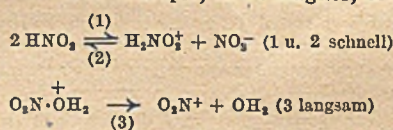
alkal. bzw. sauren Bedingungen nimmt Vf. obest. Primär-Rkk. an. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2765—67. Aug. 1949. New York, N. Y., Columbia Univ.)] CORTE, 400

Lars Melander, *Mechanismus der Nitrierung aromatischer Kerne*. Um den Mechanismus der Nitrierung aromatischer Kerne zu erforschen, nitriert Vf. Toluol, das Tritium enthält. Er stellt die 2.4-Dinitrotoluole her u. beobachtet nachst. Reaktionsverlauf:

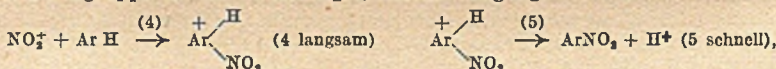
Nitrierte Substanzen	Tritiumgeh. im 2,4-Dinitrotoluol	
	ber.	gef.
Toluol-4-t	0%	2,2%
Toluol-3-t	100%	99%
Toluol-2-t	50%	51,7 u. 49,7%

(Nature [London] 163. 599. 16/4. 1949. Stockholm, Nobel-Inst. für Physik.) ZIMMER, 400

R. J. Gillespie, E. D. Hughes, C. K. Ingold, D. J. Millen und R. I. Reed, *Kinetik und Mechanismus der aromatischen Nitrierung*. Die Geschwindigkeit der Nitrierung ist der Bldg. des Nitroniumions äquivalent, das nach nebenst. Schema entsteht. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann z. B. ein Mol. HNO<sub>3</sub> mit dem für die Rk. (1) erforderlichen Proton versehen. Die Umwandlung des Nitroniumions in eine aromatis. Nitrogruppe ist ein zweistufiger, bimol. Vorgang:



Geschwindigkeit der Nitrierung ist der Bldg. des Nitroniumions äquivalent, das nach nebenst. Schema entsteht. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann z. B. ein Mol. HNO<sub>3</sub> mit dem für die Rk. (1) erforderlichen Proton versehen. Die Umwandlung des Nitroniumions in eine



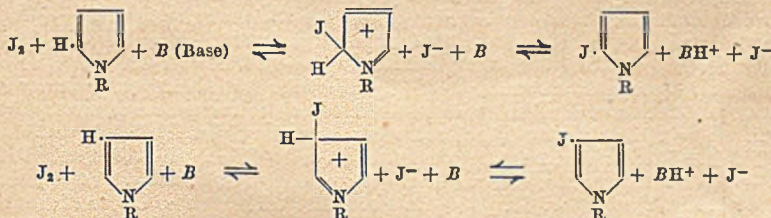
wobei der Protonenabspaltung keine kinet. Bedeutung zukommt; denn eine solche würde eine Neutralisation der Ionenladung erfordern. Vf. erklären die Reaktionsbeschleunigung durch kleine Mengen H<sub>2</sub>O nach NO<sub>2</sub><sup>+</sup> + ArH + SO<sub>4</sub>H<sup>-</sup> → ArNO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Eine Arbeit, in der Deuterium als Indicator verwendet werden soll, wird angekündigt. (Nature [London] 163. 599—600. 16/4. 1949. London, Univ. College, Sir W. Ramsay and R. Forster Labor.) ZIMMER, 400

Robert P. Cross und Paul Fugassi, *Kinetik der Semicarbazobildung bei p-substituierten Acetophenonen*. Durch Messung der opt. Drehung haben Vf. die Konkurrenz-Rk. von *d*-Carvon u. *p*-Methoxyacetophenon (I), *p*-Methylacetophenon (II), Acetophenon (III), *p*-Chloracetophenon (IV), *p*-Bromacetophenon (V) mit Semicarbazid in 83% ig. A. bei 30, 40 u. 50° kinet. verfolgt u. aus den Ergebnissen die Aktivierungsenergien (E<sub>A</sub>) der Semicarbazobldg. von I—V berechnet. Die E<sub>A</sub> steigen in der angegebenen Reihenfolge, sie laufen parallel zu den Dissoziationskonstanten der entsprechenden Benzoesäuren. Da in der gleichen Folge auch die elektronenabziehende Wrkg. der *p*-Substituenten in I—V steigt, nehmen Vf. an, daß die Wrkg. dieser Substituenten in einer Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Ladungsdichte am Carbonyl-C-Atom besteht. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang bei der Semicarbazobldg. ist dann der Übergang eines Protons im Reaktionskomplex. (J. Amer. chem. Soc. 71. 223—25. Jan. 1949. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol.) KRESSE, 400

Kenneth W. Doak und Alsoph H. Corwin, *Kinetik von Pyrrolsubstitutionen. Die Jodierungsreaktion. Untersuchungen in der Pyrrolreihe*. 22. Mitt. (21. vgl. CORWIN u. STBAUGHN, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2968.) Es wurde die Geschwindigkeit der Jodierung von 2.4-Dimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester (I), 1.2.4-Trimethylpyrrol-3-carbonsäureäthylester (II), 2.4-Dimethylpyrrol-5-carbonsäureäthylester (III) u. 1.2.4-Trimethylpyrrol-5-carbonsäureäthylester (IV) in Ggw. von KJ in wss. Dioxan (28%) in Ggw. von Mono- u. Di-Na-Phosphat (als Puffer) bei p<sub>H</sub> 6,8—6,9 u. 26,5° untersucht. Die Geschwindigkeiten der Jodierungs-Rkk. sind abhängig von der Konz. der Pyrrolderivv. u.

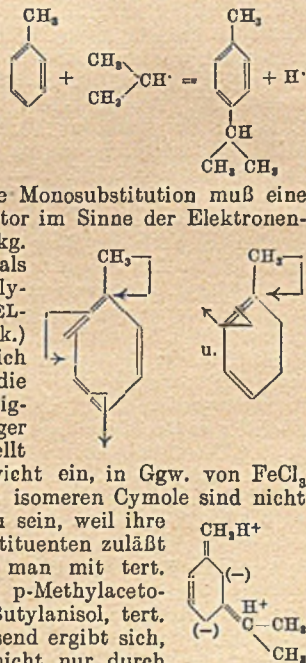


des freien Jods, das mit Jodid- u. Trijodidionen im Gleichgewicht steht; nebenher findet offenbar eine Rk. zwischen HOJ u. den Pyrrolen statt. Aus den erhaltenen relativen Geschwindigkeitskonstanten (I,  $k = 15,7$ ; II,  $k = 16,9$ ; III,  $k = 0,60$ ; IV,  $k = 0,69$ ) ergibt sich, daß N-Methylierung die Reaktionsfähigkeit nur geringfügig erhöht. Die Pyrrole mit freier  $\alpha$ -Stellung sind weit reaktionsfähiger als die mit freier  $\beta$ -Stellung. — Ferner wurde die Red. von 2-Jod-1.3.5-trimethylpyrrol-4-carbonsäureäthylester (V,  $C_{10}H_{14}O_2NJ$ , aus II in wss.  $CH_3OH$  mit alkoh. J-Lsg. in Ggw. von  $NaHCO_3$ ; aus  $CH_3OH$ , F. 103,0—103,5°) u. 3-Jod-1.2.4-trimethylpyrrol-5-carbonsäureäthylester (VI,  $C_{10}H_{14}O_2NJ$ , analog V aus IV; F. 87°) durch HJ in Dioxan kinet. verfolgt. V ist dabei 20 mal so reaktionsfähig wie VI. — Die Ergebnisse der Jodierungs- u. Reduktions-Rkk. erklären Vff. durch den folgenden Mechanismus, bei dem die 1. Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist:



In diesem Sinne gehören die Jodpyrrole zur Klasse der „positiven Halogenverbb.“ (vgl. BARTLETT u. TARBELL, J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 466; ALTSCHUL u. BARTLETT, C. 1941. II. 877), bei denen ein Halogenatom von einer Verb. auf eine andere übertragen werden kann in der gleichen Art wie ein Proton. (J. Amer. chem. Soc. 71. 159—63. Jan. 1949. Baltimore 18, Md., The Johns Hopkins Univ.) CORTE. 400

Roger Pajeau und Paul Fierens, *Durch saure Katalysatoren hervorgerufene Wanderungen im Benzolkern*. Die Unters. befaßt sich mit dem Einfl. des Katalysators auf die monosubstituierten Benzolkerne bei FRIEDEL-CRAFTSschen Rkk. oder bei saurer Isomerisation. Durch Einw. von  $AlCl_3$  auf p-Cymol oder Mischungen von Cymolen, die durch Kondensation von Isopropylalkohol u. Toluol mit Hilfe von  $FeCl_3$  oder  $H_2SO_4$  gewonnen werden, entstehen gasförmige u. fl. KW-stoffe, die bis ca. 210° sieden. Es findet Isomerisation u. eine intermol. Austausch-Rk. statt. Die bei 176° sd. Fraktion stellt die an m-Verb. reichste Mischung dar, die man durch Einw. eines Isopropylhalogenids auf Toluol in Ggw. von  $AlCl_3$  erhält. Das p-Cymol bleibt in Berührung mit  $FeCl_3$  oder  $H_2SO_4$  unverändert. Diese Vorgänge sind wie folgt zu deuten: Eine Kondensation des Toluols mit Isopropylalkohol ( $FeCl_3$  oder  $H_2SO_4$ ) oder mit einem Isopropylhalogenid ( $AlCl_3$ ) spielt sich nach nebenst. Gleichung ab. Unter Beschränkung auf die sich schnell abspielende Monosubstitution muß eine o-p-Orientierung unabhängig vom angewandten Katalysator im Sinne der Elektronentheorie erfolgen (s. nebenst. Formel). Auf Grund ster. Wrkg. muß man annehmen, daß die o-Substitution langsamer als die p-Substitution verläuft. Der Einfl. der Art des Katalysators auf die Aktivierungsenergie der 2. Stufe einer FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. (Isomerisation u. intermol. Austausch-Rk.) ist von der Acidität des Katalysators abhängig. Das sich von einer sehr starken Säure ableitende  $AlCl_3$  vermindert die Aktivierungsenergie beträchtlich, wogegen die Geschwindigkeit der 2. Stufe in Ggw. von  $FeCl_3$  oder  $H_2SO_4$  (weniger starke Säuren) deutlich geringer ist. In Ggw. von  $AlCl_3$  stellt sich zwischen des Cymolen rasch das therm. Gleichgewicht ein, in Ggw. von  $FeCl_3$  oder  $H_2SO_4$  nur langsam. Die freien Bildungsenergien der isomeren Cymole sind nicht bekannt; jedoch scheint die m-Verb. die beständigste zu sein, weil ihre Struktur die gleichzeitige Hyperkonjugierung von 2 Substituenten zuläßt (s. nebenst. Formel). Ähnliche Beobachtungen erhält man mit tert. Butyltoluolen, Cyclohexyltoluolen, Chlor(Brom)-toluolen, p-Methylacetophenon, p-Toluolsulfamid, tert. Butyläthylbenzol, tert. Butylanisol, tert. Butylphenetol u. symm. tert. Butylxylo. Zusammenfassend ergibt sich, daß die Anordnung der Substituenten im Benzolkern nicht nur durch die Art der bereits vorhandenen Gruppen, sondern auch durch die der Katalysatoren bestimmt wird. Die Anwendung der Elektronentheorie u. die Best. der relativen Beständigkeit der Isomeren tragen den Versuchstatsachen gut Rechnung. (Bull. Soc.





chim. France, Mém. [5] 16. 587—89. Juli/Aug. 1949. Poitiers, Fac. des Sci. Labor. de Chimie Minérale. Brüssel, Univ. Libre, Labor. de Chimie organique.) WESLY. 400

Hilton A. Smith und Henry T. Meriwether, *Die katalytische Hydrierung des Benzolkernes*. 5. Mitt. *Die Hydrierung von Benzol, den Cyclohexadienen und Cyclohexen*. (4. vgl. C. 1949. II. 1061.) Wenn die größere Schwierigkeit, mit der der Benzolkern im Vgl. zu einem einfachen ungesätt. Syst. hydriert wird, auf die große Resonanzenergie des Benzolringsyst. zurückzuführen ist, so ist zu erwarten, daß das konjugierte 1.3-Cyclohexadien (I) weniger leicht hydriert wird als 1.4-Cyclohexadien (II) oder Cyclohexen (III). Unters. der katalyt. Hydrierung von Bzl., I, II, u. III an Pt bei einem Anfangs-H<sub>2</sub>-Druck von ca. 28—64 lbs. sq. in. ergab, daß alle Hydrierungen 1. Ordnung bzgl. des H<sub>2</sub>-Druckes, 0. Ordnung bzgl. der Konz. des H<sub>2</sub>-Acceptors u. direkt proportional der Katalysatormenge sind. Für die Gleichgewichtskonstanten ergeben sich gemäß der Gleichung  $\log p_{H_2}^0/p_{H_2} = kt/2,303A$  folgende Werte: III,  $k_{30}^0 = 2,35$ , A (Aktivierungsenergie in cal/Mol) = 2400; I,  $k_{30}^0 = 1,90$ , A = 4500; II,  $k_{30}^0 = 1,33$ , A = 4000; Benzol,  $k_{30}^0 = 0,29$ , A = 7400. Der im Vgl. zur hohen Resonanzenergie des Benzolmol. niedrige Wert der Aktivierungsenergie der Benzolhydrierung deutet darauf hin, daß wahrscheinlich eine derartige Resonanz zerstört wird, wenn Bzl. an dem Katalysator adsorbiert wird. Bemerkenswert ist ferner, daß das konjugierte I eine größere Hydrierungsgeschwindigkeit zeigt als das nicht konjugierte II; der Unterschied in der Aktivierungsenergie liegt wahrscheinlich innerhalb der experimentellen Fehler. (J. Amer. chem. Soc. 71. 413—15. Febr. 1949. Knoxville, Univ. of Tennessee.)

CORTE. 400

Hilton A. Smith und John F. Fuzek, *Katalytische Hydrierung von Furan und substituierten Furanen an Platin* (vgl. vorst. Ref.) In Fortführung früherer Verss. (vgl. SMITH, ALDERMANN u. NADIG, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 272; SMITH u. PENNEKAMP, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 276) über die Kinetik der katalyt. Hydrierung des Benzolkernes an ADAMS-Pt-Katalysator, haben Vff. jetzt quantitativ den Einfl. verschied. Typen von Substituentengruppen auf die Hydrierungsgeschwindigkeit des Furankernes in Ggw. von ADAMS-Pt-Katalysator in essigsaurer Lsg. bei H<sub>2</sub>-Drucken von 20—60 lbs. sq. in., Konz. von 0,11—1,20 Mol/Liter u. verschied. Katalysatormengen bestimmt. Wie bei den Benzolderivv. ist auch bei den Furanderivv. die Hydrierung 1. Ordnung bzgl. des H<sub>2</sub>-Druckes, 0. Ordnung bzgl. der Konz. des H<sub>2</sub>-Acceptors u. direkt proportional der angewendeten Katalysatormenge, sofern ausreichend geschüttelt wird, um das Gleichgewicht aufrechtzuerhalten. Folgende Geschwindigkeitskonstanten k (korr. auf eine Katalysatoraktivität von 0,112 für Benzoesäure), Aktivierungsenergien E u. Frequenzfaktoren A wurden gefunden: Furan (I), k = 0,554, E = 8000, A = 2,28 · 10<sup>5</sup>; 2-Methylfuran (II), k = 0,490, E = 8600, A = 5,37 · 10<sup>5</sup>; 2,5-Dimethylfuran (III), k = 0,700, E = 10200, A = 1,14 · 10<sup>7</sup>; Furan-2-carbonsäure (IV), k = 0,148, E = 11400, A = 1,75 · 10<sup>7</sup>; Furfuralkohol (V), k = 0,348, E = 9300, A = 1,45 · 10<sup>6</sup>; Furfurol (VI), k = 0,269, E (für Hydrierung zu V) = 4400, A (für Hydrierung zu V) = 3,21 · 10<sup>7</sup>; Dibenzo-furan (VII), k = 0,386, E = 8800, A = 2,03 · 10<sup>6</sup>; Benzoesäure (VIII), k = 0,112, E = 7400, A = 1,75 · 10<sup>4</sup>; Benzylalkohol (IX), k = 0,133, E = 6700, A = 6,08 · 10<sup>3</sup>. Bei der Hydrierung der Furanderivv. werden nicht nur die Doppelbindungen abgesätt., sondern gewöhnlich auch der Ring aufgespalten. So liefert I nahezu quantitativ Butanol u. III Hexanol-(2). Aus IV entsteht als Hauptprod. δ-Oxyvaleriansäure, die leicht in δ-Valerolacton übergeht, neben weniger als 10% Tetrahydrofuran-carbonsäure. II liefert zu 80 bis 90% 2-Pentanol, der Rest geht in α-Methyltetrahydrofuran über. Aus V entsteht nahezu quantitativ 1.2-Pentandiol, das als Diacetat (Kp.<sub>27</sub> 114,0°) identifiziert wurde. Die teilweise Bldg. der Tetrahydroderivv. von II u. IV, die auch bei Zusatz von frischem Katalysator nicht weiter hydriert werden konnten, zeigt, daß die Tetrahydroderivv. keine Zwischenprodd. der Hydrierung bilden, sondern daß die Hydrierung zwei verschied. Reaktionsarten folgen kann, von denen die eine zu den Ringspaltungsprodd. u. die andere zu den Tetrahydroderivv. führt. In Übereinstimmung hiermit reagiert auch Tetrahydrofuran nicht in Ggw. von ADAMS-Pt-Katalysator in Essigsäure. Bei der Hydrierung von VII bleibt der Furanring intakt u. es entsteht Dicyclohexylenoxyd; offenbar stabilisieren die beiden Benzolringe den Furanring u. verhindern so dessen Spaltung. Bei VI konnte wegen der stark ausgeprägten Katalysatorvergiftung nur die Geschwindigkeit der Hydrierung zu V in Ggw. kleiner Katalysatormengen (zur Aufrechterhaltung des Schüttelgleichgewichts) u. auch diese nur mit geringer Genauigkeit (± 15%) bestimmt werden. Vgl. der Hydrierungs-Rk. der Furanderivv. mit der der Benzolderivv. zeigt, daß die k-, E- u. A-Werte bei den Furanderivv. beträchtlich größer sind, als bei den entsprechenden Benzolderivaten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 415—19. Febr. 1949. Knoxville, Tennessee, Univ.)

CORTE. 400

Arpad Kiss und Elisabeth Csetneky, *Einfluß der Ionisation auf die Absorptionskurven von Benzolderivaten*. Um den Einfl. der Ionisation auf die UV-Absorptionsspektren organ.



Verbb. systemat. zu untersuchen, bestimmen Vff. die Extinktionskurven einer Reihe von Benzolderivv. (*Anilin, Diphenylamin, Benzylamin, Phenol, o-Aminophenol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COOH*), deren chem. u. physikal. Eigg. wohl bekannt sind, in wss. Lsg. u. in saurer oder alkal. Lsg. geeigneter Konzentration. Wie zu erwarten, ist die Absorption einer Verb. im Ionenzustand manchmal ident. mit derjenigen im Grundzustand, oder es tritt eine Verschiebung nach längeren oder kürzeren Wellenlängen ein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1423—24. 2/5. 1949.)  
FAESSLER. 400

**Ramart-Lucas und Joseph Hoch** (mit Grumez), *Deformation der Elektronenbahnen des Stickstoffs durch Cyclisation (Benzotriazol- und Phenyltriazolreihe)*. Frühere Unters. der Absorption im UV u. im Sichtbaren hatten bei Verb., die einen Benzolring gebunden an  $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{N}\text{X}$  (X = OH, OR,  $\text{OCOCH}_3$ ),  $-\text{NHCONH}_2$ ,  $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ ) enthalten, eine neue „Isomerie“ aufgezeigt. Bei einigen dieser Verb. verhalten sich die obigen Gruppen wie gesätt. Elemente: transparente Form; bei anderen Verb. ist das Verh. n.: absorbierende Form (vgl. Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 12. [1945.] 477). Vff. wollen feststellen, ob bei den N-haltigen Verb. das N-Atom in verschied. Elektronenzuständen vorkommt (pyramidale, ebene, tetraedr. Struktur). — I. *Benzotriazole* (-1, 2, 3). Das Spektr. von *Benzotriazol* (I) in A. besteht aus 2 Banden bei ca. 2550 Å u. bei 2800 Å; in alkoh. HCl ist die 1. Bande in drei kleine Teilbanden aufgespalten, das Spektr. im ganzen wenig verändert; in alkoh. NaOH fließen die beiden Banden in eine einzige größerer Intensität bei ca. 2750 Å zusammen. —  $\alpha$ -*Methylbenzotriazol*, die gleiche Absorption wie I in HCl.  $\alpha$ -*Phenyltriazol* (II), keine grundlegende Veränderung des Spektr., Verschiebung nach längeren Wellen u. größerer Intensität. —  $\beta$ -*Methylbenzotriazol*, das gleiche Spektr. wie I in NaOH, doch ist die Bande in drei kleine Teilbanden aufgespalten. —  $\alpha$ -*Acetylbenzotriazol*, abgesehen von einem bathochromen Effekt ähnlicher Verlauf des Spektrums. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Ansichten von AUWERS (C. 1938. I. 3623). — Die Absorptionsspektren der  $\alpha$ -substituierten Benzotriazole unterscheiden sich stark von denen der Verb. mit den gleichen Chromophoren in offener Kette, den entsprechenden Aminodiazobenzolen; durch den Ringschluß dieser Verb. zum Triazol wird also der opt. Effekt der N=N-Gruppe völlig beseitigt; die Verb. liegen in der transparenten Form vor. Wird der Heteroring erweitert — *3-Phenyl-3,4-dihydrobenzotriazin-1,2,3* (III) — dann weist dessen Spektr. wieder große Ähnlichkeit mit dem des *Phenylaminodiazobenzols* (IV) auf. — Nimmt man an, daß in II, III, IV ein N in der Form eines Ammoniumions vorliegt, dann sollte eine der Verb. eine hohe elektr. Leitfähigkeit besitzen. Nach Messungen von GALLAIS ist die mol. Leitfähigkeit klein u. von ca. gleicher Größe (II = 0,166; III = 0,057; IV = 0,07). II. *Phenyltriazole-1,2,3*. Das Spektr. von *1-Phenyltriazol* weist eine starke Bande bei ca. 2400 Å auf. Substitution in 5 bewirkt immer eine mehr oder weniger große Änderung des Spektr., während Substitution in 4 nur eine geringe spektrale Wrkg. hat. *1-Phenyl-5-methyltriazol*, starker hypsochromer Effekt. *1-Phenyltriazol-5-carbonsäure*, uncharakterist. Änderung der Bande. *1,5-Diphenyltriazol*, schwacher bathochromer Effekt. *1-Phenyl-5-methyltriazol-4-carbonsäure* u. *1,5-Diphenyltriazol-4-carbonsäure* (F. 195°), schwacher bathochromer Effekt gegenüber der entsprechenden Verb. ohne COOH. Alle diese Verb. bestehen also in der transparenten Form, die Kopplung zwischen Benzolkern u. funktioneller Gruppe ist Null. Wird dagegen in 5 eine Aminogruppe eingeführt, dann wird die Absorptionsbande nach längeren Wellen verschoben: *1-Phenyl-5-aminotriazol-4-carbonsäureäthylester*, starke Absorptionsbande bei ca. 2600 Å, Nebenbande bei 3150 Å. *1,4-Diphenyl-5-aminotriazol*, starke Bande bei ca. 2700 Å. Ähnlich bei *1-Phenyl-5-oxotriazol-4-carbonsäuremethylester*. Da der Ersatz der  $\text{CH}_3$ -Gruppe durch  $\text{NH}_2$  nicht einen solch starken spektralen Effekt haben kann, glauben Vff., daß durch die Änderung des Mol. eine energ. Kopplung zwischen Benzolkern u. funktioneller Gruppe bewirkt wird, wodurch das Mol. in die „absorbierende“ Form übergeht. Ähnlich für die Oxoverbindung. — Die Verb. wurden hergestellt nach den Angaben von DIMROTH (Ber. dtsh. chem. Ges. 40. [1907.] 2402); bei der Herst. der *1-Phenyl-5-methyltriazol-4-carbonsäure* wurde nur wenig von der bei 147—148° schm. Verb. erhalten; der größte Teil des Prod. hatte den F. 320° (Zers.). Im N-Geh. u. im Absorptionsspektr. ist dieser Körper ident. mit dem vom F. 147—148° (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 447—54. Mai/Juni 1949.)  
L. LORENZ. 400

**Ramart-Lucas und Joseph Klein** (mit M. Grumez und M. Chauvin), *Deformation der Elektronenbahnen des Stickstoffs in organischen Verbindungen (Reihe der Phenylhydrazone)*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Änderung der Absorptionsspektren der Aldehydphenylhydrazone durch Acetylierung (*Phenylhydrazone von Acetaldehyd, Benzaldehyd, o- u. p-Methoxybenzaldehyd,  $\alpha$ -Naphthaldehyd, 9-Phenanthrenaldehyd*). In jedem Fall wird die Absorption nach kürzeren Wellen verschoben: die Kopplung zwischen Benzolkern u. N wird aufgehoben, das Mol. geht in die „transparente“ Form über (vgl. vorst. Ref.), die die gleiche Absorption besitzt wie das Semicarbazone des gleichen Aldehyds



(sogar die Feinstruktur ist oft die gleiche). — Früher war gefunden worden, daß durch Einführung der tert.-Butylgruppe an das C der Hydrazongruppe eines arom. Aldehyds durch ster. Einfl. die Kopplung zwischen dem Benzolkern u. dem funktionellen C aufgehoben wird, so daß das Mol. in die „transparente“ Form übergeht. Bei Phenylhydrazonen von arom. Aldehyden kann also die Kopplung jedes der Benzolkerne mit den funktionellen Atomen unabhängig unterdrückt werden, so daß also 2 semi-transparente Formen bestehen müssen. Vff. wollen feststellen, welchen spektralen Effekt die gleichzeitige Entkopplung der beiden Phenyle ausübt, u. untersuchen das Absorptionsspektr. des acetylierten Phenylhydrazons von tert.-Butylphenon (im Original keine Kurve wiedergegeben). Die Absorption dieser Verb. ist völlig verschied. von der anderen untersuchten Verb. u. entspricht sehr nahe der Absorption einer Mischung von 2 Mol Toluol u. 1 Mol Trimethylacetaldehydphenylhydrazon; der Absorptionskoeff. der untersuchten Verb. ist etwas höher als der der Mischung, was auf Verunreinigung durch geringe Mengen nichtacetylierter Verb. zurückgeführt wird. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 454—57. Mai/Juni 1949.) L. LORENZ. 400

Pauline Ramart-Lucas und Joseph Klein, *Deformation der Elektronenbahnen des Stickstoffs in organischen Verbindungen (Reihe der Phenylhydrazone)*. Kürzere Wiedergabe der vorst. referierten Mitteilung. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 574—76. 14/2. 1949.) L. LORENZ. 400

M. Rolla und P. Chiorboli, *Untersuchungen am Ramanspektrum des Furfurols in verschiedenen Lösungsmitteln*. Es werden die RAMAN-Spektren von Furfurol in reinem Zustand, in Bzl., CCl<sub>4</sub>, Dioxan, CH<sub>3</sub>OH u. Phenol bei verschied. Konz. untersucht. Die von anderen Autoren für die reine Substanz gefundene Verdopplung der C=O-Linie wurde für alle Lsgg. bestätigt. Die eine Komponente liegt bei 1668 cm<sup>-1</sup>, die andere bei ca. 1690 cm<sup>-1</sup>. Vff. sehen in dieser Erscheinung die Wrkg. einer intramol. Assoziation. (Gazz. chim. ital. 79. 513—20. Juni/Juli 1949.) ENDRASS. 400

E. Darmois und L. Mouradoff, *Dipolmoment des Glycerins*. Das Dipolmoment des Glycerins wird ermittelt durch Polarisationsmessungen zu  $\mu = 2,56 \cdot 10^{-18}$ , durch Vektorenrechnung zu  $\mu = 2,59$  Debye. Die Übereinstimmung ist befriedigend; die Rotationen des Glycerins, das 5 Rotationsachsen aufweisen kann, scheinen um 3 Achsen frei zu sein. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 446—47. Sept./Okt. 1949.) WESLY. 400

Gaston Berthier und Bernard Pullman, *Geometrische Gestalt und Dipolmoment der konjugierten Kohlenwasserstoffe*. Der entscheidende Einfl. der geometr. Gestalt des Molekülskelettes auf die Verteilung der elektr. Ladungen in den konjugierten KW-stoffen wird nachgewiesen. Der wesentliche Unterschied zwischen den cycl. Benzol- u. den Nichtbenzol-KW-stoffen tritt auf diese Weise hervor. Die Unterss. erstrecken sich auf die Struktur des Fulvens, Methylencycloheptatriens, Azulens, Pentalens, Benzofulvens, der Cyclohexadiene, des Cyclopentadiens u. Cycloheptatriens. Es zeigt sich, daß in der cycl. Reihe der konjugierten Derivv. mit ungerader Seitenzahl des Ringes die Dipolmomente abwechselnd in die Richtung des äußeren C oder in entgegengesetzter Richtung gelenkt sein müssen, je nachdem, ob der konjugierte Teil des Ringes eine gerade oder ungerade Zahl doppelter Bindungen zuläßt. In jedem Falle muß der absol. Wert dieses Momentes mit der Vergrößerung der Molekularperipherie abnehmen. Die Art der Betätigung der Hyperkonjugierung hängt von der geometr. Gestalt des Skelettes, an dem sie sich äußert, ab. Die Bemühungen anderer Forscher, der wirklichen Größe der spektralen Verlagerungen Rechnung zu tragen, haben zu Meinungsverschiedenheiten über die Rollen der Hyperkonjugierung u. der Wanderung der Ladungen geführt, wobei diese beiden Erscheinungen als 2 durch die Größe der Elektronenübergänge  $N \rightarrow V$  getrennte Vorgänge angesehen wurden. Tatsächlich können die Vorgänge aber nicht immer getrennt werden. Im Falle der cycl. Diene oder Triene ist die Hyperkonjugierung nicht unabhängig von einer Verlagerung der Ladungen. Die Berechnungen über die Verteilung der Energiehöhen in den obengenannten Verb. zeigen, daß der relative Einfl. der Hyperkonjugierung u. der induktiven Wrkg. auf die Verlagerungen der Grundhöhe u. der angeregten Höhen sich ebenfalls durch sehr verschied. Kennwerte als Funktion der geometr. Gestalt des Mol. äußert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 457—65. Sept./Okt. 1949.) WESLY. 400

W. Rogie Angus, *Diamagnetismus von Isomeren*. Folgende chem. reine Verb. werden auf ihre Suszeptibilität untersucht: Alkylhalogenide, aliph. KW-stoffe, arom. KW-stoffe, Ketone, Ester zweibas. Säuren u. Ester arom. Säuren. Es zeigt sich: Die Substitution von Alkyl in den Seitenketten aliph. Verb. führt zu verstärktem Diamagnetismus über isomere Seitenkettensubstituenten; jedoch läßt sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob die Abstufung: Isoverb.  $\sim$  sek. Verb.  $<$  tert. Verb. zu Recht besteht. Derivv. zweibas. Säuren zeigen einheitlich  $n = CH_2$ -Inkremente, unabhängig vom Substitutionspunkt. Die Anlagerung von 2 Alkylgruppen in der Seitenkette beiderseits einer

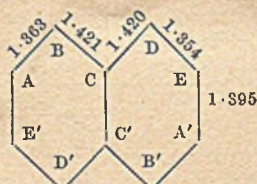


Zentralgruppe scheint regelwidrige Inkremente zu verursachen; jedoch reichen die vorhandenen Werte nicht zu endgültigen Schlußfolgerungen aus. Die Einführung von Alkylgruppen in den aromat. Kern bringt ein =CH<sub>2</sub>-Inkrement ins Spiel, dessen Betrag um ein geringes niedriger als der Regelwert ist. Die Substitution der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe hat die gleiche Wrkg. wie die Substitution der CH<sub>2</sub>-Gruppe. Der Wert für das n. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Inkrement wird abgeleitet. Die Umwandlung einer Säure in ihren CH<sub>3</sub>- oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ester ist von einem diamagnet. Inkrement begleitet, das niedriger als das n. Inkrement der substituierenden Gruppe ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 483—88. Sept./Okt. 1949. Bangor, Univ. Coll. of North Wales, Dep. of Chem.) WESLEY. 400

S. C. Abrahams, J. Monteath Robertson und J. G. White, *Die Kristall- und Molekularstruktur von Naphthalin*. 1. Mitt. *Röntgenmessungen*. Es wird über eine ausführliche röntgenograph. Unters. der Kristallstruktur des Naphthalins berichtet, in der sämtliche Reflexionen, die innerhalb der Reichweite von CuK<sub>2</sub>-Strahlung lagen, untersucht wurden. Aus den Aufnahmen mit bewegtem Film u. den visuell geschätzten Intensitäten wurden 644 Strukturaktoren von den möglichen 832 berechnet, d. h. also 129 Strukturaktoren pro Atom der asymm. Einheit. Auf dieser Grundlage wurde eine dreidimensionale FOURIER-Analyse durchgeführt, über die in der nachst. Arbeit berichtet wird. (Acta crystallogr. [London] 2. 233—38. Aug. 1949. Glasgow, Univ.) GOTTFRIED. 400

S. C. Abrahams, J. Monteath Robertson und J. G. White, *Die Kristall- und Molekularstruktur von Naphthalin*. 2. Mitt. *Strukturuntersuchung nach der dreidimensionalen Fourier-Methode*. (1. vgl. vorst. Ref.) Unter Verwendung der früher (vgl. vorst. Ref.) berechneten 612 Strukturaktoren wurde eine dreidimensionale FOURIER-Synth. der Struktur des Naphthalins durchgeführt. Es wurden die folgenden Parameter bestimmt (Bezeichnung s. nebenst. Figur): Atom A: x(Å) = 0,716, y(Å) = 0,092, z(Å) = 2,816; B: 0,934, 0,960, 1,892; C: 0,390, 0,611, 0,297; D: 0,614, 1,483, -0,685; E: 0,083, 1,121, -2,195.

Nimmt man als mol. N-Achse die Normale zu der Molekülebene, als L-Achse die Achse, die in der Ebene des Mol. liegt, zwischen den beiden Atomen A u. E', u. als M-Achse die zu N u. L Senkrechte u. bezeichnet mit  $\alpha_L$ ,  $\beta_L$ ,  $\gamma_L$ ;  $\alpha_M$ ,  $\beta_M$ ,  $\gamma_M$   $\alpha_N$ ,  $\beta_N$  u.  $\gamma_N$  die Winkel, die diese Achsen mit den Kristallachsen a u. b u. der senkrecht hierzu verlaufenden c'-Achse bilden, dann erhält man die folgende Orientierung des Mol. im Gitter:  $\alpha_L$  115,8°,  $\beta_L$  102,6°,  $\gamma_L$  29,0°,  $\alpha_M$  71,2°,  $\beta_M$  29,45°,  $\gamma_M$  64,2°,  $\alpha_N$  32,8°,  $\beta_N$  116,3°,  $\gamma_N$  71,9°. Die C—C-Abstände innerhalb der Ringe sind in der vorst. Figur angegeben; die maximale Abweichung von diesen Werten ist nicht mehr als 0,01 Å. Das Mol. selbst ist streng koplanar. Auf dem Elektronendichtediagramm sind deutliche Ausbuchtungen an den C-Atomen A, B, D, E, A', B', D' u. E' zu erkennen, die den H-Atomen entsprechen, wenn man annimmt, daß sie 1,08 Å vom Mittelpunkt der C-Atome entfernt liegen. An den beiden C-Atomen C u. C' ist keinerlei Ausbuchtung nachzuweisen. (Acta crystallogr. [London] 2. 238—44. Aug. 1949.) GOTTFRIED. 400



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

A. J. C. Nicholson, *Einige physikalische Eigenschaften von Tetranitromethan*. Da die Angaben über die Konstanten des Tetranitromethans (I) nicht unerheblich differieren, wird vom Vf. reinstes I dargestellt, dessen physikal. Daten bestimmt werden. Das Dampfabsorptionsspektr. gibt keinerlei Hinweis darauf, daß eine NO<sub>2</sub>-Gruppe eine Nitritstruktur besitzt. Daß von verschied. Autoren ein geringes Dipolmoment gemessen wurde, wird darauf zurückgeführt, daß das verwendete I nicht rein war.

Versuche: Zur Darst. von I wird das von LIANG (C. 1942. II. 1222) verbesserte CHATTAWAY-Verf. angewendet; nach Dampfdest. wird im Vakuum sorgfältig fraktioniert. Es wurden gefunden: F. 13,8°; D.<sup>25</sup><sub>4</sub> = 1,630; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4358; ferner wurden die Dampfdrucke bei verschied. Temp. gemessen u. das Absorptionsspektr. aufgenommen. Reines I detoniert auf Schlag nur in Ggw. von Spuren Benzol. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1553—55. Juni. Cambridge, Dep. of Phys. Chem.) NITZSCHKE. 510

J. P. Kispersky, H. B. Hass und D. E. Holcomb, *1,3-Dinitropropan*. Vff. stellen erstmalig ein reines 1,3-Dinitropropan auf folgendem Wege dar: Eine Lsg. von 770 g AgNO<sub>3</sub> in 1100 cm<sup>3</sup> Ae. wurde mit 592 g 1,3-Dijodpropan versetzt u. 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdampfen der dekantierten äther. Lsg. u. Vakuumdest. wurde das erhaltene Destillat in kleinen Anteilen zu 96% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0° gegeben, auf Eis gegossen u. dest.; Kp., 103°. Die Probe auf HNO<sub>2</sub>- u. HNO<sub>3</sub>-Ester mit Diphenylamin + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> war negativ. Der Reinheitsgrad wurde zu 98,2 Mol-% auf Grund der Gefrierpunktskurve bestimmt. Mol.-Refr. 27,33; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4654; Schmelzwärme 27 cal/g; D.<sup>25</sup><sub>5</sub> = 1,353.



(J. Amer. chem. Soc. 71, 516, Febr. 1949. Project Squid, Purdue Dep. of Chem. and School of Chem. Engng.) FAASS, 510

Charles D. Hurd und Warren D. McPhee, *Die Reaktion von Dialkyläthynylcarbinolen mit sauren Reagenzien*. Dimethyläthynylcarbinol (I) wird beim Schütteln mit konz. HCl bei Zimmertemp. leicht in ein organ. Chlorid übergeführt, das jedoch mit teerigen Polymerisationsprodd. verunreinigt ist. Wird dagegen trockenes HCl-Gas bei 0° in I eingeleitet, so gelingt nach anschließender Behandlung mit wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die Isolierung einer Verb. C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Cl (Kp.<sub>3-6</sub> -8 bis -7°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4453) in guter Ausbeute. Auf Grund des Verh. verwandter Äthynylcarbinole gegenüber sauren Reagenzien (vgl. HURD u. JONES, J. Amer. chem. Soc. 56, [1934.] 1924; HURD u. CHRIST, J. Amer. chem. Soc. 59, [1937.] 118) ist bei der Rk. von I mit HCl die Bldg. von 2-Chlor-3-methylbutadien-(1,3) (Chlorisopren) (II) über intermediär gebildetes 3-Methylbuten-(3)-in-(1) (III) zu erwarten (vgl. CAROTHERS u. COFFMAN, J. Amer. chem. Soc. 54, [1932.] 4071). Für die Konst. II spricht; daß die Verb. mit Dampf flüchtig ist, beim Aufbewahren bei Zimmertemp. zu einem braunschwarzen Gummi polymerisiert u. mit Maleinsäureanhydrid ein Addukt (1,2,3,6-Tetrahydro-4-chlor-5-methylphthalsäureanhydrid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus Pyridin weiße Nadeln, F. 124—126°) liefert u. bei der Ozonolyse CH<sub>2</sub>O u. Essigsäure im Molekularverhältnis 2:1 ergibt. Da die von Vff. isolierte Verb. jedoch hinsichtlich ihrer Eigg. nicht mit dem von CAROTHERS u. COFFMAN (l. c.) erhaltenen II übereinstimmt, enthält das von Vff. isolierte II möglicherweise etwas 3-Chlor-3-methylbutin-(I) bzw. das von CAROTHERS hergestellte II etwas CH<sub>2</sub>=C=C(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>Cl, wodurch die Unterschiede in den beobachteten Brechungsindices erklärt würden. — Methyläthyläthynylcarbinol (IV) ergibt beim Schütteln mit konz. HCl 3-Methyl-3-chlorpentin-(1) (V) (vgl. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. 60, [1938.] 2882), dessen Cl reaktionsfähig ist u. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. in AgCl überführt. V ist mit 2-Chlor-3-methylpentadien-(1,3) verunreinigt, da bei der Ozonolyse CH<sub>2</sub>O erhalten wird. — Bei der Einw. von HCOOH auf I (vgl. RUPE, Helv. chim. Acta 9, [1926.] 672) entstehen nur Spuren eines Carboxylderiv. (Semicarbazon, F. 214°), während das Hauptprod. III ist, woraus hervorgeht, daß die Ausgangs-Rk. eine Dehydratisierung ist. Die von RUPE (l. c.) als „Isopropylidenacetaldehyd“ beschriebene Verb. besteht wahrscheinlich zum größten Teil aus dem isomeren 1-Methylvinylmethylketon, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-CO-CH<sub>3</sub> (VI). Zur Darst. von VI wurde I in Ggw. von Hg-Acetat zum 3-Methyl-3-oxbutanon-(2) hydratisiert, das dann durch Zutropfen zu p-Toluolsulfosäure bei 150° zu VI (Semicarbazon, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus W., F. 178°) dehydratisiert wird. VI ist bereits von MORGAN (J. chem. Soc. [London] 1932. 2667 u. 1937. 841) in geringer Ausbeute durch Kondensation von CH<sub>2</sub>O mit Methyläthylketon u. anschließende Dehydratisierung erhalten worden. Synth. von VI nach dieser Meth., wobei die Dehydratisierung durch Dest. mit einer Spur Jod an Stelle von KHSO<sub>4</sub> durchgeführt wurde, ergab die Identität des auf beiden Wegen erhaltenen VI. Die Konst. VI wird durch Ozonisation (Bldg. von CH<sub>2</sub>O u. Diacetyl) u. Oxydation mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Bldg. von 1,2 Mol Essigsäure pro Mol Keton) gestützt. Hydrierung von VI in Ggw. von red. Ni-Katalysator ergibt Methylisopropylketon. Ketene reagiert glatt mit I unter Bldg. von 1,1-Dimethylpropargylacetat. (J. Amer. chem. Soc. 71, 398—401. Febr. 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ.) CORTE, 560

Eugene Lieber, *Die aliphatischen Aldehyde*. 1. Mitt. Laurylaldehyd und einige neue Aspekte bei der Stephen-Reaktion. Vf. untersucht die Darst. von Laurylaldehyd (Dodecylaldehyd, I) nach dem Verf. von STEPHEN über die Aldimin-SnCl<sub>4</sub>-Verbindung. Bei der üblichen Durchführung des Verf. — Zugabe von Laurylnitril (II) zu der mit Hilfe von gasförmigem HCl dargestellten Lsg. von SnCl<sub>2</sub> in Ae. — wird kein in Ae. unlösl. Laurylaldimin-SnCl<sub>4</sub>-Nd. erhalten; Aufarbeitung der Äthylätherlsg. führt fast quantitativ zu di- u. trimerem I. Wird SnCl<sub>2</sub> zu der mit HCl gesätt. Lsg. von II gegeben, entsteht quantitativ ein fl. in Ae. lösl. Sn-Komplex von II, der bei der Hydrolyse I bildet. Der in Ae. unlösl. feste Komplex [C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CH=NH·HCl]<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> entsteht nach der n. durchgeführten STEPHEN-Rk. aus dem Reaktionsgemisch bei tiefen Temperaturen. Die Bldg. eines festen, in Ae. unlösl. u. isolierbaren SnCl<sub>4</sub>-Aldimin-Komplexes ist demnach bei der STEPHEN-Rk. nicht unbeding. notwendig.

Versuche: II, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N, F. 4°, Kp.<sub>10</sub> 138—140°. — Wasserfreies SnCl<sub>2</sub> aus SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O mit Acetanhydrid. Es ist in II so gut wie unlösl., löst sich jedoch sofort, wenn trockener HCl in die Mischung geleitet wird, zu einem in Ae. lösl. Komplex. — Nach Zugabe von 0,28 Mol II zu 0,51 Mol SnCl<sub>2</sub> in Ae.-HCl u. mehrstd. Stehen scheidet sich kein Nd. aus; nach Abdekantieren der äther. in einer viscosen Schicht kann aus ihr trimerer I, C<sub>36</sub>H<sub>77</sub>O<sub>3</sub>, erhalten werden; Ausbeute 63%; F. 101° (A.); die gleiche Verb. entsteht zu 28% aus der viscosen Schicht nach mehrstd. Kochen mit H<sub>2</sub>O. Daraus 1-2,1-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, gelborange Kristalle, F. 106°. Der trimerer Aldehyd konnte nur in sehr geringem Anteil zu monomerem I depolymerisiert werden. — Nach Zugabe von 0,2 Mol II zu 0,36 Mol SnCl<sub>2</sub> in Ae.-HCl u. 12tägigem Stehen schied sich ebenfalls kein



fester Komplex ab; vorsichtige Zugabe von W., 8std. Kochen der äther. Schicht in Ggw. von W. u. Filtration lieferte als Nd. 46% trimerer I; die äther. Lsg. ergab 38% rohen *dimeren* I, der noch 31% monomere Verb. enthielt, von der er durch Vakuumdest. befreit wurde. — Der *fl. II-SnCl<sub>4</sub>-Komplex*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N · 4 HCl · ½ SnCl<sub>4</sub>, entsteht durch 2std. Einleiten von HCl in die Mischung von 0,14 Mol II in 300 cm<sup>3</sup> Ae. u. langsame Zugabe von 0,25 Mol SnCl<sub>4</sub> unter weiterem HCl-Durchleiten, wobei, auch in der Kälte nach mehreren Tagen, kein Nd. ausfiel. Nach vorsichtigem Wasserzusatz wird eine rötliche, äther. Schicht gebildet, die nach Dest. 83 g eines rötlichen Öls zurückläßt; Ausbeute quantitativ. Das Öl ist lösl. in Ae., Bzl., Chlf., A. u. Dioxan. Zers. mit sd. W. zu I. Konstitutionsbeweis durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation in Aceton zu *Laurinsäure*, F. 45°; *p-Bromphenacylester*, F. 76°. — Der *feste II-SnCl<sub>4</sub>-Komplex*, (C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>CH=NH · HCl)<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub>, entsteht durch Zugabe von 0,2 Mol II zu 0,24 Mol SnCl<sub>4</sub> in Ae.-HCl u. Rühren bei 0 bis -5°; Ausbeute 83,2%. Hydrolyse durch 8std. Kochen mit W. zu I; Ausbeute 88%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2862—85. Aug. 1949. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) NITZSCHKE. 660

J. B. Polya und T. M. Spotswood, *Essigsäurepropionsäureanhydrid*. Aus 20 g wasserfreiem KOCOCH<sub>3</sub> u. 20 cm<sup>3</sup> absol. Ae. werden durch langsame Zugabe von 20 g Propionylchlorid unter Kühlung, 2std. Kochen auf dem Wasserbad, Zugabe von erneut 20 cm<sup>3</sup> Ae., Filtration u. Vakuumdest. verschied. Fraktionen erhalten, von denen die zwischen 61 u. 67°/29 mm sd. nach Redest. sich als reines *Essigsäurepropionsäureanhydrid* erwies; Kp.<sub>760</sub> 153,5°; Ausbeute 60%; D.<sub>4</sub><sup>17</sup> = 1,0367, n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4020, Mol.-Refr. 27,16. — Nach ¾std. Kochen mit absol. A., Verdünnen mit Eis + W. u. Aufarbeitung erwies sich das Estergemisch als zusammengesetzt aus 64,4% Essigester u. 35,6% Propionsäureäthylester. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2938. Aug. 1949. Hobart, Australien, Univ. of Tasmania, Chem. Dep.) NITZSCHKE. 810

H. R. V. Arnstein, *Synthese von l-Serin mit <sup>14</sup>C in der Oxymethylengruppe*. β-<sup>14</sup>C-*l-Serin* wurde durch Addition von <sup>14</sup>C-Formaldehyd (I) an *p-Nitrobenzamidomalonest* (II) nach dem Prinzip der Synth. von KING (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2738) dargestellt. — I wurde aus <sup>14</sup>C-Methanol durch Oxydation mit Luft u. Mo (90%)—Fe (10%)—Oxydkatalysator bei 350—400° in einer Spezialapp. in 75—80%ig. Ausbeute erhalten. — II, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, F. 136°, durch Acylierung von Aminomalonest in Pyridin bei 0°. — *Oxymethylen-p-nitrobenzamidomalonest*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, F. 100—102°, aus I u. II in 50%ig. wss. Pyridin bei Raumtemp. in 94%ig. Ausbeute. Hydrolyse mit 1 Äquivalent nNaOH in wss. A. bei Raumtemp. führte zum Halbest. der nach Verdampfen des A. u. Zusatz von 1 Äquivalent nHCl in der Wärme CO<sub>2</sub> abspaltete. Weitere Hydrolyse mit 1 Äquivalent nNaOH u. Ansäuern mit HCl ergab *p-Nitrobenzoyl-dl-serin*, F. 191—193°, in 68%ig. Ausbeute, bezogen auf I. Racematspaltung über Chinin- u. Brucinsalze. Hydrolyse mit 3nHCl lieferte <sup>14</sup>C-*l-Serin* mit einer spezif. Aktivität von 8,53 μ Curie/Millimol. (Nature London] 164. 361—62. 27/8. 1949. London, Nat. Inst. for Med. Res.) HELLMANN. 940

Emery M. Gal, *Darstellung einiger N-substituierter Aminosäureanaloga*. Darst. nach FRIEDMANN u. GUTMAN (Biochem. Z. 27. [1910.] 493) durch Umsetzung der α-Halogenensäuren mit prim. Aminen in der Kälte u. anschließende langsame Kristallisation; Ausbeute 60—80%; sehr schwer lösl. in kaltem u. heißem W. (1,25—1,5 g/100 cm<sup>3</sup> bei p<sub>H</sub> 7,4, mit Ausnahme von *N-Acetyl-α-aminobuttersäure* u. *N-Äthylnorvalin* mit 4—6 g/100 cm<sup>3</sup>); Phenylderiv. lösl. in A. zu 2,5 g/100 cm<sup>3</sup>, Propyl- u. Isopropylderiv. zu 0,7—1 g/100 cm<sup>3</sup> heißem A., unlösl. in Ae., Bzl. u. Propylenglykol. — *N-Äthyl-dl-valin*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, S. 250° (S = Sublimationspunkt). — *N-Propyl-dl-valin*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, S. 250°. — *N-Isopropyl-dl-valin* S. 250°. — *N-Phenyl-dl-valin*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 125°. — *N-Äthyl-dl-leucin*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, S. 250°. — *N-Propyl-dl-leucin*, C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, S. 230°. — *N-Isopropyl-dl-leucin*, S. 260°. — *N-Phenyl-dl-leucin*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, F. 158° (F. 168—170° nach MILLER u. PLÜGEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 25. [1892.] 2040). — *N-Äthyl-dl-phenylalanin*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, S. 270°. — *N-Propyl-dl-phenylalanin*, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, S. 290°. — *N-Isopropyl-dl-phenylalanin*, S. 280°. — *N-Phenyl-dl-phenylalanin*, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, F. 165°. — *N-Äthyl-dl-norvalin*, C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, S. 265°. — *N-Phenyl-dl-norvalin*, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 115—120°. — *N-Äthyl-dl-α-amino-n-buttersäure*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 282°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2253—54. Juni 1949. Berkeley, Calif., Univ., Med. School, Div. of Biochem.) HELLMANN. 940

Charles A. Burckhardt, *Polydimethylsilane*. Überblick über bereits bekannte *Poly-silane* u. deren Darstellung. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurde beobachtet, daß *Dimethyldichlorsilan* (I) mit geschmolzenem Na in der Hauptsache ein KW-stoff-unlösl. Prod. der Zus. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>n</sub> liefert. Mol.-Gew.-Bestimmungen wurden ebullioskop. in Diphenyl durchgeführt. Aus dem KW-stofflösl. Material wurde durch Dest. ein krist. Prod. erhalten, das *Dodekamethylcyclohexasilan* (II). Neben II wurde eine hochsd. Verb. gefunden, die ein Mischpolymerisat von [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si] u. [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si] darstellt. Als Neben-



prod. entsteht bei der Rk. von Diorganodihalogensilan mit Na ein blaufärbtes Radikal vom Typ  $R_2Si-O-Na$ , das den Metallketylen zu ähneln scheint.

Versuche: Rk. von I mit Na. 454 g Na, 700 g I u. 1 Liter trockenes Bzl. wurden im Autoklaven erhitzt u. geschüttelt. Ein blaufärbter Rückstand u. nicht umgesetztes Na wurden abgetrennt, in Eisessig-A. aufgenommen u. das Gemisch in W. gegossen. Die weiße, pulverige Substanz der Bruttozus.  $C_2H_6Si$  (III) wurde abgetrennt, gewaschen u. getrocknet. — Die Benzollsg. lieferte ein festes Prod., das bei der Dest. II,  $C_{12}H_{30}Si_6$ , gibt. Es besitzt keinen festen Kp. u. wurde aus  $CH_3OH$  u. W. umkristallisiert. Es ändert bei 74° seine Kristallform u. scheint bei 100° zu sublimieren. II u. III sind Polymere,  $[(CH_3)_2-Si]_x$ , wobei x für II 6, für III 55 ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 963—64. März 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) HILDEGARD BAGANZ. 950

Herbert H. Anderson, *Äthylgermaniumisocyanate*. Während Germaniumchlorisocyanate (vgl. FORBES u. ANDERSON, C. 1945. II. 981) bis jetzt noch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnten, berichtet die vorliegende Arbeit über die Darst. u. die Daten der drei Äthylgermaniumisocyanate:  $(C_2H_5)_2Ge(NCO)$  (I),  $(C_2H_5)_3Ge(NCO)_2$  (II) u.  $(C_2H_5)_4Ge(NCO)_3$  (III). Hierzu kommen noch zum Vgl. die Grenzverb.  $Ge(NCO)_4$  (IV) u.  $(C_2H_5)_4Ge$  (V).

Versuche: I, aus  $(C_2H_5)_3GeCl$  (vgl. KRAUS u. FLOOD, C. 1932. II. 364) mit einem 30% ig. Überschuß von  $AgNCO$  unter schwacher Erwärmung, Beendigung der Rk. bei 85°, Aufarbeitung durch Filtrieren, Waschen mit Bzl. u. Dest., Kp. 200,4°, Kp.<sub>48</sub> 109,4 bis 110,0°; F. — 26,4°,  $D^{20}_4 = 1,1514$ ,  $n_D^{20} = 1,4519$ ; Mol.-Refr. 47,25; log p (nach log p = A—B/T) 7,9424—2396/T;  $\Delta H = 11,0$  kcal;  $\Delta H/T = 23,1$ . — II, aus  $(C_2H_5)_2GeCl_2$  (Kp.<sub>763</sub> 172,8°), Kp. 226,0°. Kp.<sub>59</sub> 134,5—135,1°, F. — 32°,  $D^{20}_4 = 1,330$ ;  $n_D^{20} = 1,4619$ ; Mol.-Refr. 4439; log p = 8,0861—2597/T;  $\Delta H = 11,9$  kcal;  $\Delta H/T = 23,8$ . — III, aus  $C_2H_5GeCl_3$  (Kp.<sub>763</sub> 140,0°), Kp. 225,4°, Kp.<sub>59</sub> 138,4—139,2°, F. — 31°,  $D^{20}_4 = 1,5344$ ,  $n_D^{20} = 1,4739$ ; Mol.-Refr. 41,70; log p = 8,4195—2760/T;  $\Delta H = 12,7$  kcal;  $\Delta H/T = 25,3$ . — IV, aus  $GeCl_4$ , Kp. 204,0°, F. — 8,0°,  $D^{20}_4 = 1,7714$ ,  $n_D^{20} = 1,4824$ ; Mol.-Refr. 38,77; log p = 8,6578—2757/T;  $\Delta H = 12,6$  kcal;  $\Delta H/T = 26,4$ . — V, Kp. 164,7°, F. — 90°,  $D^{20}_4 = 0,9932$ ,  $n_D^{20} = 1,4430$ ; Mol.-Refr. 50,41; log p = 7,6938—2107/T;  $\Delta H = 9,6$  kcal;  $\Delta H/T = 22,0$ . — Während V gegen W. beständig ist, steigt bei den Verb. I—IV die Hydrolysegeschwindigkeit mit der Zahl der Isocyangruppen. Unter der Einw. von Alkoholen werden die Isocyangruppen gegen Alkoxygruppen ausgetauscht:  $(C_2H_5)_{4-x}Ge(NCO)_x + 2x ROH \rightarrow (C_2H_5)_{4-x}Ge(OR)_x + x NH_2COOR$ . Dieser Austausch wurde zur Analyse der Ge-Verb. benutzt; Best. des Carbinat-N nach KJELDAHL. Die genauere Unters. eines bei der Darst. von IV als Nebenprod. entstehenden Germaniumoxyisocyanats mit  $D^{17,7}_4 = 1,962$ ;  $n_D^{17,7} = 1,512$  u. 32,2% Ge steht noch aus. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1799—1801. Mai 1949. New York, N. Y., New York Univ., Washington Square Coll.) ZOPFF. 950

Heinrich Rheinboldt und Ernesto Giesbrecht, *Sulfenylselenocyanate*. Die Verb. ( $ArSSeCN$ ) lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden Sulfenylchloride oder Bromide mit K-Selenocyanat erhalten. Auf diese Weise wurden 2-Nitrobenzolsulfenylselenocyanat (I), 2-Nitro-4-methylbenzolsulfenylselenocyanat (II) u. 2-Nitro-4-chlorbenzolsulfenylselenocyanat (III) hergestellt. Die Verb. zeigen keine definierten FF., sondern zersetzen sich langsam in Disulfide u. Selenverb., wie  $Se_3(CN)_2$ , die bei höherer Temp. unter Abscheidung von Se zerfallen. Gegen W. sind die Sulfenylselenocyanate sehr empfindlich u. geben dabei Arylthiocyanate neben Disulfiden. Mit Alkoholen werden Sulfensäureester gebildet. Alkoh.  $NH_3$  führt zur Aufspaltung der S-Se-Bindung u. liefert Disulfide. Das gleiche tritt bei der Einw. von  $Br_2$  in Chlf. ein, daneben finden sich hier noch  $SeBr_2$  u.  $BrCN$ . Mit Aceton entstehen Arylacetyl-sulfide. Während sich nach der Behandlung mit trockenem  $NH_3$  in Bzl. Arylsulfenamide u. Ammoniumselenocyanate isolieren lassen, liefert Dimethylanilin Aryl-4'-dimethylaminophenylsulfide.

Versuche: I,  $C_6H_4O_2N_2S_2Se$ . Aus o-Nitrobenzolsulfenylbromid in trockenem Bzl. bei langsamem Zusatz von  $KSeCN$ . Aus  $CCl_4$  klare gelbe, geruchlose Nadeln. Zers. durch Licht u. Feuchtigkeit. Leicht lösl. in Methanol u. A. unter Zers.; in Aceton rascher Zerfall unter Abscheidung von Se. Beim Erhitzen in verschlossener Capillare Zers. ab 85°; bei 150—160° Abscheidung von Se unter Hinterlassung eines Rückstands mit dem F. 175°. Bei einem größeren Vers. Isolierung gelber Kristalle von  $Se_3(CN)_2$ , F. 132° (aus Chlf.); Zers. bei 150°. Bei der Umsetzung mit W. unter Abscheidung von Se Bldg. von o-Nitrophenyldisulfid, F. 196° (aus A.) u. o-Nitrophenylthiocyanat, gelbliche Nadeln, F. 131 bis 132,5° (aus A.). Bei der Rk. mit Methanol neben der Bldg. von  $HCN$  u. Se Methyl-2-nitrobenzolsulfenat in gelben Nadeln, F. 54—55° (aus PAe.). Umsetzung mit  $NH_3$  in Methanol bei 10° liefert o-Nitrophenyldisulfid, F. 195,5—196,3° (aus Bzl. u. Eisessig). Daneben nicht weiter untersuchte Verb. mit dem F. 120—122°. Nach der Rk. mit  $Br_2$  in Chlf.



Isolierung von *o*-Nitrophenylsulfid. Die Einw. von trockenem NH<sub>3</sub> in Bzl. liefert orangegelbes *o*-Nitrobenzolsulfenylamid, F. 122—124° (aus Bzl. + PAe.). Daneben Ammoniumselenocyanat. Bei der Umsetzung von I mit Aceton Bldg. von 2-Nitrophenylacetylonsulfid, gelbe Nadeln, F. 81—82° (aus A.). Daneben Se u. HCN. Acetophenon reagiert mit I erst beim Zerreiben im Mörser unter Abscheidung von Se. Isolierung von *o*-Nitrophenylphenacylsulfid, gelbe Kristalle, F. 141—142° (aus PAe.). Bessere Ausbeute beim Erhitzen von I mit Äthylenbromid + Acetophenon auf dem Wasserbad. Mit Dimethylanilin in Bzl. gibt I unter schwacher Erwärmung neben Se u. HCN orangefarbenes 2-Nitro-4'-dimethylaminodiphenylsulfid, F. 187—188° (aus Bzl.). — II, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SSe. Darst. wie bei I, geruchlose, gelbe Nadeln, Zers. bei 110°. Wesentlich beständiger gegen Aceton u. Alkohole. Mit alkoh. KOH grüne Färbung, die in Braun übergeht. — III, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClSSe, aus 2-Nitro-4-chlorbenzolsulfenylbromid (F. 111—112°) mit KSeCN in trockenem Bzl., gelbe geruchlose Nadeln, F. 118° (Zers.; aus Bzl.). Schwerer lösl. wie I u. II. Rasche Rk. mit Aceton u. Alkoholen. Mit alkoh. KOH braune Färbung. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1740—41. Mai 1949. Sao Paulo, Brazil. Univ. de Sao Paulo. Dep. de Chim.) ZOPFF. 1040

W. M. Rodionov und Je. I. Tschuchina, Herstellung von Phthalid aus Phthalsäureanhydrid. Die Darst. erfolgt mit 77—85%ig. Ausbeute durch Red. von Phthalsäureanhydrid mit Zn-Staub in einem Gemisch von Eisessig u. konz. HCl. — Zu 50 g Phthalsäureanhydrid in 167 g Eisessig u. 164 g konz. HCl (1,19) werden innerhalb von 1/4 bis 1/2 Stde. in kleinen Mengen 75 g Zn-Staub zugegeben u. das Gemisch 8—11 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abtrennung des Zn wird die saure Lsg. mit 300 cm<sup>3</sup> W. verd. u. mit 200—212 g Soda neutralisiert. Das ausgeschiedene Phthalid wird mit W. gewaschen u. an der Luft getrocknet. Ausbeute 36 g, F. 68—71°, nach Behandlung mit Kohle u. Umkristallisieren aus W. F. 72—73°. [Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 853—56. Aug. 1949. Moskau, II. Staatl. med. Stalin-Inst., Labor für organ. Chemie.] TROFIMOW. 1120

Max Berenbom und William S. Fones, Eine verbesserte Methode zur Darstellung von Diazoacetophenon. In Vorbereitung von Arbeiten, die sich beim Studium des Aminosäurestoffwechsels auf die Kennzeichnung durch ein isotopes C-Atom stützen u. dabei die Aufbaumeth. nach ARNDT u. EISTERT mit markiertem Diazomethan benutzen wollen, werden die folgenden Verss. durchgeführt. Als günstigstes Ausgangsmaterial für Diazo-methan (I) wird das Nitroso-β-methylaminoisobutylmethylketon (II) beschrieben. Die Rk. des Säurechlorids mit I, die sonst nach Formel 1 u. 2 verläuft, RCOCl + CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> → RCOCHN<sub>2</sub> + HCl (1), CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> + HCl → CH<sub>3</sub>Cl + N<sub>2</sub> (2) wird durch Zusatz von Triäthylamin so gelenkt, daß das gesamte I mit dem Säurechlorid umgesetzt wird. Ein Modellvers. mit Benzoylchlorid liefert in ausgezeichneter Ausbeute Diazoacetophenon (III). — II, durch Umsetzung von Mesityloxyd mit Methylaminhydrochlorid bei 0° beim Zutropfen von starker NaOH u. nachfolgende Nitrosierung mit NaNO<sub>2</sub> in verd. Eisessig. Aufnehmen in Ae. u. Vakuumdestillation. Kp.<sub>5</sub> 117—119°; Ausbeute 85—90%. — I, aus II in Ae. durch Verseifung mit einer Lsg. von Na in Cyclohexanol Abdest. des I + Ae. auf dem Wasserbad bis zu einer Temp. von 55°; Ausbeute 80—85%. — III, beim Eintropfen von äther. I in die Lsg. von Benzoylchlorid in Ae. bei Ggw. von Triäthylamin. Entfernung von Ae. u. überschüssigem Triäthylamin im Vakuum bei Raumtemperatur. Best. der Reinheit im Azotometer durch Zers. mit starker HCl; Ausbeute 90—95%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1629. Mai 1949. Bethesda, Md., National Inst. of Health, National Cancer Inst.) ZOPFF. 1250

William Seaman, William Allen, R. Lillian Pasternak und Alfred Pollara, Der Schmelzpunkt von 4-Aminosalicylsäure. Die Diskrepanzen in den Angaben des F. der 4-Amino-2-oxybenzoesäure werden dadurch erklärt, daß der F. stark abhängig ist von der Schnelligkeit des Erhitzens u. von der Höhe der Badtemperatur. Mit dem F.-App. von DENNIS u. SHELTON (C. 1930. II. 2409) wird ein F. von 240±1° gefunden. Es wird darauf hingewiesen, daß der F. kein gutes Kriterium für die Reinheit des Präp. ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2940—41. Aug. 1949. Bound Brook, N. J., American Cyanamid Co., Calco Chem. Div.) NITZSCHE. 1270

Leon D. Freedman und G. O. Doak, Arsenosoderivate von phenylsubstituierten Fettsäuren. Im Hinblick auf die hohe trypanocide Wirksamkeit der γ-[p-Arsenosophenyl]buttersäure wurden verschied. neue Arsenosoderiv. von phenylsubstituierten Fettsäuren dargestellt. Als Zwischenprodd. wurden die *p*-Nitro- u. *p*-Aminophenylderiv. der entsprechenden Fettsäuren benötigt. Erstere wurden nach VAN DER SCHEER (C. 1934. I. 3586) dargestellt, jedoch mit schlechter Ausbeute. Durch Variierung der Versuchsbedingungen wurde versucht, diese zu verbessern. *m*-Arsonozimidsäure (I) wurde nach SCHELLER (DOAK, C. 1940. I. 3101), die übrigen Arsenosäuren nach PALMER u. ADAMS (J. Amer. chem. Soc. 44. [1922.] 1356) synthetisiert. Da *p*-Arsonomandelsäure (II) nicht krist., wurde sie als Dinatriumsalz charakterisiert. — Die Arsenosoverbb. wurden aus den Arson-



säuren durch Red. mit SO<sub>2</sub> u. HJ in Ggw. von HCl u. anschließende Hydrolyse mit NaHCO<sub>3</sub> dargestellt. Keine dieser Verb. besaß eine beachtenswerte chemotherapeut. Wirksamkeit.

Versuche (FF. kor.):  $\delta$ -Phenylvaleriansäure. Durch Red. von  $\gamma$ -Benzoylbuttersäure, Kp.<sub>5</sub> 164—168°, F. 51—53°; 63% (Ausbeute). —  $\varepsilon$ -Phenylcapronsäure. Durch Red. von  $\delta$ -Benzoylvaleriansäureäthylester nach CLEMMENSEN, Kp. 165°, E. 10—11°; 86%. —  $\gamma$ -*p*-Nitrophenyl-buttersäure (III), 140 g  $\gamma$ -Phenylbuttersäure wurden allmählich bei —20° bis —30° zu 250 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (D. 1,50) unter Rühren zugefügt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt u. der Nd. abgetrennt. F. 93°, aus Bzl.; 42%. — Analog wurden dargestellt:  $\delta$ -[*p*-Nitrophenyl]-valeriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N, goldgelbe, hexagonale Nadeln, F. 83,8—84,4°, 40%, u.  $\varepsilon$ -[*p*-Nitrophenyl]-capronsäure, nicht kristallisierendes Öl. —  $\gamma$ -[*p*-Aminophenyl]-buttersäure, 20,9 g III wurden in 25 cm<sup>3</sup> A. gelöst u. mit RANEY-Ni katalyt. hydriert, F. 130 bis 131°, aus W.; 90%. —  $\delta$ -[*p*-Aminophenyl]-valeriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln, F. 111 bis 112,3°, aus W.; 93%. —  $\varepsilon$ -[*p*-Aminophenyl]-capronsäure, F. 105—107°; 67%. —  $\alpha$ -[*p*-Aminophenyl]-buttersäure, F. 142°; 75%. — *p*-Aminomandelsäure wurde nach der Meth. von HELLER (Ber. dtsh. chem. Ges. 46. [1913.] 280) dargestellt. —  $\gamma$ -[2-Nitro-4-arsonophenyl]-buttersäure (IV), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs, 0,05 Mol  $\gamma$ -[*p*-Arsonophenyl]-buttersäure wurde allmählich zu 16 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei —10° gegeben. Wenn alles gelöst war, wurden 3,8 g rauchende HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) zugefügt. Nach 15 Min. Rühren bei 36° wurde auf Eis gegossen, F. 262°; 68%. —  $\gamma$ -[2-Amino-4-arsonophenyl]-buttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>NAs·H<sub>2</sub>O, Red. von IV, Kristalle aus A. u. W., F. 309,5°; 81%. — Dinatriumsalz von II, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>AsNa<sub>2</sub>; 43%. —  $\alpha$ -[*p*-Arsonophenyl]-buttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>As, F. 148—149°; 25%. — I, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>As, F. >360°; 44%. —  $\delta$ -[*p*-Arsonophenyl]-valeriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>As, F. 204°; 67%. —  $\varepsilon$ -[*p*-Arsonophenyl]-capronsäure, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>As, F. 146—150°; 38%. — *m*-Arsenosozimtsäure, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>As, F. >360°; 97%. —  $\alpha$ -[*p*-Arsenosophenyl]-buttersäure, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>As·H<sub>2</sub>O, erweicht bei 258°; 13%. —  $\delta$ -[*p*-Arsenosophenyl]-valeriansäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>As, F. >360°; 53%. —  $\varepsilon$ -[*p*-Arsenosophenyl]-capronsäure, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>As·H<sub>2</sub>O, F. >360°; 66%. — *p*-Dichlorarsinomandelsäure, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>As, F. 167°, 60%. —  $\gamma$ -[2-Amino-4-dichlorarsinophenyl]-buttersäurehydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NCl<sub>2</sub>As·HCl, F. 163—164°; 27%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 779—80. März 1949. Baltimore, Md., U. S. Publish Health Service, Labor. of Experimental Therapeutics, and John Hopkins School of Hyg. and Public Health.)

HILDEGARD BAGANZ. 1300

Fred K. Kirchner, John Hays Bailey und Chester J. Cavallito, Ringsubstituierte Benzoylacrylsäuren als antibakterielle Stoffe. Vff. stellen eine Reihe von  $\beta$ -Aroylacrylsäuren dar u. prüfen ihre Wirksamkeit gegen Staphylococcus aureus, Clostridium perfringens, Mycobacterium tuberculosis, Escherichia coli u. Klebsiella pneumoniae in vitro. Bei den alkylsubstituierten Derivv. zeigte sich ein Anwachsen der Wirksamkeit mit der Kettenlänge mit einem Optimum für C<sub>9</sub>.

Versuche (alle FF. kor.): Die Alkylbenzole wurden aus den entsprechenden Phenylalkylketonen durch Red. nach WOLFF-KISCHNER mit der Modifikation von HUANG-MINLON (vgl. C. 1948. I. 48) dargestellt. *n*-Decylbenzol, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>, Kp.<sub>2</sub> 115—116°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4815. — Durch Kondensation der Alkylbenzole mit Maleinsäureanhydrid in CS<sub>2</sub> mittels AlCl<sub>3</sub> wurden  $\beta$ -[4-Alkylbenzoyl]-acrylsäuren mit nachst. 4-Alkylsubstituenten erhalten: *Methyl*- (F. 139—140°), *Athyl*- (F. 105—106°), *n*-*Propyl*- (F. 87—89°), *n*-*Butyl*- (F. 90 bis 91°), *n*-*Amyl*- (F. 81—82°), *n*-*Hexyl*- (F. 86—87°), *n*-*Heptyl*- (F. 79—80°), *n*-*Octyl*- (F. 77—78°), *n*-*Nonyl*- (F. 82—83°), *n*-*Decyl*- (F. 82—83°), *n*-*Dodecyl*- (F. 81—82°), *Isopropyl*- (F. 95—98°), *tert. Butyl*- (F. 123—125°), *Methoxy*- (F. 129—131°), *Athoxy*- (F. 141—145°), *Hexyloxy*- (F. 118—119°), *Chlor*- (F. 156—157°), *Brom*- (F. 159—160°), *Nitro*- (F. 190—192°).  $\beta$ -[4-*n*-Hexylbenzoyl]-propionsäure, F. 97—98°.  $\beta$ -Benzoylacrylsäure, F. 93—94°. Die Stellung der Substituenten im Benzolring wird durch Oxydation mit NaOCl festgelegt. Aus  $\beta$ -[4-*n*-Octylbenzoyl]-acrylsäure wird 4-[*n*-Octyl]-benzoesäure erhalten, F. 98—99°. 4-[*n*-Nonyl]-benzoesäure, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>, F. 96—97°. 4-[*n*-Decyl]-benzoesäure, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>, F. 95—96°. 4-[*n*-Dodecyl]-benzoesäure, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>, F. 93—95°. — Die vorst. Benzoesäuren können mit KMnO<sub>4</sub> zu Terephthalsäure oxydiert werden. —  $\beta$ -[2,4-Dioxybenzoyl]-acrylsäure, F. 195°, wurde in 20—25%ig. Ausbeute aus Resorcin u. Maleinsäureanhydrid mittels AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol dargestellt; Temp. 90 Min. 20—30° u. 3 Stdn. 50—60°. Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> gibt  $\beta$ -[2,4-Dioxybenzoyl]-propionsäure, F. 199 bis 200°. — Das Cysteininderiv. der  $\beta$ -Benzoylacrylsäure, F. 160—161° (Zers.), wird aus  $\beta$ -Benzoylacrylsäure in W. durch Addition von NaOH-Lsg. bis pH 7, Zufügen einer Lsg. von Cysteinhydrochlorid vom pH 7 u. 12std. Stehen bei Zimmertemp. dargestellt. Zu der gelben Lsg., die pH 7,3 zeigt, wird verd. HCl getropft, bis pH 2 erreicht ist, der weiße Nd. abgesaugt u. aus A. umkristallisiert. Über die bakterioostat. Prüfungen u. Wirksamkeit der einzelnen Verb. vgl. Tabelle im Original. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1210—13. April 1949. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.)

POMMER. 1500



W. Rigby, *Die Resorcite*. 1. Mitt. Dis bisher bekannten Methoden zur Trennung der bei der Hydrierung von Resorcin (III) anfallenden *cis*- u. *trans*-Resorcite (1,3-Cyclohexandiole, I), über die fraktionierte Kristallisation ihrer Derivv. (z. B. DIMROTH u. RESIN, C. 1942. II. 1229) sind wenig befriedigend. Vf. gelingt die direkte Trennung der Hexahydroresorcine durch Kristallisation aus Aceton. Bei verschied. Derivv. wird festgestellt, daß die Regel, nach der die *cis*-Verbb. niedrigere FF. haben sollen als ihre *trans*-Isomeren, keineswegs allg. gültig ist. — Die Umwandlung von *cis*- in *trans*-I-Dibenzoat gelang nicht. — Oxydation von I mit CrO<sub>3</sub> führt zu Cyclohexen-(2)-on (II), das seinerseits durch KMnO<sub>4</sub>-Oxydation Glutarsäure liefert, während die direkte KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von I Bernsteinsäure bildet.

Versuche: Nach Hydrierung von III in wss. Lsg. in Ggw. von Ni bei 90–100° zu einem Prod. mit pfefferminzähnlichem Geruch, Ausziehen mit sd. Bzl. nach mehreren Wochen, Abfiltration nach 6 Monaten u. Umkristallisieren aus Aceton schied sich zunächst *cis*-I in Form von Prismen ab; F. 85–85,5°; Ausbeute 24%. Durch Einengen der Mutter- u. Waschlsgg., Animpfen mit *cis*-I, 3std. Rühren bei –10° u. dann bei 0°, Filtration, Waschen mit Ae.-Aceton (1:1), Ae. u. Umkristallisation aus Aceton werden 16% *trans*-I als Prismen erhalten; F. 118–118,5° (Aceton oder Essigester). Durch weitere Aufarbeitung der Mutterlaugen u. Waschlsgg. werden, je nach dem Animpfen, weitere Anteile der beiden Isomeren erhalten; nach 60 Kristallisationen wurden so 97% des vorhandenen I in Form der reinen Isomeren gewonnen; das Verhältnis *cis*- zu *trans*-I liegt ca. bei 1,21 bis 1,35:1. — *cis*-I-Diacetat, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Prismen aus A., F. 36,5–36,8°. *trans*-I-Diacetat, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Öl, Kp.<sub>245</sub> 208°. — 0,2 Mol *trans*-I-Dibenzoat, F. 123–124°, geben in wss. A. nach Behandeln mit 0,2 Mol wss. KOH bei 75–80° bis zur Neutralität, Verdünnen mit W., Filtration, Ausziehen des Filtrats mit Chlf. u. Einengen *trans*-I-Monobenzoat (V), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, viscose Fl., Kp.<sub>2</sub> 146–147°. Ebenso *cis*-I-Monobenzoat (IV), Öl, aus dem bei 66–66,5° schm. *cis*-I-Dibenzoat. — *cis*-I-1-Benzoat-3-[*p*-nitrobenzoat], C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, aus A. Prismen, F. 125–127,5°. *trans*-I-Benzoat-3-[*p*-nitrobenzoat], C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N, Prismen, F. 97 bis 97,5° (A.). — *trans*-I-1-Benzoat-3-phenylurethan, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus A. Prismen, F. 112 bis 112,5°. — *cis*-I-1-Benzoat-3-phenylurethan, aus Pyridin-A. mkr. Prismen, F. 167,5–168,5°. — II, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O, aus 58 g *cis*-I, 34 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 130 cm<sup>3</sup> W. u. 200 cm<sup>3</sup> absol. Ae. durch vorstehende Behandlung mit 49,5 g Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in 75 cm<sup>3</sup> W. bei 35–40°, kurze Erhöhung der Temp. auf 60°, Ausziehen der beiden unteren Schichten mit Ae., Waschen u. Dest.; Kp. 175°, D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9931, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4892. Aus den wss. Schichten können weitere Anteile gewonnen werden; Gesamtausbeute 22 g. Bei 0° bleibt II farblos, wird bei Zimmertemp. jedoch nach einigen Tagen braun. Semicarbazon, aus A. Prismen, F. 184–186°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus n-Butanol-A. tieforangefarbene Nadeln, F. 164,5°. — IV oder V geben nach CrO<sub>3</sub>-Eisessigoxydation bei 0–5°, Neutralisation mit 20% ig. NaOH u. Ausziehen mit Chlf. 83% 3-Benzoyloxy-cyclohexanon, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 63,5° (Bzl.), das sich nach einem Jahr zu C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>COOH u. einer II enthaltenden Fl. zersetzte. — II liefert nach KMnO<sub>4</sub>-Oxydation in W., Neutralisation, Filtration, Ansäuern mit HCl, Eindampfen u. Aufnehmen in Aceton Glutarsäure, F. 94–96°. — Ähnlich liefert *cis*-I mit Soda u. Permanganat bei 65–70° Bernsteinsäure, F. 185–186°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1586–88. Juni. London, Univ., Coll. of Pharmaceut. Soc., Pharmaceut. Chem. Res. Laborr.)

NTZSCHKE. 1820

W. Rigby, *Die Resorcite*. 2. Mitt. Spaltung von *trans*-Resorcil. (1. vgl. vorst. Ref.) Das höherschm. Isomere des Resorcits (I) wird durch fraktionierte Kristallisation von Alkaloidsalzen des Bishydrogenphthalats in die Diastereomeren gespalten. Die Bismenthoxycetat erwies sich wegen mangelnder Kristallisationsfähigkeit als nicht geeignet. — (±)-*trans*-I-Bis-[hydrogenphthalat] (V) liefert mit Brucin (II) nach fraktionierter Kristallisation das Monobrucinsalz von (–)-*trans*-I-Bis-[hydrogenphthalat] (III) u. wahrscheinlich das Salz eines Mono-[hydrogenphthalats]. Aus III wurde (–)-*trans*-I erhalten. Aus den Mutterlaugen der Isolierung von III wurde über das Strychninsalz des sauren Phthalats (+)-*trans*-I gewonnen. Das Dibrucinsalz von *cis*-I-Bis-[hydrogenphthalat] konnte nicht in die Diastereomeren zerlegt werden. Das Bis-[hydrogenphthalat] von *cis*-I hat gegenüber dem von (±)-*trans*-I einen höheren F. u. geringere Löslichkeit.

Versuche: (±)-*trans*-I-Bis-[hydrogenphthalat] (V), C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus 160 g Phthal säureanhydrid u. 58 g *trans*-I in 95 g Pyridin durch 2std. Erhitzen auf dem sd. Wasserbad, Verdünnen mit warmem W. u. dann mit halbkonz. HCl, Schütteln, schnelles Kühlen, Abgießen vom Ester, Wiederholung der Operation, Trocknen im Vakuumexsiccator, Kristallisation aus Aceton, Waschen mit Aceton, Aceton-Cyclohexen (1:1) u. Leuchtbenzin; Ausbeute 81%; letzte Reinigung durch Umkristallisieren aus Essigester durch Zugabe von Cyclohexen; kleine, körnige Kristalle, F. 156–157°; wenig lösl. in Cyclohexen, unlösl. in Leichtbenzin u. kaltem H<sub>2</sub>O. Ebenso *cis*-I-Bis-[hydrogenphthalat] (IV), C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>, aus 70% ig. A. oder Essigester-Cyclohexen körnige Kristalle, F. 186







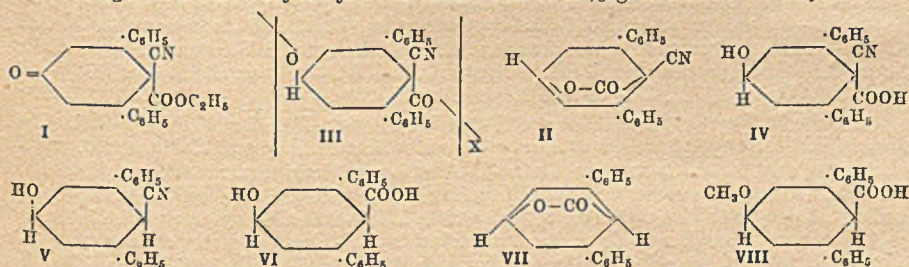
das andere bei schärferer Trocknung. Die bei ersterer entstehende Carbonsäure ist zweifellos 2-Äthoxycyclopropan-carbonsäure (II). Die Entstehung des Lactons ist so zu erklären, daß II über ein hypothet. Zwischenprod. IIIa in  $\gamma$ -Äthoxybutanolid (III) übergeht. Die Ramanspektren von II u. III wurden aufgenommen. Das von II zeigt ein unerwartetes Äthylenband bei 1650 cm, das von III die intensivsten Bänder bei 868, 883, 1430, 1459 u. 1785 cm<sup>-1</sup>. Der schon früher (J. de Physique 8, [1947.] 251) beobachtete Übergang von II in Bernsteinsäure an der Luft findet auch bei III, wahrscheinlich über IIIa  $\rightarrow$  Bernsteinsäurehalbdehyd, statt.

Versuche: II, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus I durch alkal. Verseifung, Ansäuern, Extraktion mit Ae., vorsichtige Trocknung der Ätherlsg. u. Dest., Kp.<sub>13</sub> 119,75—120,25°, D. = 1,086, n<sub>D</sub><sup>18</sup> = 1,444; nur in N<sub>2</sub>-Atmosphäre haltbar. — III, aus I wie vorst., doch scharfe Trocknung der Äthylätherlsg., Dest., Behandlung mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Reinigung, Kp.<sub>14</sub> 95,75 bis 96,75°, D. = 1,096, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4635. Gegenüber UV-Strahlen widerstandsfähiger als II. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 299—301. 25/7. 1949.) EBEN. 1900

Carlo Musante und Valerio Parrini, Die Synthese von Dichlordiphenylbenzophenon. *p*-[4-Chlorphenyl]-acetophenon wurde mit KMnO<sub>4</sub> zu *p*-[4-Chlorphenyl]-benzoesäure oxydiert u. deren Säurechlorid mit 4-Chlordiphenyl (I) zu *p*-*p'*-Bis-[4-chlorphenyl]-benzophenon umgesetzt.

Versuche: *p*-[Chlorphenyl]-acetophenon, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>OCl, aus I u. Acetylchlorid in CS<sub>2</sub> + AlCl<sub>3</sub> bei 15—20° in 3 Stdn., Nadeln aus A., F. 98—100°. Oxim, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ONCl, Kristalle aus A., F. 183—189°. Semicarbazon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>Cl, Nadeln aus A., F. 235—236°. Phenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl, gelbe Nadeln aus A., F. 170—172°. *p*-Nitrophenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, orange Kristalle aus Eisessig, F. 267—268°. Benzalderiv., C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>OCl, gelbliche Nadeln aus A., F. 158—159°. — *p*-[4-Chlorphenyl]-benzoesäure, aus vorst. mit sd. wss. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. in 12 Stdn., Kristallpulver aus A., F. 290°. Amid, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ONCl, Kristalle aus A., F. 254°. Chlorid, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OCl<sub>2</sub>, mittels SOCl<sub>2</sub>, Kristallpulver aus Ligroin, F. 78 bis 79°. — *p*-*p'*-Bis-[4-chlorphenyl]-benzophenon, aus vorst. Chlorid u. I in CS<sub>2</sub> in Ggw. von AlCl<sub>3</sub>, Nadeln aus Bzl., F. u. Misch-F. 280°. (Gazz. chim. ital. 79. 453—57. Juni/Juli 1949. Florenz, Univ., Inst. di Chim. Organ.) K. FABER. 2260

C. S. Marvel und Allen C. Moore, 1-Cyan-2,6-diphenyl-4-oxycyclohexan und einige verwandte Verbindungen. Durch Addition von Cyanessigsäureäthylester an Dibenzalacetone entsteht in 88% ig. Ausbeute I, dessen Hydrolyse im Gegensatz zu der des Methyl-esters (vgl. KOHLER u. HELMKAMP, J. Amer. chem. Soc. 46. [1924.] 1018) schwer erfolgt. Red. von I mit Al-Isopropylat lieferte nicht die einfache Oxyverb., sondern das Lacton II u. den Polyester III. II entsteht zweifellos aus dem intermediär gebildeten cis-Oxyester u. III aus dem trans-Isomeren. Hydrolyse von III ergab in 63% ig. Ausbeute die Oxy-säure IV, die nicht leicht ein Lacton bildet, wodurch die trans-Struktur von OH u. COOH bestätigt wird. Kochen von II mit 40% ig. wss. NaOH lieferte in 80% ig. Ausbeute das Oxynitril V, das auch aus IV durch Decarboxylierung in 50% ig. Ausbeute entsteht. Durch fortgesetzte alkal. Hydrolyse von II entsteht in 96% ig. Ausbeute die Oxy-säure VI,



die cis-Konfiguration besitzt u. beim Erhitzen auf den F. in 79% ig. Ausbeute das Lacton VII liefert, das auch bei der Einw. von Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid u. *p*-Toluolsulfonchlorid entsteht. Da die OH- u. COOH-Gruppe der Vorstufe von II cis-Konfiguration besitzen müssen, u. somit OH- u. CN-Gruppe trans-Konfiguration haben, muß bei der Überführung in VI eine Umkehrung eingetreten sein u. zwar während der Öffnung des Lactonringes, der Decarboxylierung oder der Hydrolyse der Nitrilgruppe. Unter der Annahme, daß die wahrscheinlichste Form von I die ist, bei der die beiden Phenylgruppen u. die Nitrilgruppe cis-Konfiguration zueinander besitzen, würde eine Umkehrung am Hydroxyl-C-Atom bei der Hydrolyse des Lactons II die Reaktionsfolge erklären, wobei notwendigerweise die Annahme gemacht werden muß, daß die Alkohol-CO-Bindung statt der Ester-CO-Bindung aufgespalten wird. Methylierung des Oxynitrils V ergab in 66% ig. Ausbeute das entsprechende Methoxynitril, das weder durch Kochen mit wss. NaOH,

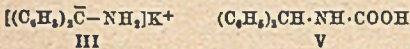


noch durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert werden konnte. Durch anhaltendes Kochen mit gesätt. alkoh. KOH entstand in geringer Ausbeute VIII. Der p-Toluolsulfonsäureester von V wird durch sd. CH<sub>3</sub>OH nicht verändert u. gab beim Kochen mit alkoh. Na-Methylat in geringer Ausbeute Δ<sup>1</sup>- u./oder Δ<sup>2</sup>-1-Cyan-2.6-diphenylcyclohexen. Acetylierung von V gibt die Acetoxyverb., die im selben Temperaturbereich (140—143°) schm. wie V u. das p-Toluolsulfonat. Hydrolyse der Acetoxyverb. mit heißer 40% ig. wss. NaOH gibt VII. Mit PCl<sub>5</sub> u. SOCl<sub>2</sub> (in Ggw. von Pyridin) liefert V in geringer Ausbeute ein Chlornitril unbekannter Konfiguration.

Versuche: 1-Cyan-2.6-diphenyl-4-ketocyclohexan-1-carbonsäureäthylester (I), C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N; durch allmähliches Zugeben von alkoh. Na-Äthylat zu Cyanessigester u. Dibenzalacetone in Ae.; aus A., F. 137—138°; Infrarotabsorptionsbanden (cm<sup>-1</sup>): 2250 (sehr schwach), 1724 u. 1736 (stark). Freie Säure, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, durch Kochen des Esters mit wss.-alkoh. KOH (19 Stdn.); aus Bzl. u. wss. A., F. 219—220° (Zers.). — 1-Cyan-2.6-diphenyl-4-oxycyclohexan-1-carbonsäure-δ-lacton (II), C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N; durch Kochen von I mit Al-Isopropylat in Isopropylalkohol bei gleichzeitigem Abdest. des gebildeten Acetons; aus Aceton, F. 227—228°; Infrarotabsorptionsbanden: 2265 (sehr schwach), 1766 (stark); das Hauptprod. der Rk. ist ein dicker, hellbrauner Sirup, der sich beim Kühlen zu einem klaren Glas verfestigt, aber nicht krist. erhalten werden konnte. — 1-Cyan-2.6-diphenyl-4-oxycyclohexan-1-carbonsäure (IV), C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N; durch Kochen vorst. Sirups mit alkoh. KOH; aus 25—35% wss. A., F. 204° (Zers.); Infrarotabsorptionsbanden: 2247 (schwach), 1750 u. 3445 (stark). — 1-Cyan-2.6-diphenyl-4-oxycyclohexan (V), C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>ON; durch Kochen von II mit wss. 40% ig. NaOH oder durch Kochen von IV mit Chinolin; aus A. Kristalle, F. 143—144°; Infrarotabsorptionsbanden: 2260 (schwach), 3440 (stark). Bei der Darst. aus II wurde bisweilen beobachtet, daß das Reaktionsprod. einen Schmelzbereich 120—125° aufwies, der durch Umkristallisieren aus A. nicht verändert werden konnte. — 2.6-Diphenyl-4-oxycyclohexan-1-carbonsäure (VI), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>; durch Kochen von II mit 40% ig. wss. NaOH (41 Stdn.); aus W. mit 10% A., F. 173—174° (Zers.); Infrarotabsorptionsbanden: 1708 u. 3365 (stark). — 2.6-Diphenyl-4-oxycyclohexan-1-carbonsäure-δ-lacton (VII), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>; aus VI: durch Erhitzen auf 170° unter vermindertem Druck, bis das Schäumen aufhört, bzw. durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bzw. mit Acetylchlorid oder Toluolsulfochlorid in Pyridin; aus A., F. 126—127°; Infrarotabsorptionsbande bei 1755 (stark). — 1-Cyan-2.6-diphenyl-4-methoxycyclohexan, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>ON, aus V durch Kochen mit CH<sub>3</sub>J u. Ag<sub>2</sub>O in Bzl. in Ggw. von wenig CH<sub>3</sub>OH; aus A. hexagonale Platten, F. 106—107°; Infrarotabsorptionsbanden: 2247 (schwach), 1104 (stark). — 2.6-Diphenyl-4-methoxycyclohexan-1-carbonsäure (VIII), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, durch Kochen vorst. Verb. mit gesätt. alkoh. KOH (48 Stdn.); aus A. krist. rechtwinklige Parallelepipede, F. 186 bis 187°; Infrarotabsorptionsbanden: 1730 u. 1128 (stark). — 1-Cyan-2.6-diphenyl-4-oxycyclohexan-p-toluolsulfonsäureester, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>NS, aus V u. p-Toluolsulfochlorid in Pyridin; aus A. lange weiße Nadeln, F. 140—142°; Infrarotabsorptionsbanden: 2247 (schwach), 1180 u. 1193 (stark). Gemisch von Δ<sup>1</sup>- u. Δ<sup>2</sup>-1-Cyan-2.6-diphenylcyclohexen, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>N, durch Kochen vorst. Verb. mit Na-Äthylat oder -Methylat in A.; aus A., F. 207 bis 208°. — 4-Acetoxy-1-cyan-2.6-diphenylcyclohexan, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, lange weiße Nadeln, F. 141—142°; Infrarotabsorptionsbanden: 2247 (schwach), 1723 (stark). — 4-Chlor-1-cyan-2.6-diphenylcyclohexan, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>NCl, aus A., F. 150°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 28—33. Jan. 1949. Urbana, Ill., Univ., The Noyes Chem. Labor.)

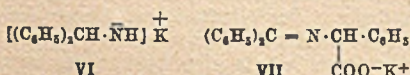
CORTE. 2300

Charles R. Hauser, Ina C. Flur und Simon W. Kantor, *Metallsatzbildung und Carbonisierung von Benzhydrylamin und Derivaten unter Verwendung von Kaliumamid*. Da N stärker negativ ist als C, sind die Amino-H-Atome von Methylamin stärker sauer als die Methyl-H-Atome u. werden vermutlich durch eine hinreichend starke Base vorzugsweise ionisiert. Dagegen sollten wegen des aktivierenden Effektes der Phenylgruppe die Methylen-H-Atome von Benzylamin (I) u. bes. das Methinyl-H-Atom von Benzhydrylamin (II) (durch Hydrierung von Benzophenonoxim in 95% ig. A. über RANEX-Ni bei 1000 bis 1300 pounds u. 75°; Kp.<sub>13.5</sub> 134—135°) ebenso bzw. stärker sauer sein als die Amino-H-Atome. Dementsprechend geben beide Amine mit KNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> rote Lsgg., die die Bldg. des entsprechenden Carbanions anzeigen.



III

V



VI

VII

COO-K<sup>+</sup>

Die Anwesenheit des Carbanions III (aus II) wird dadurch bestätigt, daß bei der Carbonisierung des K-Salzes α,α-Diphenylglycin (IV) (F. 243 bis 245° [Zers.]) erhalten wird. Dagegen lieferte ähnliche Carbonisierung des K-Salzes von I keine Carbonsäure. IV entsteht nur unter speziellen Bedingungen; häufig wird die entsprechende Carbaminsäure V (F. 89—91°) erhalten, deren Bldg. zeigt, daß das Anion des K-Salzes teilweise das Amidion VI ist, obwohl V auch aus dem freien Amin gebildet werden kann. Es wird angenommen, daß die Umwand-



lung von III u. VI ineinander durch Rk. mit dem Lösungsm. u. dem Amidion erfolgt. IV wurde zweimal in 33- u. 42%ig. Ausbeute durch Verdampfen des fl. NH<sub>3</sub> in Ggw. von Ae. u. anschließende Behandlung der Äthyläthersuspension mit Trockeneis erhalten; doch ergaben Wiederholungsverss. an Stelle von IV nur V. Ein sicherer Weg zur Herst. von IV besteht im schnellen Verdampfen des fl. NH<sub>3</sub> u. anschließender Carbonisierung des Rückstandes in Äthyläthersuspension. Offenbar tritt beim Verdampfen des fl. NH<sub>3</sub> eine Umwandlung von III in VI ein, die jedoch durch schnelles Verdampfen verringert wird. Ist auch nur etwas fl. NH<sub>3</sub> zugegen, so entsteht bei der Carbonisierung nur V. In gleicher Weise ergibt Carbäthoxylierung mit Diäthylcarbonat in fl. NH<sub>3</sub> nur den *Carbaminsäureäthylester*. *N-Isopropylbenzhydrylamin* u. *N-Phenylbenzhydrylamin* geben mit KNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> rote Lsgg., doch gibt Carbonisierung der äther. Suspension des Rückstandes (erhalten durch Verdampfen des NH<sub>3</sub>) weder die Aminosäure noch die Carbaminsäure, sondern der größte Teil desamins wird zurückerhalten. *N-Benzoylbenzhydrylamin* gibt mit KNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> ebenfalls rote Lsgg., die sich allmählich aufhellen u. nach 4—5 Min. farblos werden. Offenbar wird etwas Carbanion gebildet, aber bald in das Amidion umgewandelt:  $(C_6H_5)_2\overset{O}{\underset{|}{C}}-NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2CH-\overset{O}{\underset{|}{N}}\cdot CO\cdot C_6H_5 \rightleftharpoons$

$(C_6H_5)_2CH=N-\overset{O}{\underset{|}{C}}\cdot C_6H_5$ . Derivv. von II, in denen beide H-Atome substituiert sind, können nur Carbanionen liefern. Hierbei ist *Benzalbenzhydrylamin* insofern bes. interessant, als sein Carbanion bei der Carbonisierung so reagiert, als besäße es die Resonanzform  $(C_6H_5)_2C=N-\overset{O}{\underset{|}{C}}\cdot C_6H_5$ , da offenbar ausschließlich VII gebildet wird. Die VII entsprechende Säure wurde nicht isoliert, aber seine Hydrolysenprodd., Benzophenon u. dl- $\alpha$ -Aminophenylelessigsäure (nach Vakuumsublimation, F. 255—57°). *Benzhydrylidenbenzhydrylamin* ergibt mit KNH<sub>2</sub> in fl. NH<sub>3</sub> eine rote Lsg., deren Farbe verschwindet, wenn das NH<sub>3</sub> durch Ae. ersetzt wird; Carbonisierung gelingt nicht. (J. Amer. chem. Soc. 71. 294—96. Jan. 1949. Durham, N. C., Duke Univ.) CORTE. 2400

David Craig, *Triphenylmethylderivate des Diphenylamins*. Nach CAMPBELL soll aus *Tritylchlorid* (I) u. *Diphenylamin* (II) in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> neben dem Monotriptylprod. III von WIELAND (1919) *p-Anilino-p'-diphenylmethyldiphenyl* gebildet werden (A. PP. 1 902 115 u. 1 950 079). Vf. fand jedoch, daß es sich hierbei um die Ditritylverb. IV handelt, wie durch Analyse, Bldg. von V mit Phenol, Analogie zu sonstigen Tritylierungen arom. Amine (IDDLES u. HUSSEY, C. 1942. II. 32 u. WITTEN u. REID, C. 1947. 1657) u. die für die NH-Gruppe charakterist., auch in III auftretende Infrarotbande bei 2,9  $\mu$  nachgewiesen wurde.

Versuche: *p,p'-Ditrityldiphenylamin* (IV), C<sub>50</sub>H<sub>30</sub>N: 5,58 g I, 1,69 g II u. 5 cm<sup>3</sup> Chlorbenzol (VII) wurden 8 Stdn. gekocht, eingengt, mit 5 cm<sup>3</sup> o-Dichlorbenzol (VI) bei 150° extrahiert u. mit heißem VII gewaschen: 58%, aus VI, F. 350—351°. Der Extrakt enthält noch 19% *p-Trityldiphenylamin* (III), F. 245—248°. Bei Rk. äquivalenter Mengen von I u. II in sd. Bzl. ist III Hauptprod., in höhersd. Lösungsmitteln, wie Toluol, Xylol u. VII, jedoch IV; beim Verhältnis II : I = 5 : 1 in VII werden 85% III erhalten. IV kann auch aus III mit I gewonnen werden. — 0,2 g IV mit 0,05 g ZnCl<sub>2</sub> u. 5 cm<sup>3</sup> Phenol 1 Stde. gekocht liefern nach Eingießen in W. 0,27 g *p-Tritylphenol* (V), 2 mal aus Bzl., F. 280 bis 282°; wird die eingeeigte Mutterlauge mit Hexan extrahiert, so können aus diesem II, identifiziert als Tetrabromderiv., F. 183—185°, u. weiteres V, Gesamtausbeute 87%, isoliert werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2250—51. Juni 1949. Brecksville, O., B. F. Goodrich Res. Center.) KIMPEL. 2400

Walter T. Smith jr., *Entfernung von Chlor aus aromatischen Nitrochlorverbindungen*. Darstellung von 1,3-Dinitronaphthalin. Das aus  $\alpha$ -Naphthol leicht gewinnbare 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin (I) kann durch Erhitzen mit Cu-Pulver in geschmolzener Benzoesäure bei 150—200° zu 74% zu 1,3-Dinitronaphthalin (II) dehalogeniert werden. Statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH können auch andere Säuren, z. B. n-Capronsäure, verwendet werden. Das Verf. erinnert an bereits bekannte Dehalogenierungen von *Chlornitrobenzoesäuren* mit Cu u. zeigt, daß die notwendige COOH-Gruppe nicht unbedingt im gleichen Mol. vorhanden sein muß. — Das Verf. wird ferner an *Chlornitrobenzolen* untersucht, wobei festgestellt wird, daß das zu entfernende Halogenatom o-ständig zu einer NO<sub>2</sub>-Gruppe gebunden sein muß.

Versuche: II, aus 0,057 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, 0,02 Mol I u. 5 g Cu-Pulver bei 150—200° durch Behandeln der M. nach Erstarrung mit 10%ig. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Filtration u. Extraktion mit Aceton; Ausbeute 74%; aus wss. Pyridin, F. 145—146° (korr.). Beim Arbeiten in n-Capronsäure wird diese später durch Wasserdampfdest. beseitigt; Rohausbeute 73% II. — 3,5-Dinitrobenzoesäure entsteht aus der sd. Lsg. von 4-Chlor-3,5-dinitrobenzoesäure in Nitrobenzol durch portionsweise Zugabe von Cu, Filtration in der Hitze, Waschen des ausfallenden ziegelroten Nd. mit PAe., Behandlung mit verd. HCl u. Ausziehen mit Essigester, F. 197—200°; *Methylester*, F. 106—107°. — 0,04 Mol o-Chlornitrobenzol läßt sich in der Schmelze mit 0,11 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH u. 10 g Cu-Pulver bei 150—200° durch



nachheriges Aufnehmen in 20%ig. Sodalsg. u. Dampfdest. in 59%ig. Ausbeute zu *Nitrobenzol*, F. 3,5—4,5°, dehalogenieren, während *m-Nitrobenzol* nur eine 17%ig. Ausbeute liefert u. *p-Nitrobenzol* sich nicht dehalogenieren ließ. — Nach Behandlung von 0,04 Mol 2,4-Dinitrochlorbenzol in 0,11 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH mit 5 g Cu bei 150—180° wird die Rk. unter Selbsterwärmung auf 235° heftig; Zugabe von weiteren 5 g Cu, Behandlung des Reaktionsgemisches mit 20%ig. Sodalsg. u. Dampfdest. liefert 52% *1,3-Dinitrobenzol*, F. 87—88°. — *1,3,5-Trinitrobenzol*, aus 0,024 Mol Pikrylchlorid u. 0,025 Mol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH in Nitrobenzol durch Kochen, langsame Zugabe von 4,3 g Cu, Erwärmen, Filtration in der Hitze, Aufnehmen in Essigester, Behandlung der Lsg. mit 10%ig. HCl u. danach mit 10%ig. NaOH, Dampfdest., Aufnehmen des Unlöslichen im Rückstand in Aceton u. Verdünnen mit W.; Ausbeute 20%; F. 120—121°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2855—56. Aug. 1949. Iowa City, State Univ. of Iowa, Chem. Labor.) NITZSCHKE. 2700

Richard T. Arnold, William E. Parkham und R. M. Dodson, *Die Umlagerung von Fluorencarbonsäure-(9)-allylester*. In ähnlicher Weise, wie sich Diphenyllessigsäureester mit Hilfe von Mesityl-MgBr oder NaH in substituierte Diphenyllessigsäuren umlagern lassen (ARNOLD u. SEARLES, C. 1950. I. 1473), kann man *Fluorencarbonsäure-(9)-allylester* (I) durch Kochen mit LiNH<sub>2</sub> in Toluol in fast quantitativer Ausbeute in *9-Allylfluorencarbonsäure-(9)* überführen. Die von VORLÄNDER u. PRITZSCHE (Ber. dtsch. chem. Ges. 48. [1913.] 1793) für die Darst. von *Fluorencarbonsäure-(9)* angegebene Meth. wurde modifiziert. Ein Vers., die Säure durch katalyt. Dehydratation von *Benzilsäure* (II) mit *p-Toluolsulfonsäure* (III) in sd. Toluol zu erhalten, führte zur Bldg. von *Benzilid* (*Benzilsäurelactid*). In ähnlicher Weise läßt sich *Diphenyllessigsäureallylester* mit Hilfe von LiNH<sub>2</sub> in Allyldiphenyllessigsäure umlagern.

Versuche: *Fluorencarbonsäure-(9)*, durch Schütteln von II mit überschüssigem AlCl<sub>3</sub> in thiophenfreiem Bzl. u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden (3 Stdn.), F. 226 bis 229°; 82,5% (Ausbeute). — *Benzilid*, C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, beim Kochen von II mit III in Xylol (2 Stdn.), F. 195—196°; 64%. — *Allylester* (I), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, beim Erhitzen der Säure mit SOCl<sub>2</sub> u. Umsetzung des entstandenen Chlorids mit Allylalkohol bei Ggw. von Pyridin in CCl<sub>4</sub> bei Zimmertemp. oder beim Kochen der Säure mit Allylalkohol bei Ggw. von III, Kp.<sub>2</sub> 174°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,6012; ca. 51%. — *9-Allylfluorencarbonsäure-(9)*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Ester beim Kochen mit LiNH<sub>2</sub> in wasserfreiem Toluol (3 Stdn.), Kristalle aus PAe. (Kp. 60—70°), F. 131,5—132,5°. — *Allyldiphenyllessigsäure*, beim Kochen von Diphenyllessigsäureallylester mit LiNH<sub>2</sub> in wasserfreiem Toluol, F. 138—140°; 72%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2439—40. Juli 1949. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) HILLGER. 2750

Margaret G. Pratt und S. Archer, *Die Darstellung von 3-Jodalizarin*. *3-Jodalizarin* wird aus *3-Nitroalizarin* über den *Dimethyläther* gewonnen.

Versuche: *1,2-Dimethoxy-3-nitroanthrachinon*, aus 45 g *3-Nitroalizarin* in A. u. 17,7 g KOH in A., Abfiltration des Salzes, Trocknen, langsames Erwärmen von 5,8 g des Salzes u. 32 g wasserfreier Soda mit 26 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat auf 140°, ½ Stde. bei dieser Temp., Waschen, Aufnehmen in Bzl., Filtration, Einengen u. Behandeln mit Ligroin; 2,4 g gelbe Nadeln, F. 165—167°. — Daraus *3-Amino-1,2-dimethoxyanthrachinon*, F. 204° (Bzl.). — *1,2-Dimethoxy-3-jodanthrachinon*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>J, aus 6 g Amin in Essigsäure durch Erwärmen, Zugabe von verd. HCl, Diazotierung mit 1,6 g wss. NaNO<sub>2</sub> bei 5°, Filtration, Zugabe zur Lsg. von 8,5 g KJ u. Erwärmen auf 60°, F. 165—167° (A.). — *1,2-Dioxy-3-jodanthrachinon* (*3-Jodalizarin*), C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>J, durch Demethylierung des vorst. Äthers, F. 228,6—229,7° (korr.), aus Xylol. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2938—39. Aug. 1949. Rensselaer, N. Y., Sterlin-Winthrop Res. Inst.) NITZSCHKE. 2800

Ronald A. Henry und William M. Dehn, *Aromatische Isocyanate als Reagenzien für die Identifizierung einiger heterocyclischer Verbindungen*. *Aromat. Isocyanate* sind bisher nur wenig für die Charakterisierung *heterocycl.* *Iminoverbb.* herangezogen worden. Vff. setzen die Isocyanate mit verschied. Heterocyclen um; die entstehenden Verb. sind meistens *substituierte Harnstoffverb.*, in Fällen, in denen neben der Imingruppe eine CO-Gruppe steht, sind infolge der Möglichkeit einer Enolisierung auch *Carbaminsäurederiv.* zu erwarten. Die Leichtigkeit der Bldg. der Deriv. nimmt mit der Zunahme der bas. Eigg. des Heterocyclus zu. Als Isocyanat eignet sich am besten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCO (I), weniger *α-Naphthylisocyanat* (II); in einigen Fällen wurde auch *p-Tolylisocyanat* (III) verwendet.

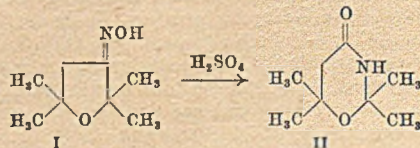
Versuche (alle FF. korr.): Bei der Darst. der Isocyanatderiv. wurde die Imino-verb. im allg. in geringem Überschuß verwendet: Zu 1 g Iminoverb. in möglichst wenig absol. Ae. wurden 0,5—0,7 g Isocyanat gegeben; das ausgefallene Deriv. wurde bald abfiltriert, mit Ae. u. PAe. gewaschen u. aus A., wss. A. oder Aceton + A. umkristallisiert. — Bei Unlöslichkeit der Iminoverb. in Ae. wurde in wenig sd. Bzl. oder Toluol bis zum Verschwinden des Isocyanatgeruchs gearbeitet. — Werden die Deriv. sehr schwer gebildet, kann die Imino-verb. mit dem Isocyanat auch auf 80° erhitzt werden. — Von



Carbazol, Theobromin, Barbitursäure, Harnsäure, 5,5-Dimethylhydantoin, Dihydrocollidin-dicarbon säureäthylester, 2,4-Dimethylpyrrol-3,5-dicarbon säureäthylester, Tetraphenylpyrrol, Tetraäpyrrol, 3-Methyl-4-isopropyliden-5-pyrazolon u. Succinimid konnten keine Reaktionsprodd. mit Isocyanat isoliert werden. — Aus *symm. Diphenylguanidin* (IV) u. III entstehen Prismen von N<sup>1</sup>.N<sup>3</sup>-Diphenyl-N<sup>2</sup>-[p-tolylcarbonyl]-guanidin, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub>, F. 133—134°, über einen zunächst erhaltenen Nd. mit dem F. 92°. IV + II, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub>, aus Ae. Rosetten von prismat. Nadeln, F. 139—140°. IV + I, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>4</sub>, F. 146—147° (Aceton). — Ferner wurden folgende Isocyanatverbb. aus den angegebenen Heterocyclen neu gewonnen: *Pyrolidin*, Kp. 87,5°; I-Deriv., F. 133—134°; II-Deriv., F. 168,5—169,5°. — *Pyrrrolin*, Kp. 90—91°; II-Deriv., F. 203,5—204,5°. — *Piperidin*, Kp. 106°; II-Deriv., F. 160,5—161,5°. — *2-Methylpiperidin*, Kp. 118—119°; I-Deriv., F. 115,5°; II-Deriv., F. 179—179,5°. — *Morpholin*, Kp. 128°; I-Deriv., F. 161,5—162°; II-Deriv., F. 197 bis 198°. — *2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydropyridin*, Kp.<sub>716</sub> 131—132°; II-Deriv., F. 110 bis 112°. — *Pyrrrol*, Kp. 131°; I-Deriv., F. 142—143°; III-Deriv., F. 192—194°; II-Deriv., F. 162—162,5°. — *Pyrazolin*, Kp. 144°; II-Deriv., F. 140—141°. — *3.5.5-Trimethyl-2-pyrazolin*, Kp.<sub>20</sub> 66—69°; I-Deriv., F. 97,5—98,5°; II-Deriv., F. 101,5—102,5°. — *d-Coinin*, Kp. 168°; I-Deriv., F. 72—72,5°; II-Deriv., F. 200—201°. — *dl-2-Methylindolin*, Kp.<sub>742</sub> 227°; I-Deriv., F. 144—144,5°; II-Deriv., F. 163,5—164°. — *dl-3-Methylindolin*, Kp.<sub>744</sub> 231°; I-Deriv., F. 140—140,5°. — *1.2.3.4-Tetrahydroisochinolin*, Kp. 234°; II-Deriv., F. 144—145°. — *1.2.3.4-Tetrahydrochinolin*, Kp. 251°; I-Deriv., F. 96°; II-Deriv., F. 162—164°. — *3-Methylphenmorpholin*, Kp. 254—256°; II-Deriv., F. 94—95°. — *3.5-Dimethylphenmorpholin*, aus 2-Nitro-3-methylphenoxyaceton (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, aus A. Nadeln, F. 48—49°), Kp.<sub>35</sub> 162°; II-Deriv., F. 134—135°. — *2-Phenylloxazolidin*, Kp.<sub>20</sub> 168°; I-Deriv., F. 113—114°; II-Deriv., F. 179,5—180°. — *2-Phenyl-4-äthylloxazolidin*, Kp.<sub>21</sub> 165°; II-Deriv., F. 132°. — *Benzothiazolin*, Kp. 270°; I-Deriv., F. 162°. — *Triacetamin*, F. 34,6—34,9° (wasserfrei); I-Deriv., F. 88—88,5°. — *Indol*, F. 52°; I-Deriv., Zers. bei 136°, F. 193—195°; II-Deriv., F. 147—149°. — *2-Methylindol*, F. 59—60°; I-Deriv., F. 188°. — *3-Methyl-5-äthoxy-pyrazol*, F. 66—67°; I-Deriv., F. 89—90°; III-Deriv., F. 84,5—85°. — *2-Ketohexamethylenimin*, F. 65—68°; I-Deriv., F. 66—67°; II-Deriv., F. 119—120°. — *Pyrazol*, F. 70°; II-Deriv., F. 108,5—109,5°. — *9-Methyl-9.10-dihydrophenanthridin*, F. 87,5—88,5°; I-Deriv., F. 149,5—150°; II-Deriv., F. 132—133°. — *Imidazol*, F. 89—90°; I-Deriv., F. 114,5—115,5°; II-Deriv., F. 238—239°. — *9.10-Dihydrophenanthridin*, F. 90°; I-Deriv., F. 141—141,5°; II-Deriv., F. 173—174°. — *3-Methylindol*, F. 95°; I-Deriv., F. 137°; II-Deriv., F. 193—194°. — *1.2.3-Benzotriazol*, F. 96—97°; I-Deriv., F. 140—141°; II-Deriv., F. 148—149°. — *3.5-Dimethylpyrazol*, F. 107°; I-Deriv., F. 66,5—67°; II-Deriv., F. 123,5—124,5°. — *1.2.4-Triazol*, F. 120—121°; I-Deriv., F. 112—112,5°. — *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, F. 127°; I-Deriv., F. 142—143°. — *2.4.5-Triphenyl-2-imidazolin*, F. 131—133°; I-Deriv., F. 171—172°; II-Deriv., F. 154—155°. — *Phthalimidin*, F. 150°; I-Deriv., F. 182,5—183°; II-Deriv., F. 218—219°. — *Benzimidazol*, F. 170°; I-Deriv., F. 153—154°; II-Deriv., F. 141,5—142°. — *2-Methylbenzimidazol*, F. 174°; I-Deriv., F. 128 bis 129°. — *Phenothiazin*, F. 180°; I-Deriv., F. 168—169°. — *4-Nitroindazol*, F. 181°; I-Deriv., F. 207,5°; II-Deriv., F. 262—263°. — *3.5-Diphenylpyrazol*, F. 199°; I-Deriv., F. 108°; II-Deriv., F. 152—153°; III-Deriv., F. 130—131°. — *5-Nitroindazol*, F. 209°; I-Deriv., F. 200°; II-Deriv., F. 226,5°. — *3-Methyl-5-pyrazolon*, F. 217°; I-Deriv., F. 237 bis 238°; II-Deriv., F. 195°; III-Deriv., F. 234—235°. — *Saccharin*, F. 223—228°; I-Deriv., F. 183°; III-Deriv., F. 192°. — *4.5-Diphenylimidazol*, F. 229°; I-Deriv., F. 210,5°. — *5-Methyl-3-pyrazolcarbonsäure*, F. 236°; I-Deriv., F. 158—160°. — *Phthalimid*, F. 238°; I-Deriv., F. 146—147°; III-Deriv., F. 155—156°. — *Kreatinin*, F. 260°; III-Deriv., F. 197 bis 198° (J. Amer. chem. Soc. 71. 2297—2300. Juli 1949. Univ. of Washington, Chem. Dep.)

NITZSCHKE. 3000

G. F. Hennion und Joseph L. O'Brien, *Die Beckmannsche Umlagerung von 2.2.5.5-Tetramethyltetrahydro-3-furanonoxim*. (Vgl. C. 1941. I. 193.) 2.2.5.5-Tetramethyltetrahydro-3-furanonoxim (I) (F. 122—123°) geht bei der BECKMANNschen Umlagerung mit 77%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in das Lactam II über, das sich sofort unter den Reaktionsbedingungen in β,β-Dimethylacrylsäure (Nadeln aus PAe., F. 66—67°; Dibromid, F. 105—106°), Aceton (Kp. 62°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,381; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 123—124°, 64% Ausbeute) u. NH<sub>3</sub> (55% Ausbeute) spaltet. Demnach kommt I trans-Struktur zu. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2933. Aug. 1949. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.)



K. FABER. 3051

Robert Levine, John V. Heid und Martin W. Farrar, *Weitere Versuche zur Acylierung von Thiophen und Furan in Gegenwart von Borfluoridkomplexen*. Der Reaktionsmechanis-



mus für die Acylierung von Thiophen u. Furanderivv. in Ggw. von BF<sub>3</sub>-Komplexen wird eingehend erörtert. Für die Darst. von 2-Thienyl- u. 2-Furylketonen nach dieser Meth. vgl. HEID u. LEVINE (C. 1949, I. 50). Die höchsten Ausbeuten werden bei der Acylierung mit aliph. Säureanhydriden in Ggw. des BF<sub>3</sub>-Essigsäure-Komplexes erhalten. Auch die Verwendung von Säurechloriden u. BF<sub>3</sub>-Ätherat zeigt gute Ausbeuten, während die direkte Acylierung von Thiophen mit BF<sub>3</sub>-Essigsäure nur geringe Ausbeute an 2-Thienylmethylketon ergibt.

Versuche: Zur Acylierung von Thiophen u. Furan mit Säureanhydriden in Ggw. des BF<sub>3</sub>-Essigsäure-Komplexes werden 1 Mol mit 1,15 Mol des Säureanhydrids bei 0° unter Rühren mit 18,5 g des BF<sub>3</sub>-Essigsäure-Komplexes versetzt. Die Temp. steigt sofort auf 110—115° u. wird innerhalb 15 Min. auf Zimmertemp. gedrosselt. Nach 1½ Stdn. Rühren wird mit 200 cm<sup>3</sup> W. hydrolysiert; Ausbeuten 75—92%. — Zur Acylierung von Thiophen mit Säurechloriden u. BF<sub>3</sub>-Ätherat werden 1,5 Mol mit 0,5 Mol Säurechlorid u. 14 g BF<sub>3</sub>-Ätherat wie oben zur Rk. gebracht, die nach Aufhören der HCl-Entw. (ca. 1—2 Stdn.) beendet ist. — Die Acylierung von 2,5-Dimethylfuran mit Säureanhydriden u. BF<sub>3</sub>-Ätherat wird wie oben durchgeführt, jedoch der Katalysator bei Zimmertemp. zugefügt. 3-Acetyl-2,5-dimethylfuran, Kp.<sub>23</sub> 95°; Ausbeute 65%; *Ozim*, F. 75—76°. — 3-Propionyl-2,5-dimethylfuran, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>23</sub> 105—108°; Ausbeute 63%; *Dinitrophenylhydrazon*, F. 171—172°. — 3-[*n*-Butyryl]-2,5-dimethylfuran, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>23</sub> 115—117°; Ausbeute 60%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 146—147°. — Zur direkten Acylierung von Thiophen mit dem BF<sub>3</sub>-Essigsäure-Komplex wurden 0,76 Mol in 200 cm<sup>3</sup> CS<sub>2</sub> gelöst u. bei 45° Badtemp. 0,38 Mol des Komplexes innerhalb 2 Stdn. zugegeben u. noch 1 Stde. gekocht. 2-Acetylthiophen, Kp.<sub>7</sub> 79—80°; Ausbeute 25,4%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1207—09. April 1949. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.) POMMER. 3071

M. W. Partridge und H. A. Turner, *Herstellung von 1-Aryl-4,5-dihydroglyoxalinen*. Bei der Umwandlung von N-2-Chloräthylcarboxamiden (darstellbar aus Imino-2-chloräthyläthern) in die entsprechenden Imidchloride entstehen in Ggw. eines Arylamins N'-substituierte N-2-Chloräthylamidiniumchloride, die beim Behandeln mit Alkali zu 1-Aryl-4,5-dihydroglyoxalinen cyclisiert werden. Läßt man auf die Amidiniumchloride alkoh. Pikrinsäure einwirken, so erhält man nicht Amidiniumpikrate, sondern Dihydroglyoxalinpikrate. — Die Aminolyse der Imino-2-chloräthyläther führt in äther. Lsg. zu Acetamidinen u. Oxazolinen, in alkoh. Lsg. dagegen zu Amidinen u. Oxazolinen.

Versuche: *Phenylacetimino-2-chloräthylätherhydrochlorid* (I), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONCl·HCl, aus Äthylchlorhydrin u. Benzylcyanid in Ggw. von wasserfreiem HCl bei 0°, F. 160° (Zers.); Ausbeute 98%. — *N-2-Chloräthylphenylacetamid* (II), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ONCl, durch 1std. Erhitzen der aus I mit KOH bei 0° erhältlichen freien Base auf 130°, aus Bzn., F. 80°; Ausbeute 75% (bei der Umsetzung von Phenylacetylchlorid mit 2-Chloräthylaminhydrochlorid beträgt die Ausbeute an II nur 28%). — *N-2-Chloräthylbenzamid* (III), analog aus Benzimino-2-chloräthylätherhydrochlorid (IV), aus Bzn., F. 105°; Ausbeute 86%. — *N-2-Chloräthylbenzimidchlorid* (V), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, durch 3std. Erhitzen von III mit PCl<sub>5</sub> auf 110°, Kp.<sub>1</sub> 120—122°; Ausbeute 70%. — *N'-Phenyl-N-2-chloräthylphenylacetamidiniumchlorid* (VI), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, aus II u. Anilin in Ggw. von PCl<sub>5</sub> u. Bzl., aus verd. A., F. 193—194°; Ausbeute 87%. — *N'-p-Tolyl-N-2-chloräthylphenylacetamidiniumchlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl·HCl, aus II u. p-Toluidin, aus W., F. 196—197°; Ausbeute 97%. — *1-Phenyl-2-benzyl-4,5-dihydroglyoxalin*, durch Einw. von Alkali auf VI, Harz; Ausbeute 95% (Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 188°; Reineckat, aus verd. Aceton, F. 158—159° [Zers.]). — *1-p-Tolyl-2-benzyl-4,5-dihydroglyoxalin*, analog, Harz; Ausbeute 97% (Pikrat, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 170°). — *1,2-Diphenyl-4,5-dihydroglyoxalin*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>, durch Kochen von III oder V mit Anilin in Ggw. von PCl<sub>5</sub> u. Bzl., aus Bzn., F. 74—75°; Ausbeute 92% (Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Prismen aus A., F. 174 bis 175°; p-Toluolsulfonat, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 205—207°). — Analog entstehen: *2-Phenyl-1-p-tolyl-4,5-dihydroglyoxalin*, Ausbeute 90% (Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus verd. A., F. 162 bis 163°; p-Toluolsulfonat, C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, Prismen aus Isopropanol, F. 165°). — *2-Phenyl-1-p-chlorphenyl-4,5-dihydroglyoxalin*, Ausbeute 90% (Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Cl, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 190°; p-Toluolsulfonat, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClS, aus Isopropanol, F. 163—164°). — *2-Phenyl-1-p-nitrophenyl-4,5-dihydroglyoxalin*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Blättchen aus Isopropanol, F. 177,5°; Ausbeute 67% (Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, aus Chlf., F. 173—174°). — *2-Phenyl-1-[2'-naphthyl]-4,5-dihydroglyoxalin*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl., F. 131°; Ausbeute 90% (Pikrat, C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 230°; p-Toluolsulfonat, C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, aus Isopropanol, F. 106°). — Bei der Einw. von NH<sub>3</sub> auf I in Ae. (48 Stdn.) entstehen II; Ausbeute 52%, u. 2-Benzylloxazin, Ausbeute 41% (Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, F. 144°). Bei der Einw. von NH<sub>3</sub> auf I in A. (6 Stdn.) entsteht *Phenylacetamidin*, Ausbeute 78% (Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 227—228°; Benzolsulfonat, F. 185—186°). Bei der Einw. von



NH<sub>3</sub> auf IV in A. (6 Stdn.) entstehen 2-Phenylloxazolin, F. 245° (Zers.); Ausbeute 72% (Pikrat, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 180—180,5°), u. Benzamidin, Ausbeute 10% (Pikrat, F. 238 bis 238,5°). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1308—10. Mai. Nottingham, Univ.)

NOUVEL 3102

W. J. Close, Burris D. Tiffany und M. A. Spielman, *Die analgetische Wirksamkeit einiger Benzoxazolonderivate*. Eine Anzahl Benzoxazolonderivv. wird auf bekannte Weise dargestellt u. auf therapeut. Wirksamkeit untersucht. Alle N-Alkyl-, N-Acyl- u. N-Di-alkylaminoalkylderivv. sowie einige kernsubstituierte Derivv. zeigen milde analget. Wirksamkeit; vgl. Tabelle im Original. Die Ausbeuten konnten durch Variation der Reaktionstemp. u. -zeiten wesentlich gesteigert werden.

Versuche: *p*-Propylphenol, durch Entmethylierung von *p*-Propylanisol mittels 48% ig. HBr in Essigsäureanhydrid durch 3tägiges Kochen; Kp.<sub>0.75</sub> 79—80°; 93% (Ausbeute). — *p*-Oxyvalerophenon, mit überschüssigem AlCl<sub>3</sub> aus Phenol u. Valerylchlorid in Nitrobenzol; Kp.<sub>0.6-0.8</sub> 150—160°; 87%. — Daraus *p*-Amylphenol, durch Red. nach CLEMMENSEN; Kp.<sub>1.4</sub> 103—107°; 85%. — 2-Amino-4-methylphenolhydrochlorid, aus 2-Nitro-4-methylphenol durch Druckhydrierung in A. mit RANEY-Ni bei 75°; F. 222 bis 224° (Zers.); 90%. — 2-Nitro-4-propylphenol, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, durch eine Modifikation des Verf. nach BARANGER (Bull. Soc. chim. France, Mém. [4] 49. [1931.] 1217; C. 1932. I. 50); Kp.<sub>0.85</sub> 92—96°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5574; 83%. — Daraus 2-Amino-4-propylphenolhydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NCl, mit RANEY-Ni, F. 245—252° (Zers.); 98%. — 2-Nitro-4-amyphenol, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus *p*-Amylphenol durch Nitrieren bei -10° in Essigsäure; Kp.<sub>0.5</sub> 100—105°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5253; 75%. — 2-Amino-4-amyphenol, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON, aus vorst. Verb. über das Hydrochlorid; F. 128° (Pae.). Hydrochlorid, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>ONCl, aus A., F. 194°; 84%. — 2-Amino-4,5-dimethylphenol, aus 2-Benzolazo-4,5-dimethylphenol durch Red. in alkal. Lsg. mit NaHSO<sub>3</sub>; F. 171—175°; 77%. — 2-Benzolazo-4-methoxyphenol, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus diazotiertem Anilin u. Hydrochinonmonomethyläther in wss. Lsg. bei -5 bis 0°; rote Nadeln aus A., F. 72,5—73,5°; 89%. — Daraus 2-Amino-4-methoxyphenolhydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, aus A., F. 210—213° (Zers., in evakuierter Capillare). — Die Darst. der Stamm-Benzoxazolone geschah entweder durch Erhitzen der entsprechenden 2-Amino-4-alkylphenole mit Harnstoff auf 180° während 2 Stdn., Dest. der Reaktionsprod. u. Kristallisation, oder durch kurzes Kochen von Phosgen in Essigester mit dem 2-Aminoalkylphenol u. KOCOCH<sub>3</sub> in Essigester. — 6-Chlorbenzoxazolone, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>NCl, wurde aus Benzoxazolone durch Chlorierung mit SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Essigsäure bei 0°, Stehen über Nacht bei Zimmertemp. u. anschließendes 1std. Erhitzen auf 100° dargestellt; Blättchen aus A., F. 194—195°; 81%; Behandlung mit NaOH gab 2-Chlor-5-aminophenol, prismat. Nadeln, F. 152—154° (Zers.). — Die Alkylierung der Benzoxazolone wurde mit 0,84n KOH in Cellosolve (Glykolmonoäthyläther) u. Alkyljodid durch 6std. Kochen durchgeführt, oder unter N<sub>2</sub> das entsprechende Benzoxazolone in einer Lsg. von Na in Cellosolve gelöst u. Alkylbromid zugepfropft; nach 1std. Kochen wurde erneut eine Lsg. von Cellosolve-Na u. Alkylbromid zugesetzt u. weiter 1 Stde. gekocht. — *N*-[*n*-Butyl]-benzoxazolone, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.3</sub> 129 bis 130°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5316; 62%. — *N*-Isobutylbenzoxazolone, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, Prismen aus Pentan, F. 63,5—65°; 76%. — *N*-[*n*-Amyl]-benzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 140—142°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5268; 40% mittels KOH in Äthylenglykol. — *N*-Isoamylbenzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Prismen aus Pentan, F. 40—40,5°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5248; 90%. — *N*-sek.-Amylbenzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.3</sub> 132—134°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5280; 40%. — *N*-Allylbenzoxazolone, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0.8</sub> 112—114°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5536; 66%. — *N*-Diäthylaminoäthylbenzoxazolonehydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, tieferschm. Form, Prismen aus Aceton-A., F. 140—147°, geht beim Schmelzen in die höherschm. über, F. 171—173°; 66%. — 5-Methylbenzoxazolone, F. 128 bis 129°; 88%. — *N*-[*n*-Butyl]-5-methylbenzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.2</sub> 138—140°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5300; 67%. — *N*-Isobutyl-5-methylbenzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Prismen aus Pentan, F. 61—62°; 70%. — *N*-[*n*-Amyl]-5-methylbenzoxazolone, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0.8</sub> 136—138°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5239; 65%. — *N*-Isoamyl-5-methylbenzoxazolone, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.3</sub> 142—143°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5230; 65%. — *N*-sek.-Amyl-5-methylbenzoxazolone, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.2</sub> 130—133°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5251; 54%. — 5-[*n*-Propyl]-benzoxazolone, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus Pentan, F. 66,5—68°; 79%. — *N*-[*n*-Butyl]-5-[*n*-propyl]-benzoxazolone, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 164—167°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5196; 95%. — *N*-Isobutyl-5-[*n*-propyl]-benzoxazolone, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.2</sub> 141 bis 144°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5197; 65%. — *N*-[*n*-Amyl]-5-[*n*-propyl]-benzoxazolone, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.4</sub> 162—164°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5157; 66%. — *N*-Isoamyl-5-[*n*-propyl]-benzoxazolone, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0.8</sub> 148—150°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5167; 66%. — *N*-sek.-Amyl-5-[*n*-propyl]-benzoxazolone, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.1</sub> 148—151°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5197; 38%. — 5-[*n*-Amyl]-benzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus Pae., F. 62—64°; 90%. — *N*-Methyl-5-[*n*-amyl]-benzoxazolone, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, mittels NaOCH<sub>3</sub> u. Dimethylsulfat in Methanol dargestellt, Nadeln aus Pae., F. 55—56,5°; 96%. — *N*-[*n*-Propyl]-5-[*n*-amyl]-benzoxazolone, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 167—170°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5180; 94%. — *N*-Isobutyl-5-[*n*-amyl]-benzoxazolone, C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0.6</sub> 146—148°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5144;



90%. — *N*-[*n*-Amyl]-5-[*n*-amyl]-benzoxazolone, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>1.4</sub> 178—180°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5115; 93%. — 5,6-Dimethylbenzoxazolone, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus A., F. 177—178°; 68%. — *N*-Äthyl-5,6-dimethylbenzoxazolone, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, mittels Na-Äthylat u. Diäthylsulfat in A. dargestellt, Nadeln aus A.-PAe., F. 86—87°; 73%. — *N*-[*n*-Butyl]-5,6-dimethylbenzoxazolone, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, tieferschm. Form, Prismen aus PAe., F. 61—63°; durch Schmelzen höherschm. Form, F. 68—69°; 80%. — *N*-Isoamyl-5,6-dimethylbenzoxazolone, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus wss. A., F. 50—51°; 86%. — 5-Methoxybenzoxazolone, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, Prismen aus A., F. 170—172°; 76%. — *N*-Isobutyl-5-methoxybenzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, Prismen aus A.-PAe., F. 57—58°; 87%. — *N*-[*n*-Amyl]-5-methoxybenzoxazolone, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>1.4</sub> 168—172°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5299; 92%. — *N*-Methyl-6-chlorbenzoxazolone, C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl, Blättchen aus A., F. 104—105°; 85%. — *N*-Isopropyl-6-chlorbenzoxazolone, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NCl, Nadeln aus A.-PAe., F. 91—92°; 40%. — *N*-Isoamyl-6-chlorbenzoxazolone, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, Blättchen aus PAe., F. 46—47°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5308; 62%. — *N*-Acetyl-5-methoxybenzoxazolone, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N: 5-Methoxybenzoxazolone wurde in Na-Methylatlg. gelöst u. das Lösungsm. im Vakuum vertrieben, der Rückstand mit Essigsäureanhydrid versetzt u. 10 Min. stehen gelassen; Nadeln aus A., F. 102—103°; 95%. — *N*-Acetylbenzoxazolone, F. 92—94°; 66%. — Die Prüfung auf analget. Wirksamkeit geschah nach einer modifizierten Meth. von ANDREWS u. WORKMAN (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 73. [1941.] 99). Die besten Verbb. erreichten die Wirksamkeit des Aspirins u. waren viel schwächer als Demarol. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1265—68. April 1949. Abbott Laborr.) POMMER. 3122

Hans Beyer, *Über Thiazole*. 2. Mitt. *Über die Synthese der Hydrazothiazole und ihre Oxydation zu Azothiazolen*. (Mitbearbeitet von Henda Schulte u. Günther Henseke.) (I vgl. C. 1941. II. 1960; vgl. auch MARKEES, KELLERHALS u. ERLÉNMEYER, C. 1948. II. 393.) Hydrazin-*N,N'*-bithiocarbonsäureamid (I) kondensiert sich mit  $\alpha$ -halogenierten Carbonylverbb. zu Hydrazothiazolen. So entsteht aus I mit 2 Moll. Monochloracetaldehyd (II) die Stammverb., das Hydrazothiazol-(2,2') (III), mit Monochloraceton (IV) das 4,4'-Dimethyl-III (V) u. mit  $\omega$ -Chloracetophenon (VI) das 4,4-Diphenyl-III (VII). Mit HNO<sub>2</sub> in wss. Lsg. werden die III-Deriv. zu den entsprechenden Azothiazolen oxydiert. — Eine andere Art von Hydrazothiazolen entsteht durch Kondensation von Hydrazin-*N,N'*-bithiocarbonsäureamid-*S*-monomethyläther (VIII) mit  $\alpha$ -Halogen-carbonylverbindungen. So bildet sich mit IV das Dihydrochlorid des *S*-Methyl- $\beta$ -N-[4-methylthiazolyl-(2)]-isothiosemicarbazids (IX). Dies färbt bei Injektion ins Gewebe der Maus Organe, Skleren, Blut u. Harn blau.

Versuche: In die Lsg. von 76 g NH<sub>2</sub>CNS in 300 cm<sup>3</sup> W. wurden bei 80° 65 g N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Pulver eingetragen u. nach Lsg. zum Sieden erhitzt. Nach Stehen über Nacht 38—40 g I, F. 221—223° (aus W.). — Eine Suspension von 1/20 Mol. I in 75 cm<sup>3</sup> 90% ig. A. wurde mit 1/10 Mol. II 15—20 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Den in wenig A. aufgenommenen Nd. wusch man mit A. u. Aceton: 10 g rohes III-Dihydrochlorid (X), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·2 HCl, Stäbchen aus verd. HCl + 96% ig. A. (1:2), bleiben in geschlossenem Röhrchen farblos, keine Zers. bis 300°. Die Darst. ist einfacher mit  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlordiäthyläther statt mit II auszuführen. Das freie III färbt sich schnell blau. — Durch 1std. Erhitzen (Wasserbad) von 1,35 g X mit 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid entstand Diacetyl-III, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 183—185°. — 5,42 g X in 25 cm<sup>3</sup> W. wurden mit einer wss. Lsg. von 1,4 g NaNO<sub>2</sub> versetzt. Nach raschem Absaugen 3,5 g Azothiazol-(2,2'), C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, kupferrote Nadeln aus A. + Essigester (1:1), bei 160° Dunkelfärbung u. bei 175° plötzliche Zersetzung. — Aus I u. IV (100 cm<sup>3</sup> A., 20—30 Min.) entsprechend III 11,5 g V-Dihydrochlorid (XI), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·2 HCl, F. 300° (aus verd. HCl + A.), in reiner Form haltbar. Hieraus in wss. Lsg. mit Na-Acetat V, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Nadeln (in mäßig warmem Methanol + A. gelöst, mit W. bis zur Trübung versetzt), F. 174°, an der Luft violett werdend. — Durch 1std. Erhitzen von XI mit der 10fachen Menge Acetanhydrid, Einengen im Vakuum, Abdampfen mit Eisessig u. Aufnehmen in Methanol Diacetyl-V, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Blättchen aus Methanol, F. 149—150°. — Ähnlich X wurde XI mit HNO<sub>2</sub> oxydiert zu 4,4'-Dimethylazothiazol, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, rotbraune Nadeln aus Gemisch von Toluol, Chlf. u. A., F. 185°. — Aus I u. VI (wie XI, 30 Min.) erhielt man 14 g VII, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, fast farblose Blättchen aus Eisessig, F. 216—218° (Zers.). — In die Suspension von 3,5 g VII in 10 cm<sup>3</sup> 2n HCl u. einigen Tropfen A. ließ man die berechnete Menge NaNO<sub>2</sub>-Lsg. fließen u. erwärmte zum Sieden: 4,4'-Diphenylazothiazol-(2,2'), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, dunkelrote Spieße aus Essigester + Chlf. (1:1), F. 243—245°. — 8,2 g VIII in 80 cm<sup>3</sup> A. wurden mit 5 g IV 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Bei 0° wurde abgesaugt u. mit A. u. Aceton gewaschen: 6,5 g IX, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·2 HCl, Nadeln aus Methanol oder A. u. etwas alkoh. HCl, F. 234 bis 235° (Zers.); mit Alkalien Dunkelblaufärbung. (Chem. Ber. 82. 143—47. März 1949. Berlin u. Greifswald, Univv.) LEHMSTEDT. 3142



Hans Beyer und Günther Henseke, *Über Thiazole*. 3. Mitt. *Eine neue Oxydationsmethode von Hydrazothiazolen zu Azothiazolen*. (Mitbearbeitet von Alfred Kreuzberger.) (2. vgl. vorst. Ref.) Einige *Hydrazothiazole* wurden nach der Meth. der 2. Mitt. dargestellt u. durch warme verd.  $\text{HNO}_3$  zu folgenden *Azothiazolen* oxydiert: *4,4',5,5'-Tetraphenylazothiazol-(2,2')* (I), *4,4'-Dimethyl-* (II) u. *4,4'-Diphenylazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester* (III) — *Azothiazol-(2,2')* (IV) u. *4,4'-Dimethyl-IV*, die in der 2. Mitt. (l. c.) durch Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  hergestellt wurden, erhielt man jetzt aus den Dihydrochloriden der entsprechenden Hydrazothiazole mit überschüssiger kalter rauchender  $\text{HNO}_3$ ; die Oxydation zu *4,4'-Diphenyl-IV* gelang erst in der Wärme (Wasserbad).

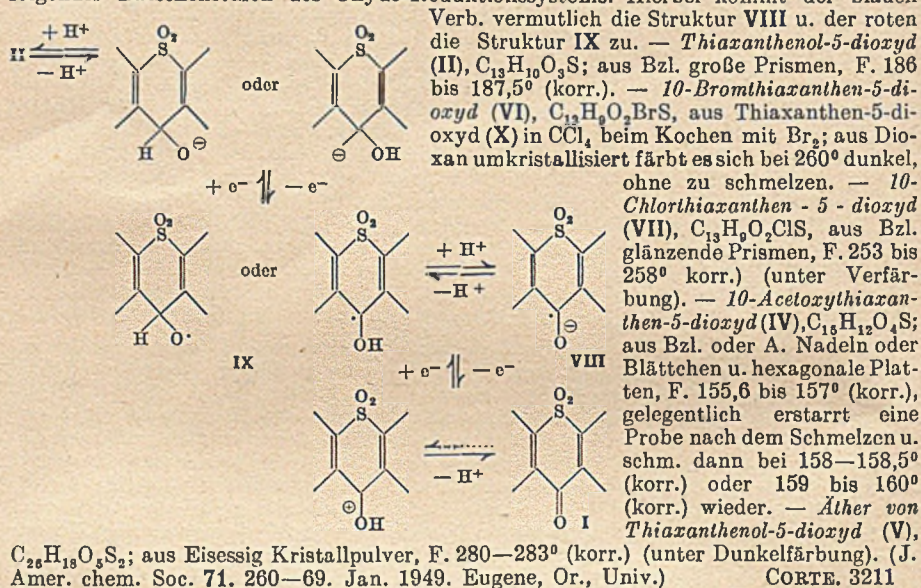
Versuche: Eine Suspension von  $\frac{1}{50}$  Mol. Hydrazin-N,N'-bisthiocarbonsäureamid (V) in 50 cm<sup>3</sup> 90%ig. A. wurde mit  $\frac{2}{50}$  Mol. Desylchlorid auf dem Wasserbade bis zur Lsg. u. folgenden Kristallisation erwärmt. Nach 1 Stde. bei 0° filtriert u. mit A. u. Aceton gewaschen: 80% *4,4',5,5'-Tetraphenylhydrazothiazol-(2,2')* (VI),  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$ , Nadeln, F. 195—196° (Rotviolett-färbung). Beim Umlösen aus höhered. Solventien Bldg. von I. — Aus 0,5 g VI u. 10 cm<sup>3</sup> *Acetanhydrid* (VII) auf dem Wasserbade *Diacetyl-VI*,  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}_2$ , Prismen u. Blättchen aus Eisessig, F. 222—224° (Braunfärbung). — Die Suspension von 1 g VI in 10 cm<sup>3</sup> verd.  $\text{HNO}_3$  wurde langsam erwärmt: plötzliche Dunkelrotfärbung, 100% I,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_2$ , dunkelrote Nadeln aus A., Bzl., Chlf. oder Essigester, F. 252°. I u. VI gaben mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  intensive Blaufärbung. — Aus V u.  $\alpha$ -Chloracetessigester entsprechend VI (80 cm<sup>3</sup> A.) 80% *4,4'-Dimethylhydrazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester* (VIII),  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ , hellgelbe Nadeln, F. 245—246°. Hieraus mit VII *Diacetylverb.*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$ , Prismen aus Eisessig, F. 246—248°. — Durch langsames Erhitzen einer Suspension von 1,85 g VIII in 25 cm<sup>3</sup> verd.  $\text{HNO}_3$  100% II,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ , zinnoberrote (aus A.) u. hellrote (aus Essigester) Nadeln, F. 198—200°. — Aus V u. Benzoylchloressigester wie VIII (aber absol. A.,  $\frac{1}{2}$  Stdn.) *4,4'-Diphenylhydrazothiazol-(2,2')-dicarbonsäure-(5,5')-diäthylester* (IX),  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ , F. 249—250° (mit Chlf. u. Essigester ausgekocht). Das lufttrockne IX hat 2 Moll. Kristallalkohol. — Aus 1 g IX mit 25 cm<sup>3</sup> VII *Diacetyl-IX*,  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2$ , Prismen aus Eisessig, F. 174—175°. — 2 g IX gaben beim Kochen mit 30 cm<sup>3</sup> verd.  $\text{HNO}_3$  III,  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2$ , kirschrote Nadelchen aus Chlf. + Essigester, F. 226°. (Chem. Ber. 82. 148—52. März 1949.) LEHMSTEDT. 3142

Hans Heymann, *Die zweistufige Reduktion-Oxydation von Thiaxanthon-5-dioxyd und Thiaxanthenol-5-dioxyd*. Red. von I mit Zn-Staub in 80%ig. Essigsäure liefert glatt II, das bei relativ schnellem Erhitzen einen schärferen F. zeigt, jedoch beim Schmelzen selbst in V übergeht. II gibt mit Essigsäureanhydrid in Pyridin IV, das auch aus I mit Zn-Staub u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von etwas Triäthylamin entsteht, während die Verwendung größerer Mengen Triäthylamin zu einer Verunreinigung des Reaktionsprod. durch eine gelbe Verb. unbekannter Konst. führt. IV entsteht auch aus VI mit Ag-Acetat u. VI aus X mit  $\text{Br}_2$  in  $\text{CCl}_4$ . Wird die warme Lsg. von II oder IV in Essigsäure mit konz. HCl behandelt, so krist. sofort VII, während beim Kochen der Mischung unter HCl-Entw. II entsteht. Behandlung von IV mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in wss. Essigsäure oder wss. A. ergibt in geringer Ausbeute II verunreinigt mit V. Bei 48std. Kochen von IV mit Na-Benzolat in alkoh. Lsg. wurden 63% IV unverändert zurückgehalten, während Na-Methylat in prakt.  $\text{O}_2$ -freiem absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. bei  $\text{O}_2$ -Ausschluß II in 87%ig. Ausbeute lieferte. Wäre die 10-Stellung durch die Base angegriffen worden, so hätte III entstehen müssen. Es ist also zu folgern, daß unter alkal. u. sauren Bedingungen eine schnelle Hydrolyse von IV stattfindet. — Werden alkoh. Lsgg. von II oder IV mit Alkali behandelt, so entsteht eine intensiv blaue Färbung, wobei im Falle von IV zweifellos eine Hydrolyse der Farbblgd. vorangeht. Die blaue Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, kommt nach kurzer Zeit wieder, kann dann wieder zum Verschwinden gebracht werden usw. bis schließlich die Lsg. farblos bleibt u. nur I enthält, das bei Verwendung von wss. Pyridin als Lösungsm. in 93%ig. Ausbeute isoliert werden konnte. Werden  $\text{O}_2$ -freie Lsgg. von II u. alkoh. Alkali miteinander gemischt, so unterbleibt die Farbblgd.; wird dagegen eine  $\text{O}_2$ -freie Lsg. von alkoh. KOH zu einer  $\text{O}_2$ -freien Lsg. äquimol. Mengen I u. II gegeben, so tritt sofort die intensiv blaue Farbe auf, die zweifellos ident. ist mit der von GRAEBE u. SCHULTHESS (Liebigs Ann. 263. [1891.] 11) beobachteten. Da I beim Erhitzen mit alkoh. KOH ebenfalls die Blaufärbung ergibt u. somit eine Red. durch das Äthylation eintreten muß, wurde versucht, aus der blauen Lsg. Acetaldehyd zu isolieren, doch ohne Erfolg; offenbar werden die kleinen Mengen Acetaldehyd in dem stark alkal. Medium schnell aldolisiert. In neutraler alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. oxydiert I den A. mit meßbarer Geschwindigkeit zu Acetaldehyd. Unters. des Absorptionsspekt. des blauen Materials, wie es in Pyridinlsgg. verschied. Alkalikonz. vorliegt, ergab Absorptionsbanden bei 370 u. 570  $\mu$ , getrennt durch ein Absorptionsminimum bei 475  $\mu$ . Colorimet. Best. der Farbinintensität wss. alkal. Pyridinlsgg., die vor Alkalizusatz je 8,4  $\cdot 10^{-3}$  Mol./Liter I u. II enthielten, ergab relative opt. DD. von 1:2,5:8 bei Änderung der Hydroxydkonz. von 0,027 auf

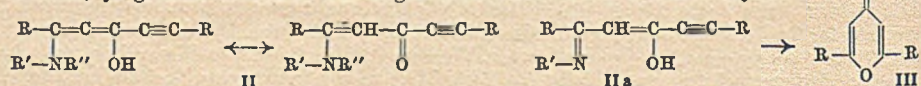


0,14 bzw. 0,91 Mol./Liter. Neben dem blauen befindet sich in dem Oxydo-Reduktionssystem offenbar noch ein roter Bestandteil in sehr geringer Konzentration. In zugeschmolzenen Glasgefäßen bleiben die blauen Lsgg. offenbar lange Zeit unverändert, während bei 2-tägigem Erhitzen auf 110° die Farbe verschwindet u. die Lsg. Sulfid u. Xanthon (10–15%) neben wenig I enthält. Schnelle Neutralisation der blauen Lsg. mit Säure ergibt ein Gemisch von reinem I u. II. Alle diese Beobachtungen sprechen dafür, daß der farbige Körper eine Zwischenstufe zwischen I u. II darstellt u. als neuer Typ eines Semichinons, das sich von einem einfachen Keton ableitet, aufzufassen ist. Auf Grund von potentiometr. Titrationsen von II mit Ferricyanid in wss. Pyridin u. wss. Dioxan bei p<sub>H</sub>-Werten von ca. 12,5–14,5 kommt VI. zur Annahme folgender Zwischenstufen des Oxydo-Reduktionssystems. Hierbei kommt der blauen

Verb. vermutlich die Struktur VIII u. der roten die Struktur IX zu. — *Thiazanthenol-5-dioxyd* (II), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S; aus Bzl. große Prismen, F. 186 bis 187,5° (korr.). — *10-Bromthiazanthen-5-dioxyd* (VI), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>BrS, aus Thiazanthen-5-dioxyd (X) in CCl<sub>4</sub> beim Kochen mit Br<sub>2</sub>; aus Dioxan umkristallisiert färbt es sich bei 260° dunkel, ohne zu schmelzen. — *10-Chlorthiazanthen-5-dioxyd* (VII), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>ClS, aus Bzl. glänzende Prismen, F. 253 bis 258° (korr.) (unter Verfarbung). — *10-Acetoxythiazanthen-5-dioxyd* (IV), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S; aus Bzl. oder A. Nadeln oder Blättchen u. hexagonale Platten, F. 155,6 bis 157° (korr.), gelegentlich erstarrt eine Probe nach dem Schmelzen u. schm. dann bei 158–158,5° (korr.) oder 159 bis 160° (korr.) wieder. — *Äther von Thiazanthenol-5-dioxyd* (V),



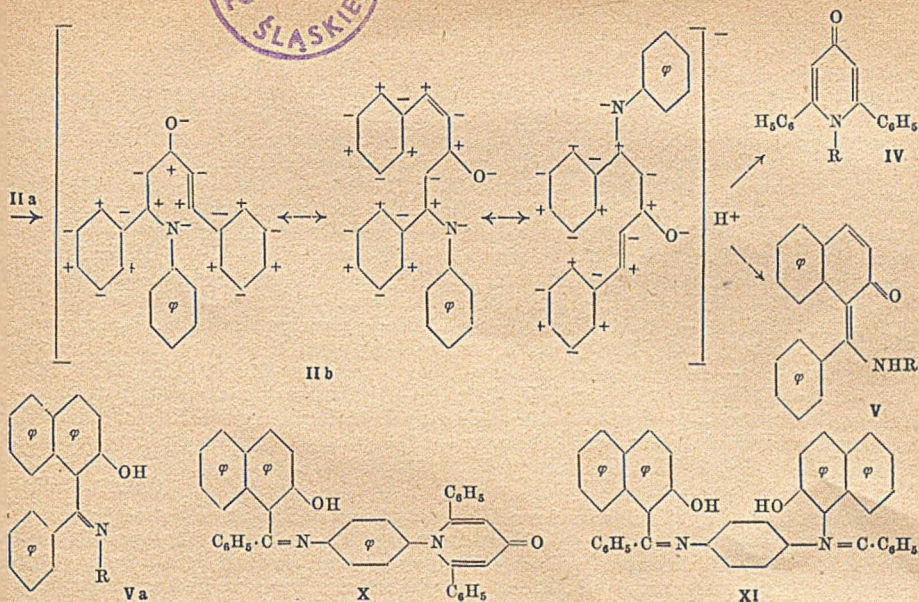
**Janine Chauvelier, Über die Addition von Wasser, Ammoniak und nichttertiären Aminen an α,α'-Diacetylenketone.** Durch Addition von NH<sub>3</sub>, prim. oder sek. Aminen an α,α'-Diacetylenketone R-C≡C-CO-C≡C-R (I) in der Kälte entstehen nach Unters. des Vf. im allg. gelb gefärbte Aminoverbb., für die nach ihren physikal. Eig. u. dem Verlauf ihrer KMnO<sub>4</sub>-Oxydation die Formeln (II) (sek. Amine) bzw. IIa (NH<sub>3</sub> u. prim. Amine) am wahrscheinlichsten sind. Die Bldg. dieser Verb. erfolgt um so leichter, je größere Basizität das angewandte Amin besitzt. Durch Hydro-



lyse mit HCl oder besser mit 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gehen die II u. IIa in *Pyronderiv.* III über, die auch durch indirekte Hydratation der I über deren Hg-Verb. entstehen. IIa-Verb. mit R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> werden im Gegensatz zu den II beim Erhitzen auf höhere Temp. leicht zu *Pyridonderiv.* IV u. zu orangerot gefärbten Prodd. isomerisiert. Vf. nimmt als Zwischenzustand die ionisierten Formen IIb an, die durch verschied. Festlegung des Protons teils in IV, teils in naphthochinoide Verb. übergehen können. Die Ergebnisse des oxydativen Abbaus der orangeroten Prodd. u. Vgl. ihrer Spektren mit ähnlich gebauten Verb. sprechen für die Strukturen V oder Va.

**Versuche:** *Propylenbromid*, aus Isopropanol u. Br<sub>2</sub> bei 350° in Ggw. von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *Propin*, aus der vorst. Verb. u. K-Alkoholat am Rückfluß. — *Heptadiin-2,5-ol-4*, durch mehrmaliges Einleiten von Propin in äther. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr-Lsg. bei -20°, Erhitzen u. Zu-





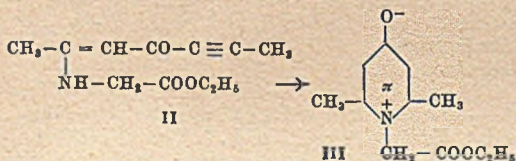
gabe von Äthylformiat nach dem Erkalten, Kp.<sub>15</sub> 100°, F. 105–107°. Bei unvollständiger Rk. bilden sich daneben *Diäthylcarbinol* u. *Äthylpropionylcarbinol*. — *Heptadiin-2.5-on-4* (VI), C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O, aus der vorst. Verb. mit CrO<sub>3</sub>-Eisessig unterhalb von 50°, Kp.<sub>12</sub> 90°, aus PAe., F. 81°; *Semicarbazon*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>, aus 80%ig. A., F. 149°. — *Phenylacetylen*, aus Styrol durch Bromierung in CCl<sub>4</sub> u. Halogenentzug erst mit Na-Äthylat → *Bromstyrol*, dann mit alkoh. KOH, Kp. 142°. — *Bisphenäthylcarbinol*, aus der vorst. Verb. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. Zugabe von Äthylformiat, dimorph, aus PAe., F. 69° u. 86°; *Bisphenäthylketon* (VII), C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O, durch CrO<sub>3</sub>-Eisessig-Oxydation der vorst. Verb., gelbliche Kristalle aus A., F. 65°; *Semicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, aus PAe., F. 168°. — *2-Imino-4-oxohepten-3-in-5* (VIII), C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON, aus VI u. NH<sub>3</sub>-Lsg. in der Kälte, Nadeln aus Xylol, F. 119°. — Beim Erhitzen im Einschlußrohr ebenso wie beim Erhitzen der Ausgangsstoffe auf 150° entsteht *Lutidon*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>ON bzw. sein *Hydrat*, aus A., F. 225°. — *2-Methylimino-4-oxohepten-3-in-5*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, analog VIII mit CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, F. 71,5°; *Methyllutidon*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 244°. — *2.6-Dimethyl-γ-pyron*, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>, aus VIII durch Kochen mit 5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 132°. — *2.6-Dimethyl-N-phenylpyridon* (*N-Phenyllutidon*), C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ON, aus VI u. Anilin bei Erhitzen auf 150° unter sehr heftiger Rk. oder beim Kochen in Xylol, aus Bzl., F. 196,5; das *Hydrat* verliert bei 110° sein Kristallwasser; *Chlorhydrat*, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ONCl, F. 267° (Zers.). Eine II-Verb. aus VI u. Anilin konnte nicht erhalten werden. — *Additionsprod.* C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus p-Phenylendiamin u. VI in A. in der Wärme, F. 209°; *N.N'-p-Phenylendilutidon*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Kochen der vorst. Verb. in Xylol, aus A., F. ~400° (Zers.); bildet ein Dihydrat. — *1-Phenylimino-3-oxo-1.5-diphenylpenten-2-in-4* (IX), C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>ON, aus VII u. Anilin in A. bei 40°, gelbe Nadeln, F. 143°. IX entsteht auch durch Rk. von Phenylpropionylchlorid mit Na-Phenylacetylenid bei 0°, Extraktion des Reaktionsprod. mit A. u. Zugabe von Anilin. — *2.6-Diphenyl-γ-pyron*, aus IX durch Hydrolyse mit 15%ig. HCl oder 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder durch Kochen von VII mit einer Lsg. von HgSO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Hydrolyse des gefällten gelben Hg-Salzes mit 50%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; F. 139,5–140°; *Sulfat* aus A., F. 216° (Zers.). — Bei Erhitzen von IX auf 150° bilden sich *N-α,α-Triphenylpyridon*, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>ON, leicht lösl. in A., aus Xylol, F. 280°; u. Verb. V, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>ON, schwer lösl. in A., Zers. von 185° an, F. 198°. — *1-p-Tolylimino-3-oxo-1.5-diphenylpenten-2-in-4*, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON, analog IX mit p-Toluolind, gelbe Kristalle, F. 165°; *2.6-Diphenyl-N-p-tolylpyridon*, F. 295°; *Verb. V*, R=p-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, rot, F. 170°. — *1-o-Tolylimino-3-oxo-1.5-diphenylpenten-2-in-4*, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON, gelb, F. 114°; *2.6-Diphenyl-N-o-tolylpyridon*, F. 223,5°; *Verb. V*, R=o-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, rot, F. 174°. — *1-α-Naphthylimino-3-oxo-1.5-diphenylpenten-2-in-4*, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON, gelb, F. 116°; *2.6-Diphenyl-N-α-naphthylpyridon*, F. 287°; *Verb. V*, R=α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-, rot, F. 187°. — *1-β-Naphthylimino-3-oxo-*



1,5-diphenylpenten-2-in-4, C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>ON, gelb, F. 146°; 2,6-Diphenyl-N-β-naphthylpyridon, F. 260°; Verb. V, R=β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>—, rot, F. 173°. — 1-Mesitylimino-3-oxy-1,5-diphenylpenten-2-in-4, C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>ON, hellgelb, F. 169°; 2,6-Diphenyl-N-mesitylpyridon, F. 233°; Verb. V, R=symm. C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>— orangegelb, F. 170°. — Additionsverb. C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2 Mol VII u. p-Phenylendiamin in sd. A., F. 215°; Verb. X (?), C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch Isomerisierung der vorst. Verb. in sd. Xylol, orange Platten aus A., F. 315° (Zers.); in der Xylollsg. bleibt Verb. XI (?) C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, orange Nadeln aus Chlf., F. 285°; Bipyridon XII, C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus der alkoh. Mutterlauge von X, F. >400°. — 1-Imino-3-oxy-1,5-diphenylpenten-2-in-4, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, aus VII mit wss.-alkoh. NH<sub>3</sub>-Lsg., gelbe Kristalle aus A., F. 147° 2,6-Diphenylpyridon, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>ON, durch Isomerisierung der vorst. Verb. bei 150° in wss. alkoh. Lsg. unter Druck, F. 178°. Es wurde keine V-Verb. erhalten. — 1-Methylimino-3-oxy-1,5-diphenylpenten-2-in-4, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON, F. 114°; durch Isomerisierung in Xylollsg. entstanden Verb. V, R=CH<sub>3</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON, rubinrot; u. N-Methyl-α-α'-diphenylpyridon, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON, F. 187°. — 1-Äthylimino-3-oxy-1,5-diphenylpenten-2-in-4, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON, gelbe Kristalle, aus 70%ig. A., F. 64,5°; die Isomerisierungsprodd. konnten nicht kristallin erhalten werden. — 1-Isopropylimino-3-oxy-1,5-diphenylpenten-2-in-4, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON, F. 123°; Verb. V, R=CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON, F. 178°; das Pyridon kann nicht isoliert werden. — 1-Phenylmethylamino-1,5-diphenylpenten-1-in-4-on-3, C<sub>24</sub>H<sub>19</sub>ON, gelbe Kristalle, F. 108°, unverändert auch bei längerem Erhitzen. — 1-Piperidyl-3-oxy-1,5-diphenylpentadien-1,2-in-4, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 119°, ebenfalls nicht isomerisierbar. (Ann. Ch'mie [12] 3. 393—444. Mai/Juni 1948. Paris, Univ.)

CORTE. 3221

Janine Chauvelier, Verwendung von Dipropenylketon als Reagens auf Aminfunktionen. In Fortsetzung einer Arbeit über die Kondensation prim. Amine mit Dipropenylketon (I) zwecks Identifizierung ersterer (vgl. vorst. Ref.) wurde die Erfaßbarkeit von Aminosäuren untersucht. Es zeigte sich, daß z. B. freies Glykokoll mit I nur zu Verharzungen führt. Hingegen gab das Na-Salz des Glykokolls in wss.-alkoh. Lsg. bereits einen Nd. von fast gelben glänzenden Schuppen, die sich jedoch vor dem F. zersetzen. Der Glykokolläthylester (als Hydrochlorid) führt mit I aber bereits in der Kälte zu dem Additionsprod. der Formel II, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N, F. 75°. — Durch 5std. Kochen in Xylol erhält man N-Äthylcarboxymethyl-lutidon (III), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N, aus Aceton, F. 187°. — Alkal. Verseifung führt zu N-Carboxymethyllutidon, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, aus W., F. 297°, korr. (Zers.) u. Sublimation. — Erhitzung der vorigen Verb. auf 280° gibt unter Decarboxylierung Methyllutidon (IV), Kristalle aus kochendem Xylol. —



Der Vers., den Körper II durch trockene Erhitzung direkt zu isomerisieren, gelingt bei 150°, wobei die Temp. durch sehr starke exotherm. Rk. auf 250° steigt; aus dem teerigen Prod. können 40% IV gewonnen werden. Die Verseifung von II führt nur zu Glykokoll. — Vf. hält es für möglich, diese Rkk. zur cyclisierenden Kondensation von Polypeptidestern zu verwenden, die eine neue Meth. zur Peptidkettenbildg. darstellen würde. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 611—12. Juli/Aug. 1949. Paris, Faculté des Sciences, Labor de Chimie Organique II.)

ROTTER. 3221

Elvira A. Falco, George H. Hitchings und Peter B. Russell, Die Reaktion von Diazoniumsalzen mit einigen 2-Thiouracilen. 2-Thiol-4-oxypyrimidin (I) u. 2-Thiol-4-oxyl-6-methylpyrimidin (II) liefern mit diazotiertem p-Chloranilin in Carbonat- oder Bicarbonatlsg. nicht die erwarteten 5-Phenylazoverbb., sondern farblose Verbb., die beim Erhitzen mit konz. HCl auf 100° p-Chlorthiophenol u. Uracil bzw. 6-Methyluracil liefern u. daher als 2-[p-Chlorphenylthio]-4-oxypyrimidin (C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>ClS; aus A. + wenig Pyridin Oktaeder, F. 243—245°) bzw. 2-[p-Chlorphenylthio]-4-oxyl-6-methylpyrimidin (C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>ClS; aus A. rechtwinklige Prismen, F. 223,5°) anzusehen sind. (J. Amer. chem. Soc. 71. 362—63. Jan. 1949. Tuckahoe 7, N. Y., The Wellcome Res. Labor.)

CORTE. 3252

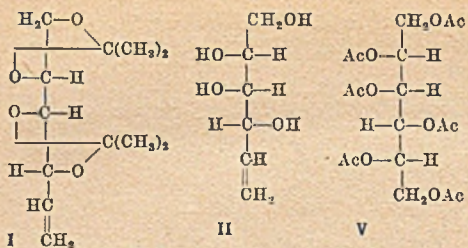
Mario Ridi, Untersuchungen über Barbitursäure und ihre Derivate. 6. Mitt. Einige neue Derivate der Barbitur- und Thiobarbitursäure. (5. vgl. RIDI u. PAPINI, Gazz. chim. ital. 76. [1946.] 376.) Barbitursäurealdehyd (I) u. Thiobarbitursäurealdehyd (V) werden aus den entsprechenden Aldiminen durch alkal. Hydrolyse dargestellt. I u. V geben mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (III) Verbb. der wahrscheinlichen Struktur VI, die leicht beim Erhitzen in alkal. Lsg. in Methin-bis-4-[1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon] (IV) u. Barbitursäure bzw. Thiobarbitursäure gespalten werden. Von I u. V werden zahlreiche einfache Derivv. beschrieben.

Versuche: Barbitursäurealdehyd (I), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus Barbitursäurealimin (II) mit sd. 30%ig. wss. KOH, Kristalle aus Eisessig, F. über 300°; Phenylthiazon, Kristalle









41°;  $n_D^{23} = 1,4401$ ;  $[\alpha]_D^{21} = -5,49^\circ$  (Chlf.). Daneben entstand in geringer Menge *5.6-Manniten* (II) (= D-arabo-3.4.5.6-tetraoxyhexen-(1) nach KARRER, F. 147—149°;  $[\alpha]_D^{20} = +30,9^\circ$  (W.), das auch durch Hydrolyse von I mit einer Ausbeute von 69% erhalten wurde. *Tetraacetat*, F. 80—81°,  $[\alpha]_D^{21,5} = +49,4^\circ$  (Chlf.). — Analog gab 5.6-Dimesyl-1.3;2.4-diäthylidensorbit das *1.3;2.4-Diäthyliden-5.6-sorbiten* (III),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , F. 122—123°,  $[\alpha]_D^{21} =$

— 21,6°; Ausbeute quantitativ. Daraus durch saure Hydrolyse *5.6-Sorbiten* (IV),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4$ , Sirup, Kp.<sub>10-4</sub> 110—130° (Bad);  $n_D^{16} = 1,5068$ ;  $[\alpha]_D^{19} = +19,8^\circ$  (W.). *Tetraacetat*, F. 57—58,5°;  $[\alpha]_D^{22} = -13,6^\circ$  (Chlf.). — 5.6-Ditosyl-1.3;2.4-diäthylidensorbit gab dieselbe Verb. II, aber in schlechterer Ausbeute. — Bei der Addition von HOBr an das Tetraacetat von II u. Umsetzung des entstandenen Bromhydrins mit Acetanhydrid u. Na-Acetat wurde nur *Hexaacetyl-D-sorbit* (V), F. 97—98°;  $[\alpha]_D^{20} = +9,04^\circ$  (Chlf.) erhalten. Analog lieferte das Tetraacetat von IV *Hexaacetyl-L-udit*, F. 119—120°,  $[\alpha]_D^{22} = -26,8^\circ$  (Chlf.). — Die hier durchgeführte Reaktionsfolge gestattet mithin eine Umkehrung der Konfiguration des C-Atoms 5 der Hexite. (Nature [London] 163. 140. 22/1. 1949.) OHLE. 3400

Karl Myrbäck, Maj Hammarstrand und Henry Gelinder, *Über die aus Glucose durch Reversion gebildeten Saccharide*. Im Anschluß an frühere Arbeiten wird die Reversion von Glucose in starker HCl untersucht, um Anhaltspunkte für die Konst. der dabei gebildeten höheren Saccharide zu erhalten. Hinsichtlich Arbeiten anderer Autoren wird darauf aufmerksam gemacht, daß die „*Isomaltose*“ von FISCHER als 6- $\alpha$ -Glucosido <1.5>-glucose-<1.5> anzusehen ist, u. daß die Berechnungen von FRAEM (C. 1941. I. 3223) nichts über die Polymerisationsgrade der entstehenden Saccharide oder über das Verhältnis Oligosaccharide/Anhydride aussagen. Vff. finden: Bei der Reversion von Glucose in starker HCl entstehen außer Disacchariden vom Typus der Isomaltose auch höhere Saccharide. In einer Fraktion von mittlerem Polymerisationsgrad (ca. 4) wurde durch Methylierung u. Unters. der Methyläther gefunden, daß in ihr in beträchtlicher Zahl 1.6-Bindungen neben 1.2- u. 1.3-Bindungen vorkommen, daß aber 1.4-Bindungen wahrscheinlich fehlen. — Für die Vers. wurden 10 g Glucose in 40 cm<sup>3</sup> HCl gelöst u. bei +2° gehalten (bis zu 185 Stdn.). 40%ig. HCl wirkt ebenso wie 37%ig.; dagegen wirkt 33%ig. Säure wesentlich langsamer, die Ausbeute an höheren Sacchariden ist herabgesetzt. Die Reversionsprodd. wurden nach Ausfällen mit A. bzw. A. + Ae. untersucht. (Ark. Kemi 1. 235—46. 1949.) HESSE. 3400

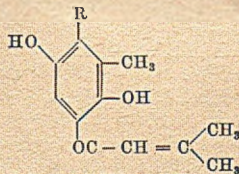
Géza Zemplén, Rezső Bognár und László Boskovitz, *Synthese des Isobetulosids*. Das aus der Rinde der weißen Birke (*Betula alba* L.) isolierte Glucosid *Betulosid* (II) enthält als Aglucon *Betuligenol* (—)[4-Oxyphenyl]-butanol-(3), I; die Haftstelle des Glucose-restes an der sek. OH-Gruppe der Seitenkette konnte bisher noch nicht sicher bewiesen werden (vgl. SOSA, C. 1942. I. 2781 u. früher). Vff. stellten zunächst *Methylbetulosid* (mit dl-Aglucon, VI) durch Hydrierung von *Anisalaceton* (IV) über *Anisylaceton* (V) zu [4-Methoxyphenyl]-butanol-(3) (III), dessen Kupplung mit Acetobromglucose (XI) nach der Hg-Acetatmeth. zu *Tetraacetylmethylbetulosid* (XII) u. Hydrolyse dar. Analog wurde *p-Oxybenzaldehyd* (XIII) mit Aceton zu *p-Oxybenzalaceton* (VII) kondensiert, von dem ineinander überführbare cis-trans-isomere Formen erhalten werden konnten. Die Hydrierung in Ggw. von Pd u. Red. mit Na u. A. gab dl-I, das sich aber nach der Hg-Acetatmeth. nicht in das an der sek. OH-Gruppe der Seitenkette verknüpfte Glucosid überführen ließ. Durch alkal. Kupplung von VII mit XI wurde *Tetraacetyl-[4-oxybenzal]-acetonglucosid-(4)* (VIII) dargestellt u. zu *Tetraacetyl-[4-oxyphenyl]-butanol-(3)-glucosid-(4)* (X) hydriert, dessen Verseifung das freie [4-Oxyphenyl]-butanol-(3)-glucosid-(4) gab; dieses bezeichneten Vff. als *Isobetulosid* (IX), da es sich von II durch die Haftstelle der Glucose am phenol. Hydroxyl unterscheidet. Die saure Hydrolyse von X gab dasselbe Aglucon I wie II.

Versuche: V,  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , durch Hydrierung von IV in A. in Ggw. von Pd, Ausbeute 95,6%, Kp.<sub>18</sub> 156°. *Oxim*, F. 77°. — III. 3 g V in A. wurden mit Na in kleinen Anteilen versetzt, die Lsg. mit CO<sub>2</sub> gesätt. u. nach Zusatz von W. eingedampft. Nach Aufnehmen in Bzl. wurden durch Fraktionierung 2 g III erhalten, Kp.<sub>13</sub> 156°. Die *Benzoylverb.* ist ein Öl. — XII,  $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_{11}$ , durch 2std. Kochen von 1,5 g III mit XI u. 1,32 g Hg-Acetat in absol. Bzl., Ausbeute 2,5 g, F. 108—109° (75%ig. CH<sub>3</sub>OH);  $[\alpha]_D^{20} = +34,5^\circ$  (Chlf.). — VI,  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_7$ , 1 g XII wurde 5 Tage mit gesätt. Barytwasser geschüttelt, durch Einleiten von CO<sub>2</sub> BaCO<sub>3</sub> ausgefällt, der ölige Rückstand des Filtrates in wenig warmem W. aufgenommen u. beim Animpfen VI erhalten, Ausbeute 0,3 g, Prismen, F. 102—103°;



$[\alpha]_D^{24} = -17,10$  (A.). — VII, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, 4,8 g XIII in Aceton wurden mit 12%ig. NaOH 24 Stdn. geschüttelt; die ausgeschiedene orangefarbene M. wurde in W. gelöst u. mit 10%ig. HCl stark angesäuert. Nach 24 Stdn. Kühlung wurde das Prod. erhalten, Ausbeute 4,5 g, gelbe kleine Prismen, F. 102—103° (W.). Wurde nur auf p<sub>H</sub> 6 angesäuert, so wurde die Form von F. 112—113° erhalten. — *p*-Oxybenzylaceton (XIV), durch Hydrierung von VII in Ggw. von Pd, F. 78—79°. — dl-I, durch Red. von XIV in A. mit Na, Aufarbeitung wie oben, F. 70—71° (Bzl.). Benzoylverb., Nadeln, F. 59—60° (CH<sub>3</sub>OH). — VIII, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>. Die orangefarbene Lsg. von VII in wss. KOH wurde mit XI in Aceton 24 Stdn. geschüttelt. Nach 2 Tagen bei Zimmertemp. wurde in W. gegossen, mit Bzl. extrahiert, die Benzolschicht mit NaOH ausgeschüttelt u. das Prod. nach Entfernung des Bzl. u. Abdampfen mit A. erhalten, Ausbeute 1,8 g, gelbliche kleine Prismen, F. 163—164°;  $[\alpha]_D^{22} = -20,6^0$  (Chlf.). — Tetraacetyl-[4-oxybenzyl]-acetonglucosid-(4), C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>11</sub>, wurde aus XIV u. XI nur mit 6,1% Ausbeute erhalten, derbe Prismen, F. 127—128° (A.);  $[\alpha]_D^{22} = -11,25^0$  (Chlf.). — X, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>11</sub>, durch Hydrierung von 4,9 g VIII in Bzl. in Ggw. von Pd während 40 Min., Ausbeute 2,6 g, F. 116—117° (75%ig. A.);  $[\alpha]_D^{21} = -16,6^0$  (Chlf.). — Opt. akt. Monobenzoylbutyligenol, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, durch Hydrolyse von 1 g X durch 2½std. Kochen mit 1%ig. HCl, Extraktion des Aglucons mit Ae. u. Benzoylierung in Pyridin, Ausbeute 0,25 g, F. 68—69°;  $[\alpha]_D^{16} = -10,25^0$  (A.);  $[\alpha]_D^{16} = -23,6^0$  (Chlf.). — IX, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>, durch Hydrolyse von 0,5 g X mit Barytwasser während 7 Tagen, Ausbeute 0,13 g, F. 142° (A.);  $[\alpha]_D^{25} = -27,4^0$  (A.). (Ber. dtsh. chem. Ges. 77. 784—83. 1944. ausg. 21/2. 1945. [Neudruck: 1949.] Budapest, Techn. Univ., Organ.-chem. Inst.) SPAETH. 3450

A. Quilico, L. Panizzi und E. Mugnaini, *Chemische Untersuchungen an Aspergillus echinulatus*. 3. Mitt. Die Struktur von Flavoglaucin und von Auroglaucin. (2. vgl. Gazz. chim. ital. 78. [1948.] 111.) Die Konst. der aus dem Mycel von *Aspergillus echinulatus* von QUILICO u. PANIZZI (Ber. dtsh. chem. Ges. 78. [1943.] 348, C. 1943. II. 34; Gazz. chim. ital. 78. [1948.] 111) isolierten Pigmente Flavoglaucin (I) u. Auroglaucin (II) konnte aufgeklärt werden. Nach den Ergebnissen des oxydativen Abbaues von Tetrahydro-I u. Dekahydro-I ist I 2-n-Heptyl-3-methyl-5-isopentenoylhydrochinon. II ist 2-n-Heptatrienyl-3-methyl-5-isopentenoylhydrochinon.



Versuche: Dekahydrodesoxyflavoglaucin (2-n-Heptyl-3-methyl-5-isopentyl-1,4-dioxycyclohexan) (IV), C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>, aus Flavoglaucin (I) in phenolphthaleinalk. Lsg. mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> bei 180—200° u. 200 Atü in 5 Stdn., viscoso Fl., Kp.<sub>2-4</sub> 206—208°. — Tetrahydroflavoglaucin (1'-Isobutyl-2,5-dioxy-3-methyl-4-n-heptylbenzylalkohol) (III), C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, aus I in A. mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> bei 110—120° u. 160 Atü in 3 Stdn., Kristalle aus Ligroin, F. 82—85°. Färbt sich an der Luft gelblich. — Diolefin, C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>, (2-n-Heptyl-3-methyl-5-isopentyl-cyclohexadien-(1,3)) (V), aus IV durch Vakuum-Dest. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fl., Kp.<sub>2-4</sub> 151—152°; D.<sub>16,5</sub> = 0,8522; n<sub>D</sub><sup>16,5</sup> = 1,4776. — Cycloparaffin C<sub>19</sub>H<sub>36</sub> (1-n-Heptyl-2-methyl-4-isopentylcyclohexan), aus vorst. Verb. mit PtO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Cyclohexan bei 20°, dann mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> in Cyclohexan bei 180—200° u. 135—140 Atü in 4 Stdn., Fl., Kp.<sub>12</sub> 182—184°. — Aromat. KW-stoff C<sub>19</sub>H<sub>32</sub> (1-n-Heptyl-2-methyl-4-isopentylbenzol, VI), aus vorst. mit Se bei 300—340° in 15 Stdn., Fl., Kp.<sub>2-4</sub> 152—160°. — Trimellitsäure, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, aus VI mit sd. alk. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., Kristalle aus W. oder wenig Eisessig, F. u. Misch-F. 228° (sintert ab 216°). — Methylterephthalsäure, aus VI mit HNO<sub>3</sub> (D.1,4) + W. (3:2) durch 30std. Kochen, F. 320—330° unter Sublimieren. Dimethylester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Platten aus wenig Methanol, F. 71—72°. — Tetrahydrodesoxyflavoglaucin, C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, aus III mit Zn-Staub in sd. Eisessig, Kristalle aus Ligroin, F. 112—113°. Gibt mit sd. alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. ein Chinon (gelbes Öl, Kp.<sub>2-4</sub> 189—191°). Mit alk. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. entsteht Caprylsäure sowie Methyl-n-octylketon. — n-Octylhydrochinonmonomethyläther, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus n-Octylhydrochinonmonomethyläther mit Zn-Amalgam in wss.-alkoh. HCl, Öl, Kp.<sub>2</sub> 171—173°. — n-Octylhydrochinon, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. mit 48%ig. HBr + Eisessig durch 4std. Kochen, kleine Nadeln aus Ligroin, F. 94—95,5°; gibt mit sd. alk. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Pelargonsäure. — Oxydation von I mit sd. alk. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. gibt Caprylsäure u. α-Oxyisobuttersäure neben einer nicht identifizierten Verb. F. 145—146,5° (gef. C 47,80, 47,68%; H 6,07, 6,02%), mit kalter alk. KMnO<sub>4</sub>-Lsg. Aceton. (Gazz. chim. ital. 79. 89—111. Febr./März 1949. Mailand, Polytechn., Ist. di chim. gen.) K. FABER. 3600

Ernest H. Huntress und Ralph F. Phillips, *Alkancholeinsäuren: Verbindungen von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Desoxycholsäure*. Zahlreiche Verb. von KW-stoffen mit Desoxycholsäure (I) wurden dargestellt u. untersucht. Die Prodd. enthielten 2—3 Mol I pro Mol KW-stoff. Ihre Zus. wurde durch Best. ihres Neutralisationsäquivalentes festgestellt. Die Ergebnisse zeigten, daß mit wachsender Verzweigung der KW-stoffe die Koordinationszahl von I vermindert wird.

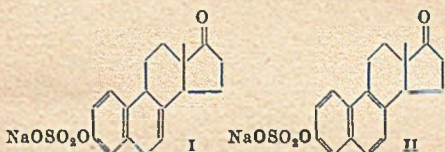


**Versuche:** Darst. der Choleinsäuren: KW-stoff (0,5 cm<sup>3</sup> von denen mit C<sub>8</sub> u. darüber, 1,0 cm<sup>3</sup> von denen unter C<sub>8</sub>) wurde zu 10 g I in 50 cm<sup>3</sup> acetonfreiem CH<sub>3</sub>OH zugefügt. Wenn nach 15 Min. kein Nd. ausgefallen war, wurde in Eiswasser gegossen u. kalt filtriert. Wiedererwärmen u. Abkühlen in der Mutterlauge erhöht die Ausbeute. Die Verb. ließen sich wegen der Tendenz zur Spaltung nicht umkristallisieren. Analyt. Best.: Da die C-H-Best. wegen der Molekülgröße der Prodd. keine genügende Genauigkeit gewährleistet, wurden zur Charakterisierung die Neutralisationsäquivalente herangezogen. Hierzu wurden 50—80 mg in neutralem CH<sub>3</sub>OH gelöst u. mit 0,01 n NaOH gegen Phenolphthalein titriert, oder die Säure wurde in Alkali gelöst u. der Überschuß mit 0,01 n HCl zurücktitriert. Zers.: Alkancholeinsäuren schm. nicht als solche, vielmehr tritt beim Erhitzen Zers. unter Abspaltung des KW-stoffes ein. Obwohl die Verb. bei gegebener Temp. stabil sind, ändern sie bei Temperaturerhöhung ohne äußere Veränderung ihre Zusammensetzung. Die Zers. wurde in verschied. Experimenten beobachtet u. die Ausbeute an wiedergewonnenem KW-stoff bestimmt. Wss. Alkali ruft keine Spaltung hervor. Folgende Additionsverb. wurden gewonnen (die Temperaturangaben betreffen den Zersetzungspunkt): *n*-Pentancholeinsäure, 148—150°. — 2-Methylbutancholeinsäure, 148 bis 149°. — 2,2-Dimethylpropancholeinsäure, 147—152°. — *n*-Hexancholeinsäure, 148 bis 150°. — 2-Methylpentancholeinsäure, 147—150°. — 3-Methylpentancholeinsäure, 149 bis 150°. — 2,2-Dimethylbutancholeinsäure, 149—152°. — 2,3-Dimethylbutancholeinsäure, 152—154°. — *n*-Heptancholeinsäure, 147—148°. — 2-Methylhexancholeinsäure, 148—150°. — 3-Methylhexancholeinsäure, 146—149°. — 2,2-Dimethylpentancholeinsäure, 147—148°. — 2,4-Dimethylpentancholeinsäure, 147—149°. — 3,3-Dimethylpentancholeinsäure, 148 bis 154°. — 2,2,3-Trimethylbutancholeinsäure, 166—172°. — *n*-Octancholeinsäure, 157 bis 160°. — 2-Methylheptancholeinsäure. — 2,3-Dimethylhexancholeinsäure, 147—149°. — 2,5-Dimethylhexancholeinsäure, 152—154°. — 3,4-Dimethylhexancholeinsäure, 147—149°. — 2,2,3-Trimethylpentancholeinsäure, 148—151°. — 2,2,4-Trimethylpentancholeinsäure, 149 bis 151°. — 2,2,3,3-Tetramethylbutancholeinsäure, 169—171°. — 2-Methyloctancholeinsäure, 165—166°. — 4-Methyloctancholeinsäure, 161—163°. — 2,6-Dimethylheptancholeinsäure, 159—160°. — *n*-Decancholeinsäure, 168—170°. — 2-Methylnonancholeinsäure, 168 bis 170°. — 3-Methylnonancholeinsäure, 163—165°. — 4-Methylnonancholeinsäure, 165°. — 5-Methylnonancholeinsäure, 169—170°. — 2,7-Dimethyloctancholeinsäure, 161—163°. — 3,3,5-Trimethylheptancholeinsäure. — 2,2,3,4-Tetramethylhexancholeinsäure. (J. Amer. chem. Soc. 71. 458—60. Febr. 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

HILDEGARD BAGANZ. 3650

**Gordon A. Grant und William L. Glen,** *Die Natriumsalze des Equilin- und Equileninsulfates.* Aus Equilin bzw. Equilenin in Pyridin-Chlf. mit Chlorsulfonsäure nach BUTENANDT u. HAFSTETTER (C. 1939. II. 1506).

I zeigte eine gute östrogenen Wirksamkeit bei oraler Gabe, während das Na-Salz von II weniger akt. war.



**Versuche:** *Na-Salz des Equilinsulfats* (I), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>SNa. Zu Equilin in trockenem Pyridin u. Chlf., wird unter Kühlen eine

Lsg. von Chlorsulfonsäure in Pyridin-Chlf. zugegeben, der Rückstand wird in Methanol gelöst, mit 1 n methanol. NaOH neutralisiert (pH 7,8), zentrifugiert u. das Na-Salz als weißer, in W. lösl. Nd. durch Zugabe von Ae. erhalten. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +218° (H<sub>2</sub>O). *Chimidin-salz*, aus wss. Lsg. des Na-Salzes, C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S. *Na-Salz des Equileninsulfats* (II) C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>SNa · H<sub>2</sub>O, analog aus Equilenin, weißer Nd., lösl. in W., [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +70° (H<sub>2</sub>O). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2255. Juni 1949. Montreal, Can., Res. and Biol. Labor.) SCHORRE. 3750

**Alexander Robertson, C. W. Suckling und W. B. Whalley,** *Die Chemie der „Unlöslichen Rot“ liefernden Hölzer.* 3. Mitt. *Die Struktur von Santal und eine Bemerkung über Orobol.* (Vgl. C. 1940. II. 2899.) WEIDEL (1870) fand für Santal (I), der phenol. Komponente aus Sandelholz, *Pterocarpus santalinus*, die Zus. C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub> · ½ H<sub>2</sub>O, während O'NEILL u. PERKIN (C. 1919. I. 551) für I aus *Baphia nitida* die Zus. C<sub>15</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>) vorschlugen. — Vff. isolieren I aus käuflichem Rotholz (Cambalholz) u. Sandelholz u. bestätigen die von O'NEILL u. PERKIN gefundene Summenformel für wasserfreies I, das ein Monohydrat bildet. I gibt ein Triacetat u. einen Trimethyläther u. nicht, wie RAUDNITZ u. PECHMANN (C. 1935. II. 3247) annehmen, ein Diacetat u. einen Dimethyläther. Die vollständige Konstitutionsaufklärung von I durch Hydrierung, Spaltungen, Abbauverf. usw. u. die Totalsynth. der entstehenden Prodd. ergeben, daß I die Konst. eines 5,3'-*A*-Trioxy-7-methoxyisoflavons zugesprochen werden muß. — Wahrscheinlich ist das dem aus der Wicke, *Orobos tuberosus*, isolierten Oroboisid zugehörige Aglucon



*Orbol* (BRIDEL u. CHARAUX, C. 1930. I. 3196) ident. mit *Norsantal*, dem Demethylierungsprod. von I.

Versuche: I, aus 600 g handelsüblichem Rotholz durch 6std. Kochen mit 3 Liter  $\text{CCl}_4$ , Filtration, Trocknen, 16std. Extraktion mit Chlf., Vereinigung mit 2 weiteren Ansätzen, Abfiltration von 50—80 g dunkelrotem Farbstoff nach 48 Stdn., Beseitigung des Chlf. im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes in 1 Liter Essigester,  $\frac{1}{4}$ minütiges Einleiten von trockenem  $\text{HCl}$ , Abfiltration von Ausgefallenem, das mit Essigester u. Ae. gewaschen wird, Vereinigung des Filtrats u. der Waschlsgg., die mit wss.  $\text{NaHCO}_3$  entsäuert werden, Einengen, Abtrennen von ausgefallenem Farbstoff nach 3 Wochen u. erneutes Einengen der Lsg., woraus I nach 2 Wochen als rötliches, krist. Prod. erhalten wird; Ausbeute 2 g aus 1800 g Ausgangsmaterial. Das Rohprod. wird mit A. gewaschen, getrocknet, aus A. oder Essigester umkrist. u. hat dann die Zus.  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; glänzende gelbe Platten, F. 223°. Nach Vakuumsublimation bei 190—200°/0,0005 mm liegt wasserfreies I,  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)$ , vor. I gibt in A. eine intensive bräunlichrote  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; die wss. alkal. Lsg. wird nach einiger Zeit grün. *O-Triacetylsantal*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , durch Acetylierung von I mit sd. Acetanhydrid u.  $\text{NaOCOCH}_3$ ; aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder  $\text{CH}_3\text{COOH}$  Nadeln; F. 170°; keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. — *O-Trimethylsantal* (II),  $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)_3$ , aus I durch 12std. Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in sd. Aceton; aus A. oder Essigester Nadeln, F. 166°; keine Rk. mit  $\text{FeCl}_3$  u. 2,4-Dinitrophenylhydrazin (IV); lösl. in Aceton, weniger in Bzl., unlösl. in Leichtbenzin u. wss.  $\text{NaOH}$ . Die tiefgrüne Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird beim Erwärmen gelb. — Die Hydrierung von II in Eisessig mit Pd-Kohle bei 100° unter n. Druck führt zu 5,7,3',4'-Tetramethoxyisoflavan (III),  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}(\text{OCH}_3)_4$ ; aus A. seidige Nadeln, F. 134°; keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; lösl. in Aceton, Essigester, Bzl., unlösl. in wss.  $\text{NaOH}$  u. Leichtbenzin; die zunächst gelbe Lsg. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird beim Erwärmen grün, dann rubinrot. — Wird  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. während 3 Stdn. zu III in Aceton gegeben, kann nach Behandlung mit  $\text{SO}_2$ , Erwärmen mit wenig  $2\text{nH}_2\text{SO}_4$ , Verdünnen mit W., Abfiltration von unverändertem III u. Einengen nach Wochen ein Prod. isoliert werden, das wahrscheinlich 5,7,3',4'-Tetramethoxyisoflavanon ist; aus A. oder Essigester Nadeln, F. 158,5°; keine  $\text{FeCl}_3$ -Rk., wohl jedoch Rk. mit IV. — Nach Ozonisierung von II in Chlf. bei 0° Abdest. des Lösungsm. im Vakuum u. Zugabe von W. wird eine M. ausgeschrieben, die durch Behandlung mit  $2\text{nNaOH}$ , Abfiltration von unverändertem II, Ansäuern u. Ausziehen mit Ae. gereinigt wird u. sich als 2-Oxy-4,6-dimethoxybenzoesäure (V),  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6$ , erweist; aus A. u. danach aus Essigester Nadeln, F. 156°. Methylester, mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , F. 109°. Durch Einengen der alkoh. Mutterlauge von V kann ein nichtsaurer Anteil isoliert werden, der aus A. in Nadeln krist.; F. 77—78°; mit alkoh.  $\text{FeCl}_3$  amethystfarbene Lösung. — Nach 1std. Kochen von II mit wss.-alkoh.  $\text{KOH}$ , Verdünnen u. Ansäuern mit  $2\text{nHCl}$  wird ein Nd. von 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxydesoxybenzoin (VI),  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)_4$ , erhalten; aus A. Nadeln, F. 117°; lösl. in kalter  $2\text{nNaOH}$ ; rötlichbraune  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; lösl. in Aceton, Chlf., Essigester, weniger in Ae. u. Benzol. VI entsteht aus II auch durch 1std. Hydrolyse mit 5%ig.  $\text{KOH}$ ; die wss. Lsg. liefert nach Dest., Neutralisation des Destillats, Eindampfen u. Erhitzen des Rückstandes mit Anilin in Anilinhydrochlorid *N,N'*-Diphenylformamidinhydrochlorid. VI-Oxim,  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$ , dargestellt in  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  u.  $\text{NaOCOCH}_3$  während 8 Stdn. auf dem Dampfbad u. Zugabe von W.; aus A. oder Essigester Prismen, F. 150°. — Die 8std. Methylierung von VI mit  $\text{CH}_3\text{J}$  u. Pottasche in sd. Aceton führt zu 2,4,6,3',4'-Pentamethoxydesoxybenzoin (VIII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , aus A. Nadeln, F. 110°; keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. —  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation von VI in Aceton führt nach Behandlung mit  $\text{SO}_2$ , Sättigen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , Ausziehen mit Ae., Behandeln mit  $2\text{nNaHCO}_3$  u. Ansäuern zu *Veratrum*säure (VII),  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3(\text{OCH}_3)_2$ , aus W. u. danach A. Nadeln, F. 180°. *p-Nitrobenzylester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}$ , aus dem Na-Salz mit *p*-Nitrobenzylbromid; aus A. seidige Nadeln, F. 144°. Er nach der Isolierung von VII verbliebenen äther. Lsg. konnte ein Keton  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5(\text{OCH}_3)_4$ , vielleicht 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxybenzoin, das in geringer Menge auch bei der  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation von II entsteht, isoliert werden; aus A. blaßgelbe, rhomb. Prismen, F. 160,5°; rötlichbraune  $\text{FeCl}_3$ -Rk.; ähnliche Löslichkeitseigg. wie VI. 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4(\text{OCH}_3)_4$ , rote Prismen, F. 206° (Essigester). Monomethyläther,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2(\text{OCH}_3)_5$ , große gelbe rhomb. Tafeln, F. 174,5°; unlösl. in wss.  $\text{NaOH}$ , keine  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion. Diese Verb. wird auch aus VIII durch  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation in Aceton gebildet u. gibt ein Phenylhydrazon, aus A. hexagonale Platten, F. 201°, dessen analyt. Daten nicht mit der geforderten Summenformel  $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$  übereinstimmen. — 5,7,3',4'-Tetramethoxy-2-methylisoflavan,  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_2(\text{OCH}_3)_4$ , aus VI, Acetanhydrid u.  $\text{NaOCOCH}_3$  durch 3std. Kochen; aus A. oder Essigester Nadeln, F. 215—216°. — *O-Triäthylsantal* (IX),  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_6$ , aus 2 g I, 150  $\text{cm}^3$  Aceton, 5  $\text{cm}^3$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  u. 8 g Pottasche durch 24std. Kochen, wobei weitere 6  $\text{cm}^3$   $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  u. 6 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  portionsweise zugegeben werden; aus A. u. danach Essigester Nadeln; Ausbeute 2,1 g; F. 111—112°; unlösl. in kalter wss.  $\text{NaOH}$ , besser



lösl. in Bzl., leicht in Aceton; keine Rk. mit FeCl<sub>3</sub>. — 1 $\frac{1}{2}$  std. Kochen von 1 g IX in der Lsg. aus 25 g KOH, 25 cm<sup>3</sup> W. u. 25 cm<sup>3</sup> A., Zugabe von W. u. Ansäuern mit 2nHCl führt zu 0,65 g 2-Oxy-4-methoxy-6.3'.4'-triäthoxydesoxybenzoin (X), C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, aus A. u. danach Essigester hexagonale Prismen, F. 99°; lösl. in Aceton, Chlf., kalter wss. NaOH, bräunlichrot mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>. Oxim, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>N, aus wss. A. Nadeln, F. 138°. — Die wie bei VI durchgeführte Oxydation von X liefert 3.4-Diäthoxybenzoesäure, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus wss. A. oder Aceton, F. 165—166°. p-Nitrobenzylester, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N, aus A. seidige Nadeln, F. 100°. Neben der Säure entsteht, isolierbar aus den äther. Lsgg., eine Verb. C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>, aus A. u. danach Essigester-Leichtbenzin Nadeln, F. 114—115°; langsam lösl. in kalter 2nNaOH; rötlichbraun mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, auch in der Wärme, gelbbraun; mit konz. HNO<sub>3</sub> blau, beim Erwärmen scharlachfarben. — 2.4-Dioxy-6.3'.4'-trimethoxydesoxybenzoin (XI), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, aus 5 g Phloroglucinmonomethyläther (XIII), 2 g ZnCl<sub>2</sub> u. 6 g 3.4-Dimethoxybenzoylanid (XII) in Ae. durch Sättigen mit HCl u. Hydrolyse des Ketamins auf dem Dampfbad mit W.; aus A. 2,2 g rhomb. Prismen, F. 180°. — VI, synthet. a) aus 6 g O-Dimethylphloroglucin, 6 g XII u. 2 g ZnCl<sub>2</sub> in Ae. durch Sättigen mit HCl, Lösen des Ketamins mit W., Neutralisation mit wss. NaHCO<sub>3</sub> u. 1 $\frac{1}{2}$  std. Erhitzen der Lsg. auf dem Dampfbad; Ausbeute 1,5 g; ident. mit der durch alkal. Hydrolyse von II erhaltenen Verb.; bei diesem Verf. entstehen nebenbei durch Einengen der alkoh. Mutterlaugen 0,3 g 4-Oxy-2.6.3'.4'-tetramethoxydesoxybenzoin, aus verd. A. Prismen, F. 140°, lösl. in verd. NaOH, keine FeCl<sub>3</sub>-Rk.; b) aus XI in Aceton + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durch Methylierung mit CH<sub>3</sub>J. Alle Rkk. des synthet. VI stimmen mit denen des aus II gewonnenen überein. — Das aus 1 g VI, 1,5 g HCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> u. 1 g Na durch Mischen bei -10°, 2tägiges Stehen bei -5°, Zugabe von Eis u. Ausziehen mit Ae. gewinnbare 5.7.3'.4'-Tetramethoxyisoflavin ist ident. mit II. — 2.4-Dioxy-6.3'.4'-triäthoxydesoxybenzoin, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, aus 4 g Phloroglucinmonoäthyläther u. 4 g 3.4-Diäthoxybenzoylanid (XIV) in Ae. durch Zugabe von 2 g ZnCl<sub>2</sub>, Einleiten von HCl, Neutralisation des Öls mit NaHCO<sub>3</sub> u. 1 $\frac{1}{2}$  std. Erhitzen auf dem Dampfbad; aus A. u. danach Essigester 1,1 g rhomb. Prismen; lösl. in Aceton, weniger in Bzl., unlösl. in Leichtbenzin; rötlichbraune Rk. mit FeCl<sub>3</sub>. Die Methylierung mit CH<sub>3</sub>J führt zu X. — Die Konst. von IX als 7-Methoxy-5.3'.4'-triäthoxyisoflavin wird dadurch sichergestellt, daß es aus HCOOCH<sub>3</sub> u. X in Ggw. von Na synthet. erhalten werden kann. — 2.4-Dioxy-6-methoxy-3'.4'-diäthoxydesoxybenzoin, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, aus 4 g XIII, 4 g XIV u. 2 g ZnCl<sub>2</sub>; aus A. u. danach Essigester 1,6 g rhomb. Tafeln, F. 129—130°; rötlichbraun mit FeCl<sub>3</sub>; lösl. in verd. NaOH u. Aceton, weniger in Bzl. u. Äther. Monoäthylierung mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J in Aceton führt zu 2-Oxy-4.6.3'.4'-tetraäthoxydesoxybenzoin, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>, Nadeln aus A. oder Essigester, F. 111—112°; rötlichbraun mit FeCl<sub>3</sub>; langsam lösl. in 2nNaOH; die zunächst blaßgrüne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. wird beim Erwärmen braun, die grüne Lsg. in konz. HNO<sub>3</sub> blau u. dann orange. — 5-Methoxy-7.3'.4'-triäthoxyisoflavin, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, aus 2-Oxy-6-methoxy-4.3'.4'-triäthoxydesoxybenzoin, HCOOCH<sub>3</sub> u. Na; aus Essigester dünne Parallelepiped, F. 129—130°; lösl. in Aceton, weniger in Alkohol. — 2-Oxy-3'-methoxy-4.6.4'-triäthoxydesoxybenzoin, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, aus Phloroglucindimethyläther (XV), 3-Methoxy-4-äthoxybenzoylanid, ZnCl<sub>2</sub> u. HCl; aus A. oder Essigester Nadeln, F. 138°, langsam lösl. in 2nNaOH; rötlichbraun mit FeCl<sub>3</sub>. — Daraus 3'-Methoxy-5.7.4'-triäthoxyisoflavin, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, durch Kondensation mit HCOOCH<sub>3</sub> u. Na; Nadeln, F. 150° (Essigester) nach 2std. Hochvakuumtrocknung bei 80°. — Wird das rohe Kondensationsprod. aus XV u. 4-Methoxy-3-äthoxybenzoylanid in Chlf. gelöst, die Lsg. mit 1% ig. NaOH ausgezogen u. eingedampft, kann 2-Oxy-4'-methoxy-4.6.3'-triäthoxydesoxybenzoin, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>, isoliert werden; aus A. oder Essigester rechteckige Tafeln, F. 117°; rötlichbraune FeCl<sub>3</sub>-Rk.; die blaßgrüne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. wird beim Erwärmen bernsteinfarben. — Daraus 4'-Methoxy-5.7.3'-triäthoxyisoflavin, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, aus A. Nadeln, F. 114°. — 1-[3'.4'-Dimethoxyphenyl]-2-[2'.4''.6''-trimethoxybenzoyl]-äthylenoxyd, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>, entsteht aus 4 g 2.4.6-Trimethoxyacetophenon u. 4 g Veratrumaldehyd in wenig A. durch Mischen mit 8 g NaOH in 16 cm<sup>3</sup> W., 1std. Kochen, Gießen auf Eis (aus Essigester 5,5 g des entsprechenden Äthylenderiv.), 2std. Oxydation in CH<sub>3</sub>OH bei 25° mit 5 cm<sup>3</sup> 15% ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. 2nNaOH u. Verdünnen mit W.; aus Essigester-Leichtbenzin u. danach A. oder Essigester seidige Nadeln, F. 117—118°; Ausbeute 4,5 g; lösl. in Aceton. — Die Kondensation von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CN mit Phloroglucindimethyläther führt zu einem in Chlf. lösl. Öl; nach Ausziehen mit 1% ig. wss. NaOH u. Eindampfen der Chloroformlsg. wird 2-Oxy-4.6-dimethoxydesoxybenzoin, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, erhalten; aus A. u. dann Essigester große rhomb. Platten, F. 117°; in A. rötlichbraune FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. KMnO<sub>4</sub>-Oxydation in Aceton bildet die in wss. NaHCO<sub>3</sub> unlösl., in Sodalsg. langsam, in NaOH gut lösl. Verb. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus Essigester-Leichtbenzin, F. 110—111°; rötlichbraune FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH wird bei dieser Oxydation nicht gebildet. — 2-Oxy-4.6.4'-trimethoxydesoxybenzoin, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, aus Phloroglucindimethyläther u. 4-Methoxybenzoylanid; aus A. Nadeln, F. 88—89°; langsam lösl. in 2nNaOH; rötlichbraun mit FeCl<sub>3</sub>. KMnO<sub>4</sub>-Oxydation in Aceton führt



nach üblicher Durchführung, Ausziehen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Ansäuern dieser Lsg. zu *Amisssäure*, F. 183°, während der Äthylätherauszug nach Eindampfen u. Lösen in sd. Essigester + Leichtbenzin eine *Verb. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>*, blaßgelbe Nadeln, F. 122°, hinterläßt; lösl. in 2 n Sodalg.; rötlichbraune FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. — Demethylierung von I: 20 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid werden mit 5 cm<sup>3</sup> HJ (1,7) vermischt, I wird zugegeben, 30 Min. gekocht, nach dem Abkühlen mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt u. mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gesättigt. Der Nd. wird aus 50% ig. Essigsäure umkrist. u. besteht aus *5.7.3'.4'-Tetraoxyisoflavon = Norsantal*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>; Reinigung durch Sublimation bei 230°/0,005 mm; blaßgelbe, rhomb. Platten, F. 270°. Acetylierung mit sd. Acetanhydrid u. NaOCOCH<sub>3</sub> gibt *5.7.3'.4'-Tetraacetoxyisoflavon*, C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>, Nadeln aus Essigsäure, F. 207,5°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1571 bis 1578. Juni. Liverpool, Univ.) NITZSCHKE. 3900

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

C. B. Havens, *Das Weichmachen linearer Polymeren*. (Auszug aus einer beim Treffen der SOCIETY OF RHEOLOGY, New York, 5. u. 6. Nov. 1948, vorgelegte Arbeit.) Lösungstheorie der Weichmacher. Angabe einer Gleichung  $R = [\log N_f - (V_s \log N_s)] V_0 \log N_0$ ; R = Verhältnis des hypothet. zum wirklichen Mol.-Gew.; Nf = Viscosität des weichgemachten Polymeren; V<sub>0</sub> = Volumenanteil des nicht weichgemachten Polymeren; N<sub>0</sub> = seine Viscosität; V<sub>s</sub> = Volumenanteil des Lösungsm. oder Weichmachers; N<sub>s</sub> = seine Viscosität. — Weichmacher niedriger Viscosität sind wirksamer als solche mit hoher Viscosität. Schlecht lösende Weichmacher sind wirksamer in der Verminderung der Schmelzviscosität u. weniger wirksam in der Verminderung des YOUNG'schen Moduls als gut lösende Weichmacher. (J. Colloid Sci. 4. 347. Juni 1949. Midland, The Dow Chemical Co.) LANTZSCH. 4000

Giulio Natta und Mario Baccaredda, *Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Ultraschall und Molekülform in Hochpolymeren*. Vff. prüfen mittels Best. der Ultraschallgeschwindigkeiten in hochpolymeren Stoffen die Gültigkeit der Formel von RAMA RAO (J. chem. Physics 9 [1941.] 682)  $\sqrt{u} M/\rho = R = \sum mR_1$  (M = Mol.-Gew., ρ = Di., u = Ultraschallgeschwindigkeit). Die Messungen ergaben, daß für Stoffe (makromol.) mit linearer nicht oder wenig verzweigter Kette die Meßergebnisse mit den errechneten Werten nach RAMA RAO gut übereinstimmen. Bei Moll. mit viel Seitenketten sind die gemessenen Werte niedriger, u. zwar bei kleineren Moll. bis zu 10%, bei großen dagegen bis zu 40%. Der Faktor R ist bei Polymeren mit gerader Kette gleich 1, fällt jedoch bei *Naturkauτσuk* auf 0,89, auf 0,78 für *Polyvinylisobutyläther* u. auf 0,63 für *Polymethylmethacrylat*. (Gazz. chim. ital. 79. 364—378. Mai 1949. Milano, Politecnico, Istituto di Chimica Industriale.) ENDRASS. 4000

B. N. Rutowski und N. Ss. Lesnow, *Allylester dreibasischer Säuren und ihre Polymerisation*. 1. Mitt. *Darstellung und vergleichende Polymerisation von Triallylestern*. Für die Unters. von Polymerisations-Rkk. wurden folgende Ester hergestellt: *Borsäuretriallylester (I)*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>B, durch 8—10std. Erwärmen eines Gemisches von 31 g Borsäure, 104,5 g Allylalkohol u. 40 cm<sup>3</sup> Benzol. Kp.<sub>1</sub> 52—53°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,918; Ausbeute 82—84 g. — *Aconitsäuretriallylester (II)*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, durch Veresterung von 174 g Aconitsäure u. 209 g Allylalkohol in 200 cm<sup>3</sup> Bzl. u. 5 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84). Kp.<sub>1</sub> 156°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 1,111, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4885; unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln; Ausbeute 245 g. — *Tricarballysäuretriallylester (III)*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Tricarballysäure wurde durch Verseifung u. gleichzeitige Decarboxylierung von *1.1.2.3-Propantetracarbonsäuretetraäthylester* mit 20% ig. HCl erhalten. Die Bldg. der Zwischenverb. erfolgte durch Kondensation von Malonester mit Maleinsäurediäthylester. Die weitere Darst. von III erfolgt wie bei II. Kp.<sub>1</sub> 150—151°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 1,094, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4660; Ausbeute 87%. — *β-Carboxyadipinsäuretriallylester (IV)*, C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Die Darst. erfolgt durch Veresterung von *β-Carboxyadipinsäure* wie unter II. Die Säure wird aus Citronensäure über Itaconanhydrid → Itaconsäurediäthylester → *1.1.3.4-Butantetracarbonsäuretetraäthylester* erhalten. Ausbeute von IV 74%. Kp.<sub>1</sub> 163 bis 164°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 1,0828, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4672; unlösl. in Wasser. — *Pentan-1.3.5-tricarbonsäuretriallylester (V)*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Die Synth. geht von Äthylencyanhydrin aus über *β-Brompropionsäure* → *β-Brompropionsäureäthylester* → *α-Carboxyglutarsäuretriallylester* → *Pentan-1.3.3.5-tetracarbonsäuretetraäthylester* → *Pentan-1.3.5-tricarbonsäure* → V. Kp.<sub>1</sub> 177°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 1,0714, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4687; Ausbeute 84%. — Die Polymerisation der erhaltenen Ester wurde bei 66 u. 100° in Ggw. von 0,5 u. 1,0% Benzoylperoxyd durchgeführt, wobei glasähnliche durchsichtige, nichtschm. u. in organ. Lösungsmitteln unlösl. Polymerisationsprodd. von verschied. Härte gebildet wurden. I konnte nicht polymerisiert werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist abhängig von der räumlichen Anordnung der Allylgruppen u. nimmt in der Reihe von III → II → IV → V ab. Durch Erhöhung der Initiatorkonz. wird eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht, während



eine Temperaturerhöhung zu einer Abnahme der Polymerisationsausbeute führt. Z. B. beträgt bei 66° die Ausbeute 95%, bei 100° hingegen 75%. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 887—93. Aug. 1949.) ТРОФИМОВ 4010

Karl Myrbäck und Torsten Järneström, *Über die Schardinger-Dextrine*, 1. Mitt. *Oxydation des  $\beta$ -Dextrins mit  $HJO_4$ . Saure Hydrolyse*. Den SCHARDINGER-Dextrinen, die aus Stärke unter der Einw. der Amylase des Bact. macerans entstehen, kommt nach FREUDENBERG eine ringförmige Konfiguration zu. Sie entstehen durch Ringschluß aus den langen Ketten (der Stärke), nicht aber aus kurzen Ketten, wie z. B. den  $\alpha$ -Dextrinen, die beim Stärkeabbau durch  $\alpha$ -Amylase erzeugt werden. Die SCHARDINGER-Dextrine enthalten nur  $\alpha$ -glucosid. 1.4-Bindungen („Maltosebindungen“; es erfolgt eine „Umglucosidierung“). Sie werden wegen des Fehlens der Endgruppen von  $\beta$ -Amylase nicht angegriffen.  $\alpha$ -Amylase spaltet ebenfalls nicht; dies ist noch nicht richtig erklärbar; vermutlich kann sich  $\alpha$ -Amylase nicht an die ringförmigen Gebilde anlagern. — Bei Säurehydrolyse läßt sich der Hydrolysegrad mittels der stöchiometr. Best. nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL nicht ohne weiteres bestimmen. Vff. fällen die nach Hydrolyse von SCHARDINGER- $\beta$ -Dextrin noch vorhandenen Reste desselben mit Trichloräthylen aus, bestimmen die Red. nach WILLSTÄTTER u. SCHUDEL u. berechnen die Anzahl der freigesetzten reduzierenden Gruppen. Die Löslichkeit der Trichloräthylenverb. des  $\beta$ -Dextrins ist sehr gering. — Das  $\beta$ -Dextrin läßt sich mit  $HJO_4$  bei 50° oxydieren, wobei genau 1 Atom O je Glucoseresst verbraucht wird. Dies stimmt mit der Annahme überein, daß alle Glucoseresste in den 1- u. 4-Stellungen glucosid. verknüpft sind; die C-Kette der Glucoseresste wird zwischen den C-Atomen 2 u. 3 gesprengt. — Im Anschluß an die Arbeit von SWANSON u. CORI (l. c.) wird die saure Hydrolyse untersucht u. für die Berechnung eine einfache Formel verwendet. Es ergab sich aber, daß diese nicht ohne weiteres anwendbar ist. (Ark. Kemi 1. 129—43. 1949.) HESSE 4050

Karl Myrbäck, *Über die Schardinger-Dextrine*, 2. Mitt. *Berechnung der sauren Hydrolyse*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. berechnet die Hydrolyse der SCHARDINGER-Dextrine durch Säure unter verschied. Annahmen. — Bei der sauren Hydrolyse der ringförmig gebauten SCHARDINGER-Dextrine entstehen zunächst durch Ringsprengung Saccharide mit offenen Ketten, die dann weiter zerlegt werden. Obgleich sämtliche Glucosidbindungen an sich ident. sind, ist ihre Hydrolysegeschwindigkeit sehr verschied., je nachdem sie in ringförmigen Dextrinen oder in Sacchariden mit langer offener Kette vorkommen. In den Sacchariden ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Spaltung außerdem von der Kettenlänge abhängig. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse einer einzelnen Bindung ist höchstens 0,3 k, wenn k die Geschwindigkeit der Hydrolyse einer  $\alpha$ -glucosid. 1.4-Bindung in einem Saccharid mit langer offener Kette ist. (Ark. Kemi 1. 161—77. 1949. Stockholm, Univ., Inst. für organ. Chem. u. Biochem.) HESSE 4050

S. C. Ellis und K. G. A. Pankhurst, *Monomolekulare Filme von Kollagen*. Vff. haben gefunden, daß Gelatine auf 30% ig.  $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. ( $p_H$  4) zu monomol. Schicht gespreitet werden kann. Oberflächendruck ( $\pi$ ) u. Oberflächenpotential ( $\Delta V$ ) wurden im Druckbereich von 0,01—30 Dyn/cm gemessen. Ist die Oberfläche (A) größer als 5 m<sup>2</sup>/mg, so erhält man einen heterogenen Film. Bei kleineren Flächen wird der Film homogen u.  $\Delta V$  konstant. Bei weiterer Kompression wurden 2 krit. Flächen gefunden: 1.  $A_1$  entspricht 1,8 m<sup>2</sup>/mg. Unterhalb dieses Wertes fällt  $\Delta V$ , was eine Veränderung in der Orientierung anzeigt, begleitet von einer Abnahme der Kompressibilität. 2.  $A_2$  entsprechend 1,3 m<sup>2</sup>/mg. Dieser Wert ist abgeleitet durch Extrapolation des linearen Teils der  $\pi$ -A-Kurve (zwischen 1,0 u. 0,2 m<sup>2</sup>/mg) auf den Druck Null. Es wird angenommen, daß diese zwei Flächen der dichtesten Packung der Polypeptide entsprechen bei Orientierung der Seitenketten parallel bzw. senkrecht zur Wasseroberfläche. Der bestimmte Wert für  $A_2$  liegt sehr nahe dem für dichtestgepackte Fettsäuren, Amide usw. mit den Seitenketten senkrecht zur Oberfläche. — Wenn Gelatine auf Lsgg. von HCl u. NaCl gespreitet wird, erhält man reproduzierbare Werte, wenn die Filme sofort auf Flächen gespreitet werden, die größer als  $A_1$  sind. Durch Unters. der  $\pi$ -A-Kurven bei verschied.  $p_H$ -Werten u. Salzgehh. waren zwei Erscheinungen offenbar. 1. Bei Flächen größer als  $A_1$  zeigen die  $\pi$ - $p_H$ -Kurven für konstante Flächen ein Maximum für  $p_H$  2,2, wobei NaCl die Höhe des Maximums herabdrückt u. es bei genügend hohem NaCl-Geh. vollkommen verschwinden läßt. 2. Bei Flächen kleiner als  $A_2$  zeigen die  $\pi$ - $p_H$ -Kurven kein Maximum, sowohl bei Abwesenheit wie bei Ggw. von NaCl. Keine der Kurven hat dann einen linearen Teil, der auf den Druck Null extrapoliert werden kann. Bei Flächen größer als  $A_1$ , bei denen die Seitenketten wahrscheinlich parallel zur Oberfläche orientiert sind, ist die Abhängigkeit des zweidimensionalen osmot. Drucks ( $\pi$ ) hinsichtlich  $p_H$ -Wert u. Salzgeh. ähnlich dem, der sich aus der dreidimensionalen DONNAN-Theorie ableiten läßt. — 1 Abbildung. (Nature [London] 163. 600—01. 16/4. 1949. London, British Leather Manufacturers Re. Assoc.) O. ENGEL 4070



- Margarete Kissel, Das Verhalten der Lactone von Triarylcannabinolen bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen. (68 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Gießen, Naturwiss. F., Diss. v. 25/11. 1948.
- Margarete Meyer, Beobachtungen über einige Chlorkohlenwasserstoffe unter besonderer Berücksichtigung der neueren amerikanischen Literatur. (56 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Erlangen, Med. F., Diss. v. 27/6. 1949.
- W. S. Penn, *Polymeric Chemistry*. London: Chapman & Hall. 1949. (XVI + 487 S.) s 36,—.
- W. W. Pigman and M. L. Wolfrom, *Advances in Carbohydrate Chemistry*. Vol. IV. New York: Academic Press. 1949. (378 S.) s 7,80.
- Barbara Sammet, Über den Versuch der Darstellung einiger neuer Sulfhydrylverbindungen. (35 gez. Bl.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Stuttgart, TH, Diss. v. 24/2. 1949.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

W. Frey, *Die Abhängigkeit der Blutzirkulation von atmosphärischen Einflüssen*. Vf. bespricht die Einw. der Luftelektrizität auf die Blutzirkulation. Im Moment des Sonnenaufgangs (I) kommt es grundsätzlich zu einer ganz bestimmten Umstellung in den atmosphär. Verhältnissen. Die vor I überwiegend negative Ladung macht einer vorwiegend positiven Ionisation u. Leitfähigkeit Platz. Der Quotient  $Q = a^+/a^-$  wird größer als 1. Im Zusammenhang mit I kommt es zu charakterist. Änderungen der Blutverteilung. Von einer ausgesprochen vagoton. nächtlichen Einstellung mit niedrigem Schlag- u. Minutenvol. u. relativ hohem peripherem Strömungswiderstand kommt es zu einer Vergrößerung der Zirkulationswerte mit Absinken des peripheren Widerstandes. Es handelt sich um eine Mobilisation von Depotblut. Die Blutdruckwerte zeigen nur geringe Schwankungen. Die Vitalkapazität erfährt zusammen mit dem vermehrten Sympathicotonus eine Steigerung. Es werden Zunahmen bis zu 14% über den Ausgangswert gemessen. Föhnwetterlage wirkt wie ein Vagusreiz. (Schweiz. med. Wschr. 79. 54—56. 22/1. 1949. Bern, Univ., Med. Klinik.) BAERTICH. 4102

Hans-Werner Altmann, *Über die Abgabe von Kernstoffen in das Protoplasma der menschlichen Leberzelle*. Unterss. des Vf. an menschlichem, biopt. u. autopt. gewonnenem Lebergewebe bestätigen die Beobachtung von BERG, daß der Inhalt nucleolärer Blasen mit Hilfe eines „Schleusenmechanismus“ ohne Öffnung des Kernraums aus dem Kern in das Protoplasma übertreten kann. Auch ganze Nucleolen u. große nucleoläre Blasen werden gleichartig in den Zelleib abgegeben. Solche Vorgänge wurden nur an abnorm vergrößerten Kernen beobachtet, bes. bei einer Patientin mit chron. Hepatitis epidemica. Die Erklärung dafür ist eine zu kleine Kernoberfläche relativ zum Vol., so daß die Stoffabgabe durch Diffusion nicht ausreicht. Ist der Inhalt der nucleolären Blasen basophil, so führt seine Abgabe an das Protoplasma zur Bldg. basophiler Schollen (b. S.), ähnlich den NISSL-Schollen der Ganglienzellen, die ihre Färbbarkeit nach BRACHET, OPIE u. a. dem Geh. an Ribonucleinsäuren verdanken. Vf. sieht darin eine Stütze der Vorstellung CASPERSSONS über die Kernabhängigkeit cytoplasmatischer Nucleinsäuren. Die Bldg. der b. S. in hypertrophierten Leberzellen wird mit der Vermehrung zelleigenen Eiweißes in Verb. gebracht, die n. diffuse Basophilie dagegen mit der hepatocellulären Entstehung von Bluteiweißkörpern. (Z. Naturforsch. 4a. 138—44. Juli/Aug. 1949. Freiburg/Br., Univ., Pathol. Inst.) NECKEL. 4150

R. Daudel und O. Chalvet, *Anwendung des Verfahrens der Moleküldiagramme auf die Basenstärke stickstoffhaltiger, polycyclischer Derivate. Folgerungen bezüglich der cancerogenen und der abiotischen Wirkung*. Es wird gezeigt, daß die Basenstärke einer N-haltigen, Aminogruppen enthaltenden aromatis. Verb. mit der Stabilisierung der Verb. durch die Resonanz zwischen dem heterocycl. N u. der Aminogruppe in der Weise verknüpft ist, daß eine Beziehung zwischen dem  $p_K$  der Verb. u. der dem N durch die  $NH_2$ -Gruppe verliehenen Ladung  $Q_{NH_2}$  bestehen muß. Die Abhängigkeit des  $p_K$  von der Gesamtladung des heterocycl. N ist in Kurven dargestellt. Es besteht eine Beziehung zwischen der baktericiden Wrkg. der Verb. u. der Ladung des N; sie läßt sich berechnen. Da man eine Beziehung zwischen der cancerogenen Wrkg. u. der Ladung gewisser Moll. dieser Verb. vermutet, kann man annehmen, daß in gewissen Fällen eine cancerogene u. eine baktericide Wrkg. nebeneinander auftreten. Das bedeutet nicht, daß ein cancerogener Stoff baktericid sein muß oder umgekehrt; aber die beiden Eig. können in gleichem Sinne von der Ladung abhängen. In einer Gruppe, deren Verb. gleichzeitig cancerogen u. baktericid sind, ist die Verb. mit der stärksten cancerogenen Wrkg. wahrscheinlich die am meisten abiotische. Es ist also möglich, daß gewisse gebräuchliche Antiseptica cancerogen sind. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 332—36. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 4160

J. Keller, *Zur Behandlung des Prostatacarcinoms mit gegengeschlechtlichem Hormon*. Bericht über 50 Fälle von Prostata- u. Blasenhalscarcinom, die mit Cyren-A (I)-Implan-



tationen behandelt wurden: 31 mal deutliche Besserung, 5 mal kein Einfluß. Der Hormonspiegel muß konstant bleiben; Unterbrechung der Behandlung birgt Gefahr der Resistenz. Durch I wird der Gesamtverlauf der Erkrankung gemildert; manche Fälle scheinen in Heilung überzugehen. Endgültige Beurteilung der Erfolge ist wegen der relativ kurzen Beobachtungsdauer noch nicht möglich. (Zbl. Chirurgie 74, 751—56. 1949. Dresden-Plauen, Stadt Krankenhaus.) WESSEL. 4160

E. L. Kennaway, *Übertragung von Sarkom durch getrocknetes Gewebe*. Kritik der Verss. von GYE, durch Gefrieren u. Zerkleinern von Mäusesarkomgewebe ein hochwirksames Carcinogen zu erhalten, das frei von lebenden Zellen ist. Nach der Injektion soll schon nach 2—4 Wochen der Tumor auftreten. Es wird zwischen der anfänglichen u. der fortsetzenden Ursache des Krebses unterschieden. Die Bedeutung dieser Unterscheidung wird bes. im Hinblick auf die Gültigkeit von Mäuseverss. für die Krebsforschung polem. bestritten. (Brit. med. J. 1949 I. 679. 16/4. London, St. Bartholomews Hosp.)

MEYER-DÖRING. 4160

Carmen Coronini, Mikroskopische und chemische Beiträge zum Krebsproblem. Mit besonderer Berücksichtigung der cytologischen Krebsdiagnostik. Wien: George Fromme & Co. 1949. (188 S. m. 61 Abb.)

R. Reiter und J. Kampik, Neue Ergebnisse der Klimatologie und Biophysik. Nürnberg: Verlag die Egge. 1948. (Sozialmedizinische Reihe Bd. 2.)

Hans E. Walther, Krebsmetastasen. Basel: Benno Schwabe & Co. 1948. (560 S. m. Abb.) sfr. 60.—.

J. Th. Van der Werff, Biological Reactions Caused by Electric Currents and by X-Rays. New York, Amsterdam, London: Elsevier Pub. Co. 1948. (XII + 203 S.) fl. 13,25.

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

Karl Myrbäck und Esther Sihlbom, *Wirkung der Malzamy lasen auf niedrigmolekulare Hydrolyseprodukte der Stärke*. Im Anschluß an frühere Arbeiten (MYRBÄCK, Svensk kem. Tidkr. 58. [1946.] 119) müßte eigentlich die Einw. der Amy lasen auf niedrigmol. Substrate bekannter Konst., z. B. Maltotetraose, untersucht werden. Da diese Substrate nur schwierig herzustellen sind, wird ein Säurehydrolysat von Stärke durch fraktionierte Fällung mit A. in 9 Fraktionen zerlegt. Die vergärbaren Anteile dieser Fraktionen enthalten weder Glucose noch Maltose, möglicherweise aber in der Fraktion VI *Maltotriose*. — Aus n. gebauten Stärkeabbauprodukt., d. h. solchen, die nur Maltosebindungen im Mol. haben, bildet die  $\beta$ -Amylase des Malzes ausschließlich Maltose, wenn die Kette eine geradzählige Anzahl von Maltoseresten hat; bei ungeradzähliger Kette entsteht pro Mol Substrat 1 Mol Maltotriose (da der Abbau am nichtreduzierenden Ende der Kette beginnt). Maltotriose wird vom Enzym nicht angegriffen. In keinem Fall wird Glucose gebildet. Bei verzweigtem Mol. greift  $\beta$ -Amylase die Kette, welche die reduzierende Endgruppe trägt, nicht an. Die Endketten mit nicht reduzierenden Endgruppen werden dagegen abgebaut, wobei je nach der Zähligkeit dieser Ketten u. der Länge der die reduzierende Endgruppe tragenden Kette verschied. Grenz-dextrine erzeugt werden. — Bei Spaltung der genannten Fraktionen u. auch der Stärke mit  $\alpha$ -Amylase (I) des Malzes kann bei nicht zu langen Einwirkungszeiten keine endgültige Verzuckerungsgrenze beobachtet werden. Die Spaltung geht mit abnehmender Geschwindigkeit langsam weiter. Diese langsame „Nachverzuckerung“ ist eine Wrkg. der I; sie rührt nicht von etwa vorhandenen anderen Glucosidasen her. I spaltet nach früheren Befunden Maltosebindungen im Innern der Kette (ist eine sogenannte „Endo-Amylase“), u. zwar so, daß Bindungen weit von Endgruppen bzw. „Anomalien“ (= 1,6-Glucosidbindungen an den Verzweigungstellen) verhältnismäßig rasch angegriffen werden im Gegensatz zu den terminalen Bindungen u. denen in der Nähe der Verzweigungen, die träge oder gar nicht gespalten werden. I bildet auch Glucose als prim. Spaltprodukt. Bei Spaltung der hier verwendeten Substrate werden anscheinend zunächst große Mengen von Maltotriose gebildet; diese verschwindet dann aber wieder, vermutlich weil I sie langsam in Maltose + Glucose zerlegt. Danach müßte I wenigstens eine terminale Bindung eines Kettenmol. spalten. (Ark. Kemi 1. 1—16. 1949. Stockholm, Univ., Inst. für organ. Chem. u. Biochem.) HESSE. 4210

K. Myrbäck und Ebba Willstaedt, *Über die Wirkung der Amylase von Bacillus macerans*. Bei Einw. von  $\beta$ -Amylase auf die mit Amylase aus *Bac. macerans* erhaltenen SCHARDINGER-Dextrine wurde nur dann ein Abbau zu reduzierenden Zuckern beobachtet, wenn gleichzeitig Macerans-Amylase zugesetzt wurde. Früher hatten MYRBÄCK u. GJÖRLING (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 20. [1945.] Nr. 5) gefunden, daß nur bei sehr langer Einw. von Macerans-Amylase die Dextrine (die als Cycloamylosen angesehen werden) wieder verschwand, wobei nur Maltose gebildet wird. Eine Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß man annimmt, es unterlägen die zunächst aus den Ketten der Stärke gebildeten Cycloamylosen einer Rückbildg., wobei offene Saccharidketten entstehen. Bei Einw. der Macerans-Amylase auf Stärke zeigt ein ungewöhnlich rascher Abfall



der Viscosität an, daß beim Amylopektin nicht nur n. amyolyt. Abbau erfolgt, sondern auch eine Lsg. der 1.6- $\alpha$ -Glucosidbindungen an den Verzweigungsstellen unter Bldg. neuer 1.4- $\alpha$ -Glucosidbindungen, welcher Vorgang als „Umglucosidierung“ bezeichnet werden kann. Da dann die vermuteten offenen Ketten der Saccharide nur 1.4- $\alpha$ -Glucosidbindungen aufweisen, werden sie leicht von Amylase gespalten. Allerdings wird betont, daß sowohl das beobachtete Anwachsen der opt. Drehung als auch die Hydrolyse sehr langsam vor sich geht; hieraus ergibt sich, daß die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Cycloamylosen u. den Sacchariden mit offener Kette in sehr langsamer Rk. erfolgt. (Acta chem. scand. 3. 91—92. 1949.)

HESE. 4210

Roslyn B. Aifin und M. L. Caldwell, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung der Pankreasamylase: Eine Differenzierung der Hydrolyseprodukte von Kartoffelstärke und einer linearen Fraktion der Maisstärke*. Mit den Methoden der vorigen Mitt. (vgl. C. 1949. I. 1264) wurde die Wrkg. von maltasefreier Pankreasamylase auf LINTNERS lösl. Stärke (I), auf unveränderte Kartoffelstärke (II) u. auf eine „lineare Fraktion“ der Maisstärke (III) nach SCHOCH untersucht. (Unter linearer oder A-Fraktion versteht SCHOCH die nach seiner Meth. erhaltene Fraktion unverzweigter Ketten im Gegensatz zu der B-Fraktion mit verzweigten Ketten.) In der Geschwindigkeit der Hydrolyse bestand kein Unterschied zwischen I u. II (berechnet auf den gesamten Reduktionswert des Hydrolysates). Dagegen ergeben sich erhebliche Unterschiede zwischen II u. III: es wird, unter Verwendung kleiner Mengen von Amylase, II zunächst rascher gespalten; aber nach Lsg. von ca. 3% der Glucosidbindungen erfolgt die Hydrolyse von III rascher. Vff. schließen daraus, daß bei verzweigten Ketten mehr Angriffspunkte für das Enzym vorhanden sind als bei den geradlinigen Komponenten der Stärke, daß aber die aus den verzweigten Ketten gebildeten reduzierenden Dextrine weniger rasch gespalten werden als die aus den geraden Ketten gebildeten. — Außerdem ergeben sich Unterschiede in den relativen Konz. der Hydrolyseprodukte. Der Vgl. wird an Hydrolysaten ausgeführt, bei denen die gleiche Anzahl von Glucosidbindungen gespalten ist. Bei allen ist Maltose bereits in den ersten Stadien der Hydrolyse nachweisbar. Jedoch ist die Menge bei III größer als bei I u. II, u. zwar sowohl, wenn bei gleicher Amylasemenge in gleichen Zeitabschnitten (erste 5 Min.) untersucht wird, als auch bei Unters. der Hydrolyse auf äquivalenten Stufen. — In allen Fällen wird mit der maltasefreien Amylase auch Glucose gebildet. Die Menge beträgt nur 1%, wenn 15% der Glucosidbindungen gespalten sind. Die Glucose erscheint bei Spaltung von II etwas früher als bei III, jedoch auch erst in den etwas späteren Stadien der Spaltung. Vff. erklären dies so, daß die Ggw. von  $\alpha$ -1.6-Glucosidbindungen in den verzweigten Ketten die Bldg. von Maltose stört, aber die Bldg. von Glucose begünstigt. — Über die Bldg. von reduzierenden Dextrinen ergibt sich: Entspricht der gesamte Reduktionswert einer Bldg. von 50% des theoret. möglichen Wertes für Maltose, so sind bei II u. III 57 bzw. 45% der gesamten Red. auf Dextrine zu rechnen, das sind 81 bzw. 75% des Gewichtes der gesamten im Hydrolysat vorhandenen Produkte. Dies steht in Übereinstimmung mit den Befunden vieler Autoren, wonach Pankreasamylase einen raschen Abfall der Viscosität u. ein rasches Verschwinden der mit Jod anfärbbaren Prodd. bewirkt. Vff. erhielten die rein rote Färbung mit Jod, wenn die Hydrolyse einer Bldg. von 25% der theoret. Maltosemenge entsprach. Rein gelbe Jod-Rk. wurde bei 55% der theoret. Maltosemenge beobachtet. Während der Anfangsstufen der Hydrolyse war bei III das durchschnittliche Mol.-Gew. der Dextrine höher als bei II. Dies bedeutet ebenfalls, daß die verzweigten Ketten mehr Angriffspunkte für die Amylase bieten als die geraden Ketten der linearen Fraktion III. Da jedoch die reduzierenden Dextrine im Hydrolysat von III in beträchtlich geringerer Menge vorhanden sind als im Hydrolysat von II, scheinen die Dextrine von III leichter weiter hydrolysiert zu werden als die Dextrine aus den verzweigten Ketten von II. — Jedenfalls bewirkt die Pankreasamylase die „Zufallshydrolyse“ sowohl der verzweigten als auch der unverzweigten Ketten. — Beim Vgl. der mit I u. II erhaltenen Ergebnisse kommt man zu dem Schluß, daß die Vorbehandlung mit Säure (bei I) einen deutlichen Einfl. auf den Angriff der Pankreasamylase hat. Bei der säurebehandelten Stärke ist das durchschnittliche Mol.-Gew. der reduzierenden Dextrine in den ersten Spaltungsstufen niedriger; später wird mehr Maltose gebildet u. es verbleiben schließlich kleinere Mengen von Grenzdextrinen bei I. (J. Amer. chem. Soc. 71. 128—31. Jan. 1949. New York, Columbia Univ.)

HESE. 4210

Otto Hövels, *Über die Bestimmung der „alkalischen“ Serumphosphatase und ihre Bedeutung in der Rachitisiagnostik*. Vf. hat eine klin. gut verwendbare Meth. zur Best. der „alkal.“ Phosphatase des Serums ausgearbeitet, bei der auf Verwendung einer kleinen Serummenge, kurze Dauer der Einw. u. Beibehalten der bereits in den Kliniken eingeführten colorimetr. Best. von Phosphat besonderer Wert gelegt wurde. 9 cm<sup>3</sup> gepufferte Lsg. des Substrates (= 35 cm<sup>3</sup> einer 1,80% ig. Lsg. von Veronalnatrium + 10 cm<sup>3</sup> einer 1,4% ig. Lsg. von Natrium- $\beta$ -glycerophosphat) + 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1 mol. Lsg. von MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O



werden auf 37° angewärmt u. mit 0,5 cm<sup>3</sup> Serum versetzt. Dann werden je 2 cm<sup>3</sup> in 4 Reagensgläser pipettiert, von denen die zwei für die Best. des bereits vorhandenen anorgan. Phosphates dienenden Gläser bereits 7 cm<sup>3</sup> 10% ig. Lsg. von Trichloressigsäure enthalten. Die umgeschüttelten u. verschlossenen Reagensgläser werden 1 Stde. bei 37° gehalten, dann in Eiswasser gestellt. Nun wird sofort mit 7 cm<sup>3</sup> Trichloressigsäure-lsg. entweißt, nach 10 Min. zentrifugiert oder durch aschefreie Filter filtriert. Best. des anorgan. Phosphates: 6 cm<sup>3</sup> des Filtrates werden mit 1,6 cm<sup>3</sup> einer 2,5% ig. Lsg. von Ammoniummolybdat + 0,5 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 0,25 g Amidol (Agfa) in 50 cm<sup>3</sup> 5% ig. Natriumsulfatlsg. versetzt u. mit W. auf 10 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Dann wird in üblicher Weise colorimetriert. — Einheit der Phosphatase ist: 1 mg P, das von 100 cm<sup>3</sup> Serum bei p<sub>H</sub> 8,9 bis 9,2 in 1 Stde. bei 37° unter Aktivierung durch Mg freigesetzt wird. — Als Normalwerte bei Erwachsenen sind Univ. 1,5—8 Einheiten. (Z. Kinderheilkunde 66. 237—45. 1949. Frankfurt a. M., Univ.-Kinderklinik.) HESSE. 4210

Karl Myrbäck, *Nichtoxydative, nichtproteolytische Enzyme*. Sammelbericht über 258 von Dez. 1947 bis Dez. 1948 erschienene Arbeiten über folgende Enzyme bzw. enzymat. Vorgänge: Acetylsterase; Lecithinase, Cholinesterase, Phosphatase, Adenosin-triphosphatase, Phosphotransferase, Phytase, Phosphoglucomutase, Phosphamidase, Hydrolyse von Polymetaphosphat, Nuclease, Glykosidase, β-Glucuronidase, Pektinenzyme, Hyaluronidase, Amylase, Cellulase, Phosphorylase, Hydrolyse von Amidin, Desaminierung, Arginase, Glykocyaminase, Urease, Penicillinase, Thiaminase, Transmethylierung, Aldolase, Enolase, Fumarase, Aspartase, Kohlensäureanhydrase. (Annu. Rev. Biochem. 18. 59—86. 1949.) HESSE. 4210

B. A. Lardy, *Respiratory Enzymes*. Minneapolis, Minn.: Burgess Publishing Co. 1949. (290 S.) \$ 4,50.

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

E. M. Brieger und V. E. Cosslett, *Die Präparation von Bakterien für die Elektronenmikroskopie*. Die Aufbringung von Bakterien auf Kolloidumembranen setzt die Objekte der Einw. von Lösungsmitteln, wie Amylacetat, aus. VII. überziehen Metallnetze mit einem Kolloidiumfilm, bringen diese nach Sterilisation auf das Kulturmedium u. beimpfen jedes Netz mit einer Suspension der zu untersuchenden Bakterien. Nach geeigneter Zeit werden die Netze entfernt, durch OsO<sub>4</sub>-Dampf fixiert u. CH<sub>2</sub>O-Dampf sterilisiert. Bei fl. Medien wird Filtrierpapier zwischen dieses u. das Netz gelegt. Die Organismen können in jedem Wachstumsstadium ohne Störung der natürlichen Anordnung untersucht werden. Die Aufnahmen von Geflügeltuberkelbacillen, *M. avium*, zeigen nach 48 Stdn. die typ. Verlängerung u. die perlschnurartige Natur der Fäden, die nach mehreren Tagen in deutlich dipolare Einheiten von 0,3—0,8 μ zerfallen. Die bei früheren Untersuchungsmethoden beobachteten Vakuolen dürften Arteffekte, hervorgerufen durch Lösungsmittelwrkg., gewesen sein. Der Einfl. des Metalls (Ni, Cu) der Trägernetze muß noch geprüft werden. (Nature [London] 164. 352—53. 27/8. 1949. Cambridge, Papworth and Strangeways Labor.) K. MAIER. 4300

Gerrit Toennies und Dorothy Leaf Gallant, *Bakterimetrische Studien*. 1. Mitt. *Faktoren, die die Genauigkeit der bakteriellen Wachstumsreaktionen und ihre Messung beeinflussen*. Hitzesterilisation an sich liefert einen Beitrag zur titrierbaren Acidität eines synthet. Nährbodens u. wirkt ungünstig auf das spätere Bakterienwachstum. 2½ Monate Dampfsterilisation mit 7 Arten genügt für die angewandten synthet. Nährböden. Bei einer Wellenlänge von ungefähr 700 mμ (70 Å) ergibt die photoelektr. Trübungsmessung der Bakterienkulturen die geringsten Fehler durch Farbunterschiede. Zur Reinigung werden die Platten am zweckmäßigsten mit Chlorschwefelsäure (über Nacht im Dampfbad), mit W. u. schließlich 20 Min. bei 120° mit aq. dest. behandelt. Die Schwankungen des Bakterienwachstums sind im Wasserbadbrutschrank geringer als im Brutschrank mit Luftmantel oder Luftzirkulation. Benutzt man frische Kulturen als Impfmateriale, so ist das Bakterienwachstum unabhängig vom Alter der Stammkulturen. Die Verss. wurden mit *Streptococcus faecalis* durchgeführt. (J. biol. Chemistry 174. 451—63. Juni 1948. Philadelphia, Lankenau-Hosp.) CARLS. 4300

Gerrit Toennies und Dorothy Leaf Gallant, *Bakterimetrische Studien*. 2. Mitt. *Die Rolle des Lysins als Bakteriennährstoff*. (1. vgl. vorst. Ref.) Auf einem synthet. Nährboden, der unter dem Optimum liegende Mengen Lysin (I) enthält, wachsen Kulturen von *Streptococcus faecalis* zunächst proportional dem verfügbaren I, dann folgt rasche Zellauflösung, wenn der Nährboden 0,30 mol. Phosphatpuffer, p<sub>H</sub> 6,5, enthält. NaCl oder Citrat können bei gleichem p<sub>H</sub> u. gleicher Pufferungsfähigkeit die Wrkg. des Phosphatpuffers nicht verdoppeln. Ein Überschuß von 5 γ I pro cm<sup>3</sup> über das Maximum genügt, um die Zellauflösung zu verhindern. Die Zellauflösung hat annähernd den Verlauf einer



monomol. Rk. u. liefert lösl. Eiweißabbauprod. u. nur wenig I. Die Irreversibilität der Desaminierung von I wird diskutiert. (J. biol. Chemistry 177. 831—39. Febr. 1949.)

CARLS. 4330

J. Zeissler und L. Rassfeld-Sternberg, *Zur Bakteriologie der Enteritis necroticans*. 1. Mitt. *Ein neuer Bacillus im Darminhalt von Kranken mit Enteritis necroticans*. Der (am 23. März 1948 in Hamburg) von Vff. erstmalig beschriebene *Bacillus enterotoxigenus* (I) wurde als der Erreger der Enteritis necroticans des Menschen in 12 (von 10) Fällen erkannt. Sein  $\beta$ -Toxin verursacht Darmschleimhautnekrosen u. ist ident. mit dem  $\beta$ -Toxin des nahe verwandten *Bacillus agni* bzw. *Lambydysenteriebacillus* (B. Welchii, Typ B). I wird als Typ F zur geissellosen, anaeroben Gruppe der B. welchii gezählt. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg. Abt. I, Orig. 153. 304—12. 28/4. 1949. Hamburg-Altona, Allg. Krankenhaus, Bakteriol. Inst., u. Kent, Beckenham, Wellcome Physiol. Res. Labor.)

CARLS. 4350

R. Ciferri, *Infektiöse Chlorose der Bananen in Columbien*. Vf. berichtet über eine neue Krankheit, die sehr wahrscheinlich mit der infektiösen Chlorose der Banane ident. bzw. verwandt sein dürfte u. durch ein Virus verursacht wird. Sie wurde in Cauca Valley an der pazif. Seite Columbiens u. in Hispaniola Island (Dominican. Republik) entdeckt. (Nature [London] 163. 175. 29/1. 1949. Pavia, Botan. Inst.)

BRAUNITZER. 4374

Werner Schäfer, Gerhard Schramm und Erich Traub, *Untersuchungen über das Virus der atypischen Geflügelpest*. (Vgl. C. 1950. I. 429.) Die Reindarst. u. Eigg. des Virus der atyp. Geflügelpest (Newcastle disease) werden beschrieben. Als Ausgangsmaterial diente ein Gemisch der Allantois- u. Amnion-Fl. bebrüteter infizierter Hühnereier. Bei der chem. Aufarbeitung [Fällung mit Ammonsulfat (50% Sättigung) bei  $p_H$  5,2, Extraktion des Nd. mit Acetatpuffer,  $p_H$  4,7 zur Entfernung unwirksamer Begleitproteine, Lsg. des Restsedimentes in mol./15 Phosphatpuffer  $p_H$  7 u. endgültige Reinigung durch hochtouriges Zentrifugieren (16000 Umdrehungen/Min. = 17000 g)] konnten 50—60% der wirksamen Substanz in reiner Form gewonnen werden. Schonender ist jedoch die Aufarbeitung, wenn sie allein in der Ultrazentrifuge erfolgt, da sich hierbei das Virus prakt. verlustlos gewinnen läßt. In n. Ei-Fl. konnte keine Fraktion mit ähnlichen Eigg. gefunden werden. Die Anreicherung des Virus wurde durch Best. der Infektiosität im Eitest, der agglutinierenden Wrkg. gegenüber Hühner-Erythrocyten u. auf serolog. Wege verfolgt. Die Wirksamkeit der reinen Viruspräp. im Eitest betrug  $10^{-14,88}$  g Virus-N je Ei. Unter Berücksichtigung des Mol.-Gew. ( $\sim 800 \cdot 10^6$ ) ergab sich, daß noch 6 Partikel genügen, um mit 50%ig. Wahrscheinlichkeit eine Infektion hervorzurufen. In der Hämagglutinations-Rk. sind noch  $3,6 \cdot 10^{-8}$  g Virus-N nachweisbar. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Best. der Größe u. Gestalt des Virus geschenkt. Die Größe ist nicht einheitlich, die Bande in der Ultrazentrifuge daher etwas verwaschen. Die schon von BANG (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 63. [1946.] 5 u. J. exp. Med. 88. [1948.] 251) beobachtete u. von Vff. bestätigte Formänderung der Gestalt des Virus im Elektronenmikroskop, je nachdem das Virus in wss. (Rundform) oder in Salzlsgg. (gesteckte spermaähnliche Formen) auf die Trägerfolie aufgebracht wurde, wird dahin gedeutet, daß die Formwandlung erst bei der Präparation des Virus auf die Trägerfolie erfolgt. Messungen der Sedimentations- u. Diffusionskonstanten in W. u. Salzlsgg. lassen nämlich keine Veränderung der Formen mit der Salzkonz. erkennen. Außerdem können die verschied. Formen durch Dialyse gegen Salzlsgg. oder W. beliebig ineinander überführt werden. Die Sedimentationskonstante wurde zu  $\sim 1340$  S bestimmt. Das Virus erleidet innerhalb 24 Stdn. bei 0—5° zwischen  $p_H$  4 u. 11 keine merkliche Abnahme des Infektionstiters. (Z. Naturforsch. 4b. 157—67. Juli/Aug. 1949.)

GALHEER. 4374

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

Claire E. Graham, Helen K. Waitkoff und Stanley W. Hier, *Der Aminosäuregehalt einiger Skleroproteine*. Achillessehnen von Rindern, Gelatine aus Schweinshäuten, Nackenbänder von Rindern, Elastin aus Nackenbändern, Schafwolle, Kückenfedern, Schweineborsten u. Rinderhörner wurden, zumeist mikrobiol., auf ihren Geh. an folgenden 14 Aminosäuren analysiert: Methionin u. Threonin mit *Streptococcus faecalis*, Arginin (I) u. Tyrosin mit *Lactobacillus Delbrueckii*, Lysin (II), Histidin (III) u. Asparaginsäure mit *Leuconostoc mesenteroides*, Leucin, Isoleucin, Valin, Phenylalanin u. Glutaminsäure (IV) mit *Lactobacillus arabinosus*, Prolin nach BARTON-WRIGHT u. Mitarbeitern (vgl. Nature [London] 157. [1946.] 628) u. Cystin (V) nach KASSEL u. BRAND (vgl. J. biol. Chemistry 125. [1938.] 115). Achillessehnen bestehen hauptsächlich aus Kollagen, Nackenbänder aus Elastin, wie die Aminosäure-Zus. bestätigt. Kollagen enthält wesentlich mehr I, II, III, IV, Asparaginsäure u. Methionin als Nackenbänder. Elastin enthält relativ weniger von diesen Aminosäuren als Nackenbänder, da letztere während der Präparation von



Kollagen befreit werden. Die Säugetierkeratine (Schafwolle, Schweineborsten, Rinderhörner) haben sehr ähnliche Aminosäuregehh., während Vogelkeratin (Federn) sich von ihnen durch einen geringen Geh. an I, II, III, IV, V u. Tyrosin u. etwas höheren an Iso-leucin u. Valin unterscheiden. (J. biol. Chemistry 177. 529—32. Febr. 1949. Chicago, The Wilson Labor., Res. Labor.) HELLMANN. 4525

**H. Hofmann**, *Untersuchung der reversibel depressiven Wirkung von Steroidhormonen auf das Zentralnervensystem.* Die von SELYE angegebene narkot. Wrkg. der Steroidhormone (C. 1941. II. 2220; 1942. I. 2666) war selbst bei höchsten Dosierungen (50—150 mg/kg Ratte subcutan oder intraperitoneal) weder beim Desoxycorticosteronacetat noch bei Östradiolmonobenzoat, Progesteron u. Testosteronpropionat zu beobachten. Geprüft wurden Sehnen- u. Stellreflexe, Tonus der Extremitäten u. Atmung. SELYES Angaben werden auf Lösungsmittelwrkg. zurückgeführt. (Endokrinologie 26. 57—60. Febr. 1949. Jena, Univ., Pharmakol. Inst.) WUNDERLICH. 4558

**Walter Hohlweg**, *Über die orale Wirksamkeit natürlicher und synthetischer Östrogene.* Aus Verss. der Literatur u. aus eigenen schon veröffentlichten Erfahrungen stellt Vf. die bisherigen Kenntnisse über die Beziehungen zwischen oraler Wirksamkeit u. der chem. Konst. der natürlichen Östrogene (*Ostron*, *Östradiol Equilin*, *Equilenin*), der synthet. Derivv., wie *Äthinylöstradiol*, *Doisylnsäure*, *Bisdehydrodoisylnsäure* (*Equileninsäure*) u. der vollsynthet. östrogenen Stoffen der *Stilböstrol*-Reihe zusammen. Diese Erfahrungen u. die Auffindung einer neuen Synth. für *Dienöstroldiacetat* u. *3,3'-Dimethyldienöstroldiacetat* (*Farmacryol*) bilden die Veranlassung, letzteres, das mit 0,8  $\gamma$  subcutan u. 1,2  $\gamma$  per os an der Ratte Östrus auslöst, klin. als perorales Östrogen zu prüfen. (Zbl. Gynäkol. 71. 330—38. 1949. Berlin, Univ., Charité, Frauenklinik.) JUNKMANN. 4559

**Heinrich Hahn**, *Klinische Testierung und klinische Erfahrungen mit „Farmacryol“, einem neuen östrogenen, peroral hochwirksamen Hexadienderivat.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch 25—30 mg *Farmacryol* (I) per os innerhalb von 10—14 Tagen läßt sich bei Kastratinnen die Proliferationsphase der Uterusschleimhaut aufbauen. Die Ausfallserscheinungen verschwinden. Bei 34 von 35 Fällen prim. Amenorrhöe konnte durch I Blutung ausgelöst werden. Wenn zusätzlich *Progesteron* angewendet wurde, erfolgte die Blutung aus der sekretor. umgewandelten Schleimhaut. Dauererfolge im Sinne eines Ingangkommens eines n. Cyclus waren kaum zu erzielen. Gleichzeitig meist bestehende allg. Entwicklungsstörungen wurden oft behoben. Die Behandlungserfolge bei der sek. Amenorrhöe waren sehr von der verschied. Natur dieser Erkrankung abhängig. Die Dosierung bei den Beschwerden des natürlichen u. des künstlichen Klimakteriums richtet sich nach der Dauer ihres Bestehens. Bei kurzer Dauer 0,1—0,3 mg täglich, bei längerem Bestehen wird mit höherer Dosierung begonnen; 1—3 mg täglich, um später in der Dosierung zurückzugehen. Auch percutan erwies sich I in Form 40%ig. alkoh. Einreibung bei einem Fall von einseitiger Mammaryoplasie als wirksam. Tagesdosis 2,5 mg. Nebenerscheinungen wurden bei der Behandlung von bisher 320 Fällen nicht beobachtet. (Zbl. Gynäkol. 71. 338—51. 1949. Berlin, Univ., Charité, Frauenklinik.) JUNKMANN. 4559

**W. Röseler**, *Die Therapie endokriner Hauterkrankungen mit Ovarialextrakten.* Durch Behandlung mit Ovarialextrakten (*Ovibion*) strebt Vf. eine Aktivierung der Hormondrüsen u. damit auch der vegetativen Zentren des Zwischenhirns, die ihrerseits auf hormonal-vegetativem Wege Funktionsstörungen der Peripherie beseitigen soll, an. Es wird eine Reihe von Fällen (Ekzem u. Neurodermatitis der Mamma, Mastitis, Mastodynie u. Mammainvolution, ferner 3 Fälle von Chloasma u. je 1 Fall von Ekzema gravidarum u. Psoriasis) geschildert, die sich dieser Anschauung einfügen. (Zbl. Gynäkol. 71. 351—57. 1949. Berlin-Neukölln, Klinik Bethesda.) JUNKMANN. 4559

**J. H. Gaddum** und **J. A. Loraine**, *Die Hormone des Hypophysenvorderlappens.* Übersicht über Isolierung, chem. Eigg., Wrkg., Wertbest. u. klin. Anwendung der 6 Wirkstoffe des Hypophysenvorderlappens: Follikelreifungshormon, Luteinisierungshormon, Prolactin, Thyrotrophin, Corticotrophin u. Wachstumshormon. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 65—81. Febr. 1950.) NEUWALD. 4560

**L. Bozovič**, **E. Leupin** und **F. Verzár**, *Beeinflussung des Glykogenstoffwechsels des Muskels in vitro durch Desoxycorticosteron und Adrenalin.* An der Bauchmuskulatur der Maus wird gezeigt, daß die am Diaphragma der Ratte gefundene antagonist. Beeinflussung der *Glykogen* (I)-Bldg. durch *Insulin* u. *Desoxycorticosteron* (II) ebenfalls vorhanden ist. 5 mg-% II oder 0,05 mg-% *Adrenalin* fördern den I-Abbau, wenn keine Glucose vorhanden ist. Sie hemmen die glykogenet. Wrkg. von *Insulin* vollkommen. Ist außer *Insulin* sowohl *Adrenalin* als auch II in der Lsg. vorhanden, so wird nicht nur die *Insulin*wrkg. gehemmt, sondern das I wird weit unter den Anfangswert abgebaut. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 328—32. Nov. 1949. Basel, Univ., Physiol. Inst.) HELLMANN. 4561

**C. Gardikas**, **J. E. Kench** und **J. F. Wilkinson**, *Verdoglobinbildung in den Erythrocyten.* Vff. untersuchen, ausgehend von den Beobachtungen LEMBERG's u. Mitarbeiter (C.



1942. I. 771) über die Spaltung von Hämoglobin u. die Bldg. von Gallenfarbstoffen, das Auftreten von intermediärem Verdoglobin (I) in intakten Erythrocyten. Um die vorhandene Menge an I zu bestimmen, wird der Farbstoff durch Behandlung mit 66%ig. Essigsäure in Biliverdin (II) umgewandelt, das nach Extraktion mit 5% HCl colorimetr. bestimmt wird. Während LEMBERG in n. menschlichen Erythrocyten 1—5 mg II pro cm<sup>3</sup> fand, konnten Vff. nur in einem Falle einer *Leukämie* 0,4 mg II nachweisen. (Nature [London] 161. 607—08. 17/4. 1948. Manchester, Univ., Dep. of Haematology.)

BAERTICH. 4572

R. Lemberg, *Gallenfarbstoffe aus normalen Erythrocyten*. Gegenüber GARDIKAS u. a. (vgl. vorst. Ref.) unterstreicht Vf. frühere eigene Befunde (Austral. J. exp. Biol. med. Sci. 20. [1942.] 65 u. früher), wonach aus menschlichen u. Schaferythrocyten u. aus Pferde-CO-Hämoglobin mittels Essigsäurebehandlung unter O<sub>2</sub>-Austausch Gallenfarbstoffe gewonnen werden können, die keine Kunstprodd. der Aufarbeitung sind, Lediglich bei Anwesenheit von Ascorbinsäure wird die Oxydation des Bilirubins zu schwach bas. Bilipurpurin verhindert, das erst mit 20%ig. HCl aus Ae.-Lsg. extrahiert werden kann. — 10 ml Erythrocyten mit 50 ml 80%ig. Essigsäure unter O<sub>2</sub>-Austausch stehen lassen; Zugabe von Ae., Abfiltrieren von Protein, Waschen mit W., Filtrieren von ausgefallenem Hämatin, 3mal mit 10%ig. HCl etwas Bilirubin entfernen, 3mal mit 20%ig. HCl Bilipurpurin extrahieren (emulgiertes Hämin mit Ae./Essigsäure beseitigen), die restliche Ae.-Lsg. ergibt mit weiterer 20%ig. HCl nur mehr gelbe Extrakte ohne Gallenfarbstoffe, so daß diese nicht aus dem Hämin entstanden sein können. (Nature [London] 162. 97. 15/1. 1949. Sydney, Inst. of Med. Res.)

GIBIAN. 4572

Sam M. Beiser und Elvin A. Kabat, *Stoffe des Rindermagens in Beziehung zur Blutgruppen-B-Substanz*. Nach der Meth. der Agglutinationshemmung konnte aus Rindermagen eine Substanz isoliert werden, die der Blutgruppen-B-Substanz nahesteht. Die Analyse der gereinigten Substanz ergab folgende Werte: N = 5,0—7,2%, reduzierende Zucker (als Glucose nach Hydrolyse) 51—60%; Hexosamin (nach Hydrolyse) 23—24%; Methylpentose 5,2%. Die analyt. Daten für ähnlich aus dem Magen von Schweinen u. Menschen gewonnene Substanzen sind mit Ausnahme des (höheren) Methylpentosegeh. die gleichen. 4 der 9 Präpp. zeigen nur eine Blutgruppen-B-Wirksamkeit von nur 1—5% der Aktivität der Substanz aus menschlichem Speichel oder aus dem Magen von Pferden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2274. Juni 1949. Columbia, Univ. Coll. of Physicians and Surgeons, Dep. of Bact. and Neurol.)

BAERTICH. 4572

F. Hugentobler und Ch. Wunderly, *Experimentelle Untersuchungen über Serum-Antithrombin*. Nachdem frühere Unterss. (vgl. F. HUGENTOBLE, Diss. Zürich, 1948) eine Wechselwrkg. zwischen Serum-Antithrombin (I) u. Serum-Bilirubin ergeben hatten, wurden neue Verss. zur Ermittlung der Natur u. Wirkungsweise des I durchgeführt. Die Best. von I wurde im defibrinierten Oxalatplasma durchgeführt, indem nach Zugabe einer bestimmten Menge von Thrombin u. einer Bebrütung von 15 Min. bei 37° das zurückgebliebene Thrombin gemessen wurde. Als wesentliches Ergebnis zeigte sich ein Abfall des I-Titers im Serum nach Dialyse gegen W., ebenso durch Behandlung des Serums mit Anionenaustauscher u. schließlich durch Bilirubinzusatz zum Serum. Andererseits konnte durch Zusatz bestimmter Gemische von anorgan. Salzen eine Zunahme an I festgestellt werden. Aus den Verss. ergibt sich, daß bei der I-Wrkg. niedermol. Stoffe eine entscheidende Rolle spielen, u. zwar scheinen bestimmte Gemische von anorgan. Salzen verantwortlich zu sein, wobei deren Anionen wesentlich sind. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 321—27. Nov. 1949. Zürich, Univ., Med. Klinik.)

HELLMANN. 4573

Paul Segschneider, *Das Verhalten des Serumkupfers bei der gesunden, nichtschwangeren und schwangeren Frau*. Mit Hilfe der *Dithiocarbamat*-Meth. von CALLAN u. HENDERSON (Modifikation nach HELMEYER, KEIDERLING u. STÜWE) bestimmte Vf. den Cu-Spiegel im Blut. Er betrug bei gesunden Nichtschwangeren im Mittel 122,63  $\gamma$ -% u. wurde durch den monatlichen Cyclus nicht beeinflusst. In der Schwangerschaft stieg er auf durchschnittlich 227,65  $\gamma$ -% an, in den letzten 3 Monaten sogar auf 266,83  $\gamma$ -%. Bei Einsetzen der Geburt erfolgte ein weiterer Anstieg auf 288,9  $\gamma$ -%. Erst nach 8 Wochen war der Cu-Spiegel wieder auf den n. Wert abgesunken. Zur Diagnose der intakten Schwangerschaft, des intrauterinen Fruchttodes oder der Frühschwangerschaft läßt sich die Best. des Cu-Wertes nicht verwenden. (Z. Geburtshilfe 130. 142—67. 1949. Jena, Univ.-Frauenklinik.)

ERXLBEN. 4574

Hans Herken und Josef Schunk, *Über den Abbau von Serumalbumin durch Hypochlorit*. Auf Grund von Unterss. an synthet. niedermol. Eiweißkörpern scheint Hypochlorit (I) zum Nachw. qualitativer Veränderungen an hochmol. Proteinen geeignet. Vff. untersuchen die Wrkg. bekannter Mengen I auf Serumalbumin durch Messung der CO<sub>2</sub>- u. N<sub>2</sub>-Entw. im WARBURG-Apparat. Bei chron. Hungerödemen u. bei *lipophiler Dystrophie*



sind die gefundenen Differenzen gegenüber Normalwerten so erheblich, daß sie nicht allein auf wechselnde Anteile Albumin/Pseudoglobulin in der untersuchten Fraktion zurückgeführt werden können. Ebenso zeigen sich bei *Lipoidnephrose* wesentliche Abweichungen. (Z. Naturforsch. 4b. 19—21. April/Mai 1949. Berlin, Univ., Pharmakol. Inst.)  
BAERTICH. 4574

**Gerhard Schneider**, *Das Bluteiweißbild bei experimenteller Amyloidose. Casein- bzw. Nucleininjektionen* bewirken bei Mäusen im Blut Globulinvermehrung bei gleichzeitigem Albuminsturz. Es zeigt sich, daß Tiere in schlechtem Allgemeinzustand mit hohem, unregelmäßigem Anfangsglobulinspiegel bes. zur Amyloidose neigen. Mäuse, die von der Krankheit verschont bleiben, gleichen den Albuminsturz (nach 8—12 Injektionen) bald aus, die erkrankenden Tiere vermögen dies nicht. Am Schluß des Vers. liegt auch der Globulinspiegel bei positiven Tieren unter dem der negativ gebliebenen. Die amyloide Eiweißsubstanz ist als körpereigenes Prod. das Symptom einer gestörten Eiweißsynthese. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 317. 26—33. 1949. Tübingen, Univ., Pathol. Inst.)  
SCHLOTTMANN. 4589

**Erich Letterer**, *Untersuchungen über den Einfluß verschiedenartiger Ernährung auf die experimentelle Amyloidose. Zugleich ein Beitrag zur Frage der Antikörperbildung in Abhängigkeit von der Ernährung.* Ausgehend von dem Gedanken, daß Amyloidentstehung gleichbedeutend ist mit schlechter Antikörperbldg., wird die experimentelle Amyloidose als Indicator für die Beeinflussung der Antikörperbldg. durch die Ernährung benutzt. Durch subcutane Injektionen einer 2%ig. Lsg. von Nuclein in 0,25%ig. NaOH wird in 21 Tagen bei etwa der Hälfte der Versuchstiere eine Amyloidose erzeugt (insgesamt 358 Mäuse; Haferfütterung; je 12 Injektionen zu 0,5 cm<sup>3</sup> in 19 Tagen; am 21. Tag Decapitation). Vergleichsweise Fütterung mit Hafer, Vollkornbrot u. Weißbrot bringt Amyloidquoten von 57, 23 u. 35%. Die Erkrankung der weiblichen Tiere überwiegt die der männlichen etwa im Verhältnis 3:2 (innerhalb des Zeitraumes von 21 Tagen; bei längerer Versuchsdauer wurde Umkehr des Verhältnisses beobachtet). — Milz- u. Lebergröße nehmen während des Vers. zu. Die vielfach entstehenden Abscesse treten am zahlreichsten bei Weißbrot-, am stärksten bei Haferfütterung auf. Letztere bietet andererseits als saure Diät einen gewissen Schutz gegen Hautnekrosen, die bei Weißbroternährung am meisten begünstigt werden. Eine Beziehung zwischen Amyloidose u. Absceß- bzw. Nekrosenbldg. besteht nicht. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 317. 1—25. 1949. Tübingen, Univ., Pathol. Inst.)  
SCHLOTTMANN. 4589

**H. Habs, B. Gerlach und H. Friebel**, *Zur Behandlung der Eiweißmangelzustände.* Vff. weisen an Hand von 2 langfristigen Stoffwechselverss. (über 36 Tage) auf die Notwendigkeit hin, bei der Behandlung von Eiweißmangelzuständen für eine ausreichende Calorienzufuhr zu sorgen. Bei jeder langandauernden Unterernährung wird Körperweiß für energet. Zwecke umgesetzt. Die dabei entstehenden Verluste an Eiweiß lassen sich durch Eiweißanreicherung der Kost nicht verhindern; sie lassen jedoch nach, sobald das Caloriendefizit durch Zulage calorienreicher Nahrungsmittel beseitigt wird. (Med. Klin. 44. 945. 29/7. 1949. Marburg/Lahn, Univ., Med. Poliklinik.)  
BAERTICH. 4589

**H. Brieger**, *Verändert eine einseitige pflanzliche Rohrnahrung bei der Ratte die Entwicklung des Gesichts- und des Gehirnschädels?* Bei pflanzlicher Rohkost veränderte sich das Gesichtsskelett von Ratten deutlich. Die Beanspruchung der Kaumuskulatur zeitigt starken Umbau, bes. bei jungen Tieren mit noch wachsenden Knochen. Auch am Gehirnskelett traten Veränderungen auf, soweit noch eine Beeinflussung durch den Kauvorgang möglich war. (Roux' Arch. Entwicklungsmechan. Organismen 143. 347—64. 1949. Greifswald, Univ., Inst. für Entwicklungsmechanik.)  
ERXLEBEN. 4589

**Hans Joachim Schmidt**, *Untersuchungen über die Einflüsse verschiedener Mineralien und Vitamine auf die Hartsubstanzen von Rattenzähnen.* Bei Verss. an Ratten wirkte sich eine Kalkbeigabe zum Futter günstig auf die Struktur von Schmelz u. Dentin aus, desgleichen eine Zugabe von Kalk-Vitamin-Mischpräparaten. Phosphorfütterung hat einen geringen Einfl. auf die Dentinstruktur (gut, wenn auch nicht sehr dicht). (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 97—101. 5/4. Berlin.)  
EBERLE. 4589

**Peter Büchmann und Rudolf Stodtmeister**, *Über die Regulierung der Eisenaufnahme.* Zusammenfassende Darst. der neueren Arbeiten über Eisenstoffwechsel, bes. über Ort u. Ablauf der Eisenresorption. (Med. Klin. 44. 1246—52. 30/9. 1949. Heidelberg, Ludolf-Krehl-Klin. u. Darmstadt, Elisabethenstift.)  
EBERLE. 4589

**P. N. Campbell**, *Stoffwechseluntersuchungen mit 3-Methylglucose.* Bei Verfütterung von 50%ig. wss. *Methylglucose* (I) mittels Magensonde an hungernde Ratten stiegen Leber- u. Gesamtglykogen kaum über die Werte von mit W. gefütterten Tieren; der Methoxygeh. der sauren Glykogenhydrolysate war ebenfalls nicht höher, woraus ge-

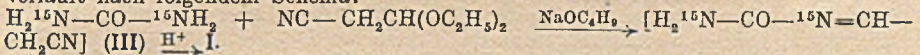


geschlossen wird, daß I bei Ratten nicht glykogenbildend wirkt u. keine Bldg. von methyliertem Glykogen verursacht. 92% von I wurden im Rattenurin wiedergefunden nach intraperitonealer Injektion einer 6%ig. Lsg. (identifiziert als Osazon). Durch Best. des Reduktionsvermögens einer Glucose(II)-Lsg. während der Gärung mit Bäckerhefe mit u. ohne I wurde gefunden, daß I die Gärungsgeschwindigkeit von II nicht beeinflusst. I verursacht im Gegensatz zu II keine kompetitive Hemmung in der Polysaccharidsynth. aus Glucose-1-phosphat mit krist. Muskelphosphorylase. Obwohl die Ratte offenbar I nicht auszunützen vermag, wird es von ihrem Dünndarm mit nur um 16% geringerer Geschwindigkeit aufgenommen als II. (Nature [London] 164. 365. 27/8. 1949. London, Univ. Coll., Dep. of Biochem.)  
HELLMANN. 4596

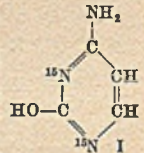
A. B. Pardee und V. R. Potter, *Malonathemmung der Oxydationen im Krebschen Tricarbonsäurecyclus*. Die Hemmungsverss. wurden mit Homogenaten von Herz, Niere, Gehirn u. Leber der Ratte in Grundlsg. mit mol./15 KCl, mol./60 K-Phosphat (p<sub>H</sub> 7,2), 1,3·10<sup>-6</sup> mol. Cytochrom u. 0,001 mol. K-Adenosintriphosphat bei 38° ausgeführt. Die Substratkonz. (Pyruvat, Oxalacetat u. äquimol. Mischung von beiden) lagen zwischen 0,0035 u. 0,0053 mol., die Malonat (I)-Konz. zwischen 0,004- u. 0,03. Versuchsdauer: 30—70 Minuten. Mit Ausnahme der Leber wurde die Pyruvat oxydation in den untersuchten Geweben erheblich stärker durch I gehemmt als die Oxydation von Oxalacetat u. Oxalacetat + Pyruvat. Offenbar besitzt die Leber neben dem Tricarbonsäurecyclus noch einen weiteren Abbauweg für *Brenztraubensäure*. In den übrigen Geweben ist die I-Hemmung der Pyruvat oxydation schon bei 0,004 mol. Konz. fast vollständig, ähnlich wie die Hemmung der *Bernsteinsäure*-Oxydation; letztere ist daher wohl die Ursache der ersteren. Bei der gleichen I-Konz. beträgt die Hemmung der *Oxalessigsäure*-Oxydation nur ca. 25—30%, ähnlich wie die eines Gemisches von Fumarat + Pyruvat; sie nimmt aber bei Steigerung der I-Konz. auf 0,02 mol. stark (auf ca. 65%) zu, woraus auf einen zusätzlichen Angriffspunkt des I zu schließen ist. Nun erfordert die Oxalessigsäureoxydation Ggw. von Mg<sup>++</sup>; Mg<sup>++</sup> setzt die I-Hemmung herab, obwohl höhere Mg<sup>++</sup>-Konz. selbst etwas hemmen. Die (zusätzliche) I-Hemmung läßt sich am besten dadurch erklären, daß I sowohl einen Komplex mit Mg<sup>++</sup> (als Cofaktor an das Oxalessigsäure abbauende Enzym gebunden) bildet als auch die Konz. des freien Mg<sup>++</sup> herabsetzt. Ein bin. Mg-I-Komplex mit der Dissoziationskonstante 10<sup>-2</sup> ist bekannt. Die Verhältnisse würden also ähnlich sein wie bei der Fluoridhemmung der Enolase, bei der ein inakt. Fluorophosphat mit dem an das Enzym gebundenen Mg<sup>++</sup> gebildet wird. (J. biol. Chemistry 178. 241—50. März 1949. Madison, Univ. of Wisconsin, Med. School, Mc Ardie Memorial Labor.)

FRANKE. 4596

Aaron Bendich, Helen Getler und George Bosworth Brown, *Eine Synthese von isotopischem Cytosin und Untersuchungen seines Stoffwechsels bei der Ratte*. Aus den Stoffwechselverss. ergibt sich, daß Cytosin (I), ähnlich wie Uracil u. Thymin, nicht als Vorprod. für die Nucleinsäuresynth. im Körper dient. Nur 0,22% des I-N werden in die Nucleinsäurepyrimidine eingebaut. — Die Synth. von I mit dem <sup>15</sup>N in 1- u. 3-Stellung verläuft nach folgendem Schema:



Versuche: *Cyanacetaldehyddiäthylacetal* (II), aus Äthyl-β-diäthoxypropionat (aus Äthylorthoformiat u. Äthylbromacetat). — *Cytosinsulfat*, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, durch 2std. Kochen von trockenem Harnstoff (7,2 g), frisch dest. II (17,4 ml) u. NaOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Lsg., Abfiltrieren des Na-Salzes von III, Eindampfen des Filtrats im Vakuum, Aufnehmen des Rückstands in heißer 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Versetzen mit heißem A., 16,8 g Kristalle. — *Cytosin* (I), C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>, aus vorst. mit NH<sub>3</sub>, Platten. — *NH<sub>3</sub>-Verb.* u. *Pikrat* aus I. — *Isotop.* I mit 6,0 Atom-% <sup>15</sup>N, aus Harnstoff mit 9,0 Atom-% <sup>15</sup>N nach vorst. Methode. (J. biol. Chemistry 177. 565—70. Febr. 1949. New York, Inst. for Cancer Res.)  
HEERDT. 4596



S. Hajdu und R. J. S. McDowall, *Kalium und die neuromuskuläre Leitung*. K-Ionen hemmen die elektr. Erregbarkeit eines Muskels, dessen Nerv außer Funktion gesetzt ist, stärker als die eines n. Muskels. Das Resultat ist das gleiche, ob die „Entnervung“ durch *Curare* (I) oder durch Mangel an *Glucose* bewirkt wird. Die Beeinflussung des Muskels durch *Acetylcholin* blieb in den genannten Fällen erhalten. Kehrt man jedoch die Rk. um, ließ also zuerst die K-Ionen einwirken u. darauf die Wrkg. von I oder *Glucose*mangel folgen, so wurde der Muskel überhaupt unerregbar. (Nature [London] 163. 841. 28/5. 1949. London, King's Coll., Physiol. Dep.)  
ERXLEBEX. 4597

A. C. Johnson, A. R. McNabb und R. J. Rossiter, *Die Lipide des peripheren Nervensystems während der Waller-Degeneration*. Es werden die Lipoidwerte des nicht durch-



schnittenen N. ischiadicus der Katze mit denen des durchschnittenen Nerven der anderen Körperhälfte im Verlauf der Degeneration verglichen. Im durchschnittenen Nerven wurden folgende Veränderungen gefunden: Der Wassergeh. stieg nach der Durchschneidung zuerst an (Maximum nach 4 Tagen), sank dann wieder u. erreichte nach 80 Tagen den Wert des Kontrollnerven. Die Gesamtlipide nahmen im Verlauf der Degeneration stetig ab. Das Neutralfett nahm zunächst bis zum 4.—8. Tag nach der Durchschneidung ab, stieg dann langsam wieder an u. hatte nach 32 Tagen den Wert des Kontrollnerven erreicht; auf diesem Wert war es noch 96 Tage später geblieben. Die Werte für Cerebroside, freies Cholesterin u. Sphingomyelin veränderten sich während der ersten 8 Tage wenig u. fielen dann stetig. Das Gesamtcholesterin verhielt sich ähnlich, jedoch fiel es langsamer als die Myelinlipide. Cholesterinester fehlten im degenerierten Nerven u. im Kontrollnerven. 8 Tage nach der Durchschneidung tauchten sie im ersteren auf u. erreichten dort nach 16 Tagen ein Maximum, dann nahmen sie wieder ab, jedoch so langsam, daß nach 80 Tagen noch mehr Cholesterinester als freies Cholesterin im degenerierten Nerven vorlagen. Die Gesamtphosphatide nahmen langsamer ab als die Myelinlipide, da der Lecithingeh. nur sehr langsam abnahm, wenn auch das Kephalin, ähnlich dem Sphingomyelin, in demselben Maße wie die Myelinlipide abnahm. Auf Grund dieser Beobachtungen kann man sich ein Bild von den Veränderungen der Lipidverteilung im Nerven während der WALLER-Degeneration machen. (Nature [London] 164. 108. 16/7. 1949. London, Canada, Univ., Dep. of Biochem.) BRANDT. 4597

Walther Vogt, *Über die stoffliche Grundlage der Darmbewegungen und des Vagusreizes am Darm*. Die Annahme, daß die Darmbewegung u. Übertragung des Vagusreizes durch Cholin (I) oder Acetylcholin (II) veranlaßt seien, wurde nachgeprüft. Mit Frosch-Ringerlsg. ausgewaschene Recta männlicher Temporarien stellten die rhythm. Tätigkeit allmählich ein, nahmen sie aber wieder auf in der ersten Waschlg. oder in Lsgg., in denen ein Froschmagen oder -darm gelegen hatte. Die Kontraktionen werden also durch einen eluierbaren Darmstoff bewirkt. Atropin (III) hemmt diese Bewegungen nicht, wohl aber die durch II verursachten. Ihre III-Festigkeit zeigt, daß der erregende Stoff nicht II sein kann. Verss. zur Isolierung des Darmstoffs u. zur Feststellung seiner chem. u. physikal. Eig. bewiesen u. a. seine Empfindlichkeit gegen Säuren u. Alkalien. Bei Froschgefäßpräp. bewirkt der Stoff deutliche Gefäßerweiterung; ebenso wirkt er auf Dünndarmstücke von Meerschweinchen u. Kaninchen erregend, wie auch umgekehrt der aus diesen isolierte Darmstoff auf den Froschdarm. Aus der abgestuften Wrkg. von III auf die Erregung muß auf eine summierte Wrkg. von I u. einem III-festen Darmstoff geschlossen werden. Dieser Stoff kann weder II sein, das eine abweichende Zeit/Wrkg.-Kurve hat, noch das säurefeste Histamin, sondern ist wahrscheinlich ident. mit dem Stoff „P“ von v. EULER u. GADDUM (C. 1934. II. 3975). Ein Vers., bei dem durch Vagusreizung eines Froschmagens Erregung eines im gleichen Gefäß mit Ringerlsg. aufgehängten Rectums hervorgerufen wurde, bewies die humorale Übertragbarkeit der Reizung des Darmvagus durch einen Darmstoff, der, auf Nervenregung vermehrt gebildet oder ausgeschüttet, eine Überträgersubstanz für die Reizung bestimmter Nervenfasern darstellt, die möglicherweise als ein eigenes Syst. gegenüber dem III-empfindlichen Vagus u. dem Sympathicus abzugrenzen sind. — Stellungnahme zu der Arbeit von DALE u. FELDBERG (C. 1934. II. 3975). (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 1—11. 8/1. 1949. Frankfurt a. M., Univ., Pharmakol. Inst.) SCHULENBURG. 4597

Peter Holtz, *„Arterenergische“ Innervation*. Der auf DALE zurückgehenden Kennzeichnung parasympath. u. sympath. Nerven als „cholinerg.“ bzw. „adrenerg.“ liegt die Erkenntnis zugrunde, daß in dem einen Falle Acetylcholin, im anderen Adrenalin (I) oder ein I-ähnlicher Stoff der chem. Überträger des nervösen Reizes ist. Neuere Forschungsergebnisse sprechen dafür, daß der Sympathicusstoff nicht mit I ident. ist, sich pharmakol. vielmehr eher wie Arterenol oder Noradrenalin (II), das dem I entsprechende entmethylierte Prod., verhält, u. daß auch das Nebennierenmark zu einem beträchtlichen Teil II neben I enthält. 1. Nach Untersuchungen von CANNON u. ROSENBLUETH unterscheidet sich das „Sympathin“, das bei elektr. Stimulierung der Lebernerven frei wird, darin von I, daß seine blutdrucksteigernde Wrkg. durch Sympathicolytica, wie z. B. Ergotoxin nicht in eine blutdrucksenkende umgekehrt, sondern nur abgeschwächt wird; ferner darin, daß es dem I zukommende Hemmwrg. auf Uterus u. Darm nicht oder nur in abgeschwächtem Maße besitzt. 2. Nach Unterss. von HOLTZ, CREDNER u. KRONEBERG unterscheidet sich das von ihnen im Harn nachgewiesene, als „Urosympathin“ bezeichnete pressor. Prinzip in den gleichen Punkten von I wie das „Lebersympathin“ CANNONS. In den pharmakol. Eig., die beide von I unterscheiden, stimmen sie mit II überein. Aus Verss. von HOLTZ u. SCHÜMANN geht hervor, daß es bei einer Druckentlastung im Carotissinus zum Freiwerden einer II-ähnlichen Substanz kommt. 3. Nach Unterss. von U. v. EULER beruht die sympathicomimet. Wrkg. von Extrakten



aus sympath. Nerven u. Ganglien, Blut u. Milz wenigstens überwiegend auf dem Vorhandensein eines Stoffes, der pharmakol. wiederum in gleicher Weise wie „Lebersympathin“ u. „Urosympathin“ von I abweicht u. mit II übereinstimmt. Es wird deshalb vorgeschlagen, überall da, wo offensichtlich nicht I, sondern II der chem. Überträgerstoff sympathisch-nervöser Impulse ist, nicht von „adrenerg.“, sondern von „arterenerg.“ Innervation zu sprechen. (Klin. Wschr. 27. 64. 15/1. 1949. Rostock, Univ.) HOLTZ. 4597

Raymond Greene, *The Practice of Endocrinology*. London: Eyre & Spottiswoode Ltd. 1948. (366 S. m. 53 Fig.)

J. Guasch, *Symposium de Hematologia y Hemoterapia* 1948. Barcelona: M. Servet. 1949. (522 S.)

M. Lamy, M. Lamotte et S. Lamotte-Barillon, *La Dénutrition, Clinique, Biologie, Thérapeutique*. Paris: Doin & Cie. 1948. (407 S. m. 24 Fig.)

Felix Stelgerwaldt, *Diagnose und Behandlung des Diabetes mellitus*. 2. Aufl. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. 1949. (104 S. m. 3 Abb.) DM 4,—

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

—, *Neueres Schrifttum über biologische und medizinische Anwendung des Ultraschalls. Auszug aus den Mitteilungen der Siemens-Reiniger-Werke, Erlangen*. 58 Literaturangaben. (Grenzgebiete Med. 2. 218—20. Mai 1949.) SCHLOTTMANN. 4604

Theodor Hüter, *Physikalische Betrachtung zur Applikation und Dosierung von Ultraschall*. Bei Beschallung mit bewegtem Behandlungsknopf untersucht Vf. die Beziehungen zwischen der anzuwendenden Intensität, der Größe der überstrichenen Strecke u. der Massagegeschwindigkeit. Die Begriffe mittlere Intensität u. Spitzenintensität werden an Hand von quantitativen Unterss. abgegrenzt. Vf. zeigt, daß bisherige Dosisangaben unzulänglich sind. Diesbezügliche Verbesserungsvorschläge werden angegeben. (Arztzt. Forsch. 3. 585—88. 25/12. 1949. Erlangen, Elektromed. Labor. der Siemens-Reiniger-Werke A.-G.) DRECHSLER. 4604

Josef Titz, *Ergebnisse der Ultraschallbehandlung*. Die Behandlung von 280 Patienten mit Ultraschallwellen (Ultrasonator der Fa. ULTRAKUST, Frequenz 1000 kHz, Maximalleistung 20—27 W/10 cm<sup>2</sup> Abstrahlfläche, Verwendung von W. oder Vaselineöl als Koppungssubstanz) führte zu folgenden Ergebnissen: Die in der Literatur angegebenen günstigen Erfolge bei Neuralgien u. Neuritiden konnten nur zum Teil bestätigt werden. Bei varicösen Unterschenkel- u. Decubitalgeschwüren wurde die Heilwrkg. eindeutig gefördert; die Neigung zu Recidiven wurde nicht vermindert. Weniger gut reagierten die Ulcera cruris anderer Ätiologie. Die genannten Gelenk- u. Wirbelsäulenerkrankungen wurden mehr oder weniger gut beeinflusst; am geringsten war der therapeut. Nutzen bei der Polyarthrit. rheumatica chronica, am größten bei den Sportlergelenken u. bei der Periarthrit. humeroscapularis. Schäden am gesunden Gewebe sowie chem. u. morpholog. Blutveränderungen wurden nicht beobachtet. (Med. Klin. 44. 1021—24. 12/8. 1949. Hamburg-Altona, Allg. Krankenhaus, Med. Abt.) FUCHS. 4604

Wendt, *Novocain-Blockade oder Novocain parenteral*. Da die Novocain-Blockade des Grenzstranges verschiedentlich zu Todesfällen geführt hat, wird empfohlen, sie durch parenterale Anwendung zu ersetzen. Weiterhin wird über die erfolgreiche intravenöse Verabreichung eines *Novocain-Atropin-Barbitursäure*-Gemisches berichtet, das als *Causal* in den Handel kommt. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 11—14. 5/1. 1950. Stralsund, An den Bleichen.) HORST BAGANZ. 4614

U. Ritter, *Zur Grundlage der intravenösen Novocainbehandlung*. *Novocain* (I) ist weder als sympathico- noch als parasympathicomimet. Mittel zu bezeichnen. Die Tonuslage des vegetativen Syst. ist wichtig. Vf. findet das Wirkungsmaximum bereits 1—1½ Stdn. nach der I-Gabe im Sinne einer Umstimmung der vegetativen Tonuslage. Daneben werden periphere Angriffspunkte bzgl. Hemmung der Nervenleitung angenommen. Die Ergebnisse der I-Therapie sind äußerst unterschiedlich u. nicht vorauszusagen. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 813—15. 25/8. 1949. Berlin.) HAUSCHILD. 4614

F. Dittmar, *Die klinische Wirkung des Novocains, dargestellt am Beispiel der Lungentuberkulose*. U. Vorbemerkungen zur intravenösen Novocain(I)-Therapie. Der Effekt einer Dosis von nur 2 cm<sup>3</sup> 2% ig soll bis zu einer Woche anhalten. Es wird einerseits auf die Adrenalin sensibilisierende Wrkg. des I u. weiter auf dessen parasympathicomimet. Wrkg. hingewiesen. I hat einen analget., antispasmod. u. antiphlogist. Effekt. Subcutane Injektion bedingt auf reflektorisch-cutivisceralem Wege eine direkte Heilwrkg. auf die segmentzugehörigen tuberkulösen Lungenveränderungen. Intravenöse Injektion wirkt zentral parasympathicomimetisch. Dieser zweite Wirkungsmodus wird auch auf resorptivem Wege in der zweiten Phase der subcutanen I-Gabe erreicht. Diese Phase entspricht



der Heil- u. Reparationsphase u. beschleunigt die Heilung der Tuberkulose als unterstützende Therapie neben der üblichen Tuberkulosebehandlung. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 351—56. Juni 1949. Leipzig-Zwenkau, Kreiskrankenhaus.)

HAUSCHILD. 4614

**Helmut Neumann und Edgar Hommer, Zur Pyripherbehandlung des Typhus abdominalis. Negativer Effekt mit protrahiertem Verlauf.** Die Anwendung von Pyripher u. Bluttransfusionen bei typhösen Erkrankungen hat in vielen Fällen gute Erfolge zeitig. Im allg. wird eine wesentliche Verkürzung der Krankheitsdauer herbeigeführt. Vf. schildert jedoch einige Fälle, bei denen nach Pyripherbehandlung außerordentliche Verlängerung u. Verschlimmerung des Krankheitsverlaufes hervorgerufen wurden. Die Ursachen dieser Mißerfolge u. ihre Verhinderung werden diskutiert. (Med. Klin. 44. 343. 18/3. 1949. Koblenz-Kemperhof, Städt. Krankenhaus.)

HORST BAGANZ. 4616

**Walter Erdmann, Antibiose und Antibiotica im deutschen Schrifttum 1949.** 75 Literaturangaben. (Med. Klin. 34. 1097—99. 26/8. 1949. Schorndorf, Wtbg., Joh.-Philipp-Palm-Str. 9.)

SCHLOTTMANN. 4619

**H. W. Bergmann, Ambulante Behandlung der Gonorrhöe mit Depot-Penicillin.** Vorläufiger Bericht über die ambulante Behandlung von 28 Patienten mit einfacher u. komplizierter Gonorrhöe durch Depot-Penicillin. Als Suspensionsmittel für derartiges, resorptionsverzögertes Penicillin dienten entweder Erdnußöl-Bienenwachs-Gemische oder Lsgg. von Alkylestern geradzahlgiger Fettsäuren in Paraffinöl (Depomulgan-GIENOW). Im allg. genügten zur Ausheilung 150000—200000 I.E., einmalig injiziert. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 540—44. 15/6. 1949. Blankenburg/Harz, Kreis-Ambulatorium für Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)

A. HEUSNER. 4619

**Hans-Wolfgang Ocklitz, Zur Penicillintherapie der Lues connata.** Es wird eine kombinierte Penicillin-Spirocid-Bi-Therapie der connatalen Lues vorgeschlagen, die allein in pädiatr. Hände gehört. Insgesamt werden innerhalb von 38 Tagen 60 Tabletten zu 0,25 Spirocid, Injektionen zu 2—4 mg/kg Bi u. 2mal ein Stoß zu 150000 O.E./kg Penicillin gegeben. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 828—30. 25/8. 1949. Rostock, Univ., Kinderklinik.)

HAUSCHILD. 4619

**Werner Kiessling, Penicillin-Follikelhormonbehandlung der Vulvovaginitis gonorrhoea infantum.** Durch Penicillin-Behandlung allein gelang es nur bei 30% der Fälle, eine Heilung hervorzurufen. Einer Anzahl von Kindern mit einem oder mehreren Rückfällen wurden zusätzlich durchschnittlich 10 mg Progynon B oleosum intramuskulär injiziert. Die Behandlung war in allen Fällen erfolgreich. Abgesehen von älteren Kindern waren die Nebenerscheinungen unbedeutend. (Med. Klin. 44. 1318—19. 14/10. 1949. Heidelberg, Univ., Hautklinik.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

**Carl Dieckmann, Über einen Fall von Friedländer-Septis mit septischen Metastasen und seine erfolgreiche Behandlung mit Streptomycin.** Ein Fall von FRIEDLÄNDER-Septis mit sept. Metastasen wurde, nachdem Penicillin + De-Ma nicht ausreichend gewirkt hatten, mit 1000000—2000000 E. Streptomycin u. 8 g De-Ma täglich erfolgreich behandelt. Hingewiesen wird auf den Vorzug des Streptomycins bei Infektionen mit gramnegativen Stäbchen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1024—25. 26/8. 1949. Altona, Allg. Krankenhaus, Innere Abt. u. Bakteriolog. Inst.)

MARSSON. 4619

**Helmut Maske und Gustav Schimert, Über die Behandlung sulfonamid- und penicillin-resistenter Pneumonien.** Das Versagen von Sulfonamiden u. zum Teil auch von Antibiotica kann entweder durch resistente Erreger oder durch das Darniederliegen der Abwehrkräfte des Körpers hervorgerufen werden. Es wurde versucht, letztere durch verschied. Reizkörper zu steigern. Bes. gut war ein Terpentinpräp. namens *Terpichin* geeignet, das aus einem Gemisch von Terpentinöl, Chinin u. Anästhesin besteht. Die guten Erfolge bei chemotherapieresistenten Fällen führten zu einer kombinierten Behandlung mit Sulfonamiden u. *Terpichin* von vornherein. Die Zahl der resistenten Fälle nahm dadurch stark ab; außerdem erübrigte sich meistens eine Penicillin-Behandlung. (Med. Klin. 44. 1315 bis 1318. 14/10. 1949. München, Univ., II. Klinik.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

**Franz Behrens, Über das  $\alpha$ -Chlornaphthalin in der Gangränbehandlung.**  $\alpha$ -Chlornaphthalin (I) (SCHEEING) hat sich bei Pulpengangrän in 16 Fällen bewährt. Ein Gangränmittel muß eine Cl-Komponente besitzen, darf nicht wasserlös. u. eiweißfällend sein u. das Cl soll leicht abspaltbar sein. An Stelle des I kann auch *Xylamon*, ALKALWERKE WESTERBEGELN, verwendet werden. (Zahnärztl. Welt 4. 347—48. 8/7. 1949.)

KUNZMANN. 4619

**W. E. Kershaw, J. Williamson und D. S. Bertram, Chemoprophylaxe der experimentellen Filariasis bei der Baumwollratte.** Es wird eine Versuchstechnik geschildert, die es unter Benutzung von *Liponyssus bacoti* als Überträger gestattet, Baumwollratten mit der Filarie *Litomosoides carinii* zu infizieren. Nach kurzer Schilderung des bisherigen



prophylakt. u. therapeut. Ergebnisse der Literatur an diesem Versuchsobjekt wird über eigene Verss. berichtet. *Antrypol* = *Germanin* u. *Stilbamidin* waren unwirksam, dagegen schützte „*MbS*“ = *p-Melaminylphenylstibonal* in einmaliger intraperitonealer Gabe von 250 mg je kg mit einem prophylakt. Intervall bis zu 21 Tagen. 1,0 g je kg wirkte toxisch. (Brit. med. J. 1949 I. 130—32. 22/1. Liverpool, School of Tropical Med.)

JUNKMANN. 4620

J. R. Weber und M. Rowedder, *Die Wirkung von Adstringentien und Eiweißdenaturantien auf die Rattenschwanzsehne*. Eine neue Unters. der Sehnen-Rk. auf verschied. Agentien mit isometr. Registrierung bestätigte die Schwermetallwirkungen (vgl. STRAUB, NAUNYN-SCHMIEDEBERG's Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol. 112. [1926.] 22), erweckte aber den Eindruck, daß diese eiweiß-chem. Wrkg. keine absol. Parallele zur Adstriktion zeigt; denn 1. wurden gewisse Spezifitäten beobachtet, wie die bes. starke Wrkg. von Fe-Salzen, 2. wirkt HCHO fast nicht, Tannin gar nicht u. 3. fanden sich ausgesprochene Wirkungen eiweißdenaturierender Agentien, die keine Adstringentien sind, wie Salicylat, Rhodanid, Jodid, Harnstoff, Guanidin (andere Denaturantien, wie z. B. A., waren nicht wirksam). (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 64. Dez. 1949. Bern, Univ., Pharmakol. Inst.)

HELLMANN. 4622

Heinz Zimmermann, *Die Geschichte der Strophantinbehandlung*. Übersicht über die intravenöse Herzbehandlung mit Strophantin. — Literatur. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 790—96. 3/9. 1949. Ebenhausen/München.)

HOHENSEE. 4623

E. Rothlin und A. Cerletti, *Untersuchungen über die Kreislaufwirkung des Ergotamin*. Die Wirkungen des *Ergotamin* (I) auf den Kreislauf von Katzen u. Hunden wurden mit Hilfe der REINschen Stromuhr untersucht. Die unmittelbar in Erscheinung tretende Gefäßverengung durch I betrifft vor allem die Nieren- u. Mesenterialgefäße u. führt normalerweise zu einem Anstieg des mittleren arteriellen Druckes. Die Extremitätendurchblutung bei der Katze wird durch diesen erhöhten Strömungsdruck meist vorübergehend gefördert, da erst große Dosen eine wirksame Gefäßverengung auslösen. Eine ähnliche, geringere Empfindlichkeit der Haut- u. Muskelgefäße gegenüber I ist beim Hund nicht nachweisbar. Während die Verengung der Darmgefäße, ebenso wie der Drückanstieg, bereits nach 10—15 Min. wieder ausgeglichen sind, kehrt die Nierendurchblutung langsamer zur Norm zurück. Die adrenosympathicolyt. I-Wrkg. ist an den Gefäßen in viel differenzierterem Maße nachweisbar als am Blutdruck, weil dessen Rk. weitgehend durch die cardiale u. gegenüber I refraktäre Adrenalinwrkg. bedingt ist. Infolge Hemmung bzw. Ausschaltung der Vasoconstriktion lösen *Adrenalin*-Injektionen nach I nur noch eine Zunahme der Durchblutung in den Mesenterialgefäßen aus, während die Nierendurchblutung passiv den Druckschwankungen folgt. Die adrenolyt. I-Wrkg. manifestiert sich auch bei der Durchblutungsmessung an den Extremitäten, sofern es unter Adrenalin zu einer Vasoconstriktion dieses Gefäßgebietes kommt; außerdem macht sich hierbei auch die Beeinflussung propriozeptiver Kreislaufreflexe durch Wrkg. des I auf das Zentralnervensyst. geltend. Durch reflexdämpfende Wrkg. führen kleine, adrenolyt. noch unwirksame I-Dosen zu einer Steigerung der pressor. Adrenalinwirkung. I-Effekte am Kreislauf sind nur zu verstehen, wenn der komplexe Wirkungscharakter dieses sowohl zentral als auch peripher wirksamen Alkaloids berücksichtigt wird. Für seine Kreislaufwirkungsanalyse genügt es daher keineswegs, ausschließlich auf seine adrenosympathicolyt. Wrkg. mittels der sogenannten Adrenalinumkehr abzustellen. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 333—70. Nov. 1949. Basel, Sandoz A.-G., Pharmakol. Labor.)

HELLMANN. 4623

H. J. Buntschli, M. Eyband und H. Staub, *Über Blutdruckwirkungen von Angiotonin und hydrierten Ergotoxinderivaten (Dihydroergocornin, Hydergin) an der Katze*. Mit *Angiotonin* (I) (ein Vertreter derjenigen pressor. Substanzen, die für die Entstehung der renalen ischäm. Hypertension verantwortlich gemacht werden) wurde eine kurzdauernde Blutdrucksteigerung erzeugt u. diese vor u. nach Verabreichung von Dihydroderivat verglichen. Es zeigte sich, daß der I-Blutdruckeffekt durch diese Mutterkorndriv. nicht gehemmt wird. Analog wurde durch langsame intravenöse Infusion von I ein anhaltender Hochdruck erzeugt; auch hierbei führte das verabreichte Dihydroderivat nicht zu einer Beeinflussung der pressor. Wrkg. von I. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 406—09. Nov. 1949. Basel, Univ., Med. Klinik.)

HELLMANN. 4623

E. Rothlin, *Neue Ergebnisse über die Mutterkornalkaloide*. Chem. definiert sind 5 natürliche Alkaloide: *Ergotamin* (I), *Ergosin* (II), *Ergocristin* (III), *Ergocornin* (IV) u. *Ergokryptin* (V), von denen die I-Form biol. viel (bei I 2—3mal) wirksamer ist als die r-Form. *Ergotoxin* (VI) ist ein variierendes Gemisch von III, IV u. V. Die Darst. der dihydrierten (DH)-Alkaloide gelang durch gezielte Hydrierung einer der 5 Doppelbindungen der Lysergsäure. VI ist 2mal, II 2,8mal, III 1,65mal, IV 3mal u. V 3,4mal so tox. für Kaninchen wie I. — Die DH-Alkaloide sind namentlich für höher entwickelte Versuchstiere (Katze) wesentlich ungiftiger. I ist 8mal, II 28mal, III 12mal, IV 30mal u.



V 18 mal toxischer als sein dihydrierter Partner. Depressor. u. Carotissinusreflex werden gedämpft; I u. alle DH-Alkaloide setzen die Temp. herab. DH-Alkaloide senken Blutdruck, hemmen Tonus u. Rhythmus, paralisieren die I-Wrkg. u. wirken auch Gefäß-erweiternd. Durch Sympathicus u. Adrenalin geförderte Funktionen werden gehemmt. Die Wrkg. auf die Samenblase in vitro ist 8—35 mal größer bei DH- als bei natürlichen Alkaloiden; in vivo sind die Unterschiede geringer. Vorbehandlung mit DH-V erlaubt Erhöhung der letalen Adrenalindosis auf das 300fache. — Indikationen für DH-Alkaloide: Migräne u. Herpes zoster. Bes. geeignet: *Dihydroergotamin*. Auf Kreislaufstörungen wirken günstig die Dihydroderivate des III, IV u. V. (Dtsch. Arch. klin. Med. 195. 139—42. 1949. Basel.) MARSSON. 4623

M. H. Armstrong Davison und E. A. Pask, „*Myanesin*“ bei der Behandlung des Tetanus. Bericht über 2 Fälle von Tetanus. Der erste erhielt, nachdem mehrmalige Behandlung mit 7,5 mg *Tubarin* = *d-Tubocurarin-HCl* (I) wegen regelmäßig auftretender kompletter Lähmung der Respirationsmuskulatur aufgegeben werden mußte, mehrfach *Myanesin* (II) in Dosen von 5—10 cm<sup>3</sup> intravenös. Die Injektionen beseitigten die Krämpfe u. erleichterten die Atmung (jeweils für 1 Stunde). *Penicillin* wurde prophylakt. zusätzlich gegeben. Insgesamt 58 cm<sup>3</sup> II wurden erfolgreich verabfolgt. Ein zweiter Fall erhielt in 26,5 Stdn. insgesamt 265 cm<sup>3</sup> II u. entwickelte dabei trotz guter therapeut. Wrkg. auf die Krampfstände eine starke Hämoglobinurie. Diese bildete sich nach Absetzen des Mittels rasch zurück, doch traten neuerlich Krämpfe auf, die trotz I-Anwendung den Tod verursachten. (Brit. med. J. 1949. I. 616—18. 9/4. Newcastle-upon-Tyne, Royal Victoria Infirmary, Dep. of Anaesthesia.) JÜNKMANN. 4623

Hans Knauer, *Die Behandlung infektiöser Gehirnerkrankungen unter Berücksichtigung der verschiedenen Behandlungsmethoden, besonders der Umstimmungstherapie*. Kurzer Rückblick auf die therapeut. Behandlungsmethoden der infektiösen Erkrankungen des Zentralnervensyst. (Encephalitis, Poliomyelitis, Chorea minor, Meningitis) während der letzten 40 Jahre. Vf. weist auf die engen Zusammenhänge Neuropathie — exsudative Diathese hin u. stellt die Haut als eines der wichtigsten Abwehrorgane des Körpers heraus. — Die Anwendung von Penicillin, Sulfonamiden u. Nirvanol in der Therapie der genannten Erkrankungen hat die Erwartungen (vor allem bei der Encephalitis) nicht erfüllt; die Erfolge der Umstimmungstherapie des Vf. (mittels Hammelserum) sind denen der Chemotherapeutica u. Antibiotica mindestens gleichwertig. (Dtsch. med. Wschr. 74. 472—74. 15/4. 1949. Bonn/Rh., Argelander Str. 17.) SCHLOTTMANN. 4628

J. Ströder und Th. Hockerts, *Die Peristonbehandlung der toxischen Diphtherie des Kindes. Ein Beitrag zur sogenannten antiphlogistischen Therapie*. (Vorläufige Mitt.) Von 21 Kindern mit bemerkenswert schwerer tox. Diphtherie konnten 17 gerettet werden durch zusätzliche Behandlung mit Periston (3,5% ig intravenös; 10—15 cm<sup>3</sup>/kg über die ersten 8 Tage). (Dtsch. med. Wschr. 74. 282. 4/3. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Ki der-klinik.) SCHLOTTMANN. 4628

J. E. Holoubek, J. V. Hendrick und W. J. Hollis, *Toluidinblau bei Blutungen in Verbindung mit Thrombopenie*. Die Verwendung von *Toluidinblau* (I) oder *Protamin* als Hilfsmittel bei der Überwachung der allg. Blutungstendenz bei Thrombocytopenie ist von ALLEN u. Mitarbeitern (Science [New York] 105. [1947.] 388) näher untersucht worden. Durch intravenöse Injektion dieser Verb. konnten die Blutungen zeitlich gestoppt u. gehemmt werden. Vf. beschreiben drei klin. Fälle, bei welchen sie I zur Bremsung der Blutungserscheinungen (Petechien u. Thrombopenie) mit Erfolg anwandten. Die Anwendung von I bei Leukämie wird empfohlen. (J. Amer. med. Assoc. 139. 214—16. 22/1. 1949. Shreveport, La., Charity Hosp.) BAERTICH. 4628

Tom D. Spies, Guillermo Garcia Lopez, Fernando Milanese, Robert E. Stone, Ruben Lopez Toca Tomas Aramburo und Sam Kartus, *Beobachtungen über die Wirkung eines tierischen Proteinfaktor-Konzentrats auf Personen mit makrocytärer perniziöser Anämie, makrocytärer Ernährungsanämie und Sprue, und auf Personen mit Ernährungsglossitis*. Intramuskuläre Injektion von tier. *Proteinfaktor*-Konzentrat in 5 Rezidivfällen von perniziöser Anämie, 4 Rezidivfällen von makrocytärer Ernährungsanämie u. 3 Rezidivfällen von trop. Psilosis erzeugte positive hämatolog. Wirkung. Parenterale Verabreichung an 3 Patienten mit Ernährungsglossitis ohne Anämie brachte die Röte u. Schmerzhaftigkeit der Zunge zum Verschwinden. (Blood 4. 819—26. Juli 1949. Birmingham, Ala., Hillman Hosp. u. Habana, Kuba, General Calixto Garcia Hosp.) MARSSON. 4628

E. Kélemen und M. Tényi, *p-Aminobenzoesäure bei menschlicher Leukämie*. Bei Verabreichung von *p-Aminobenzoesäure* an Patienten mit myeloischer Leukämie (5 g in 3—5% ig. Lsg. während 10—21 Min.) kommt es nach 1—4 Stdn. zu einer Fieberreaktion. Bei Gesunden wie Patienten mit lymphat. Leukämie verläuft die Infusion ohne diese Erscheinung. Signifikante Veränderungen der Leukocytenzahl wurde nicht beobachtet. (Nature [London] 163. 328. 26/2. 1949. Szeged, Ungarn, Univ., Clinic for Intern. Med.) JUNG. 4628



**Joachim Brugsch**, *Zur Behandlung der progressiven Muskeldystrophie mit Glutaminsäure*. (Vorläufige Mitt.) Die chem. Beziehungen der Glutaminsäure (I) zur Folsäure veranlaßten Vf. in 5 Fällen von Muskeldystrophie, eine Dauerbehandlung mit täglich 3—5 g I per os durchzuführen. Es wurde in allen Fällen eine Besserung (jedoch nie Heilung) erzielt u. der I-Therapie bei der Frühbehandlung der Krankheit Bedeutung zugemessen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 380—81. Juni 1949. Berlin, Univ., I. Med. Klinik der Charité.) HAUSCHILD. 4628

**Carl-Adolf Goecke**, *Erfahrungen mit Vagomed in der prä- und postoperativen Phase chirurgischer Erkrankungen*. Es werden die günstigen Ergebnisse der Vor- u. Nachbehandlung mit *Vagomed* bei Thyreotoxikosen, Ulcera ventriculi et duodeni u. bei labilen Patienten berichtet. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 433—36. 4/6. 1949. Frankfurt/Main, Marienkrankenhaus.) HOHENSEE. 4628

**W. Wiese**, *Die Bedeutung der allergischen Reaktion in der Schwangerschaft*. Bei einem allerg. bedingten Urticariaanfall wurde durch Injektion von *Antistin* (CIBA) ein sofortiger Erfolg erzielt. Auch bei 2 Fällen von Eklampsie wurde das Mittel mit guter Wrgk. angewandt. — Die Theorie der allerg. Genese der Schwangerschaftstoxikosen wird behandelt. (Zbl. Gynäkol. 71. 128—34. 1949. Kiel, Univ.-Frauenklinik.) EBERLE. 4628

**Th. Baumann**, *Kalomet-Krankheiten. Ein allergisches Krankheitsbild*. Eingehende Beschreibung von 7 Fällen, durchweg Säuglingen u. Kleinkindern, bei denen nach *Santonin-Kalomet*-Applikation per os bzw. nach Hautpinselung mit *Mercurochrom* akute u. subakute Allergosen, zum Teil lebensbedrohender Art, auftraten (Lymphdrüenschwellungen, anaphylakt. Schock, monatelange schwerste Erythrodermie, Sensibilisierung für Kalomet, Akrodynie u. a.). Hg scheint relativ häufig als Allergen zu fungieren (Hg-Salben, Amalgamplomben). Ausführliche Diskussion der Gesamtzusammenhänge (Latenzzeit, Altersdisposition, Allergikerfamilien usw.). — In der Therapie war  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  erfolglos, dagegen scheinen Injektionen von *BAL* (= British-Antilewisite; 2,3-Dimercaptopropanol; bis 3,0 mg/kg Körpergewicht in 2 Tagen) einigen Erfolg zu versprechen. (Schweiz. med. Wschr. 79. 725—30. 13/8.; 750—54. 20/8. 1949. Aarau, Kinderspital.) SCHLOTTMANN. 4628

**Enrique Alvarez Sainz de Aja**, *Zur Behandlung der Psoriasis*. Anwendung verschied. Präp., wie *Pyrogallol*, *Chrysarobin* u. die innerliche Verabreichung der *Vitamine A, B, C, D* u. Staphylokokkenantitoxine bei der Behandlung der Psoriasis. (Medicamenta [Madrid] 7. 27—30. 1/1. 1949. Madrid, Hosp. de San Juan. de Dios.) KUNZMANN. 4628

**R. M. Bohnstedt**, *Behandlung des Ekzems mit 40%igem Olobintin und Untersuchungen über den Einfluß des Olobintins auf die vegetativen Regulationen*. Im Gegensatz zu den Empfehlungen von KLINGMÜLLER, *Olobintin* 40%ig nur im subakuten oder chron. Stadium in kleinen Dosen anzuwenden, wurde im akuten Stadium mit hohen Dosen anbehandelt. Die Erfolge waren um so eindrucksvoller, je akuter u. schwerer der Ekzembefund war, unabhängig von Geschlecht, Alter u. Allgemein-Rkk. der Patienten. Nachbehandlung mit 10%ig. *Olobintin*, *Pyriser* oder *Turpintol* war wirkungslos, Nachbehandlung mit 40%ig. *Olobintin* von schwacher Wirkung. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 241—48. 1/10. 1949. Marburg/Lahn, Univ.-Hautklinik.) LAUBSCHAT. 4628

**Heinz Walther**, *Zur rectalen Calciumanwendung in der Dermatologie*. Rectale Ca-Therapie mit *Purvit-Calcium-Suppositorien* ist für die dermatolog. Therapie wertvoller als die orale Anwendung. Anwendung bei Ekzemen u. Urticarie wird diskutiert. (Med. Mschr. 3. 353—54. Mai 1949. Erlangen.) KUNZMANN. 4628

**Rolf Emmrich**, *Humusstoffe zur internen Therapie*. Die im Torf enthaltenen *Humusstoffe* sind zur internen Therapie des bes. Meteorismus der Gärungsdyspepsien der Gastroenteriden u. Colitiden geeignet. Das Präp. *Enterostip* (VAHRMEYER & KRUSE, Bramsche) hat sich außerdem zur Vorbereitung der Kranken für die Röntgendiagnostik bewährt. (Ärztl. Wschr. 4. 378—79. 30/6. 1949. Halle, Univ., Med. Poliklinik.) KUNZMANN. 4628

E. Hesse, *Angewandte Pharmakologie für Ärzte und Studierende der Medizin*. 3. neubearb. Aufl. München: Urban & Schwarzenberg. 1949. (VIII + 445 S. m. 58 Abb.) DM 23,—.

Selman A. Waksman, *Streptomycin. Nature and practical applications*. London: Baillière. 1950. (618 S.) 76 s. 6 d.

—, *The Chemistry of penicillin*. Princeton, N. J.: Princeton. 1949. (2004 S.), \$ 36,—.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**W. Schill**, *Kritische Betrachtungen über die 6. Ausgabe und Vorschläge für die 7. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches*. Das zukünftige Arzneibuch wäre zu gliedern in einen pharmazeut.-techn. Teil, allopath. Arzneimittel u. Verbandstoffe, homöopath. Arzneimittel u. Kommentar. Neu aufzunehmen wären die Stoffe, die bei der Herst. der RF-Formeln benötigt werden, sowie Arzneimittel, die seit dem DAB.6 in den Arzneischatz



eingetreten sind. Diese Stoffe werden tabellar. aufgeführt. (Pharmazie 4. 50—58. Febr. 1949. Berlin.)

HOTZEL 4754

Ilse Esdorn, unter Mitarbeit von Gerda Bruns-Runge, *Untersuchungen über den Gehalt an ätherischem Öl und Campher in Ocimum canum Sims.* (Vgl. auch BRUNS-RUNGE, C. 1949. I. 815.) Der Camphergeh. wurde durch Fällung als Dinitrophenylhydrazon bestimmt. Die Menge an äther. Öl (I) u. Campher (II) schwankt in den einzelnen Teilen der Pflanze. Teile mit reger Lebenstätigkeit haben im allg. mehr I, jedoch geht ein hoher Geh. an I meist mit einem geringeren an II einher. Gegen das Ende der Vegetationsperiode steigt II an, ebenso bei Schattenpflanzen. Die besten Ausbeuten an Grünmasse werden bei einer Standweite der Pflanzen von 25 cm<sup>2</sup> erhalten. (Pharmazie 4. 70—77. Febr. 1949. Hamburg, Reichsinst. für Forst- u. Holzwirtschaft.)

HOTZEL 4782

—, *Neue Arzneimittel. Causal* (DR. RUDOLF REISS, Berlin NW 87): Ampullen mit Novocain, Phenyläthylbarbitursäure u. Atropin. Anwendung bei allerg. Erkrankungen u. vegetativen Störungen. Ulcus ventriculi, Durchblutungsstörungen, Schmerzen, Migräne, Neuralgien, Ischias. — *Imo-Chelidol* (IMO-WERKE GMBH., Schwerin): Chelidonium majus, Taraxacum officinalis, Hypericum perforatum, Mentha piperita, Equisetum arvense, Rhizoma Calami, Absinth, Achillea Millefolium, Acidum salicylicum, Natrium sulfuricum, Hexamethylentetramin, Pepton u. Alkohol. Indikationen: Cholecystitis, Hepatitis, Cholangits, Ikterus. — *Imocord* (Hersteller wie vorst.): Tropfen aus Crataegus, Herba Genistae, Herba Convallariae, Folia Digitalis. Herz- u. Kreislaufmittel. — *Imoform* (Hersteller wie vorst.): Formaldehydseifenlösung. Desinfektionsmittel. — *Imo-Gastrol* (Hersteller wie vorst.): Magenpulver aus Magnesia usta, Magnesiumcarbonat, Magnesiumperoxyd, Karlsbader Salz, Pepsin, Folia Menthae piperitae, Herba Absinthii, Rhizoma Calami u. Bolus. — *Imo-Pectussin* (Hersteller wie vorst.): Hustensaft aus Herba Millefolii, Herba Plantaginis, Herba Thymi, Folia Farfarae, KBr, NH<sub>4</sub>Cl, Benzoesäure, Zucker. — *Imo-Räudemittel* (Hersteller wie vorst.): Enthält Kresanol, Kaliumsulfid u. Seife. Gegen Pferderäude. — *Imo-Salicylschwefelsalbe* (Hersteller wie vorst.): Enthält 5% Salicylsäure u. 20% Schwefel in einer seifenhaltigen Salbengrundlage. Anwendung bei bakteriellen u. parasitären Hauterkrankungen. — *Imoskabin* (Hersteller wie vorst.): 25% Schwefel, Seife, Salbengrundlage. Skabiesmittel. — *Imo-Spezial-Teersalbe* (Hersteller wie vorst.): Enthält 20% Pix liquida. Anwendung bei Furunkeln, Gelenkrheumatismus. — *Imo-Terposal* (Hersteller wie vorst.): Enthält Salicylsäure u. Oleum therebinthinae in einer seifenhaltigen Grundsalbe. Indikationen: Rheuma, Gicht, Lumbago, Tendovaginitis. — *Quercus-Salbe-Petzold nach Dr. Bärner* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meifen): Enthält 10% Eichenrinde. Anwendung bei Entzündungen, Ausschlägen, Geschwüren, Wunden u. Frostschäden. — *Rioform* (CHEMISCHE FABRIK R. W. SCHROEDER & CO. GMBH., Malente-Gremsmühlen): Formaldehydseifenlösung. Desinfektionsmittel. — *Sonin* (JOHANNES BÜRGER, YSATFABRIK, Wernigerode): Präp. aus hydrolyt. aufgeschlossenen Anteilen des Gerstenkorns. Indikationen: Durchfälle bei Säuglingen u. Kleinkindern. — *Sulfoplex-Salbe nach Dr. Bärner* (PETZOLD-ARZNEIMITTEL, Meifen): Enthält neben 10% Schwefel je 2,5% Galium verum, Hyssopus officinalis, Malva silvestris, Cortex Quercus. (Pharmazie 4. 96. Febr. 1949.)

HOTZEL 4800

Hermann Rudy, *Citronensäure. Vorkommen, Darstellung, Chemie, Physiologie, Pharmakologie, Toxikologie, pharmazeutische und therapeutische Verwendung.* Umfassender Literaturbericht über die Citronensäure unter Beachtung der in der Überschrift gegebenen Stoffeinteilung, wobei in der chem. Betrachtung die Komplexchemie einen breiten Raum einnimmt. (Pharmazie 4. 393—99. Sept. 1949. Ludwigshafen/Rhein, Labor. der Chem. Fabrik Joh. A. Benckiser GmbH.)

KERN 4806

Mond Nickel Co. Ltd., London, England (Erfinder: A. Dunlop), *Herstellung von feuerfesten Formen.* Man vermischt hochfeuerfeste Stoffe, wie Sillimanitsand oder SiC mit einem organ. silicathaltigen Bindemittel, bes. mit Kieselsäureester von Methanol oder A., mit einem Si-Geh. von mindestens 35% zu einer butterartigen M., formt diese u. scheidet das überschüssige Lösungsm. durch Vibrationen vor oder während der Formung ab. Hierbei sollen die feuerfesten Stoffe nicht mehr als höchstens 40% Feinkorn, das ein Sieb mit 80 Maschen je cm passiert, enthalten. Vorzugsweise sollen die feuerfesten Stoffe Kornfeinheiten von ca. unter 12 Maschen 0—5%, 12—24 Maschen 20—30%, 24 bis 48 Maschen 20—25%, 48—80 Maschen 15—25% u. über 80 Maschen 20—40% aufweisen. Der pH-Wert wird bei der Herst. auf 1,5—3 eingestellt. Das Bindemittel soll ca. 15—30% W., 1,5—3,5% Silicatester u. 60—63% Methanol oder A. enthalten. Die hiermit hergestellten Formen neigen nicht zur Ribbildung. Das Bindemittel kann auch noch etwas Schellack oder dgl. enthalten. Die Formen dienen zur Herst. von Gußstücken für Dentalzwecke. (Schwed. P. 125 768 vom 21/5. 1946, ausg. 9/8. 1949.)

J. SCHMIDT. 4799



**T. D. L. Ekenäs**, Stockholm, Schweden, *Herstellung von zahntechnischen Modellen*. Man nimmt von den Zähnen einen Abdruck u. behandelt diesen zunächst mit einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton, W. u. einem Reduktionsmittel, z. B. Hydrazinsulfat, Natriumsulfid, Pyrogallol,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Hydrochinon oder  $\text{SnCl}_2$ . Anschließend wird der nicht von dem Abdruck aufgenommene Überschub an Lösungsmitteln durch Spülen in fließendem W. entfernt, worauf man den Abdruck unmittelbar in eine ammoniakal. Ag-Lsg. eintaucht, zu der man dann Formalin, Zucker oder ein anderes Reduktionsmittel zusetzt. Man erhält so Abdrücke, die außerordentlich gleichmäßig mit einer elektr. leitenden Schicht überzogen sind, wodurch die Herst. sehr genauer Wiedergaben der Zähne erleichtert u. sichergestellt wird. (Schwed. P. 124 709 vom 3/4. 1945, ausg. 19/4. 1949).

J. SCHMIDT. 4799

**Oursina S. A.**, Schweiz, *Gewinnung von  $\beta$ -Lactose*. Eine Lsg. von  $\alpha$ -Lactosehydrat, die mit  $\beta$ -Lactosekristallen angeimpft ist, wird in dünner Schicht oberhalb  $93^\circ$  rasch entwässert. Man kann die Lsg. z. B. auf geheizte Drehtrommeln aufsprühen u. dort einen Film von guten Kristalleigg., der keine  $\alpha$ -Lactose oder Zersetzungsprodd. enthält, gewinnen. As stabilisierende Zusätze bewahren sich höhere Zucker, Dextrin, andere Stärkeabbauprodd. usw. in Mengen von ca. 5%. — Sehr reine Erzeugnisse, die sich für die *Behandlung von Verdauungsstörungen von Säuglingen* eignen. (F. P. 946 864 vom 16/5. 1947, ausg. 16/6. 1949. Schwz. Prior. 14/2. 1947.)

DONLE. 4807

**Gordon A. Alles**, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Herstellung von 5-Crotyl-5-phenylbarbitursäure (I)*. 48 g Na läßt man mit  $600 \text{ cm}^3$  A. reagieren, dann dest. man unter vermindertem Druck  $300 \text{ cm}^3$  A. ab. Nun gibt man ein Gemisch von Phenyllessigsäureäthylester (328 g) u. Kohlensäurediäthylester (II) (708 g) hinzu u. läßt über Nacht stehen. Das Reaktionsgemisch wird im Ölbad unter Rühren erhitzt u. der A. in 4 Stdn. unter vermindertem Druck abdestilliert. Unterhalb  $80^\circ$  gibt man 192 g Crotylchlorid langsam zu, sowie 3 g NaJ, u. erhitzt 12 Stdn. unter Rühren im Ölbad auf  $110^\circ$ . Dann wird der restliche II abdest. u. der hochsd. Rückstand bei vermindertem Druck fraktioniert dest., wobei *Crotylphenylmalonsäureäthylester* (Kp. 135–139°) erhalten wird. Aus ihm in bekannter Weise I, F.  $212^\circ$ , in W. schwerlös., leicht dagegen in Aceton, A., Ae. u. Essigester. — *Therapeut. Verwendung*, vor allem bei der Behandlung der *Epilepsie*. (A. P. 2 479 148 vom 20/10. 1947, ausg. 16/8. 1949.)

BRÖSAMLE. 4807

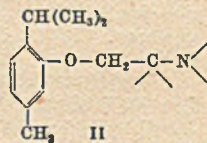
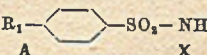
**Myer Coplans**, England, *Bereitung beständiger Salze von Acetylsalicylsäure*. Die Hydrolyse des Ca- u. des Mg-Salzes (Ca- u. Mg-Aspirin) wird dadurch erheblich vermindert, daß man jeweils sowohl  $\text{CaCl}_2$  bzw.  $\text{MgCl}_2$  als auch  $\text{CaCO}_3$  bzw. bas. Mg-Carbonat während der Fabrikation zusetzt. Die Menge Chlorid beträgt z. B. 2–3% u. die Menge Carbonat 0,25–0,4%. — Z. B. suspendiert man 42 (Teile)  $\text{NaHCO}_3$  in 150 dest. W., rührt allmählich 90 fein gemahlene Acetylsalicylsäure ein, filtriert nach beendeter  $\text{CO}_2$ -Entw. im Vakuum bei  $10$ – $14^\circ$ , fügt zum Filtrat 0,67  $\text{NaHCO}_3$  oder 0,42  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , gießt das kalte Gemisch in dünnem Strahl unter Rühren bei  $80$ – $90^\circ$  in eine wss.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (D. = 1,34), filtriert das mit einer geringen Menge  $\text{CaCO}_3$  vermischte *acetylsalicylsäure Ca* im Vakuum ab u. preßt es aus, bis der Geh. an  $\text{CaCl}_2$  2–3% beträgt. Trocknung bei  $50^\circ$ . — Ein weiteres Beispiel für *Mg-Aspirin*. (F. P. 946 854 vom 16/5. 1947, ausg. 16/8. 1949. E. Priorr. 17/5. u. 2/9. 1946.)

DONLE. 4807


**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung eines Thymoxyzacetamidins. Dimethylamin (I)* wird mit einer den Rest II abgebenden Verb. (III) zum *N-Dimethyl-thymoxyzacetamidin* umgesetzt, dessen *Hydrochlorid (IV)* orale, topikale oder parenterale *therapeutische Anwendung* als anticholinerg. Mittel, das auch atropinartige Wrkg. besitzt, findet. Als III kommen in Betracht: Imidoäther, Thioimidoäther oder Imidhalogenide, das Thioamid, Amid, Amidin oder Nitril der Thymoessigsäure. — 18,9 (Teile) *Thymoxyzacetonnitril* werden z. B. mit 6,2 Äthylmercaptan in trockenem Ae. mit 3,7 HCl-Gas behandelt. Der ausgefallene Thioimidoäther wird mit Ae. gut gewaschen u. bei Zimmertemp. in Äthylalkoholsuspension mit einer Lsg. von 4,7 I in A. geschüttelt. IV wird abfiltriert u. aus Methyläthylketon + A. umkrist.; farblose, lange Nadeln, F.  $197$ – $198^\circ$ . — Weitere 4 Beispiele u. Tabelle der relativen anticholinerg. Wirksamkeiten verschied. N-alkylsubstituierter Thymoxyzacetamidine. (Schwz. P. 262 436 vom 9/9. 1947, ausg. 16/9. 1949. A. Priorr. 9/9. 1946 u. 19/8. 1947.)

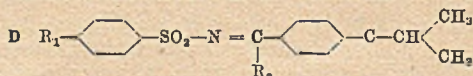
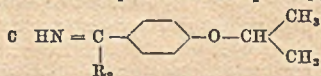
O. MÜLLER. 4807

**I. R. Geigy A.-G.**, Basel, Schweiz (Erfinder: H. Gysin), *Herstellung von neuen acylierten Sulfonamiden*. Man acyliert Verbb. der Formel A, in der  $R_1$  eine durch Verseifung oder Red. in eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe überführte Gruppe u. Wasserstoff X oder ein einwertiges Kation bedeuten, mit p-Isopropoxybenzoesäure, deren Halogenid oder Anhydrid, u. führt  $R_1$  in  $\text{NH}_2$  über.





Z. B. wird p-Isopropoxybenzoesäurechlorid (I) mit p-Nitrobenzolsulfonamid in Chlorbenzol 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Man erhält  $N_1$ -[4-Isopropoxybenzoyl]-p-nitrobenzolsulfonamid, F. (aus A.) 172—173°. Durch Red. erhält man dann  $N_1$ -(4-Isopropoxybenzoyl)-p-aminobenzolsulfonamid, F. (aus A.) 187—188°. — I gibt mit p-Carbomethoxyamino-benzolsulfonamid zunächst das  $N_1$ -[4-Isopropoxybenzoyl]-p-carbomethoxyamino-benzolsulfonamid, F. (aus Essigsäure) 246—247°, u. nach Verseifung  $N_1$ -[4-Isopropoxybenzoyl]-p-aminobenzolsulfonamid, Äthylendiaminsalz, F. 143—144°. — Man gelangt zu den gleichen Verb., wenn man Verb. der Formel B,  $\text{B } R_1$ -- $\text{SO}_2\text{H}$ , oder deren Halogenide mit p-Isopropoxybenziminooäther oder p-Isopropoxybenzamidin der Formel C umsetzt, u.  $R_1$  in eine  $\text{NH}_2$ -Gruppe überführt. Man erhält dann Verb. der Formel D,

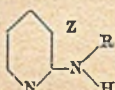


$R_2$  bedeutet eine Alkoxy-, Aralkoxy-,  $\text{NH}_2$ - oder substituierte  $\text{NH}_2$ -Gruppe. (Schwed. P. 124 150 vom 2/4. 1948, ausg. 1/3. 1949. Schwz. Prior. 3/4. 1947.) J. SCHMIDT. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich (Erfinder: P. Viaud und R. J. Horeclois), Herstellung von löslichen Salzen von p-Aminobenzolsulfonylthioharnstoff (I). Man läßt diese Verb. mit Äthanolaminen, bes. Triäthanolamin (II), vorzugsweise in Ggw. von etwas Natriumsulfit oder Alkalicitrat, reagieren. — Z. B. stellt man Lsgg. her, die 165 g I, 110 g reines II, 1 g wasserfreies Sulfit enthalten u. mit W. auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt werden. Die Lsgg. werden entfärbt u. filtriert, dienen zur intramuskulären u. intravenösen Injektion u. zeichnen sich durch antimikrob. Wrkgg. aus. (Schwed. P. 124 149 vom 15/11. 1943, ausg. 1/3. 1949. F. Priorr. 16/11. 1942 u. 26/1. 1943.) J. SCHMIDT. 4807

Boots Pure Drug Co., übert. von: Charles Alfred Hill und Herbert Aubrey Stevenson, Nottingham, England, Herstellung therapeutisch wirksamer Verbindungen. Man setzt Sulfathiazol (I) entweder mit 5-Aminoacridin (II) oder mit 2.8-Diaminoacridin (III) um. — Äquimol. Mengen von I u. III werden getrennt in kochendem W. gelöst, dann werden die Lsgg. vermischt. Beim Abkühlen erhält man orangefarbene Kristalle; trocknet man diese bei 60°, so liegt ein Monohydrat vor, F. 129—131°, trocknet man bei 100°, so schm. das Prod. bei 197—199°. — Aus I u. II erhält man analog ein Prod., das bei 215—217° schmilzt. — Ausgeprägt baktericide Eigenschaften. (A. P. 2 480 367 vom 10/11. 1944, ausg. 30/8. 1949. E. Prior. 11/11. 1943.) BRÖSAMLE. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, Dimethylaminoäthyl-N-benzyl-N- $\alpha$ -aminopyridin. Man kondensiert ein sek. Amin der Zus. Z, bes. Benzyl- $\alpha$ -aminopyridin (I) mit einem tert. Amin der



(R = Benzyl, p-Methoxybenzyl, p-Äthoxybenzyl oder Furfuryl)

Zus. X—(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (X = während der Rk. sich abspaltender Substituent, wie Halogen, OH, OSO<sub>3</sub>H oder OSO<sub>2</sub>Ar). Beispiel: Man erhitzt 46 g I (erhalten nach TSCHITSCHIBABIN

u. KNUNJANZ aus  $\alpha$ -Aminopyridin mit Benzaldehyd in HCOOH oder  $\alpha$ -Aminopyridin-Na + Benzylchlorid) in 50 cm<sup>3</sup> Toluol, fügt langsam 9,5 85% ig. NaNH<sub>2</sub> zu, dest. das Toluol ab, setzt 27 Dimethylaminochloräthan in 120 cm<sup>3</sup> Ae. zu, erhitzt auf 140° unter Verjagen des Ae., dann 1/2 Stde. im Vakuum (150 mm Hg), gibt verd. HCl u. Ae. zu, neutralisiert auf pH 7, trennt I ab, macht mit KOH alkal., extrahiert mit Bzl. u. dest. das Dimethylaminoäthyl-N-benzyl-N- $\alpha$ -aminopyridin (II), Kp.<sub>1,7</sub> 185—190°. — Monohydrochlorid F. 182°, etwas hygroskop., leicht lösl. in Wasser. II zeigt starke Antihistaminwirkung. (Schwz. P. 258 138 vom 21/6. 1944, ausg. 2/5. 1949. F. Prior. 22/6. 1943.) KRAUSS. 4807

Pyridium Corp., Yonkers, N. Y., übert. von: Harris L. Friedman, New York, und Leo D. Braitberg, Yonkers, N. Y., V. St. A., Herstellung substituierter Aminopyridin-äthylidensulfonsäuren der Formel RO·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N·NH·CH(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>3</sub>R', worin R Alkyl- bzw. Alkoxyalkylreste von nicht mehr als 8 C-Atomen oder Arylreste, R' ein Alkalimetall oder H bedeuten. Man läßt das freie Amin bzw. sein Hydrochlorid mit Acetaldehyd u. einem Alkalibisulfit in einem inerten Lösungsm. reagieren. Aus 2-Butoxy-5-aminopyridin, Acetaldehyd u. Na-Bisulfit wird z. B. das 2-Butoxy-5-aminopyridinnatriumäthylidensulfonat erhalten. Entsprechend werden 2-Äthoxy-, 2-Hexyloxy-, 2-Octyloxy-, 2-Diäthylmethoxy-, 2-Allyloxy-, 2-Methoxyäthoxy-, 2-Phenoxy- u. 2-Tetrahydrofurfuryloxy-5-aminopyridinnatriumäthylidensulfonat dargestellt. Die neuen Prodd. können als Therapeutica verwendet werden, da sie gegen Myobacterium tuberculosis bakterioostat. Wrkgg. zeigen. (A. P. 2 477 731 vom 23/8. 1945, ausg. 2/8. 1949.) BRÖSAMLE. 4807

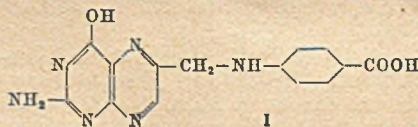
Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, 2-[5'(6')-Chlorbenzimidazolyl-(2')-amino]-4-[ $\beta$ -diäthylaminoäthylamino]-6-methylpyrimidin (I), als Antimalariamittel ge-



eignet, erhält man durch Rk. von  $\beta$ -Diäthylaminoäthylamin (II) mit einem 2-[5'(6')-Chlorbenzimidazolyl-(2')-amino]-6-methylpyrimidin, das in 4-Stellung einen reaktionsfähigen, bei der Rk. sich abspaltenden Rest (z. B. Alkylmercapto-, Alkoxy- oder Aryloxygruppe, Halogenatom) enthält, zweckmäßig in Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels u. gegebenenfalls in Ggw. eines säurebindenden Mittels. Man kann z. B. 2 (Teile) 2-[5'(6')-Chlorbenzimidazolyl-(2')-amino]-4-chlor-6-methylpyrimidinhydrochlorid mit 4 II u. 0,01 KJ 6 Stdn. auf 150—160° erhitzen, die abgekühlte Schmelze mit verd. HCl extrahieren, den Extrakt nach Klären mittels Tierkohle mit  $\text{NH}_3$  alkal. stellen u. erhält I als weißen Nd., F. 204—205° (aus Bzl.). (Schwz. P. 258 456 vom 16/11. 1946, ausg. 2/5. 1949.) STARGARD. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, (Erfinder: M. Hartmann und E. Merz), Herstellung eines neuen Nicotinsäureesters. Zur Herst. von Nicotinsäuretetrahydrofurfurylester setzt man entweder Nicotinsäure, ihr Anhydrid oder ihre Halogenide, Nitrile oder Ester mit Tetrahydrofurfurylalkohol oder seinen Metallverbh. um, oder man decarboxyliert Pyridin-3-carbonsäuretetrahydrofurfurylester-2-carbonsäure (I) durch Erhitzen gegebenenfalls in einem Lösungsmittel wird I durch Umsetzen von Chinolinsäureanhydrid mit Tetrahydrofurfurylalkohol bei ca. 100° erhalten. Man kann dann das Reaktionsprod. direkt durch Erhitzen auf 150—160° in den Nicotinsäureester überführen, K<sub>p.0,25</sub> 113—116°, Ausbeute ca. 87%. Der Ester besitzt eine hyperämisierende Wrkg. auf die Haut. (Schwed. P. 124 212 vom 12/3. 1948, ausg. 15/3. 1949. Schwz. Prior. 14/3. 1947.) J. SCHMIDT. 4807

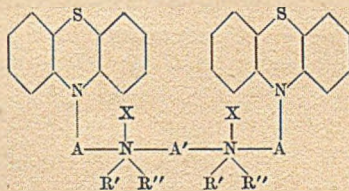
American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: J. H. Boothe), Herstellung von Pteroinsäure und ihren Aminosäureamiden. Man kondensiert p-Aminobenzoesäure mit 2,3-Dibrompropen in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durch Kochen am Rückflußkühler in A. zu N-[ $\beta$ -Bromallyl]-p-aminobenzoesäure, die mit Essigsäureanhydrid acetyliert u. dann mit  $\text{Br}_2$  in Chlf. zu N-Acetyl-N-[ $\beta$ -dibrom- $\gamma$ -brompropyl]-p-aminobenzoesäure bromiert wird. Diese wird bei 20—120°, bes. bei 70—110°, mit 2,4,5-Triaminopyrimidon-(6) auf dem Wasserbade zu Pteroinsäure (I) kondensiert, die mit Aminosäuren zu Säureamiden umgesetzt werden kann. Schon die Pteroinsäure ist gegen *Streptococcus faecalis R* aktiv (Schwed. P. 124 213 vom 31/3. 1948, ausg. 15/3. 1949. A. Prior. 3/5. 1947.)



J. SCHMIDT. 4807

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: B. La Mar Hutchings), Reinigen von Glutaminsäureamiden von Pteroinsäure. Man stellt zunächst eine alkal. Lsg. der rohen Pteroinsäureamide mit einem  $\text{pH}$ -Wert von über 11,5 her, gibt dann Zn-Salz, bes.  $\text{ZnCl}_2$  zu, bis der  $\text{pH}$ -Wert auf 10,5—11,2 sinkt. Hierbei fallen die nicht erwünschten Bestandteile aus, während die Glutaminsäureamide von Pteroinsäure als klare gelbe Lsgg. zurückbleiben. Dann wird die Lsg. mit weiterem  $\text{ZnCl}_2$  versetzt, kurze Zeit auf ca. 80° erhitzt u. durch nochmaliges Zufügen von  $\text{ZnCl}_2$  auf einen  $\text{pH}$ -Wert von ca. 6,5 bis 7,0 eingestellt, wobei die Glutaminsäureamide der Pteroinsäure ausfallen. Die Reinigung wird zweckmäßig mehrmals wiederholt. (Schwed. P. 124 211 vom 24/11. 1947, ausg. 15/3. 1949. A. Prior. 12/12. 1946.) J. SCHMIDT. 470

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, (Erfinder: Paul Charpentier), Frankreich, Herstellung von Phenothiazinderivaten mit zwei quaternären Ammoniumfunktionen. Die Verbh. entsprechen der nebenst., allg. Formel, in der  $\text{R}'$  u.  $\text{R}''$  KW-stoffreste; A u.  $\text{A}'$  zweiwertige aliph. Ketten; X Halogen oder einen Säurerest bedeuten u. die Benzolkerne außerdem durch Alkyl- oder Alkoxygruppen substituiert sein können. Die Herst. erfolgt durch Einw. eines Dihalogenalkans oder eines Glykolesters auf N-Dialkylaminoalkylphenothiazine (zur Herst. dieser Verbh. vgl. F. PP. 914 822 u. 917 595). — Z. B. erhitzt man 5,4 g N-Dimethylaminoäthylphenothiazin (I) mit 1,7 g Dibromäthan 6 Stdn. auf dem Wasserbad, extrahiert nach dem Erkalten unveränderte Ausgangsstoffe mit Bzl., krist. das Prod. aus Alkohol.



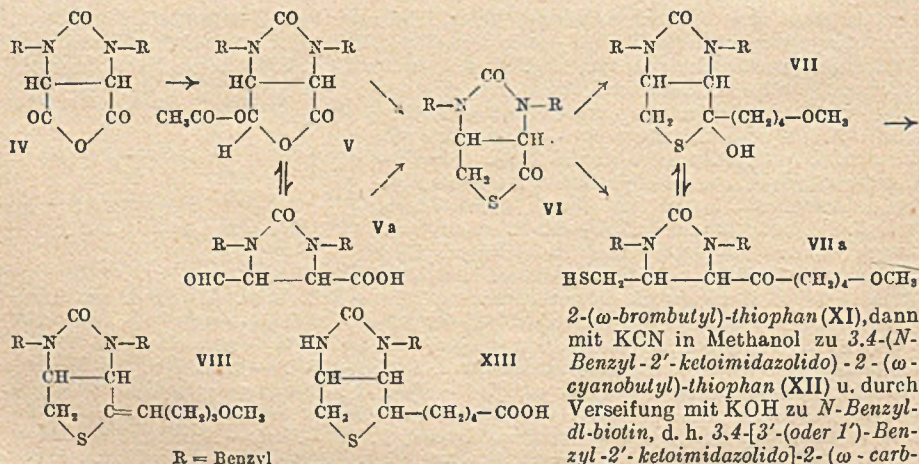
Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1,2-äthylendiammoniumdibromid, F. 225—226°. — Aus I u. 1,3-Dichlorpropan Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1,3-trimethylendiammoniumdichlorid, F. 198—200°. — Aus I u. 1,4-Dibrombutan Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1,4-tetramethylendiammoniumdibromid, F. 218°. — Aus I u. 1,5-Dibrompentan (II) Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1,5-pentamethylendiammoniumdibromid, F. 194—195°. — Aus I u. 1,4-Dibrompentan Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1,4-pentamethylendiammonium-



dibromid, F. 221°. — Aus I u. 1.6-Dibromhexan (IV) Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1.6-hexamethylendiammoniumdibromid, F. 185—186°. — Aus I u. 1.7-Dibromheptan Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1.7-heptamethylendiammoniumdibromid, F. ca. 150°. — Aus N-Diäthylaminoäthylphenothiazin u. II Bis-[N-diäthyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-äthyl-1'-N]-1.5-pentamethylendiammoniumdibromid, F. ca. 140°. — Aus N-[2-Dimethylamino-1-methyläthyl]-phenothiazin (III) u. II Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-propyl-1'-N]-1.5-pentamethylendiammoniumdibromid, F. 279°. — Aus III u. IV Bis-[N-dimethyl-(phenothiazinyl-10'')-2'-propyl-1'-N]-1.6-hexamethylendiammoniumdibromid, F. ca. 290°. — *Pharmakodynam. Eigenschaften.* (F. P. 942 366 vom 18/2. 1947, ausg. 7/2. 1949.) DONLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von 1.3-Diacetyl-4-brommethylimidazol-(2)-5-ε-ketocapronsäuremethylester (I) durch Rk. von 1.3-Diacetyl-4-methylimidazol-(2)-5-ε-ketocapronsäuremethylester (II) mit N-bromierten Imiden. — 19,6 (g) 4-Methylimidazol-(2) werden nach DUSCHINSKY u. DOLAN (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2082) mit 35,7 Adipinsäuremonomethylesterchlorid u. 80 AlCl<sub>3</sub> in 110 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol zu 4-Methylimidazol-(2)-5-ε-ketocapronsäuremethylester, F. 176°, umgesetzt. Aus 37,9 dieses Esters werden durch Kochen (20 Min.) mit 165 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid unter Rückfluß, Eindampfen, Trocknen im Vakuum bei 100° u. Umkristallisieren aus 40 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>OH unter Kühlen im Trockeneis-Acetonbad 44,2 g II vom F. 70° erhalten. Werden 16,2 (g) II in 95 cm<sup>3</sup> CCl<sub>4</sub> 1 Stde. mit 8,55 N-Bromsuccinimid zum Sieden erhitzt, das Filtrat vom Succinimid eingedampft, u. dem verbleibenden Öl 50 cm<sup>3</sup> Ae. zugesetzt, so krist. I in Nadeln aus, lösl. in den üblichen organ. Lösungsmitteln, F. 58—61° (Ausbeute 18,5 g). — Zwischenprod. für die Herst. von Vitaminen oder Verb. mit vitaminähnlicher Wirkung. (Schwz. P. 254 802 vom 13/3. 1947, ausg. 3/1. 1949. A. Prior. 22/3. 1946.) GANZLIN. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Schweiz, Moses Wolf' Goldberg und Leo H. Sternbach, V. St. A., Neue Synthese von dl-Biotin (XIV), die die gleichzeitige Entstehung der biolog. inakt. trans-Isomeren (allo- u. epi-allo-Biotin) umgeht. — Fumarsäure liefert bei Bromierung meso-Dibrombernsteinsäure (I), die in Bis-(benzylamino)-bernsteinsäure (II) umgewandelt wird. Hieraus mit COCl<sub>2</sub> 1.3-Dibenzylimidazolidon-(2)-cis-4.5-dicarbonssäure (III), dann mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid IV u. durch Red. mit Zn u. Essigsäure 3.4-(1'.3'-Dibenzyl-2'-ketoimidazolido)-2-keto-5-acetoxytetrahydrofuran (V). Aus V oder dem entsprechenden freien Aldehyd, nämlich 1.3-Dibenzyl-cis-4-carboxy-5-formylimidazolidon-(2) (Va), der durch Verseifung von V erhalten wird, mit HCl u. H<sub>2</sub>S 3.4-(1'.3'-Dibenzyl-2'-ketoimidazolido)-2-ketothiophan, d. h. das Thiolacton von 1.3-Dibenzyl-cis-4-carboxy-5-mercaptomethylimidazolidon-(2) (VI). Mit 4-Methoxybutyl-Mg-Br entstehen aus VI 3.4-(1'.3'-Dibenzyl-2'-ketoimidazolido)-2-(ω-methoxybutyl)-thiophan (VII) oder 1.3-Dibenzyl-cis-4-mercaptomethyl-5-(ω-methoxyvaleryl)-imidazolidon-(2) (VIIa). Erhitzen von VII  $\rightleftharpoons$  VIIa in Essigsäure führt zur 3.4-(1'.3'-Dibenzyl-2'-ketoimidazolido)-2-(ω-methoxybutyliden)-thiophan (VIII), das zu 3.4-(1'.3'-Dibenzyl-2'-ketoimidazolido)-2-(ω-methoxybutyl)-thiophan (IX) hydriert wird. Hieraus mit Na in fl. NH<sub>3</sub> unter Abspaltung eines Benzylrestes 3.4-[3'-(oder 1')-Monobenzyl-2'-ketoimidazolido]-2-(ω-methoxybutyl)-thiophan (X). Umsetzung von X mit HBr in Essigsäure zu 3.4-(N-Benzyl-2'-ketoimidazolido)-



2-(ω-brombutyl)-thiophan (XI), dann mit KCN in Methanol zu 3.4-(N-Benzyl-2'-ketoimidazolido)-2-(ω-cyanobutyl)-thiophan (XII) u. durch Verseifung mit KOH zu N-Benzyl-dl-biotin, d. h. 3.4-[3'-(oder 1')-Benzyl-2'-ketoimidazolido]-2-(ω-carb-



*oxybutyl*-thiophan (XIII). Aus XIII mit Na in fl.  $\text{NH}_3$  unter Abspaltung des zweiten Benzylrestes XIV. — Beispiel: aus I mit Benzylamin in A. II, F. 224—225°. — III, F. 167° bzw. 236°. — IV, F. 236-237°. — V, F. 124—125°. — Va, F. 109—110° (2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 223,5—224,5°). — VI, F. 127—128°. — VII  $\rightleftharpoons$  VIIa, F. 110,5—112°. — VIII, Öl. — IX, aus P.Ae. schwer kristallisierbar. — X, F. 143—144°. — XI, F. 168—169°. — XII, F. 169,5—171°. — XIII, F. 175—176° (Methylester, F. 169,5—170,5°). — XIV, F. 232—234°. (F. P. 947 209 vom 24/5. 1947, ausg. 27/6. 1949. A. Prior. 31/5. 1946.)

DONLE. 4809

Chinoin, Gyógyszer és Vegyészeti Termékek Gyára R. T. (Dr. Kereszty & Dr. Wolf), Ujpest, Ungarn (Erfinder: Z. Földi und A. Gerecs), Herstellung von Vitamin B. Man kondensiert 2-Methyl-4-amino-5-thioformamidomethylpyrimidin (I) in Ggw. von Salzen schwacher organ. Basen mit starken Säuren, bes. von *tert.* Aminen (Pyridin, Chinolin oder Dimethylanilin) mit HCl bei etwa 50—100° 10—50 Stdn. mit 2-Methyl-2-oxy-3-halogenettrahydrofuranen (=  $\gamma$ -Aceto- $\gamma$ -halogenpropylalkohol). Hierbei können die genannten Kondensationsmittel auch unmittelbar als Lösungsm. für die Reaktionskomponenten dienen. Z. B. kondensiert man bei 70° 18 Stdn. in Pyridin + absol. A., der 25% HCl enthält I mit  $\gamma$ -Aceto- $\gamma$ -chlorpropylalkohol (II). Der wesentlichste Vorteil dieses Verf. ist die gute Übertragbarkeit auf techn. Ausmaße. II stellt man aus Acetochlorbutyrolacton u. 5%ig. HCl bei 80° her; Ausbeute etwa 95%. — Weitere Beispiele. (Schwed. P. 125 066 vom 24/1. 1941, ausg. 31/5. 1949. Ung. Priorr. 25/1. u. 18/11. 1940.) J. SCHMIDT. 4809

Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: Paul Stecher, New York, N. Y., V. St. A., Herstellung einer löslicheren Form von Riboflavin (I). Man verschmilzt I mit Harnstoff, Urethan, Acetamid (II) oder Nicotinamid. — 1 Mol. II wird auf dem Dampfbad auf 70° erhitzt; dann fügt man 1 Mol. I hinzu. Man rührt, bis nach ca. 5 Min. eine klare Schmelze erhalten wird. Diese wird nach dem Erkalten pulverisiert. Löst man das Pulver in W., so enthält die wss. Lsg. 2,5 g I in 100 cm<sup>3</sup>. (A. P. 2 480 517 vom 2/3. 1946, ausg. 30/8. 1949.) BRÖSAMLE. 4809

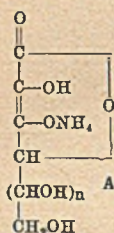
F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von 6,7-Dimethyl-9-d-ribitylisoalloxazin (Lactoflavin) (I) durch Kondensation von 1,2-Dimethyl-4-d-ribitylamino-5-aminobenzol (II) oder eines seiner Salze mit Alloxan (III) in Ggw. von Alloxanthin, das während der Rk. durch Zusatz eines Reduktionsmittels aus III gebildet werden kann. — 30,6 g HCl-Salz von II werden in 300 cm<sup>3</sup> A. (95%ig.) suspendiert, unter Rückfluß u. Rühren zum Sieden erhitzt, in 3 Stdn. unter Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  19,2 g III (oder aber 28,0 g III u. — an Stelle von  $\text{H}_2\text{S}$  14,3 g  $\text{SnCl}_2$ ) in kleinen Portionen zugesetzt,  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. wird weitergekocht, abgekühlt, mit W. verd. u. das Reaktionsprod. abgenutscht. Ausbeute 31,7 g I. (Schwz. P. 254 401 vom 14/2. 1947, ausg. 3/1. 1949. A. Prior. 4/4. 1946.) GANZLIN. 4809

Merck & Co., Inc., Rahway, N. Y., übert. von: Stanton A. Harris, Westfield, und Andrew N. Wilson, Colonia, N. Y., V. St. A., Herstellung eines Äthylhomologen von Vitamin B<sub>6</sub>. Durch Umsetzung von Methyläthylketon mit Methoxyessigsäuremethylester wird 1-Methoxy-2,4-hexandion erhalten, das mit Cyanacetamid das 2-Äthyl-4-methoxymethyl-5-cyano-6-oxypyridin liefert. Wird nun nacheinander nitriert, mit  $\text{PCl}_5$  behandelt u. red., so liegt das 2-Äthyl-3-amino-4-methoxymethyl-5-aminomethylpyridin vor, das durch Diazotierung u. anschließende Behandlung mit HBr in das 2-Äthyl-3-oxy-4,5-dibrommethylpyridin übergeführt wird, aus welchem durch Hydrolyse schließlich das salzsaure 2-Äthyl-3-oxy-4,5-dimethylolpyridin, F. 191—192°, erhalten wird. (A. P. 2 480 649 vom 20/7. 1946, ausg. 30/8. 1949.) BRÖSAMLE. 4809

Research Corp., New York, N. Y., übert. von: Roger J. Williams, Austin, Tex., V. St. A., Herstellung von Lactonen. Lactone, bes. l- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -butyrolacton (I), die zur Herst. von Substanzen mit pantothensäureähnlicher Wrkg. geeignet sind, erhält man durch hydrolyt. Spaltung von Erdalkalisalzen von physiolog. akt. Pantothensäure (II) natürlicher Herkunft. Man kann z. B. ein techn. Ca-Salz der II (erhältlich aus Schafleber nach J. Amer. Chem. Soc. 60. [1938.] 2719) durch 1½std. Erhitzen in n. HCl auf 100° hydrolysieren, das Hydrolysat bei 50° eindampfen, den Rückstand, der das rohe Lacton enthält, mit überschüssigem  $\beta$ -Alaninäthylester (oder einem Salz des  $\beta$ -Alanins) 18 Stdn. bei 5° kondensieren u. erhält ein Prod. mit großer Stimulationswrkg. auf das Wachstum von Hefe oder Streptococcus lactis. Die Identität des hierbei entstandenen Lactons mit I wurde u. a. durch sein Salzbildungsvermögen mit Alkalien trotz neutraler Rk. u. die Abspaltung von 1 Mol. CO bei 1std. Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 140° pro Moläquivalent Substanz erwiesen. Nach Reinigen des Rohlactons durch Molekulardest. liefert es bei der Kondensation mit  $\beta$ -Alanin ein mit II ident. Produkt. (A. P. 2 465 303 vom 3/4. 1939 u. 19/2. 1942, ausg. 22/3. 1949.) STARGARD. 4809



**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Schweiz, Alfred Oner und Joseph D. Surmatis, V. St. A., Herstellung von Saccharosonsäuren, besonders Ascorbinsäure, und ihrer Salzen.** Niedrige Alkylester der allg. Zus.  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_n \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR}$  (R gleich Methyl, Äthyl usw.; n gleich Null oder einer kleinen Zahl) werden mit wasserfreiem  $\text{NH}_3$  in die entsprechenden Amide übergeführt. Diese lassen sich ebenso wie ihre  $\text{NH}_4$ -Salze der Zus.  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})_n \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{ONH}_2) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  in die  $\text{NH}_4$ -Salze (A) der entsprechenden Saccharosonsäuren umwandeln. Aus diesen Lactonen werden leicht die freien Saccharosonsäuren gewonnen. — Z. B. erhitzt man 208 g 2-Keto-l-gulonsäuremethylester u. 1248 g Methylalkohol unter Rückfluß bis zum Sieden u. leitet nun kräftig wasserfreies  $\text{NH}_3$  ein. Nach ca. 35 Min. beginnt sich ascorbinsaures  $\text{NH}_4$  abzuscheiden. — Aus 2-Keto-d-gluconsäuremethylester in ähnlicher Weise ein Prod., das mit  $\text{NaOH}$  isoascorbinsaures Na liefert. — Weitere Beispiele, u. a. auch für die Isolierung des  $\text{NH}_4$ -Salzes von 2-Keto-l-gulonsäureamid. (F. P. 947 138 vom 22/5. 1947, ausg. 23/6. 1949. A. Prior. 23/5. 1946.)



DONLE. 4809

**N. V. Chemische Fabriek „Naarden“, Naarden, Holland, l-Ascorbinsäure (I).** Man erhitzt den Bispropylylidenäther der l-Keto-(2)-gulonsäure mit einem Alkohol (A., Glykol, Propanol, Allylalkohol, Butanol) in Ggw. eines Katalysators ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Sulfonsäuren, Pyridin) so, daß das sich während der Rk. bildende W. u. Aceton sofort entfernt werden, gegebenenfalls azeotrop mit einer Hilfsfl. (Hexan, Bzl., Toluol, leichte Benzinfraktionen, Cyclohexan,  $\text{CCl}_4$ , Trichloräthylen, Dichloräthan), u. der gebildete Isopropylidenäther der mit dem Alkohol veresterten Ketogulonsäure durch Verseifung in I übergeführt wird. Das W. kann durch einen absorbierenden Stoff oder durch einen solchen mit W. schnell reagierenden gebunden werden. Die Umsetzung kann bei n., erhöhtem oder red. Druck erfolgen. Als Nebenprod. bildet sich der Ester des Bispropylylidenäthers, der durch Kristallisation vom Hauptprod. getrennt werden kann. Das Verf. läßt sich auch kontinuierlich in einer Rektifikationskolonne durchführen. Beispiel: In einem mit einer langen VIGREUX-Rektifikationskolonne verbundenen Kolben werden 150 g Diaceton-l-keto-(2)-gulonsäure (wasserfreier Säuregeh. 93%), 300 cm<sup>3</sup> absol. A., 500 cm<sup>3</sup> trocken Bzl. u. 3 Tropfen 96%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gemischt u. dest., wobei bei 64,8° ein tern. azeotrop. Gemisch aus Hydratwasser, A. u. Bzl. übergeht, bei 68° ein Gemisch aus A., Bzl. u. Aceton; die Dest. wird solange fortgesetzt bis im Reaktionsgemisch mehr als 95% der Säure verestert sind. Die Reaktionsmischung wird mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisiert, auf dem Wasserbad im Vakuum eingedampft, wobei man 143 g Monoacetonketogulonsäureäthylester = 93% Ausbeute u. daraus mit Säure I erhält. — Weiteres Beispiel. (Schwz. P. 258 580 vom 28/7. 1944, ausg. 16/5. 1949. Holl. Prior. 3/8. 1943.)

KRAUSZ. 4809

**Jifi Schicht Akc. Spol., Tschechoslowakei, Herstellung von Vitaminkonzentraten aus tierischen und pflanzlichen Ölen und Fetten.** Man verseift mit alkoh. KOH, verjagt den A., extrahiert die Kaliseifen mit Aceton oder seinen Homologen, wie Methyläthylketon, engt die Acetonlsg., die nur noch die K-Salze der fl. Fettsäuren u. das Unverseifbare enthält, durch Dest. ein u. behandelt sie mit niedrigsiedendem Bzn. bis zur erschöpfenden Extraktion der unverseifbaren Rückstände. Die Salze der festen Fettsäuren werden aus der verseiften Lsg. durch den A. von den Salzen der fl. Säuren abgeschieden; da jene die wesentliche Ursache für die Bldg. unerwünschter stabiler Emulsionen bilden, vermindern sich nach diesem Verf. die Vitaminverluste bei der weiteren Aufarbeitung erheblich. — Z. B. werden 100 kg Fischöl mit alkoh. KOH 1 Stde. unter  $\text{N}_2$  verseift, der A. abdest., der Rückstand mit 400 Liter Aceton, das etwas W. enthält, 10 Min. verührt, die Lsg. dekantiert, die die Vitamine u. K-Seifen der fl. Fettsäuren enthaltende Acetonlsg. isoliert, auf 25 Vol.-% eingengt, das Konzentrat mit dem gleichen Vol. Bzn. durchgerührt, mit 25 Vol.-% W. (bezogen auf Benzinvol.) versetzt, wobei eine klare Trennung der Seifenlsg. u. der Lsg. des Unverseifbaren in Bzn. erfolgt; dann wird die Extraktion mit Bzn. gegebenenfalls mehrmals wiederholt, die Benzinlsg. mit dest. W. gewaschen, von der Hauptmenge Bzn. bei 60–70° u. von dem Rest im Vakuum befreit. In das Destilliergefäß trägt man die vorgesehene Menge reinen Pflanzenöls (nicht trocknend) ein u. löst die unverseifbaren Bestandteile. Es entstehen geschmack- u. geruchlose Konzentrate von Vitamin A, D u. E in Öl. — Weiteres Beispiel für die Behandlung von Maiskeimlingsöl. (F. P. 944 275 vom 11/9. 1946, ausg. 31/3. 1949. D. Prior. 27/5. 1943.)

DONLE. 4809

**Distillations Products Inc., Norris D. Embree und Noë H. Kuhr, V. St. A., Gewinnung von Tocopherolkonzentraten** aus dem Schlamm von Desodorisierungsvorr. oder partiellen Konzentraten dieses Schlammes. Das Tocopherol wird mit einem verflüssigten, für gewöhnlich gasförmigen KW-stoff, wie Propan, extrahiert u. aus der entstehenden Lsg. isoliert. Die Extraktion erfolgt in der Nähe des Phasenpunktes, also einer Temp., die nicht weit von der krit. Temp. des KW-stoffs entfernt ist u. bei der sich 2 Phasen bilden; die



vitaminreiche Phase wird aufgearbeitet. — Man kann außerdem auch die Lsg. abkühlen, die sich abscheidenden Sterine u. gesätt. Verb. entfernen u. die Lsg. durch Dest. konzentrieren. Freie Fettsäuren lassen sich als Alkaliseifen eliminieren. — Beispiele, usw. — Vgl. F. P. 2 349 269. (F. P. 947 167 vom 22/5. 1947, ausg. 24/6. 1949. A. Prior. 31/5. 1946.)

DONLE. 4809

N. V. Veenendaalsche Sajat-en Vijfschachtfabriek, voorheen Wed. D. S. van Schuppen & Zoon, Veenendaal, Niederlande (Erfinder: H. W. Knol), Gewinnung von Sterinen. Man behandelt das sterinhaltige Material in an sich bekannter Weise mit  $ZnCl_2$ , trennt die gebildeten Doppelverb. ab u. zerlegt diese anschließend wieder. Die Anlagerung des  $ZnCl_2$  wird mit der mindestens 4fachen, bes. bis 16fachen theoret. notwendigen  $ZnCl_2$ -Menge durchgeführt. Zweckmäßig arbeitet man außerdem in einem Lösungsm., in dem die Anlagerungsverb. unlösl. sind, wie arom. KW-stoffe oder aromatenhaltige Benzine. Durch den großen  $ZnCl_2$ -Überschuß steigen die Sterinausbeuten, z. B. von *Cholesterin* (I) aus *Wollwachsalkoholen* von 65 bis auf 95%. Als weitere Lösungsmittel sind Isooctan u. PAe. genannt, die aber etwas geringere I-Ausbeuten ergeben. Die so erhaltenen Sterine zeichnen sich durch hohe Reinheitsgrade von über 90% aus. — Ausführliche Beispiele. (Schwed. P. 125 286 vom 11/3. 1948, ausg. 28/6. 1949.)

J. SCHMIDT. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basl. Schweiz, 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (I) (vgl. nachst. Ref.) erhält man, wenn man ein 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-deriv., das in 2-Stellung einen durch Hydrolyse in eine freie COOH-Gruppe überführbaren Substituenten, z. B. eine veresterte COOH-Gruppe, enthält, mit hydrolysierenden Mitteln, z. B. Alkali- oder Erdalkalihydroxyden, behandelt. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 3,3 (Gewichtsteilen) 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester vom F. 76—78°, 16,5 KOH, 5 Volumenteilen W. u. 10 Volumenteilen A. auf 160°, so krist. nach dem Abdampfen des A. noch in der Wärme das K-Salz von I aus, das nach dem Umlösen aus 100 Volumenteilen W. in Form glänzender Platten erhalten wird u. durch Zers. mit verd. HCl I vom F. 223—230° liefert, das sowohl bei oraler als parenteraler Applikation starke oestrogene Wrkg. zeigt u. therapeut. Verwendung finden oder als Zwischenprod. zur Herst. von therapeut. Mitteln dienen soll. (Schwz. P. 250 372 vom 10/1. 1944, ausg. 16/6. 1948.)

STARGARD. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basl. Schweiz, Oxyhydrophenanthren-derivate. 1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (I) erhält man durch Behandeln von 1.2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-deriv., die in 2-Stellung einen zu einer COOH-Gruppe hydrolysierbaren Substituenten enthalten, z. B. eine Carbonsäureestergruppe, mit hydrolysierend wirkenden Mitteln, bes. anorgan. Basen, auch Pyridinhydrochlorid. Zu diesem Zweck kann man z. B. 4,95 (Gewichtsteile) I-Methylester (II) (F. 104—105°; aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester u.  $CH_3MgJ$ , Aufkochen des entstandenen 1-Oxy-1.2-dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylesters vom F. 135—136° mit J u. Chlf. zwecks Wasserabspaltung u. Hydrieren der entstandenen Methylverb. in A. in Ggw. von Pt-Katalysatoren zu II) mit einer Mischung aus 20 KOH, 2 W. u. 10 A. auf 160° erhitzen u. das nach dem Abkühlen auskristallisierende K-Salz mit verd. HCl in I, F. 228°, überführen. Analog entsteht: 1.2-Diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (III), F. 183—185°, aus III-Methylester, F. 69—70°, u. KOH; 1-Äthyl-2-n-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (IV), F. 206 bis 207°, aus IV-Methylester, F. 111—112°, u. KOH; 1-Methyl-2-äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (V), F. 173—174°, aus V-Methylester u. KOH; 1-n-Propyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (VI), F. 207 bis 208°, aus VI-Methylester u. KOH; 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (VII), F. 168—170°, aus VII-Methylester, F. 77—79°, u. KOH; 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (VIII), F. 204°, aus VIII-Methylester, F. 117°, u. KOH; 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure (IX), F. 184—186°, aus IX-Methylester u. KOH; VIII auch aus 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 76—78°, u. KOH; IX auch aus 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 77—79°, u. KOH. — Alle Verb. zeigen bei oraler u. parenteraler Applikation starke oestrogene Wrkg. u. dienen daher als *Therapeutica* oder *Zwischenprodd.* zur Herst. von *Heilmitteln*. (Schwz. PP. 258 172—258 181, sämtlich vom 10/1. 1944, ausg. 1/6. 1949, das letzte 2/5. 1949. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 250 472; vorst. Ref.)

STARGARD. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basl. Schweiz, 1-Äthyl-2-methyl-7-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (I) erhält man durch Acetylieren (in Ggw. von Kondensationsmitteln u./oder Katalysatoren) von 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-



2-carbonsäure (II) vom F. 204 (durch Grignardierung von 7-Methoxy-1-keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester mit einem Äthyl-Mg-Halogenid, Wasserabspaltung aus dem entstandenen Carbinol, Verseifung der 2-Methylester-u. der 7-Methoxygruppe u. Hydrierung der Äthylendoppelbindung erhalten). Erhitzt man z. B. 1 Gewichtsteil II in einer Mischung aus 10 Volumenteilen Pyridin u. 5 Volumenteilen III 4—5 Stdn. auf dem Wasserbad, versetzt das Gemisch nach dem Erkalten mit W., schüttelt es mit Ae. aus u. wäscht den Ae.-Extrakt mit HCl, NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. W., so erhält man aus dem Abdampfrückstand des Ae.-Extrakts nach Umkristallisieren des verd. A. I vom F. 178 bis 180°, die sowohl bei parenteraler als auch bei oraler Applikation starke oestrogene Wrkg. zeigt u. therapeut. Verwendung finden oder als Zwischenprod. zur Herst. von therapeut. Mitteln dienen soll. (Schwz. P. 250 373 vom 10/1. 1944, ausg. 16/6. 1948.)

STARGARD. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Oxyhydrophenanthren-derivate*. Man verestert in 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydro- oder -1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuren oder deren Estern die 7ständige Oxygruppe durch Behandeln mit organ. Veresterungsmitteln. So entsteht z. B. beim 4—5std. Erhitzen einer Mischung aus 1 Gewichtsteil 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (I) (F. 204°; Herst. vgl. vorvorst. Ref.) 10 Volumenteile Pyridin u. 5 Volumenteile Propionsäureanhydrid (III) auf dem Wasserbad, Zusatz von W., Ausschütteln der wss. Lsg. mit Ae., Waschen des Ae.-Extrakts mit HCl u. Bicarbonatlsg. u. Abreiben des Ae. 1-Äthyl-2-methyl-7-propionyloxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure (II). Analog entsteht: 1-Äthyl-2-methyl-7-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäure aus I u. Benzoylchlorid (V); 1-Äthyl-2-methyl-7-acetoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure aus 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure (IV) u. Acetanhydrid (VI); 1-Äthyl-2-methyl-7-propionyloxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure aus IV u. III; 1-Äthyl-2-methyl-7-benzoyloxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure aus IV u. V; 1-Äthyl-2-methyl-7-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, Kp<sub>0,01</sub> 180°, aus 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (VII) u. VI; 1-Äthyl-2-methyl-7-propionyloxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 89—90°, aus VII u. III; 1-Äthyl-2-methyl-7-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 130 bis 132°, aus VII u. V; 1-Äthyl-2-methyl-7-acetoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester aus 1-Äthyl-2-methyl-7-oxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (VIII) u. VI; 1-Äthyl-2-methyl-7-propionyloxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester aus VIII u. V. — Die Prodd. zeigen bei oraler u. parenteraler Applikation starke oestrogene Wrkg. u. dienen als Therapeutica bzw. zur Herst. von Heilmitteln. (Schwz. PP. 258 182—258 190, sämtlich vom 10/1. 1944, ausg. 16/6. 1949. — 258 191 vom 10/1. 1944, ausg. 1/7. 1949. — 258 192 vom 10/1. 1949, ausg. 2/5. 1949. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 250373; vorst. Ref.)

STARGARD. 4809

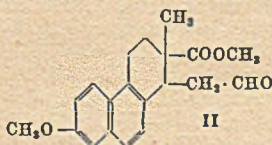
Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 7-Methoxy-1-äthyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (I), wegen seiner starken oestrogenen Wrkg. als Heilmittel verwendbar, erhält man, wenn man die Aldehydgruppe des 7-Methoxy-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(1)-acetaldehyds (II) mittels Zn u. HCl o. dgl.

in die CH<sub>3</sub>-Gruppe umwandelt. Erhitzt man z. B. 1 Gewichtsteil II (aus 7-Methoxy-2-methyl-2-carbomethoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthryl-(1)-essigsäure u. Oxalylchlorid in Bzl. u. Red. des entstandenen Säurechlorids mit H<sub>2</sub> in Toluol in Ggw. von Pd-Tierkohle bei 80—90°) mit einer Mischung von 5 Volumenteilen Toluol, 65 Gewichtsteilen Zn, 2 Volumenteilen W. u. 6 Volumenteilen konz. HCl mehrere Stdn. zum Sieden, nimmt

in Ae. auf, behandelt zur Veresterung vorhandener freier Carbonsäure mit Diazomethan, dampft zur Trockene u. reinigt den öligen Rückstand durch Umkristallisation oder Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, so erhält man I, F. 76—78°. (Schwz. P. 261 772 vom 7/3. 1946, ausg. 1/9. 1949.)

STARGARD. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-2-carbonsäure (I), die bei parenteraler u. oraler Applikation außerordentlich starke oestrogene Wrkg. zeigt u. als Therapeuticum oder als Zwischenprod. zu deren Herst. dienen soll, erhält man durch Hydrieren der entsprechenden 1-Äthylidenverbindung. Schüttelt man z. B. 6 (Gewichtsteile) 1-Äthyliden-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-2-carbonsäure (aus 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 133—135°, u. Na-Acetylid, Hydrieren der Acetylenbindung, Wasserabspaltung aus dem so erhaltenen 1-Äthyl-1-oxy-2-me-





thyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester u. anschließende Verseifung mit KOH bei 160°) in einer Lsg. von 1000 Volumenteilen. Methanol mit 10 eines Pt-Katalysators unter H<sub>2</sub>, filtriert, dampft das Filtrat im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in Ae. auf, wäscht die Ätherlsg. mit W. u. dampft sie ein, so erhält man aus dem Rückstand I Kristalle, F. 187—188° (aus Aceton-Methanolgemisch) neben einer isomeren Säure, F. 227—229°. (Schwz. P. 262 272 vom 24/4. 1947, ausg. 16/9. 1949.)

STARGARD. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-Keto-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (I), F. 133—135°, Zwischenprod. zur Herst. von synthet. Hormonen, erhält man durch Isomerisieren von I, F. 87—89°, mit alkal. Mitteln [Alkali-, Erdalkalihydroxyde, alkal. Ae(OH)<sub>2</sub>], zweckmäßig in Ggw. von organ. Lösungsmitteln u. gegebenenfalls von Wasser. So krist. z. B. aus einer Lsg. von 2 Gewichtsteilen I, F. 87—89°, in 30 Volumenteilen Methanol u. 1 Volumenteil 2 n NaOH nach einiger Zeit I, F. 133—135°, in Form langer Prismen aus. — Weiteres Beispiel (Schwz. P. 262 273 vom 10/7. 1947, ausg. 16/9. 1949.)

STARGARD. 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, 1-Äthyl-2-methyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydrophenanthren-2-carbonsäure (I), die den Eintritt der Mitose verhindert u. als *Therapeuticum* oder *Zwischenprod.* zu deren Herst. dienen soll, erhält man, wenn man eine 1-Äthyl-2-methyl-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure, die in 7-Stellung eine verätherte Oxylgruppe enthält, zwecks gleichzeitiger Entfernung des Substituenten in 7-Stellung u. Absättigung der Doppelbindung in 11.12-Stellung in Ggw. eines alkal. Mittels reduziert. Erhitzt man z. B. 0.77 (Gewichtsteile) 1-Äthyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4.9.10-hexahydrophenanthren-2-carbonsäure in 100 Volumenteilen 0,35%ig. wss. NaOH u. in Ggw. von 2 eines Ni-Katalysators mit H<sub>2</sub> unter 10 at. 4 Stdn. im Autoklaven auf 80°, extrahiert das Gemisch danach mit Ae., säuert die alkal. Lsg. an, nimmt das ausfallende Öl in Ae. auf u. verdampft den Ae. nach Waschen u. Trocknen, so erhält man durch Umlösen des Rückstandes aus Methanol I, F. 176—178°. (Schwz. P. 262 274 vom 27/8. 1947, ausg. 16/9. 1949.)

STARGARD. 4809

Ayerst, McKenna & Harrison, Ltd., London, England (Erfinder: A. B. Book und G. A. Grant), Herstellung von therapeutisch wirksamen Hormonpräparaten. Man behandelt Harn von trächtigen Stuten oder von Hengsten unter Vermeidung einer Hydrolyse in neutralen oder schwach alkal. Medium mit einem Adsorptionsmittel u. eluiert die Adsorbate mit einem mit W. mischbaren organ. Lösungsm., wie Pyridin, Anilin, Morpholin, Chinolin, Monoäthylamin, n-Butylamin, n-Amylamin, Chlf.-A.-Gemischen. — Man kann den Harn auch vorher mit A.-Chlf. zwecks Konservierung behandeln. Man erhält sehr hohe Ausbeuten an Hormonen, die zur Behandlung der Menopause bei oraler Anwendung dienen. — Beispiele. (Schwed. P. 125 765 vom 21/8. 1944, ausg. 9/8. 1949. A. Prior. 20/8. 1943.)

J. SCHMIDT. 4809

G. L. Jenkins and W. H. Bartung, The chemistry of organic medicinal products. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons; London: Chapman & Hall. 1949. (IX + 745 S.) \$ 7.50.

A. Stiegele, Homöopathische Arzneimittellehre. Stuttgart: Hippokrates-Verlag. (400 S.) DM 25,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

J. Th. G. Overbeek und C. L. J. Vink, Untersuchung zur genauen Viscositätsmessung an kleinen Flüssigkeitsmengen. Mit 5 Serien von OSTWALD-Viscosimetern werden Messungen im Thermostaten bei 25,00° durchgeführt; Eichung bei Serie 0 u. Serie 1 mit W. als Standard, bei den höheren Serien nach der „step up“-Methode. Die Ursache der noch bestehenden systemat. Abweichungen suchen Vff. in der Oberflächenspannung oder in Zugwirkungen („Drainage“). Messungen mit fallender Nadel, die hiervon unabhängig sind, sind geplant. (Chem. Weekbl. 45. 494. 30/7. 1949. Utrecht, Reichsuniv., Van't Hoff-Labor.)

R. K. MÜLLER. 5040

F. S. Stow jr., K. H. Horowitz und J. H. Elliott, Verwendung des Capillarviscosimeters mit aufsteigender Säule im Bereich hoher Viscositäten. Verwendung des Capillarviscosimeters mit aufsteigender Säule (vgl. FLORY, C. 1940. II. 747) für Fl. mit Viscositäten über 10<sup>3</sup> Poisen. Unters. der Arbeitsweise des Instruments unter Berücksichtigung der Apparaturkonstanten, der kinet. Energie, der Oberflächenspannung u. anderer Fehlerquellen. Vgl. verschied. Gleichungen zur Viscositätsberechnung. Testen der App. mit Hydroabietinalkohol (5—7,5·10<sup>4</sup> Poisen) bei Raumtemperatur. Übereinstimmung der Resultate mit Messungen im Kugelfallviscosimeter. (J. Colloid Sci. 4. 321—31. Juni 1949. Wilmington, Hercules Powder Co.)

LANTZSCH. 5040

A. W. Hartley, Die Messung der Teilchengröße. Übersicht über die Methoden u. Apparate zur Messung der Teilchengröße. (Manufact. Chemist pharmac. fine chem. Trade J. 20. 108—12. März 1949.)

BOYE. 5048



W. von Meyeren, *Eine bewegliche Sonde für Untersuchungen an Gasentladungen*. Vf. beschreibt eine Meth. zur genauen Justierung von beweglichen Sonden in Gasentladungsgefäßen. (Z. Physik 125. 539—40. 1/3. 1949. Prag, Deutsche Karls-Univ., Inst. für Exp.-Phys.) ROEDER. 5052

Gordon M. Lee, *Ein Dreistrahl-Mikrooscillograph zur Aufzeichnung von Schwingungen bis 1000 MHz*. (Frequenz 3. 19—22. Jan. 1949.) KUNZE. 5052

L. S. Fosdick und R. Q. Blackwell, *Meßinstrument für quantitative eindimensionale Verteilungschromatographie auf Papier*. Ein Verf. zur quantitativen chromatograph. Best. von Aminosäuren wird beschrieben, bei dem die Auswertung des mit Ninhydrin entwickelten Papierchromatogramms durch photometr. Messung der Lichtdurchlässigkeit vorgenommen wird. Der Filtrierpapierstreifen wird auf einer Glasplatte befestigt. Durch Verschieben der Glasplatte wird die Lichtdurchlässigkeit in Abständen von 0,35 mm gemessen, u. die Werte werden graph. aufgetragen. Die Genauigkeit der Best. beträgt je nach der Aminosäure 5—15%. (Science [New York] 109. 314—15. 25/3. 1949. North-western Univ., Dental School, Chem. Dep.) FORCHE. 5062

Joseph W. Gabel und E. I. Stearns, *Ein mit Magnesiumoxyd gleichwertiges Hilfsnormal für ein General-Electric-Spektrophotometer*. Zur Verbesserung des MgO-Normals ist vom NATIONAL BUREAU OF STANDARDS das Vitrolite-Arbeits-Normal zugelassen. — In bezug auf MgO wird das Reflexionsvermögen von Vitrolite-Glas für den Bereich von 0,4  $\mu$  bis 0,75  $\mu$  in Sprüngen von 0,01  $\mu$  mitgeteilt. — Eine im Laboratorium erprobte Meßmeth. zur Erzielung von Näherungswerten des MgO wird beschrieben. — Die von den verwendeten Gläsern zu erfüllenden Voraussetzungen werden diskutiert. — Die verschied. Fehlermöglichkeiten bei seiner Anwendung werden besprochen. Der Vorteil des „kompensierten Opal“ ist, daß glatte Glasoberflächen leichter zu reinigen sind als aus Rauch täglich MgO-Normale niederschlagen, ein weiterer, daß absol. Reflexionswerte ebenso leicht u. genau gemessen werden können wie auf MgO, relative, wenn die Durchlässigkeit des einen gleich der Reflexion des anderen gemacht wird. (J. opt. Soc. America 39. 481—83. Juni 1949. Bound Brook, N. J., American Cyanamid Company, Calco Chemical Division, Res. Dep.) MICHELSEN. 5063

P. T. Beale, *Spektrographische Analyse*. Mitt. über Analysenergebnisse, die erhalten wurden bei der quantitativen Analyse von Al, Al-Legierungen, Messing, Ni, Zn, Zn-Legierungen u. Sn mit dem Allzweckspektrographen der BRITISH NON-FERROUS METALS RESEARCH ASSOCIATION. In allen Fällen beträgt die Erregerspannung 310 V. Bei geeigneter Wahl von Kapazität, Widerstand u. Induktion im Entladestrom kann ein weiter Bereich von Erregerbedingungen zwischen Funken u. Lichtbogenstrom erzeugt werden. Eine flache Oberfläche der Probe wird gegen eine Gegenelektrode aus Graphit abgefunkt. Die unter Verwendung eines Mikrophotometers ermittelten Metallgeh. weichen um  $\pm 10\%$  von den tatsächlichen ab. (Metal Ind. [London] 75. 43—45. 49. 15/7. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 5063

R. Zbinden, E. Baldinger und E. Ganz, *Meßanordnung zur Registrierung von Ultrarotspektren*. Zu einem Doppelstrahl-Ultrarotspektrographen wird eine Registriereinrichtung gebaut. Um unmittelbar den Quotienten der im Absorptionstrog geschwächten Strahlung zur einfallenden Strahlung registrieren zu können, läßt man zeitlich nacheinander beide Strahlungen auf dasselbe Thermistor-Bolometer fallen u. bestimmt das Verhältnis auf elektr. Wege. Die Meßanordnung wird im einzelnen beschrieben. (Helv. physica Acta 22. 411—13. 15/8. 1949.) WESLY. 5063

Harry Irving, E. J. Risdon und Geoffrey Andrew, *Die absorptometrische Bestimmung von Metallsuren. Ihre Umkehrung: Ein neues Verfahren*. Das neue Verf. beruht darauf, daß das gesuchte Metall nach dem Ausschütteln u. Colorimetrieren durch Zerstören des Komplexes durch ein spezif. Reagens u. erneutes Ausschütteln aus der colorimetrierten Lsg. entfernt wird, so daß diese bei einer erneuten Colorimetrierung eine Absorptionskurve gibt, die beim Vgl. mit der 1. Kurve u. der Eichkurve den Geh. an gesuchtem Metall unabhängig von Fremdmetallionen liefert. Bei diesem „Umkehrverf.“ genügt eine einzige Eichkurve für die Best. einer Reihe von Metallen mit Dithizon. (J. chem. Soc. [London] 1949. 537—41. März. Oxford, South Parks Road, Inorganic Chemistry Labor.) W. ALBRECHT. 5065

Max I. Bowman, *Die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxyd. Eine besondere Aufgabe in der quantitativen Analyse*. Die Rk. zwischen  $\text{KMnO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  verläuft nicht streng stöchiomet., sondern nach  $2\text{KMnO}_4 + n\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = (n/2 + 2,5)\text{O}_2 + (n + 3)\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$  u. bei Säuremangel auch unter Bldg. von  $\text{MnO}_2$ . Im Praktikum wurde die interessante Aufgabe gestellt, die benötigten Mengen Säure bei verschied. Konz. u. die Abweichung der Rk. von  $n = 5$  in Versuchsreihen festzustellen. Wenn vorgelegtes  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  titriert wird, ist sein Verbrauch um so größer, je höher die Konz. sind. (J. chem. Educat. 26. 103—04. Febr. 1949. Louisville, Kent., Univ.) BLUMRICH. 5066.



## a) Elemente und anorganische Verbindungen.

I. Ubaldini und F. Guerrieri, *Quantitative Reaktionen, ausgeführt in Gegenwart eines Alkalinitrites und eines niederen Alkohols*. 1. Mitt. *Argentometrische Bestimmung von  $H_3PO_4$* . Die Fällung des Phosphates erfolgt bei  $pH$  6 als  $Ag_3PO_4$ . Zur Zerstörung der gebildeten Acidität wird mit  $NaNO_2$  u.  $CH_3OH$  versetzt (Bldg. von  $CH_3NO_2$ ). Die schwach saure oder neutrale Phosphatlg. wird auf 100—150  $cm^3$  verd., bei 70—80° unter Zugabe von 20  $cm^3$   $CH_3OH$  mit  $AgNO_3$  u.  $NaNO_2$  im Überschuß gefällt. Bei 50—60° wird das entstandene  $CH_3NO_2$  durch Luftstrom entfernt (5—6 Min.). Der Nd. wird abgesaugt u. kann einmal bei 100° getrocknet als  $Ag_3PO_4$  u. außerdem nach Auflsg. des Nd. in verd.  $HNO_3$  mit  $NH_4CNS$  titrimetr. nach VOLHARD bestimmt werden. Störungen durch  $AlPO_4$  u.  $FePO_4$  werden durch genaues Einhalten des  $pH$ -Wertes ausgeschaltet. Die Kationen können auch über Harzaustauscher bei entsprechender Acidität entfernt werden. (Ann. Chim. applicata 39, 291—97. Mai 1949.) BALLSCHMETER, 5110

J. T. Yang und M. Haïssinsky, *Chromatographische Trennung des Actiniums vom Lanthan*. Nach der Meth. von TOMPKINS zur Trennung der seltenen Erden (vgl. J. Amer. chem. Soc. 69, [1947.] 2769) untersuchten Vff. die Trennung von Mischungen der Nitrate von La, markiert durch  $^{140}La$  (Halbwertszeit 40 Std.), u. des Ac-Isotops MsTh 2 von 6,13 Stunden. Das Radio-Lanthan wurde durch Beschuß mit Neutronen oder Deuteronen erhalten. MsTh 2 wurde aus MsTh 1 nach der Meth. von HAÏSSINSKY (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 196, [1937.] 1788) hergestellt. Verwendet wurden etwa  $10^{-7}$  mg des sehr reinen MsTh 2 u. 10—100 mg La. Als Ionenaustauscher diente Amberlite IR-100 in einer Kolonne von 48 cm Höhe u. 1 cm Durchmesser. Die Lsg. der Nitrate (10—15  $cm^3$ ) wird in die Kolonne gegeben, dann wird mit 30  $cm^3$  dest. W. gewaschen. Eluiert wird mit 0,5—7%ig. Lsgg. von Ammoniumcitrat u. Citronensäure in W. mit einer Geschwindigkeit von 0,7 bis 0,8  $cm^3$ /Min. Am Ausgang der Kolonne durchläuft das Eluat eine Glasschlange von 2 mm lichter Weite, die um einen GEIGER-Zähler gewickelt ist. Damit ist die Verteilung der Gesamtaktivität im Verlauf der Eluation meßbar. Am Ausgang der Schlange wird das Eluat in 8—10 Fraktionen geteilt. Die Abnahme der Aktivität der Fraktionen wird zur Best. von La u. Ac benutzt. Es ergibt sich, daß das Ac stets nach dem La eluiert wird. Die Trennung der beiden Elemente ist um so vollständiger, je schwächer die Konz. der Citratlg. ist. Bei Konz. unter 1% Citrat u. bei  $pH$  4,5—5,5, ist die Trennung sehr gut, z. B. werden 89% des La u. 74% des Ac in reinem Zustand erhalten. Das gilt zunächst für das hier verwendete Verhältnis Ac/La gleich etwa  $1/10^8$ — $1/10^9$ . Es ist aber wahrscheinlich, daß vergleichbare Mengen der beiden Komponenten sich ähnlich verhalten werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16, 546—47. Mai/Juni 1949. Paris, Inst. du Radium.) L. LORENZ, 5110

Otto J. K. Starkbaum, *Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung durch Tüpfelreaktionen*. 1. Mitt. Zusammenstellung leicht durchführbarer Tüpfelrkk. zum Nachw. von Legierungsbestandteilen in Stählen. Nach Aufzählung der erforderlichen Hilfsmittel u. Reagenzien, deren gebrauchsfertige Zus. mitgeteilt wird, werden je eine Nachweisrk. für die folgenden Legierungselemente aufgeführt: Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S, Si, Ti, W u. V. Sämtliche aufgeführten Nachweisrkk. können in der Form, wie sie beschrieben sind, nur für eine rein qualitative Prüfung angewandt werden. Angaben über Empfindlichkeitsgrenzen, Intensitäten der Rkk. usw. fehlen. (Techn. Handwerk 4, 109—10. Juni 1949.)

BÖRSIG, 5110

Otto J. K. Starkbaum, *Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung durch Tüpfelreaktionen*. 2. Mitt. *Tüpfelproben bei Zink-Legierungen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Besprochen wird der Nachweis von Al, Pb, Fe, Cu, Mg, Mn, Ni u. Sn. (Techn. Handwerk 4, 132—33. Juli 1949.)

HABEL, 5110

A. A. Komarowskaja, *Ein spezifischer Nachweis von Cadmium*. Zum spezif. Nachw. von Cd in Abwesenheit von Sn, Sb u.  $H_3AsO_4$  dient die Komplexverb.  $Cd(NH_3)_2J_2 \cdot 0,3 H_2O$ , mit der sich ein Cd-Geh. von  $2,3 \cdot 10^{-4}$  g/ml ermitteln läßt. Die zu untersuchende Lsg. wird nach Zugabe von Eisenspänen u. 2—3 Min. langem Kochen filtriert, zum Filtrat gibt man 5 ml konz.  $NH_3$  u. zwecks Mn-Entfernung 0,5—1 ml 3%ig.  $H_2O_2$  u. nach Erhitzen u. Filtrieren 0,5 g KJ u. filtriert nach 7—10 Minuten. Der Nd. wird ohne Auswaschen mit 2 n  $HNO_3$  bis zum  $pH \approx 3$  gelöst. Auftreten eines gelben Nd. oder einer gelben Trübung mit  $H_2S$  zeigt Cd an. Dauer 20 Minuten. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19, (81.) 1459—60. Aug. 1949. Swerdlowsk, Ural-Industrie-Inst., Labor. für analyt. Chemie.) FÜRSTER, 5110

H. Irving, G. Andrew und E. J. Risdon, *Untersuchungen an Dithizon*. 1. Mitt. *Die Bestimmung von Quecksilberspuren*. Der Einfl. der Acidität, der Halogenionenkonz. u. der Dauer des Ausschüttelns auf die Bestimmbarkeit von Hg u. Cu mit verd. Lsgg. von Dithizon in Chlf. u.  $CCl_4$  wurde untersucht. Die quantitative Best. des Hg neben Cu läßt



sich am besten durch Extraktion des Hg mit einer Chlf.-Lsg. von Dithizon aus schwefelsaurer Lsg. von  $pH \sim 1$  bei möglichster Abwesenheit von Halogenionen durchführen. Selbst unter diesen günstigsten Bedingungen wird Cu in Spuren als „Dithizonat“ mitextrahiert, u. die Best. wird unmöglich, wenn Cu in gleicher oder größerer Menge als Hg vorhanden ist. Durch das „Umkehrverf.“ (vgl. C. 1950. I. 1640) kann Hg noch bei Ggw. der 20fachen Menge Cu bestimmt werden. Der Hg-Dithizonat-Komplex konnte isoliert werden. Er ist rot u. hat die Zus.  $Hg(C_{13}H_{11}N_2S)_2$ . (J. chem. Soc. [London] 1949. 541—47. März. Oxford, South Parks Road, Inorganic Chem. Labor.) W. ALBRECHT. 5110

### b) Organische Verbindungen.

Y. T. Tchan und J. Kauffmann, *Mikrobestimmung von Kohlenstoff auf nassem Wege*. Beschreibung eines bes. für biolog. Laboratorien geeigneten Arbeitsweise u. App. für die Mikrobest. von C durch Oxydation der Substanz in  $CO_2$ -freier Atmosphäre mit  $Mn_2O_7$  (aus 1 g  $KMnO_4 + 10 \text{ cm}^3$  konz.  $H_2SO_4$ ), Bindung der entwickelten  $CO_2$  durch  $n/10 Ba(OH)_2$  u. Rücktitrieren des überschüssigen  $Ba(OH)_2$  mit  $n/50 HCl$ . Nach der Meth., die mit der Erfassung anorgan. Carbonat- $CO_2$  kombiniert werden kann, werden noch Mengen bis zu  $3 \gamma$  erfaßt. (Ann. Inst. Pasteur 76. 186—88. Febr. 1949.)

SCHULENBURG. 5352

L. Coutier, H. André und J. Prat, *Bestimmung der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Isomeren des Hexachlorcyclohexans mittels der Verteilungschromatographie*. Das von AEPLI, MUNTER u. GALL, Analyt. Chemistry 20. [1948.] 610) angegebene Verf. zur Best. des  $\gamma$ -Isomeren des  $C_6H_6Cl_6$  mittels der Verteilungschromatographie auf mit Nitromethan benetztem Silicagel u. mit  $C_6H_6$  als Lösungsm. wird in seiner Anwendung in der Praxis noch einmal im einzelnen beschrieben. Das Verf. wird auf die Best. des  $\delta$ -Isomeren des  $C_6H_6Cl_6$  ausgedehnt. Nach Beendigung der Elution des  $\gamma$ -Isomeren gibt man  $250 \text{ cm}^3$  Chlf. in 2—3 Anteilen unter Anwendung eines Druckes von 16—20 cm Hg auf die Säule, verdampft das Chlf. nach restlosem Durchtropfen auf dem Wasserbad zuerst bei gewöhnlichem, später unter vermindertem Druck, trocknet den Abdampfückstand bei  $60^\circ$ , nimmt ihn mit  $15 + 10 + 10 \text{ cm}^3$  Ae. auf, verdampft die äther. Lsg. des  $\delta$ -Isomeren, trocknet es bei  $60^\circ$  u. wägt es. (Chim. analytique [4] 31. 201—03. Sept. 1949. Le Bouchet, Services Chimiques de l'Etat, Labor. Central.)

WESLEY. 5400

B. N. Afanassjew, *Die Anwendung von Chloramin für die quantitative Bestimmung organischer Verbindungen*. Das Na-Salz des *p*-Toluolsulfonchloramid (I),  $CH_3C_6H_4 \cdot SO_2N \cdot NaCl \cdot 3H_2O$ , das in der analyt. Chemie schon verschiedentlich benutzt wird, wendet Vf. in seiner Eig. als Oxydationsmittel an, indem bei den Bestimmungen direkt mit einer I-Lsg. titriert wird (vgl. *Заводская Лаборатория* [Betriebs-Lab.] 15. [1949.] 407). I oxydiert die verschiedensten organ. Verbb. in stöchiometr. Verhältnissen, Lsgg. behalten in dunklen Flaschen aufbewahrt über Monate ihren Titer. Als Indicatoren dienen Methylrot oder auch Indigocarmin. — *Aldehyde* in 0,5—1,0% ig. Lsgg. werden nach Zugabe eines doppelten Vol. einer  $\sim 0,1$  n. Lsg. von Bisulfit nach 15 Min. indirekt bestimmt. *Glucose* verbraucht in alkal. Medium 8 Äquivalente O u. läßt sich auch bei Ggw. von Saccharose störungsfrei direkt mit I titrieren. *Höhere Alkohole* werden in saurem Medium bei  $80$ — $90^\circ$  durch I leicht oxydiert, nicht dagegen A. u. *Methylalkohol*. Auch *Glycerin* läßt sich nach Verdünnen u. Ansäuern mit  $H_2SO_4$  bei  $80$ — $90^\circ$  einfach bestimmen. *Milchsäure* verbraucht 4 Äquivalente von I unter Bldg. von Essigsäure u.  $CO_2$ . *Oxalsäure* wird in saurem Medium bei höherer Temp. titriert. *Harnstoff* in  $\sim 0,1\%$  ig. Lsg. bei Ggw. von  $NaHCO_3$  u. *Thioharnstoff* nach Zugabe von  $H_2SO_4$  bei höherer Temp. gibt exakte Analysenwerte. *Phenylhydrazin* wird mit einer Lsg. von Arsensäure 40 Min. erhitzt, alkal. gemacht u. nach Zugabe einer gesätt.  $NaHCO_3$ -Lsg. mit I titriert.  $CS_2$  läßt sich nach Überführung in alkoh.-alkal. Medium in das K-Xanthogenat mit I titrieren, gibt aber etwas zu niedere Werte, jedoch bessere als nach der üblichen jodometr. Methode. Befriedigende Resultate erhielt Vf. bei der Best. von *Xanthogenaten*, wie sie z. B. bei der Flotation Verwendung finden: 25 ml von 1,5—2% ig. Lsgg. werden mit 10 ml 10% ig. Essigsäure versetzt u. mit I titriert (Indigocarmin). Die Oxydation verläuft quantitativ bis zum Dixanthogen ( $\cdot S \cdot CS \cdot OC_2H_5$ )<sub>2</sub>. (*Заводская Лаборатория* [Betriebs-Lab.] 15. 1271—76. Nov. 1949. Swerdlowsk, Landwirtschaftl. Inst.)

ULMANN. 5400

### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

F. L. Schleyer, *Untersuchungen über Empfindlichkeit, Spezifität und Anwendungsmöglichkeiten der Acetonchlorhämיןreaktion zum Blutnachweis*. Meth.: Eintrocknetes Blut wird auf dem Objektträger bei aufgelegtem Deckglas zu ca.  $\frac{2}{3}$  des Raumes mit Aceton überflutet, der Rest mit einer ca. 10% ig. Mineralsäure (üblicherweise HCl) aufgefüllt. Sofort bilden sich typ. „Acetonchlorhämין“-Kristalle. Es lassen sich 2—8  $\gamma$  Blut-



farbstoff nachweisen, auch in gefaultem u. gekochtem Blut u. aus Methämoglobin. Hämatorporphyrin u. auf 200° erhitztes Blut, desgleichen Harn- u. Kotfarbstoffe geben die Rk. nicht, doch kann sie mit *Galle* positiv ausfallen. Die Kristalle zeigen gerade Auslöschung u. Dichroismus. Die Rk. ist nicht artspezif.; sie ist der TEICHMANN'schen Probe u. der Hämochromogen-Rk. vorzuziehen. — Zahlreiche Einzelheiten aus früheren Unterr. anderer Autoren werden angeführt. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 495—513. 1949. Bonn, Univ., Inst. für Gerichtl. Med.) SCHLOTTMANN. 5727

Allan G. Gornall, Charles J. Bardawill und Maxima M. David, *Die Bestimmung der Serumproteine mittels der Biuret-Reaktion*. Vff. benutzen zur Best. der Eiweißkörper im Serum u. Plasma ein mittels Na-Tartrat stabilisiertes Biuret-Reagens u. fanden eine gute Übereinstimmung der Resultate (EVELYN-Colorimeter; 580 m $\mu$ ) mit den Werten nach der KJELDAHL-Methode. Auf gleiche Weise können die mit Na-Sulfat fällbaren Globuline bestimmt werden. Störende Substanzen treten nicht auf; das vorhandene *Bilirubin* absorbiert schwach bei 540 m $\mu$ . NH<sub>4</sub>-Salze können selbstverständlich zur Fällung nicht benutzt werden, da sie Biuret-Rk. zeigen. (J. biol. Chemistry 177. 751—66. Febr. 1949. Toronto, Can., Univ. Dep. of Patholog. Chem.) BAERTICH. 5728

I. Abelin und H. Pfister, *Über die quantitative Bestimmung des Eiweißes auf titrimetrischem Wege*. Ausführung: 1 cm<sup>3</sup> Serum wird mit dest. W. auf 100 cm<sup>3</sup> verd., 4 cm<sup>3</sup> dieser Lsg. werden mit 0,2 cm<sup>3</sup> 2nNaOH versetzt u. mit einer Lsg. der Invertseife *Myristamidopropyläthylbenzylammoniumchlorid* (1:500) aus einer Mikrobürette titriert; als Endpunkt dient eine Trübung der Eiweißlg., die eine unter dem Glas befindliche Druckschrift nicht mehr erkennen läßt. — In den meisten Fällen war die Übereinstimmung mit KJELDAHL-Werten gut; bei einigen Sera, bes. bei vermehrtem Globulingeh., waren die Abweichungen, deren Ursache noch ungeklärt ist, merklich. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 35—36. Dez. 1949. Bern, Univ., Med.-chem. Inst.) HELLMANN. 5728

Walther Paulus, *Zur Frage der Vortäuschung eines erhöhten Blutalkoholspiegels durch Einatmen von Treibgas*. Da die Meth. der Blutalkoholbest. nach WIDMARK keine spezif. Meth. darstellt, sondern allgemein für reduzierende Stoffe angewandt werden kann, besteht die Möglichkeit, daß durch Einatmen mancher Gase, wie z. B. Treibgas (90% Propan u. 10% Butan) eine erhöhte Blutalkoholkonz. vorgetäuscht werden kann. Vff. konnte bei Versuchstieren, die verschied. Zeit einer konz. Treibgasatmosphäre ausgesetzt waren, eine Vortäuschung von Blut-A. beobachten, da Treibgas auf Bichromat-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reduzierend wirkt. Die Höchstwerte lagen zwischen 0,3 u. 0,4%, also annähernd im physiol. Bereich. In einem Fall der Praxis kann daher der gefundene WIDMARKwert von 2,2 ‰ nicht durch Einatmen von Treibgas erreicht werden. (Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. 39. 280—82. 2/1. 1949. Bonn, Univ., Inst. für gerichtl. Med. u. Kriminalistik.) BAERTICH. 4608

Rudolf Hoschek, *Die Technik der Bleiüberwachungsuntersuchung*. Um Pb-Resorption durch den Körper feststellen zu können, muß bei der Unters. des Blutes eine Hämoglobinbest. (zu niedrige Werte bei Pb-Vergiftung) u. der Nachw. der Tüpfelzellen erbracht werden; die hierfür erforderliche Meth. wird ausführlich beschrieben. Gegebenenfalls kann im Citratblut eine Pb-Best. vorgenommen werden (n. Wert = 40  $\gamma$ -%). Weiter kann eine Pb-Resorption im Pb-Colorit u. im Pb-Saum am Zahnfleischrand erkannt u. auch durch eine Pb-Best. im Harn nachgewiesen werden. (Hippokrates 20. 294—97. 15/6. 1949.) FIEDLER. 5766

Anna Chorkawa, *Zur Kolloidk. in der Medizin. Untersuchungen über die Salzsäure-Collargol-Reaktion im Serum und im Liquor*. (65, 57 gez. Bl. m. Tab.) 4<sup>o</sup> (Maschinenschr.) Erlangen, Med. F., Diss. v. 22/2. 1949.

H. Hormann, *Serologische Reaktionen und Immunität bei Malaria*. Schriftenreihe für Seuchenbekämpfung, herausgegeben von Robert Kudrke. Bd. 5. Stuttgart: Hippokrates-Verl. Marquardt & Cie. 1948. (107 S. m. 42 Abb. u. Kurven.) DM 7,50.

Ruth Lang, *Laboratory and Workshop Notes: A Selection reprinted from the Journal of Scientific Instruments*. London: Edward Arnold & Co. 1949. (XII + 272 S.) s 21,—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

K. Kegel, *Hochfrequenzerwärmung, ihre Grundlagen und Anwendung in der Technik*. Überblick über die Arten (induktive u. dielektr.) der Hochfrequenzerwärmung, die Geräte u. die verschiedenartigen Anwendungsgebiete. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 25—32. 15/1. 1949. Berlin.) KLEVER. 5810

J.-P. Hillfiger, *Ionenaustauscher*. Besprochen werden Kunststoffe auf Phenolbasis, die chem. akt. Gruppen enthalten. Die Vorgänge beim Ionenaustausch werden ausführ-



lich behandelt, sowie die vorhandenen Ionenaustauscher angegeben, u. die zugehörige Theorie wird untersucht. Weiter werden die Art der Regeneration u. die sehr zahlreichen Anwendungsgebiete ausführlich beschrieben, wie z. B. in der Landwirtschaft, zur Trinkwasserreinigung, zur Herst. von Trinkwasser aus Meereswasser, Gewinnung von Metallen aus Meereswasser u. Abwässern der Industrie, in der Zuckerchemie u. analyt. Chemie u. vieles andere mehr. (Chim. et Ind. 61. 559—63. Juni; 62. 29—34. Juli 1949. Straßburg, Univ., Labor. de Chimie Org. Appliquée, Fac. des Sci.) JÄGER. 5828

B. L. Harris, *Adsorption*. Literaturübersicht 1941—48 über die Adsorption von Stoffen aus fl. oder Gasphase an feste Adsorbentien u. den Einfl. der Adsorption bei der heterogenen Katalyse. — 167 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 15—19. Jan. 1949. Baltimore, Md., John Hopkins Univ.) GERHARD GÜNTHER. 5846

Curt Edeling, *Untersuchungen zur Zerstäubungstrocknung. Theorie und Anwendung der Zerstäubung in Trockenapparaten*. Gegenüberstellung des Idealvorganges der Zerstäubung durch einen Luftstrahl u. des tatsächlichen Verlaufes der Flüssigkeitszerteilung in einer Vorrichtung. In einer genauen Analyse der Zerstäubungsnebel wird der Einfl. von Oberflächenspannung, Zähigkeit u. Massenträgheit der Fl. festgestellt. Die Prodd. aus Tropfenzahl mal Tropfenvol. oder Tropfenoberfläche ergaben im Kurvenbild die für Wahrscheinlichkeitsgesetze kennzeichnenden Glockenkurven; die kleinen Tropfen sind zwar zahlreich, tragen aber zum Gesamtvol. oder zur Gesamtoberfläche ebenso wenig wie die ganz groben Tropfen bei. In Modellvers. wird die Tropfenbildg. photograph. festgehalten (Angabe der Technik, 20 Tropfenaufnahmen) u. die Nebelfeinheit in Abhängigkeit von Luftdruck u. Flüssigkeitsmenge gemessen, wobei ein meßbarer Einfl. von Zähigkeit u. Oberflächenspannung nicht erkennbar ist. Bei Zerstäubung von Luft mit 0,5 atü sind Nebel mit größten Tropfen von 0,1 mm Durchmesser u. einer Gesamtoberfläche von 60—80 m<sup>2</sup>/Liter Flüssigkeitsvol. zu erzielen. Es wird eine Zerstäubungsdüse entwickelt (Abb. u. Skizzen), die zwei sich nahezu senkrecht treffende Kanäle mit weiten Flüssigkeitswegen besitzt u. deren Eignung bei zähen u. stark verkrustenden Extrakten bewiesen wird. Der Energiebedarf liegt weit über den Beträgen für die ideale Zerstäubung. Der Wirkungsgrad erreicht Werte von 0,01%. Bei zähen Stoffen ist dieser Wert auch mit reiner Flüssigkeitsdruckzerstäubung (Schlick-Düsen) nicht wesentlich zu verbessern (0,03%). Nähere Besprechung der Anwendung der Luftzerstäubung, die den Vorteil der einfachen Flüssigkeitsförderung u. Unempfindlichkeit gegen Verkrustungen besitzt. Unterss. über die Dimensionierung der Trockentürme. Die Tropfenbewegung darin wird von der Schwere u. von Reibungs- u. Fliehkraften der kreisend strömenden Trockenluft bestimmt. Für die eindimensionale Bewegung innerhalb des Zerstäubungsluftstrahles wird die Differentialgleichung der Bewegung:  $du/dz = g + c_w \cdot \rho_L / M \cdot 2 (w - u)^2$  integriert u. der Bewegungsablauf dargestellt;  $g$  = Erdbeschleunigung; der Ausdruck vor der Klammer gibt den Einfl. der Luftreibung wieder;  $c_w$  = Widerstandsbeiwert,  $\alpha$  = größte Schnittfläche durch einen kugelförmigen Tropfen,  $gr$  =  $D$ . der Luft,  $M$  =  $M$ . des Tropfens,  $w$  = Luftgeschwindigkeit,  $u$  = absol. Tropfengeschwindigkeit,  $z$  = Zeit. In sehr kurzer Zeit erreichen die Tropfen Geschwindigkeiten von über 100 m pro Sek., die nach Tropfengröße u.  $D$ . langsam oder schneller abnehmen. Zahlreiche Diagramme u. Skizzen. Die gleichen Unterss. für die dreidimensionale Bewegung nach Aufhören des Einfl. der Zerstäubungsdüse führen gleichfalls zur Aufstellung von Differentialgleichungen. Die Bahn eines Tröpfchens ist eine kegelige Schraubenlinie, in der Geschwindigkeiten auftreten, die mit den Fallgeschwindigkeiten kleiner Tropfen in ruhender Luft annähernd übereinstimmen. Berechnung der Trocknungszeiten; zur Berechnung der Wärmeübergangszahl  $\alpha$  an kleine Tropfen wird die Gleichung  $Nu = 0,75 \sqrt{Pe}$  angegeben, die über die Beziehung  $\alpha/\mathcal{S} = 0,22$  auch für die Verdunstungszahl  $\mathcal{S}$  als geltend angesehen wird. Bei stark gekrümmten Oberflächen erreicht  $\alpha$  Werte, die 4—10fach über den von ebenen Flächen liegen.  $Nu$  = NUSZELTSche Zahl,  $Pe$  = PEELETSche Zahl. (Beih. zu: Angew. Chem. u. Chemie-Ing. Techn. Nr. 57. 54 Seiten. Auszug: Chemie-Ing. Techn. 21. 137—38. April 1949.) ROTTER. 5870

Food Machinery and Chemical Corp., Delaware, übert. von: Max Y. Seaton, Greenwich, Conn., V. St. A., *Herstellung von feinen pulverförmigen Stoffen* aus ihrem bei erhöhter Temp. fl. Zustand durch Versprühen in eine rotierende Kammer, die von außen gekühlt wird. Die Temp. in dieser Kammer wird beim Triplepunkt gehalten, u. der Druck in ihr muß unter dem Dampfdruck der Fl. bei dem Triplepunkt liegen. — Nach diesem Verf. wird z. B. *Hexachloräthan*, das die rotierende Kammer mit ca. 40° verläßt, in ein pulverförmiges Prod. übergeführt. Andere Stoffe sind *Anthrachinon* oder *Campher*. — Zeichnung. (A. P. 2 464 187 vom 20/5. 1943, ausg. 8/3. 1949.) F. MÜLLER. 5825

Aktiebolaget Separator, Stockholm, Schweden (Erfinder: N. E. Svensjö), *Reinigung von Miscella*. Unter Miscella wird das bei der Extraktion von Pflanzenstoffen mit Hilfe



von Bzn. anfallende rohe u. unreine Extraktgemisch verstanden. Diese *Miscella* wurde bisher in einem gewöhnlichen Filter oder durch Absetzen von den festen Verunreinigungen befreit. Diese Reinigungsweise wird durch ein Zentrifugierverf. ersetzt. Das hierbei anfallende, die Verunreinigungen enthaltende Schlammkonzentrat wird in das Ausgangsmaterial, bes. in den Extraktionsbehälter zurückgeleitet. Man kann auch die *Miscella* zunächst durch Absetzen roh trennen u. die hierbei anfallenden rohen Verunreinigungen direkt in den Extraktionsbehälter zurückführen. Man vermeidet durch diese Aufbereitungsweisen Benzinverluste. — Zeichnung. (Schwed. P. 125 014 vom 29/10. 1947, ausg. 24/5. 1949.) J. SCHMIDT. 5829

Eric Victor Giles, England, *Abscheidung von Feststoffen aus Luft oder anderen Gasen*. Man leitet die Gase durch Kanäle mit parallelen, geraden Wänden, von denen mindestens eine durch ein Textilgewebe mit plüschartiger Oberfläche bedeckt ist. Hier setzen sich die feineren u. feinsten Teilchen ab; gröbere Partikeln können in einer Vorreinigung entfernt werden. — Das Gewebe kann mit Öl, einem Gemisch von chloriertem Paraffin u. Chlorkautschuk oder ähnlichen Stoffen klebend gemacht werden. — Zeichnungen; weitere Einzelheiten. (F. P. 944 991 vom 10/4. 1947, ausg. 21/4. 1949. E. Prior. 11/4. 1946.) DONLE. 5847

J. M. Smith, Introduction to chemical engineering thermodynamics, Chemical Engineering Series. New York, Toronto, London: McGraw-Hill Book Co. 1949. (X + 386 S. m. Abb.) s 32,—.

—, Annual reports of the Society of Chemical Industry on the Progress of Applied Chemistry. 1948. Vol. 33. London: Society of Chemical Industry. 1949. (742 S.)

### III. Elektrotechnik.

S. H. Ledin, Stockholm, Schweden, *Elektrofilter*. Mit Gleichstrom betriebene Elektrofilter werden zusätzlich mit einem Wechselstrom mit mehr als 10000 Perioden/Sek. beaufschlagt. Hierdurch wird der Weg, den die ionisierten Staubeilchen zurücklegen, verkürzt, u. man erzielt die zur Abscheidung notwendige Ionisierung mit bes. geringen Feldstärken. (Schwed. P. 125 175 vom 10/4. 1945, ausg. 21/6. 1949.) J. SCHMIDT. 5953

Cie. pour la Fabrication des Compteurs & Matériel d'Usines à Gaz (Erfinder: Maurice Poitevin), Montrouge, Frankreich, *Elektroden für elektrische Gasreinigung*, von denen ein Teil Ionen emittiert u. der andere nicht. Der emittierende Teil kann aus Drähten, Platten oder beliebigen Stücken von geringem Krümmungsradius bestehen, damit der Potentialgradient eine Ionisation hervorruft, während der nicht emittierende Teil ein Leiter von ziemlich großem Krümmungsradius, z. B. eine Stange, ist. Die Länge des nicht emittierenden beträgt mindestens  $\frac{1}{10}$  derjenigen des emittierenden Teils. — Zeichnungen. (F. P. 944 547 vom 20/3. 1947, ausg. 7/4. 1949.) DONLE. 5953

Phelps Dodge Copper Products Corp., Dover, Del., übert. von: Wallace Bentley MacKenzie, Yonkers, N. Y., V. St. A., *Elektrische Isoliermasse*, bes. für Drähte u. Kabel, bestehend aus (ca. 45 Gew.-%) *Polyvinylchlorid* u. (Rest) einem Plastifiziermittel, das seinerseits (zu 55—75 Gew.-%) aus einem *KW-stoff-Kondensationsprod.* (I) u. (Rest) einem *Phthal säureester* (II) besteht. I ist ein (mit Hilfe von HF oder aktiviertem Ton erhaltenes) Kondensationsprod. von HCHO u. einer aromat. Erdölfraktion (Siedebereich ca. 400 bis 500° F, enthaltend 30—65% aromat. KW-stoffe, z. B. Tetramethylbenzol, Naphthalin u. vorwiegend Methyl- u. Dimethylnaphthaline) u. besteht im wesentlichen aus  $\text{CH}_3\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_6\text{-CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}_{10}\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$  u. entsprechenden Polymeren. Im II (z. B. Di-[2-äthylhexyl]-phthalat) soll die Summe der C-Atome in beiden Estergruppen 12—18 betragen. Die Gesamtzmischung (Isoliermasse) ist eine bei —40 bis +80° befriedigend biegsame, eine Flamme nicht weitertragende oder unterhaltende thermoplast. Polyvinylchloridkomposition, die bei 80° einen Gleichstrom-Isolationswert in Megohm K/1000 ft. nicht unter 2 aufweist, für Gleich- u. Wechselstromkabel höherer Spannungen geeignet ist u. auch in Verb. mit Papier, Asbest, Glas, Firnistuch, Gummi, Celluloseacetat, Poly-KW-stoffen, Polychlor-KW-stoffen, Polytetraäthylen usw. verwendet werden kann. (A. P. 2 464 455 vom 25/1. 1946, ausg. 15/3. 1949.) SCHREINER. 5977

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., V. St. A. (Erfinder: L. E. Moberly), *Elektrisches Kontaktelement, besonders Schleifbürsten aus Kohle*. Die Kohlekörper werden aus Kohle durch Verkoken unter Zusatz von teerartigen Bindemitteln hergestellt, wobei eine weitgehende Überführung des Kokes in Graphit angestrebt wird. Daher wird nach der eigentlichen Verkokung, die bei ca. 1200° erfolgt, zwischen 1650 u. 3040° graphitiert. Um nun aber die so erhaltenen porösen Graphitstücke möglichst dicht u. damit gut leitend zu machen, werden sie einer weiteren Erhitzung in KW-stoffgasen, bes. von  $\text{CH}_4$  oder *Propan*, bei Temp. oberhalb 500° unterworfen. Diese KW-stoffe sollen sich hierbei unter C-Abscheidung zersetzen. Dieser C setzt sich bes. gut in den Poren der Graphitteilchen ab u. erhöht somit deren scheinbare D. u. ihre elektr. Leitfähigkeit. — Bei-



spiele. Zeichnungen. (Schwed. P. 125 116 vom 24/11. 1941, ausg. 7/6. 1949. A. Prior. 23/11. 1940.) J. SCHMIDT. 5979

A. R. Wejnarth, Stockholm, Schweden, *Herstellung von bei hohen Temperaturen beständigen Widerstandselementen*. Man sintert Massen, die außer SiC noch Carbide, Nitride, Silicide oder Boride von Cr u. von einem der Elemente Be, Al, Mo, W, Ti, V oder Zr enthalten. Zusätzlich können noch Nitride, Silicide, Boride oder Oxide von Mn, Fe, Ni oder Co vorhanden sein. Die Massen werden bei 1300—1400° verwendet. Die genannten Zusätze sollen beim Sintern möglichst in die Gitterstruktur des SiC eingehen. Als Schutzüberzug können Kohle oder Graphit dienen. (Schwed. P. 124 534 vom 20/10. 1942, ausg. 5/4. 1949.) J. SCHMIDT. 5981

United States of America, vertreten durch: Secretary of War, übert. von: Hyman J. Mandel, Red Bank, N. J., V. St. A., *Zn-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PbO<sub>2</sub>-Primärelement*. Die PbO<sub>2</sub>-Kathode besteht aus PbO<sub>2</sub>-Paste im üblichen Gitter aus Sb-haltigem Pb, die Zn-Anode aus einer perforierten u. einer nichtperforierten Zn-Platte, jede doppelt so breit wie die Kathode u. der Länge nach in der Mittellinie zu einem umgekehrten V gefaltet. Der Separator zwischen Kathode u. Anode besteht aus absorbierendem Material, z. B. Löschpapier, viermal so breit wie die Kathode u. der Länge nach zu einem W gefaltet. Der Elektrolyt besteht aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, D. = 1,25. Aufbau des Elements: In die mittlere Falte des W-förmigen Separators, beiderseits bedeckt von seinen beiden mittleren Streifen, kommt die Kathode, in die beiden äußeren Falten kommen die beiden, ein umgekehrtes V bildenden Streifen der perforierten Anodenplatte, von denen jeder auf jeder Seite bedeckt ist von je einem der 4 Streifen des Separators. Parallel zur perforierten Anodenplatte angeordnet, bedeckt die nichtperforierte Anodenplatte die beiden äußeren Streifen des Separators. Dann kommt das ganze seitlich zusammengepreßte Streifenpaket mit der von innen nach außen symm. Schichtenfolge Kathode-Separator-perforierte Anodenplatte-Separator-Kathode eng anschließend in einen Behälter aus elektr. nichtleitendem, gegen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inertem Material, z. B. einem Kunststoff, wie Polystyrol, u. wird mit dem Elektrolyten getränkt. Heraus ragen die Lasche der Kathode u. die zu einer Lasche zusammengepreßten Laschen beider Anodenplatten als Anschlußklemmen des Elements. Die innen liegende Zn-Platte muß perforiert sein, um die Stromleitung von der in der Mitte angeordneten Kathode durch die Löcher der Platte hindurch zur ganz außen liegenden nicht perforierten Zn-Platte zu ermöglichen. Durch die Vergrößerung der akt. Anodenoberfläche (infolge Verwendung von 2 Anodenplatten) wird die Kapazität des Elements so erhöht, daß auch bei Entnahme hoher Stromstärken eine gleichmäßige Spannung aufrechterhalten bleibt. — Abbildungen. (A. P. 2 462 880 vom 16/10. 1945, ausg. 1/3. 1949.) SCHREINER. 5985

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Harvey C. Rentschler, East Orange, N. J., V. St. A., *Strahlenquelle für ultraviolettes Licht*. Ein z. B. 30 (in.) langes, 1/2 starkes, mit 40—50 mAmp. bei 370—480 V betriebenes Rohr zur Herst. von UV-Strahlung, das bes. bakterientötende Strahlung von 2537 Å (Resonanzstrahlung des Hg) aussendet, enthält 2 Elektroden aus Fe, Al oder bes. Ni u. schwed. Fe, ist mit einem Gemisch aus 60 (%) Ne u. 40 Ar, dem Hg-Dampf zugesetzt ist, von 17 mm Hg Druck gefüllt u. hat eine Wandung aus „Vycor“-Glas, das bei 1 mm Dicke 85 (%) der Strahlen von 2537 Å u. < 1, z. B. 0,5 der O<sub>3</sub> bildenden Strahlen von ≤ 2000 Å durchläßt. Die Zus. des Glases ist: 96 (%) SiO<sub>2</sub>; 3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Rest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Spuren von Na<sub>2</sub>O u. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Infolge Mangels dieser beiden Verb. hat das Rohr während seiner Lebensdauer prakt. keine Einbuße an Strahlungsintensität. Das Glas glüht bei 900°, erweicht bei 1500° u. hat die D. 2,18, die DE. 3,8 bei 20° u. einen elektr. Widerstand R in Ω/cm von log R = 9,7 bzw. 8,1 bei 250 bzw. 350°. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 469 410 vom 5/2. 1945, ausg. 10/5. 1949.) B. SCHMIDT. 5987

Thorn Electrical Industries Ltd., Gwendoline Flora Ball und John William Strange, England, *Herstellung von Leuchtmassen für Entladungsröhren und dergleichen*. Zur Herst. eines lumineszierenden, aktivierten oder substituierten Zn-Silicats wird dem für die Erhitzung bestimmten Gemisch der Ausgangsstoffe eine geringe Menge (0,1—5%) an Alkalioxyd oder einer Substanz, die Alkalioxyd liefert, z. B. Carbonat, zugesetzt, so daß sich beim Erhitzen das entsprechende Alkalisilicat bildet. Die Menge der schmelzmittelartigen Substanzen wird einerseits so gering gewählt, daß kein hartes u. körniges Prod. entsteht, andererseits nicht so klein, daß die Vereinigung zu einem lumineszierenden Silicat nicht bei einer für die Praxis zweckmäßigen Temp. entstehen kann. (z. B. 0,001 bis 0,5% KCl). Das bevorzugte Silicat ist K-Silicat, doch eignen sich auch Silicate von Be, Ca, Mg oder Gemische mindestens zweier solcher Silicate als Bestandteile der Produkte. Die Aktivierung erfolgt z. B. mit Mn. — Man gibt zu einem Gemisch aus 71,2 g ZnO, 28,6 g SiO<sub>2</sub> u. 0,5 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, soviel einer Mn-Nitratlsg., daß im Endprod. 2% Mn vorhanden sind, soviel einer NaCl-Lsg., daß das Prod. 0,001% NaCl enthält, u. W., trocken das



Gemisch, erhitzt es auf dunkle Rotglut, zerkleinert es u. erhitzt es 12 Stdn. auf 1100°, nach weiterer Zerkleinerung u. Durchmischung 90 Stdn. auf 1180°. Weißes, brüchiges Prod., das als definierte Verb. (Mn-aktiviertes Zn-K-Silicat) aufgefaßt werden kann. (F. P. 941 589 vom 6/12. 1945, ausg. 14/1. 1949. E. Priorr. 25/9. 1944, 26/1. u. 25/10. 1945.) DONLE. 5989

**Hartford National Bank and Trust Co.**, Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: **Adrianus Jacobus Dekker**, Eindhoven, Holland, *Erhöhung der Leitfähigkeit von Se*. Man erhöht die elektr. Leitfähigkeit von Se, das z. B. in *Photozellen*, *Gleichrichtern* usw. verwendet werden soll, durch Zusatz von nichthygroskop. komplexen Halogenverb., die ein an sich hygroskop., an der Luft zersetzliches, die Leitfähigkeit erhöhendes Halogenid enthalten, u. erhitzt den Komplex in Ggw. des Se zwecks Zers. unter Rückbildg. des leitfähigkeitserhöhenden Halogenids, das dann zusammen mit den die Leitfähigkeit nicht herabsetzenden Zersetzungsprod., z. B. Oxyden, W., HCl, in das Se eintritt. Verrührt man z. B. geschmolzenes Se mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SnBr}_6$ , so nimmt es neben dem leitfähigkeitssteigernden  $\text{SnBr}_4$  auch  $\text{NH}_4\text{Br}$  auf, das in diesem Falle gleichfalls die Leitfähigkeit des Se erhöht. Man kann auch die Dämpfe der therm. zersetzten Komplexverb. mit Hilfe eines inerten Gases in das geschmolzene Se leiten. Auf diese Weise kann man z. B. bei Verwendung von  $\text{K}_2\text{TiCl}_6$  erreichen, daß das bei der Zers. entstandene KCl wegen seines geringen Dampfdruckes zurückbleibt u. nur  $\text{TiCl}_4$  in die Se-Schmelze gelangt. Schließlich kann man auch Gemische von Se mit den genannten Komplexverb. dest., wozu man zweckmäßig solche Komplexverb. wählt, deren akt. Komponente annähernd den gleichen Dampfdruck wie Se beim Kp. hat. (A. P. 2 463 753 vom 27/11. 1946, ausg. 8/3. 1949. Holl. Priorr. 1/10. 1945.) STARGARD. 5991

**Federal Telephone and Radio Corp.**, New York., übert. von: **Murray J. Stateman**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Selengleichrichter*. Die 5fache Spannungsfestigkeit in der Sperrichtung wird bei Se-Gleichrichtern, die durch Aufbringen der Se-Schicht auf die Gegenelektrode u. Abdecken des Se mit einer Ni-Elektrode als tragender Grundplatte hergestellt sind, erzielt, wenn die Gegenelektrode (aus Cd, mit Cd plattiertem Ni, Sn, Pb, Ag, Au, Zn, Cu, Messing u. a.) als Anode mit Pt oder einem mit Se behandelten inerten Stoff als Kathode elektrolyt. bei 2,5—50 mA/cm<sup>2</sup> anod. Stromdichte 300—15 Sek. lang mit einem metallorgan. Polyselenid beschichtet wird. Der Elektrolyt, der in Konz. von 0,001n bis zur Sättigung verwendbar ist, besteht z. B. aus 1 (Volumenteil) Methanol u. 9 4nNaOH, in der 2 Gew.-% Se gelöst sind. Die Konz. des organ. Stoffes (auch Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Phenole usw., sofern sie in W. lösl. sind) soll wenigstens 5% sein. (A. P. 2 468 131 vom 17/7. 1945, ausg. 26/4. 1949.) B. SCHMIDT. 5991

**Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget**, Västerås, Schweden (Erfinder: **L. Dreyfus**), *Magnetscheidung von pulverförmigen Stoffen*. Man wendet sowohl ein Gleichrichterefeld als auch ein magnet. Wechselfeld an. Beide Felder müssen die gleiche Polteilung aufweisen. Vorzugsweise sind jedoch die Pole der einzelnen Magnete ca. ein Viertel gegeneinander verschoben. Bei dieser Arbeitsweise gelingt es, das unmagnet. Material im Konzentrat bis auf ca. 1% statt bisher ca. 5% herabzudrücken. (Schwed. P. 125666 vom 12/3. 1947, ausg. 2/8. 1949.) J. SCHMIDT. 5993

**Robert Asche und Jean-Jacques Hubscher**, Frankreich, *Artikel aus paramagnetischen Metallteilchen u. einer diese Teilchen umhüllenden und voneinander trennenden, isolierenden Kautschukmasse*. Die Metallteile, welche mit dem Kautschuk fest verleimt werden u. z. B. aus Metallpulver, -granulat oder auch größeren Stücken bestehen, bewirken, wenn sie einem magnet. Feld ausgesetzt werden, eine elast. Deformierung der Kautschukmasse. Das Feld kann in Spulen, die in den Kautschuk eingebettet sind, oder von außen erzeugt werden; wird ein Wechselstromfeld erzeugt, so können die Spulen kurz geschlossen sein. — Verwendung als Tieffrequenzresonatoren, Schall-, Infrarot- u. Ultraschallstrahler, Antriebsmittel („künstliche Muskel“). — Zeichnung. (F. P. 943 792 vom 19/12. 1946, ausg. 17/3. 1949.) DONLE. 5993

**Bliley Electric Co.**, übert. von: **John M. Wolfskill**, Erie, Pa., V. St. A., *Verfahren zur Herstellung piezoelektrischer Kristalle hoher Stabilität und guter Frequenzcharakteristik*. Quarzkristalle werden durch Feinschleifen u. Läppen auf eine um mindestens 0,05% unterhalb der gewünschten liegende Eigenfrequenz (I) gebracht. Hierauf wird durch Ätzen mit Flußsäure (10—60 Gew.-%) unter Überwachung des Ätzverlaufs die gewünschte I eingestellt. (A. P. 2 479 286 vom 21/11. 1944, ausg. 16/8. 1949.) KESSEL. 6001

#### IV. Wasser. Abwasser.

**H. Kruse**, *Hygienische Leitsätze für die Wasserversorgung*. Zusammenstellung aktueller hygien. Forderungen hinsichtlich Beschaffenheit des W. u. der Wassergewinnungsanlagen, des Baus der Wasserversorgungs-, Speicherungs- u. Verteilungsanlagen u. ihrer Überwachung. (Gesundheitsing. 70. 261—63. Aug. 1949. Göttingen.) MANZ. 6012



—, *Zur Praxis der Enthärtung von Kesselspeisewasser mit Trinatriumphosphat des Handels.* Die Enthärtung mit Trinatriumphosphat, ihre chem. Überwachung, die Analyse des Phosphats u. die p<sub>H</sub>-Kontrolle bei der Enthärtung werden besprochen u. die in der Industrie angewandten Enthärtungsverf. mit den dazu notwendigen Chemikalienmengen im Vgl. zum Triphosphatverf. angegeben. (Rev. techn. Ind. Cuir. 41. 84—87. Mai 1949.) GIERTH. 6020

Friedrich Nöthlich, *Ein Beitrag zum Einfluß der Hamburger Abwässer auf den Sauerstoffhaushalt der Unterelbe.* Die Einleitung der nur grob mechan. vorgereinigten Abwässer in die Unterelbe führt infolge von Rückströmung, Schwankungen der Wasserführung, Gezeiten u. nicht period. Beeinflussungen bei anhaltender Eisdecke u. im Hochsommer zu Mißständen, die durch Errichtung eines Klärwerkes für das der Norderelbe zugeführte Schmutzwasser zur Verminderung der am Nordrande des Stromes u. in der Nähe der Schöpfstelle des Wasserwerkes stärksten Verschmutzung behoben werden sollen. (Gesundheitsing. 70. 186—90. Juni 1949. Hamburg.) MANZ. 6038

Emil Gansloser, *Zur Verwertung von städtischen Abfallstoffen.* Die Möglichkeit der landwirtschaftlichen Verwertung von städt. Abwasser durch Verregnung oder Verrieselung sind durch hohe Anlage- u. Betriebskosten begrenzt. Auf Sandböden entsteht auch bei andauernder Zufuhr großer Mengen organ. Stoffe mit dem Abwasser kein Humus, es werden nur bei bestimmten Kulturen, vorzugsweise infolge der Wasserwrkg. gute Erträge erzielt. Bei mittleren u. schweren Böden werden bei mangelnden Ndd. während der Vegetationsperiode Ernteaufälle vermieden, jedoch bringen ständige starke Wasserfeuchtung, mangelnder Durchlüftung u. hoher Salzzufuhr. Die Nutzung der gegenüber der Gesamtwassermenge kleinen, aber hochnährstoffhaltigen Schlammwässer aus den Faulräumen ist anzustreben. Zur landwirtschaftlichen Nutzung des Mülls wird trockene Grobsortierung, anschließend Naßsortierung zum Abschlämmen der Feinstanteile durch das Kanalnetz vorgeschlagen. (Gesundheitsing. 70. 226—28. 306—08. 18/9. 1949.) MANZ. 6044

Georg Gad und K. Naumann, *Zur Bestimmung von Blei im katadynisierten Wasser.* Die durch die Ggw. von Ag im katadynisierten W. bedingte Störung des colorimetr. Pb-Nachw. wird behoben, wenn man die Probe nach Zusatz von etwas KCN mit CaCO<sub>3</sub> schüttelt oder eine CaCO<sub>3</sub>-Fällung hervorruft; dabei wird alles Pb adsorbiert, während Ag sowie Cu u. Zn als komplexe Cyanide gelöst bleiben. Arbeitsvorschrift: Man entleert den Inhalt einer Mineralwasserflasche in ein Becherglas, entfernt den Hauptanteil der CO<sub>2</sub> durch Einleiten von Luft, setzt 2 Tropfen Phenolphthaleinlg., 0,3 cm<sup>3</sup> 10% ig. KCN-Lsg. u. 10% ig. NaOH bis zur bleibenden Rötung zu, filtriert das CaCO<sub>3</sub> nach 2 Stdn., löst in 3 cm<sup>3</sup> 30% ig. Essigsäure u. 20 cm<sup>3</sup> heißes W., füllt mit Filtrat, Waschwasser u. dest. W. die Mineralwasserflasche auf das ursprüngliche Vol. auf. 100 cm<sup>3</sup> der Lsg. werden mit 3 Tropfen 10% ig. Na<sub>2</sub>S-Lsg. nach 5 Min. wie üblich gegen Vergleichslsgg. colorimetriert. Fällt kein CaCO<sub>3</sub>, kann man 5 cm<sup>3</sup> 2% ig. CaCl<sub>2</sub>-Lsg. oder 0,1 g gefälltes CaCO<sub>3</sub> zusetzen. (Gesundheitsing. 70. 200—01. Juni 1949. Berlin-Dahlem, Robert-Koch-Inst. für Hygiene u. Infektionskrankheiten, Abt. für Wasser- u. Lufthygiene.) MANZ. 6054

## V. Anorganische Industrie.

Robert Sips, *Neuere Untersuchungen über die katalytische Synthese von Ammoniak.* Zusammenfassende Darst. über die techn. katalyt. Herst. von NH<sub>3</sub> unter bes. Berücksichtigung der neueren Literatur. Behandelt werden: Adsorption von H<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> am Katalysator, Neben-Rkk., Kinetik, Kontaktgifte u. Einfl. von Aktivatoren. (Ind. chim. belge 14. 3—13. Jan./Febr. 1949.) FUCHS. 6096

Baker & Co. Inc., Newark, N. J., V. St. A., übert. von: Colin James Smithells, Gerards Cross, England, *Katalysatoren für die Oxydation von Ammoniak zu Stickoxyden*, bestehend aus einer kompakten, gesinterten Legierung von Pt u. 1—25 (1—10)% Rh, die eine geringe Menge (0,01—10, bes. 0,01—1,0%) eines feuerfesten Oxyds (z. B. BeO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder bes. 0,15—0,5% ThO<sub>2</sub>) enthält. Zur Herst. der Legierung werden Pt u. Rh in äußerst feiner Verteilung verwendet, wie man sie durch einzelne oder gemeinsame Fällung, Zers. oder Red. (elektrolyt. oder im H<sub>2</sub>-Strom) erhält. — Beispiel: Eine feinstpulvrige, innige Mischung aus 90 g Pt u. 10 g Rh wird mit einer Lsg. von 0,25 g ThO<sub>2</sub> (in Form von Nitrat) in 20 g W. durchfeuchtet, unter Rühren getrocknet, im H<sub>2</sub>-Strom auf 850° erhitzt (um Nitrat zu zers. u. etwaiges Rh-Oxyd zu red.), gesiebt, mit einem Druck von ca. 30 t/in.<sup>2</sup> zu Preßkörpern verdichtet u. im H<sub>2</sub>-Strom 1 Stde. auf 1400 bis 1550° erhitzt (zum Legieren u. Sintern). Die kompakte M. ist fest genug zur Formgebung.



Durch den Geh. an feuerfestem Oxyd wird die Zugfestigkeit wesentlich erhöht, so daß z. B. daraus gezogener Draht beim Verweben zu katalyt. Drahtnetzen nicht so leicht bricht. (A. P. 2 467 446 vom 25/10. 1945, ausg. 19/4. 1949. E. Prior. 8/11. 1944.)

SCHREINER. 6097

Shell Development Co., übert. von: Naci F. Kubicek, San Francisco, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Wasserstoff aus Erdgas* durch partielle Verbrennung mit O<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub> u. CO, katalyt. Oxydation des CO zu CO<sub>2</sub> (mittels Wasserdampf) u. Entfernen des CO<sub>2</sub>. In diesem an sich bekannten Verf. kann der hohe Dampfbedarf durch Wärmeaustausch im Prozeß selbst u. bes. Dampf-Kühlwasser-Führung gedeckt werden. Das komprimierte Erdgas wird mit aus Luft gewonnenem, ca. 96% ig., auf 100—500 (250—300) lbs/sq.in. komprimiertem O<sub>2</sub> gemischt, auf über 800 (ca. 980)<sup>o</sup> F vorehitzt u. in einer feuerfest ausgekleideten Kammer bei 2000—2300 (2150)<sup>o</sup> F partiell verbrannt nach  $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$ . Das heiße Reaktionsgasgemisch wird durch Behandeln mit (in einer späteren Stufe des Gesamtverf. anfallendem) fast sd. Kondenswasser mit viel Wasserdampf beladen u. dadurch gleichzeitig auf ca. 800<sup>o</sup> F gekühlt u. anschließend zur Entfernung der geringen Mengen Ruß durch ein Filter (erschöpfte Katalysatormasse der nächsten Verfahrensstufe) geschickt. Danach wird das Wasserdampf-H<sub>2</sub>-CO-Gemisch bei ca. 800<sup>o</sup> F durch einen mit Katalysator (mit Cr aktiviertes Eisenoxyd, das durch H<sub>2</sub>S nicht vergiftet wird, so daß auch S-Verbb. enthaltendes Erdgas verarbeitet werden kann) gefüllten R.-Raum geschickt, wodurch nach  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  das CO zu CO<sub>2</sub> oxydiert u. zusätzliches H<sub>2</sub> erhalten wird. Um den Wärmebedarf der endothermen Umsetzung zu decken u. gleichzeitig das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, werden in den Reaktionsraum zusätzlich große Mengen Wasserdampf eingeführt. Dieser Wasserdampf stammt aus der nächsten Verfahrensstufe, in der das den Reaktionsraum verlassende, ca. 800<sup>o</sup> F heiße, aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> u. Wasserdampf bestehende Gasgemisch durch indirekten Wärmeaustausch mit fast sd. Kondenswasser (das in der nächsten Verfahrensstufe anfällt) gekühlt wird. Durch weiteren indirekten Wärmeaustausch (mit kaltem W.) wird das Gasgemisch bis zur Kondensation seines Wasserdampfgeh. abgekühlt. (Ein Teil des dabei anfallenden, fast sd. Kondensats wird dem aus dem Verbrennungsraum kommenden Gas zur Kühlung u. Beladung mit Wasserdampf vor Eintritt in das Filter zugemischt, der andere Teil durch indirekten Wärmeaustausch mit dem aus dem Katalysatorraum kommenden Gasgemisch verdampft u. in den Katalysatorraum geleitet.) Aus dem von Wasserdampf befreiten H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Gemisch wird das CO<sub>2</sub> auf übliche Weise entfernt, so daß (fast) reiner H<sub>2</sub> gewonnen wird. — Schemat. Darst. des Gesamtverfahrens. (A. P. 2 465 235 vom 30/9. 1947, ausg. 22/3. 1949.)

SCHREINER. 6111

American Potash & Chemical Corp., Trona, Calif., übert. von: Arthur Kenneth Johnson, Hawthorne, Calif., und Henry B. Suhr, Trona, Calif., V. St. A., *Herstellung von grobkörnigem KCl* aus heißer, gesätt. Lsg. durch Abkühlen. Freirieselde, verhältnismäßig große, nicht zusammenbackende Einzelkristalle werden erzielt, wenn der Lsg. vor dem Abkühlen soviel Alkalihydroxyd oder -carbonat, daß während der gesamten Kristallisation ein p<sub>H</sub> von über 8,5 herrscht, u. eine geringe Menge eines die Kristallkeimbldg. verzögernden Mittels (Oxyd oder Salz des Fe, Al, Th, Zn, Bi oder Pb, vorzugsweise 1 lbs Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/t KCl) zugesetzt werden u. die Abkühlgeschwindigkeit ca. 0,5 (am Anfang) bis ca. 1 (am Ende)<sup>o</sup> F/Min. beträgt. Gleichmäßiges Wachsen der Kristalle wird gefördert u. Zusammenbacken der Kristalle verhindert durch eine die Absetzgeschwindigkeit der Kristalle übersteigende Zirkulation (0,8 ft./Sek. am Anfang bis 3 ft./Sek. am Ende der Kristallisation) der Lsg. im Behälter. Dadurch u. durch Arbeiten bei Unterdruck wird eine gleichmäßige Abkühlung (durch Wärmeentzug infolge erleichterter Wasserverdampfung) u. Einengung (kristallisationsfördernde Konzentrierung) erzielt. Vorteilhafterweise wird die Lsg. kontinuierlich nacheinander durch mehrere derartige Behälter geschickt, von denen der jeweils folgende mit höherer Abkühl- u. Rührgeschwindigkeit arbeitet. Aus der den letzten Behälter verlassenden Suspension werden die Kristalle durch ein Drehfilter abgeschieden, in einem Drehrohrföhen getrocknet u. gesiebt. Das Filtrat dient zum Lösen neuer Mengen KCl (einschließlich des abgesiebten Feinen). Ein Teil der gewonnenen großen Kristalle wird als Saat oder Keime in das 1. Kristallisationsgefäß gegeben (einige lbs/t gelöstes KCl). Da damit große Kristallisationsoberflächen geboten werden, verringert sich der Bedarf an die Kristallkeimbldg. verzögernden Stoffen. — Abb. geeigneter Apparaturen. (A. P. 2 470 822 vom 16/8. 1947, ausg. 24/5. 1949.)

SCHREINER. 6119

Rederiaktiebolaget Nordstjernan, Stockholm, Schweden (Erfinder: J. O. Nauclér), *Gewinnung von Kochsalz aus Steinsalzlageren*. Man laugt die Steinsalzlager mit W. oder Lsgg. von CaCl<sub>2</sub> oder NaCl aus, wobei die Extraktionslsgg. O<sub>2</sub>-frei sein müssen. Hierdurch wird die Ausscheidung von Eisenoxyden bei der Aufarbeitung der Kochsalzlsgg. vermieden. (Schwed. P. 124 342 vom 12/12. 1946, ausg. 22/3. 1949.) J. SCHMIDT. 6125



Filtrol Corp., übert. von: Edward S. Peer, Los Angeles, Calif., V. St. A., *Herstellung von Ammoniumalaun*. In der beim Aktivieren natürlicher Al-Silicate (Ton, vorzugsweise Bentonit) durch Behandeln mit  $H_2SO_4$  nach dem Abfiltrieren der verbesserten Adsorptionsmittel anfallenden sauren Lsg. (die noch 2–20% freie  $H_2SO_4$  u. hauptsächlich  $Al_2(SO_4)_3$  neben geringen Mengen Ca-, Mg-, Ti- u. bes. Fe-Salzen gelöst enthält) wird unter Erwärmen die erforderliche Menge  $(NH_4)_2SO_4$  gelöst, so daß beim Abkühlen  $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$  auskrist., das durch Dekantieren, Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt wird. Die verbleibende Mutterlauge kann mit zum Behandeln neuer Mengen Bentonits verwendet werden. Die Menge des  $(NH_4)_2SO_4$  ist so zu bemessen, daß die Mutterlauge noch 0,2–2%  $Al_2O_3$  [in Form von gelöstem  $Al_2(SO_4)_3$ ] u. weniger als 15 (vorzugsweise weniger als 1%) (überschüssiges)  $(NH_4)_2SO_4$  enthält. In den gewonnenen Kristallen soll das Verhältnis von verunreinigendem Fe (als  $Fe_2O_3$  berechnet) zu Al (als  $Al_2O_3$  berechnet) höchstens 1 : 0,02 betragen. Schemat. Darst. des Gesamtverfahrens. (A. P. 2 467 271 vom 10/3. 1945, ausg. 12/4. 1949.) SCHREINER. 6135

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

J. Deforge, *Der Zement der alten Römer*. In der Nähe von Bom u. Neapel finden sich Lagerstätten von ausgezeichneten Puzzolanen, die von den alten Römern in Mischung mit Kalk verwendet wurden. Diese Zemente zeigen langsames Abbinden u. Erhärten. Sie sind mit Romazementen nicht identisch. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. Edit. C 1949. 17–18. Jan.) STEINER. 6222

A. Hummel und K. Charisius, *Schwindarmer Zement und Quellzement*. Durch gewisse Gemische von Gipsschlackenzement u. Portlandzement lassen sich schwindarme Bindemittel u. solche mit geringem Quellvermögen herstellen, deren Festigkeiten sich prakt. von denen der reinen Zementkomponenten nicht unterscheiden. Durch bestimmt eingestellte Gemische aus Gipsschlackenzement, Tonerdezement sind schwach bis stark quellende Zemente mit ähnlichen Eigg. wie die Expansivzemente nach LOSSIEE herstellbar. Zur Erzielung von Vorspannungen für Spannbeton sind diese Mischzemente jedoch nicht geeignet. (Zement-Kalk-Gips 2. 127–32. Juli 1949. Aachen u. Berlin.) HENTSCHEL. 6222

Fritz Keil und Fritz Gille, *Gipsdehnung und Gipstreiben von Zementen mit Hochofenschlacke*. In klinkerarmen, gipsschlackenzementähnlichen Mischungen treten bei dem angewandten  $CaSO_4$ -Zusatz von ca. 10% meistens keine oder nur geringe Dehnungen auf. In klinkerreichen Mischungen führt die Dehnung z. T. zur Rißbildg. u. zum Zertreiben. Bei den nur mit  $CaSO_4$  versetzten Mischungen erstreckt sich die Dehnung häufig über lange Zeiträume (über  $1\frac{1}{4}$  Jahr). Der Zusatz von Aluminat verlegt die sonst erst zwischen 14–90 Tagen Alterung deutlicher eintretende Hauptdehnung bereits in die ersten 14 Tage. Im Gebiet von 5–50% Schlackensand gibt es Mischungen, die trotz starker Dehnung keine Zerstörung zeigen u. als Quellzemente anzusprechen sind. Ein Quellzement ist aber stets an ein bestimmtes Temperaturgebiet gebunden. Denn niedrige Temp. ( $5^\circ$ ) führen zu stärkerer Dehnung u. eher zum Treiben als mittlere ( $18^\circ$ ) u. hohe ( $50^\circ$ ); letztere beschleunigen meistens die Dehnung, führen aber zu niedrigeren Endwerten. Je früher die Versuchsprismen nach ihrer Herst. unter W. kommen, um so größer ist die Dehnung. Die chem. Zus. von Klinker u. Schlackensand ist von starkem Einfl. auf den Dehnungsvorgang. Magerer Beton ergibt kleinere Dehnungen als fetter. (Zement-Kalk-Gips 2. 148–52. Aug. 1949. Düsseldorf.) HENTSCHEL. 6222

P. Lhopitalier und Ch. Momot, *Bestimmung der Korngröße von Zementen*. Drei Zemente verschied. Mahlfeinheit wurden vergleichsweise mit dem Turbidimeter von WAGNER u. mit dem Fluorimeter von PEARSON u. SLIGH untersucht u. die Ergebnisse mit dem Mikroskop überprüft. Die fluorimetr. Meth. gibt bes. bei Teilchengrößen unter  $30 \mu$  mit jenen der mkr. Prüfung übereinstimmende Resultate. Es wird empfohlen, beide Methoden zu verwenden. Das Permeabilimeter von BLAINE ergibt abweichende Werte. (Rev. Mater. Construct. Trav. publ. Edit. C 1949. 20. Jan.) STEINER. 6222

L. Mullins und H. M. Pearson, *Röntgenstrahlenprüfung von Beton*. Die Festigkeit von Beton läßt sich durch Unters. herausgebrochener Stücke feststellen oder theoret. berechnen. Beides befriedigt nicht. Röntgenstrahlen wurden bisher benutzt, um Verfestigungselemente wieder aufzusuchen, deren Lage vergessen war, oder um die Eignung von Beton als Strahlenschutz zu prüfen. (RESPONDECK, Trans. Faraday Soc. 15. [1919.] 45; BERNHARDT, Z. Ver. dtsh. Ing. 76. [1932.] 805; WIDEMANN, Bau-Ing. 14. [1933.] 487; SEEMAN, Röntgenstrahlen, S. 97; HANSON u. a. Trans. electrochem. Soc. 69. [1936.] 475; KAYE u. a. Brit. J. Radiol. 11. [1948.] 676.) Zur Unters. der Verfestigung wurden gleichmäßige Proben hergestellt, deren Zementanteil von 1 : 2 : 4 variierte. Sie wurden je zweimal mit 160 kV rechtwinklig zueinander durchstrahlt. Belichtungs- u. Entwicklungs-



bedingungen wurden gleich gehalten, damit die Schwärzung der Röntgenabsorption entsprach. Furniereisen war leicht zu finden. Verschied. Schärfe der Schatten kann auf verschied. Entfernung beruhen oder aber auf eine rauhe, rostige Oberfläche hinweisen. Alle Bilder waren gefleckt, um so mehr, je schlechter die Homogenität u. das Abbilden war. Die Messung der Durchschnittsschwärzung ist problemat., doch ergibt sich, daß sie mit der physikal. D. des Materials vergleichbar ist. Voraussetzung ist gleiche Dicke der Proben u. sehr genaue Beachtung der Belichtungsbedingungen. (Civil Engng. publ. Works Rev. 44. 256. Mai 1949.) GRAUE. 6224

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

**Manfred Köhn**, *Über den Jodgehalt von Böden und Wässern aus einigen kropfreicheren und kropfärmeren südbadischen Orten*. Die untersuchten Proben von Böden u. Trinkwässern zeigten im Jodgeh. sehr schwankende Werte u. ließen keine Beziehung zur Kropfhäufigkeit in den betreffenden Ortschaften erkennen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 148—58. 1/7. 1949.) RABIVS. 6304

**Erkki Kivinen**, *Über Sulfatböden in Finnland*. Der Geh. an lösl. Salzen in den Sulfatböden Finnlands schwankt zwischen 0,5 u. 2,5%, u. zwar meist in Form von Al-, Ca- u. Na-Sulfat. In den anaeroben Schichten sind gewöhnlich durch FeS bedingte schwarze Flecken oder Streifen vorhanden. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 38—40. 1/7. 1949.) RABIVS. 6304

**K. Scharrer und W. Schropp**, *Untersuchungen über die Wirkung von Chlor und Brom auf die Keimung und die erste Jugendentwicklung einiger Kulturpflanzen*. Gestaffelte Chlorgaben an Weizen, Roggen, Gerste u. Hafer auf Sand- u. Lehmböden erwiesen die Widerstandsfähigkeit dieser Getreidearten gegen hohe Gaben als NaCl. Chlorat- u. Perchlorat-Ionen waren ausgesprochen tox. u. verursachten in Mengen über 0,003 mg Cl große zeitliche Verzögerung bzw. Unterdrückung der Keimung. Chlor als  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  beeinflusste nicht einheitlich. Nach Wrkg. der Cl-Verbb. u. Empfindlichkeit der Pflanzen ergaben sich die Reihen:  $\text{NaClO}_4 > \text{NaClO}_3 > \text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} > \text{NaCl}$  bzw. Gerste  $>$  Hafer  $>$  Weizen  $>$  Roggen. In 2 Reihen, d. h. bei der Saat u. nach erfolgter Keimung, wurde den gleichen Böden Br als KBr,  $\text{KBrO}_3$  u. elementares Br hinzugefügt. Diese im Ablauf sich nicht wesentlich voneinander unterscheidenden Versuchsreihen lassen jedoch übereinstimmend die tox. u. ertragsmindernde Wrkg. des als  $\text{KBrO}_3$  gegebenen Broms erkennen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. 88—110. 1/7. 1949. Gießen, Univ. Agrikulturchem. Inst. u. Süddtsch. Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtsch. Weihenstephan.) FAHRENHOLZ. 6304

**F. Hardy**, *Der Phosphatstatus einiger Zuckerrohrböden von British Guayana, bestimmt durch einen einfachen Gefäßversuch*. Die Verss. wurden durchgeführt mit 4 Frontlandtonböden, 3 Peganytonböden u. 3 Riversiedeschlammböden, als Testpflanzen dienten Tomaten. Es ergab sich, daß alle Böden sehr dankbar sind für eine Phosphatgabe, wobei der Kalkstatus gut geregelt sein muß. Sind Phosphat-, Kalkstatus u.  $p_{\text{H}}$  in Ordnung, so sind die Böden gute N-Verwerter. (Trop. Agric. 26. 43—47. Jan/Juni 1949.) GRIMME. 6304

**T. N. Jewitt und H. W. B. Barlow**, *Tierische Abgänge in Sudan Gezira*. Im Gebiet von Sudan Gezira werden vor allem Baumwolle u. Hirse sowie Dolichosbohnen angebaut. Der Boden ist vor allem N-bedürftig. Als N-Quelle kommen vor allem tierische Abgänge (Kot u. Urin) in Frage. Vff. geben Analysen der verschied. Düngerarten u. berichten über Düngungsverss. mit diesen bei obigen Kulturpflanzen. (Emp. J. exp. Agric. 17. 1—17. Jan. 1949.) GRIMME 6304

**Randolph Riemschneider**, *Zur Kenntnis der Kontaktinsekticide*. 2. Mitt. *Kontaktinsekticide auf Halogenkohlenwasserstoffbasis*. (1. vgl. C. 1947. 1403; 2. vgl. auch C. 1949. II. 1226. u. 1950. I. 1522.) An Hand der Literatur u. neuer Unterss. des Vf. wird ausführlich über die chem., physikal. u. toxikolog. Eigg. der wichtigsten Stoffe der DDT-, DDD- u. HCH-Gruppe u. z. T. des M 410 (I) berichtet. Vf. unterscheidet für Kontakt-Insekticide zwischen systemat. chem., allg. chem., abgekürzten u. Handelsbezeichnungen. Im Reaktionsgemisch Fluorbenzol (II), Chloral (III),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , spielt die Sulfurierung keine besondere Rolle. II reagiert unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen schneller mit III als Chlorbenzol. Neue Vorschriften zur Herst. von p.p'-DFDT (IV) u. sogenanntem „ $\xi$ -Hexachlorcyclohexan“ (V) sowie zur Herst. u. Zerlegung von Hexachlorcyclohexan (VI) in die Isomeren  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  u.  $\delta$  werden bekanntgegeben. Unterss. über die Stabilität der 5 Stereoisomeren von VI bei 24std. Erhitzen auf 100—125° ergaben, daß  $\delta$ ,  $\beta$  u.  $\epsilon$  stabiler als  $\alpha$  u.  $\gamma$  sind u. daß — im Gegensatz zum p.p'-DDT (VII) — die Ggw. von Fe-Verbb. die Stabilität von VI oder VI-Isomeren nicht wesentlich herabsetzt. Bei der Einw. von alkoh. Alkali auf V, für das die Bezeichnung „ $\xi$ “ gebraucht werden sollte, werden 3 Mol HCl abgespalten ( $\rightarrow$  1.2.4-Trichlorbenzol). —



Techn. I läßt sich aus Cyclopentadien durch Chlorierungen u. Diensynth. erhalten. I, Chloridan u. compound 118 sind konstitutionell verwandt. — Für 40 durch F. bzw. Kp. charakterisierte DDT- u. DDD- sowie 30 HCH-Körper werden neue Giftwerte bekanntgegeben (Testtiere: Drosophila [IX], Musca, Melophagus oder bzw. u. Calandra). Hochschm. DDT u. HCH-Körper sind wenig bzw. unwirksam. F-Verb. besitzen größere Initialtoxizität als die entsprechenden Cl-Verb. (vgl. C. 1948. II. 534). Bei vergleichenden Unters. über den Einfl. der Beschaffenheit von Unterlagen auf die Rückstandswrkg. von VII-, IV-, I- u. M 414 (X)-Emulsionen ergab sich, daß IV u. I als schlecht kristallisierende Stoffe auf glatten Flächen längere Zeit wirken als auf porösen; VII u. X verhalten sich umgekehrt. Die Rückstandswrkg. von VII, I, p,p'-DDD (XI), E 605 (XII), Gammexan (XIII), IV u. HET nimmt bei 17–23° im Petrischalenfilmtest in der angegebenen Reihenfolge ab (Versuchsdauer 134 bzw. 151 Tage, Testtier: IX). — V erweist sich gegen IX als wirksamer als die Isomeren  $\alpha$  u.  $\delta$ ;  $\beta$  u.  $\epsilon$  sind unwirksam. Für 6 VI-Isomere sowie IV, VII, X, XIII u. XII wurden die wirksamen Grenzkonz. für die in einigen Ländern als Krankheitsüberträger fungierenden Tellerschnecken Planorbis corneus ermittelt. Sowohl bei diesen Unters. wie auch bei der Prüfung von 21 Bakterienstämmen mit Hilfe eines modifizierten Zylindertestes erwies sich  $\delta$ -VI als wirksamer als XIII (vgl. C. 1950. I. 78). An Ratten (XIV) peroral verabreichtes XIII wirkt im Gegensatz zu VII sehr spät; eindeutige Vergiftungserscheinungen treten erst auf, wenn XIII-Mengen gegeben werden, die in der Größenordnung der D.I.-Werte liegen. Vor der Verwendung von Kontaktinsekticiden der Halogen-KW-stoff-Klasse als Anthelminthica wird gewarnt. IV reichert sich wie VII u. I in den lipoidreichen Geweben von XIV an, wenn sie 1 Jahr lang mit IV-, VII- oder I-haltiger Nahrung gefüttert werden.

Versuche: Zu 8,3 g III-Hydrat u. 25 cm<sup>3</sup> 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird unter Rühren ein Gemisch von 10,5 g II u. 25 cm<sup>3</sup> 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gegeben u. nach 10 Min. innerhalb 15 Min. 17,6 g 106%ig. Säure bei 20° zugetropft. Nach weiteren 95 Min. wird mit CCl<sub>4</sub> (XV) extrahiert u. nach Waschen der XV-Lsg. mit W., 2%ig. Bicarbonat u. W. XV abdestilliert. Der ölige Rückstand erstarrt nach Stehen im Wasserstrahlvakuum. F. von IV: 43–44° aus A. — Das bei der Chlorierung (unter Belichtung) von 1250 cm<sup>3</sup> Bzl. erhaltene VI wurde durch Filtration in Kristalle (XVI) (vorwiegend  $\alpha$ ,  $\beta$  u.  $\epsilon$ ) u. Lsg. getrennt, die nach Abdest. des überschüssigen Benzols u. Chlorbenzols ein Öl (XVII) (vorwiegend  $\gamma$  u.  $\delta$ ) hinterließ. Durch entsprechende Behandlung von XVII mit Isopropylalkohol u. Perchloräthylen u. a. Lösungsmitteln werden  $\gamma$  vom F. 112,5° u.  $\delta$  vom F. 138–139° — beide prakt. geruchlos — erhalten. Die Zerlegung von XVI in  $\alpha$  u.  $\beta$  erfolgt auf Grund ihrer verschied. Löslichkeit in CS<sub>2</sub>. — In 100 g Cyclohexan wurde bei 10–20° unter Belichtung 50 Stdn. lang Cl<sub>2</sub> geleitet, bis das Reaktionsprod. (XVIII) 72% Cl hatte. 60 g XVIII wurden im Vakuum von 1,4–1,8 mm fraktioniert. Aus den zwischen 107 u. 130° übergehenden Fraktionen ließ sich V abtrennen (3,3 g). —  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methylphenyl]-äthan (XIX) liefert bei der Oxydation mit Bichromat-Essigsäure  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -[4-methylphenyl]- $\alpha$ -[4-carboxyphenyl]-äthan (F. 160°) u.  $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-carboxyphenyl]-äthylen (F. 275–277°);  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-methylphenyl]-äthan bei ähnlicher Behandlung  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-carboxyphenyl]-äthan (F. 141°) u.  $\beta,\beta$ -Dichlor- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -[4-carboxyphenyl]-äthylen (F. 203–204°). — Die vom Vf. auf insekticide Wirksamkeit geprüften Stoffe hatten folgende Schmelz- bzw. Siedepunkte: I: Kp., 165 bis 175°; IV: 43,5–44,5°; V: 146°;  $\alpha$ -VI: 158°;  $\beta$ -VI: 309°;  $\delta$ -VI: 138–139°;  $\epsilon$ -VI: 218,5°; VII: 107,5–108,2°; X: 63–84°; XI: 111°; XIII: 112,5°; XIX: 89°; m,p'-DDT: Kp., 187–190°; o,p'-DDT: 73–74°; o,o'-DDT: 88–91°; m,p'-DFDT: Kp., 113–116°; o,p'-DFDT: Kp., 125–127°; p,p'-DFDD: 77,5–78°; o,p'-DFDD: 45–47°; p,p'-DBrDT: 140°; p,p'-DJDDT: 172°; DT: 64°; p,p'-Diamino-DT: 148–150°; p,p'-DJDD: 161°; p,p'-Dioxy-DT: 206°; p,p'-Dinitro-DT: 164–168°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[3,4-fluormethylphenyl]-äthan: 57–59°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,4-fluormethylphenyl]-äthan: Kp., 190 bis 195°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,5-fluormethylphenyl]-äthan: 107–109°;  $\beta,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-fluorphenyl]-propylen: Kp., 144–147°;  $\beta,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[3,4-fluormethylphenyl]-propylen: Kp., 174–177°;  $\beta,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,4-fluormethylphenyl]-propylen: Kp., 176–179°;  $\beta,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2,5-fluormethylphenyl]-propylen: Kp., 175–177°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trifluor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-chlorphenyl]-äthan: Kp., 135–137°;  $\beta,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-chlorphenyl]-äthan: 147°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[ $\alpha$ -naphthyl]-äthan (XX): 158°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-methyl- $\alpha$ -naphthyl]-äthan (XXI): >203°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-chlor- $\alpha$ -naphthyl]-äthan (XXII): 225°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[4-brom- $\alpha$ -naphthyl]-äthan (XXIII): 221°; Äthylen-Verb. von XX: 221°; von XXI: 208°; von XXII: 193°; von XXIII: 227°;  $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha,\alpha$ -bis-[2-oxy-3,5-dichlorphenyl]-äthan: 188–189°;  $\alpha$ -Hexabromcyclohexan (XXIV): 214°;  $\beta$ -XXIV: 255°;  $\alpha$ -Heptachlorcyclohexan (XXV): 147°;  $\beta$ -XXV: 259°;  $\alpha$ -Oktachlorcyclohexan (XXVI): 152°;  $\beta$ -XXVI: 264°; Enneachlorcyclohexan: 93–94°; Dodekachlorcyclohexan: 175–179° bzw. 279–283; Enneachlor-1-me-



thylcyclohexan: 103,5—104,5°; Monofluorhexachlorcyclohexane,  $Kp_{0,5-0,6}$ : 116—125°; Monofluorheptachlorcyclohexan: 215°; Bromheptachlorcyclohexan: 250—257°; Chlorhexabromcyclohexan: 128°; Heptabromcyclohexan: 146°;  $\alpha$ -Fluorhexabromcyclohexan (XXVII): 128—130°;  $\beta$ -XXVII: 160°; Fluorheptabromcyclohexan: 256—257°. — 41 Tabellen, 19 Abb., 379 Literaturstellen. (Pharmazie, Erg.-Bd. 1. Beih. 9. 647—800. 1949. Berlin, Univ., Chem. Inst.)  
COHNEN. 6312

Imperial Chemical Industries Ltd., Stanley Fordham und James Taylor, England, *Granulierung pulverförmiger Stoffe, die mindestens ein wasserlösliches Sulfat enthalten.* Man knetet die pulverige Substanz mit einer wss. Fl., die eine große Menge eines Ca-Salzes gelöst enthält, derart durch, daß ein Mengenverhältnis zwischen Pulver, Ca-Salz u. W. erzielt wird, das die Entstehung feuchter Granulate bewirkt. — Z. B. führt die Verarbeitung von 380 g kristallinen  $(NH_4)_2SO_4$  mit 70 g einer gesätt. Lsg. von  $Ca(NO_3)_2$  zu einem granulierten Prod., das getrocknet werden kann. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 018 vom 20/2. 1947, ausg. 27/1. 1949. E. Prior. 20/2. 1946.)  
DONLE. 6291

Svenska Skifferoljeaktiebolaget, Örebro, Schweden (Erfinder: F. Ljungström), *Züchten von Pflanzen.* Man führt die Pflanzenzüchtung auf einem künstlich erwärmten Boden durch. Hierzu wird ein Schieferöllager in situ unter Ölgewinnung entgast u. die Wärme der Gase zum Erwärmen des Bodens, z. B. von Gewächshäusern, in der Weise ausgenutzt, daß über dem Schieferlager eine gasdurchlässige Schicht aus Schieferasche, darüber eine gasundurchlässige (Ton) u. gegebenenfalls darüber erneut eine gasdurchlässige u. nochmals eine gasundurchlässige Schicht u. darüber die Humusschicht angebracht werden, wobei die gasdurchlässigen Schichten durch ein Syst. von Drainageröhren entlüftet werden, so daß keine schädlichen Gase in die Humusschicht gelangen. (Schwed. P. 125 712 vom 4/7. 1947, ausg. 2/8. 1949.)  
J. SCHMIDT. 6303

I. R. Geigy Akt.-Ges., *Schädlingsbekämpfungsmittel* (sehr wirksam gegen tier. Schädlinge) werden erhalten, wenn man Kontaktinsecticide der DDT-Gruppe in capillarakt. Stoffen, bes. Seifen, Wasch- u. Dispergiermitteln, bes. unter Zuhilfenahme von Überfettungsmitteln oder schwer flüchtigen Lösevermittlern verteilt. Der Schutz erstreckt sich gegen Insekten, wie Fliegen, Schnaken, Stechmücken (Anopheles), Wanzen, Flöhe, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Arachnoiden, wie Pflanzenmilben, Zecken, Textilschädlinge, wie Kleidermotte, Käferarten, Ameisen, Blattläuse u. gegen deren Entwicklungsstadien. Mit den Prodd. gewaschene Textilien werden hierbei nicht nur gereinigt, sondern gleichzeitig für längere Zeit wollschädlingsecht oder floh-, wanzen- u. laussicher gemacht, dgl. kann man Wände, Böden, Fensterscheiben langdauernd imprägnieren. — Beispiel: 5 (Teile) DDT werden in 10 Hexanol u. 20 Ricinusöl gelöst u. mit 65 Natronseife verarbeitet. Statt DDT können verwendet werden  $\alpha,\alpha$ -Ditolyl- u.  $\alpha,\alpha$ -Diztyl- $\beta,\beta$ -trichloräthan,  $\alpha,\alpha$ -Bis-p-chlorphenyl- $\beta,\beta$ -dichloräthylen,  $\alpha,\alpha$ -Bis-p-chlorphenyl- $\alpha,\beta,\beta$ -tetrachloräthan,  $\alpha,\alpha$ -Bis-p-chlorphenyl- $\alpha,\beta,\beta$ -trichloräthan usw. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 261 295 vom 13/10. 1943 ausg. 16/8. 1949.)  
LANGER. 6313

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, *Schutz von festen, absorptionsfähigen Materialien gegen tierische Schädlinge.* Man imprägniert Papiere, Schnüre, Pappe u. a., bes. Holz gegen Käfer, Termiten u. a. tier. Schädlinge mit Lsgg. von Benzolhexachlorid (I), das eine namhafte Menge des  $\gamma$ -Isomeren enthält. Nach dem Imprägnieren wird das Lösungsm. durch Trocknen, Erwärmen oder wenn nötig im Vakuum entfernt. Das Imprägnierungsmittel kann nicht durch wss. Fl. ausgelaugt werden, es ist stabil, inert u. entweicht nicht aus dem imprägnierten Material. Als Lösungsm. kommen in Frage chlorierte aliphat. KW-stoffe wie  $CH_2Cl_2$ , Chlf., Trichloräthylen, aromat. KW-stoffe, wie Bzl., Toluol, Xylol, Methanol, A. u. Aceton. Das rohe I soll 8—12% des  $\gamma$ -Isomeren enthalten u. in solcher Menge in das zu imprägnierende Material eingeführt werden, daß dieses 0,05—1% rohes I enthält. (Schwz. P. 261 907 vom 2/5. 1945, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 5/5. 1944.)  
LANGER. 6313

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

E. Lehmann, *Über die Genesis der Eisenerzlagerstätten vom Lahntypus.* Klärung der Stellung des Lagerstättentypus als Glied einer magnet. Entwicklung. Auf Grund eingehender Unters. der magmat. Begleitgesteine (Keratophyre, Diabase, Weilburgite), des Schalsteins (Mischgestein mit heterogenem Altbestand) u. der Erzkörper kommt Vf. zu dem Ergebnis, daß zwischen einem Früh- u. einem Spätstadium der Erzbdg. zu unterscheiden ist. Das Frühstadium ist gekennzeichnet durch die Spaltung eines Magmas in Keratophyr- u. Erzmagma, das Spätstadium durch die Veränderung beider Teilmengen durch vom Diabasagma ausgehende Stoffwanderungen. — Schrifttum. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 239—46. 1949. Gießen.)  
WÜRZ. 6354



**Herbert Sommerlatte**, *Schwimm- und Sinkaufbereitung für Erze*. Die erst in den letzten Jahren in größerem Umfange eingeführte Schwimm- u. Sinkaufbereitung für Erze arbeitet nicht mit Schwerfl., sondern mit Schwertrüben, d. h. wss. Suspensionen fein gemahlener Beschwerstoffe mit Arbeitsdichten von 2,5—3,5. Als Beschwerstoffe kommen vorwiegend Bleiglanz, Ferrosilizium u. metall. Pb in Betracht. An Hand von allg. Stammäumen werden die wesentlichsten Merkmale der Erz- u. Trübeführung erläutert. Eine Reihe von Aufbereitungsergebnissen zeigt die Möglichkeiten des Verf., das bes. für arme Massenerze geeignet ist. Im allg. dient es dazu, mangelmäßig stark eingeeigte Vorkonzentrate zu schaffen, die durch andere Verff., wie Flotation, nachträglich angereichert werden. Es hat sich zunächst für Pb-, Zn-, Sn-, W- u. Fe-Erze, ferner für Fluorit, Magnesit u. andere Nichterze, außer Kohle, einführen können. — Schrifttum. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 268—74, 296—99. 1949. Berlin-Schlachtensee.) WÜRZ. 6360

**Eugen von Szanthe**, *Der Einfluß von oberflächenaktiven Stoffen bei der Feinzerkleinerung*. Ausgehend von der Theorie der Zerkleinerung u. ihrem geringen Wirkungsgrad werden die bisherigen Verss. über den Einfl. der Grenzflächenenergie bei der Zerkleinerung u. ähnlichen Vorgängen erläutert. An Hand eigener Verss. wird gezeigt, wie durch Zugabe von polaren Stoffen bei der Naßmahlung die Kornverteilung des Mahlgutes sehr stark beeinflusst werden kann. Bei gleichbleibendem Energieaufwand läßt sich die neugebildete Oberfläche des zerkleinerten Stoffes unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen der Zusatzmittel zum Teil um über 100% vergrößern. Die Verminderung der Grenzflächenenergie durch entsprechende Schwimmmittel wirkt sich bes. in der feinsten Körnung sehr stark auf den Mahlvorgang aus, wird aber, vor allem bei höheren Konz. der Zusatzmittel, von der sogenannten Schmierwrkg. zum Teil völlig überdeckt. — Diskussion. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 353—60. Dez. 1949. Clausthal-Zellerfeld, Bergakademie Clausthal.) WÜRZ. 6360

**J. Pound**, *Erhitzen von Nichtleitern in der Gießereitechnik*. Berichtet wird über Erfahrungen, die mit dem Trocknen harzgebundener Sandkerne durch Erhitzen mittels Hochfrequenzstromes gemacht wurden. Da die erzeugte Wärme von der Frequenz des Stromes abhängt, arbeitet man mit einer sekundlichen Periodenzahl von  $>10^6$ . Die Stromerzeuger werden besprochen, Beispiele über die erforderlichen Strommengen durchgerechnet u. Einzelheiten über den Aufbau u. die Arbeitsweise der Einrichtungen mitgeteilt. Die Vorteile liegen in der niedrigen Arbeitstemp., die eine Behandlung von nur wenigen Min. erfordert, in der gleichmäßigen Durchhärtung, der Herabsetzung der Anzahl der erforderlichen Kernplatten, der Möglichkeit der Benutzung von Fließbändern, dem geringeren Platzbedarf u. der Vermeidung einer Rauch- u. Dampfentwicklung. (Metal Ind. [London] 75. 351—53. 21/10; 379—81. 28/10; 399—400. 4/11. 1949. Pye Ltd., H. F. Heating Division.) GEISLER. 6382

**J. Wesley**, *Dielektrische Kerntrocknung*. Vf. streift den Vorgang des dielektr. Trocknens von Kernen u. beschreibt die Einrichtung. Die Misch. läßt sich in kürzerer Zeit herstellen als ein üblicher Kernsand. Transport u. Handhabung der Kerne nach dem Trocknen sind vereinfacht. Die Umstellung steigerte das Ausbringen guter Kerne von 60—70% auf maximal 90%. Die Trockenzeit gegenüber Ölkernen fällt von ca. 2 Stdn. auf 20 Sek. bis 3 Minuten. Die verwendeten Harzbinder geben weniger Gase ab. Eine n. Mischung besteht aus 250 (kg) Quarzsand, 3,5 Harnstoff-Formaldehyd-Binder, 1,5 Getreidebinder, 0,65 Borsäure, 1,5 Petroleum u. 5,5 W.; sie kann auch für nicht zu komplizierte Blaskerne verwendet werden. Es folgen Sonderrezepturen. Je t getrocknete Kerne werden 120 kWh benötigt. (Amer. Foundryman 15. Nr. 5. 99—104. Mai 1949. Louisville, Kent., Thermex Div., Girdler Corp.) KRÄMER. 6382

**Arthur K. Higgins**, *Das Eingießen von Einlagen in Gußstücke*. Finzugießende Teile müssen einen höheren F. als das fl. Metall haben, welches wegen der Gefahr der Hautbildg. kein Al oder Cr enthalten soll, dagegen gasfrei u. desoxydiert sein muß. Mit dem einzugießenden Teil dürfen sich oberflächlich keine spröden, intermetall. Verb. bilden, weil sonst das Stück bei Beanspruchung an der Berührungsstelle aufreißt. Beispiele hierfür sind Legierungen auf Sn- bzw. Zn-Basis gegen Cu-Einlagen gegossen, hoch Al-haltige gegen Cu gegossen u. hoch P-haltige Legierungen gegen Stahl gegossen. Nur die letzte Kombination ist von Bedeutung. Gute Bindung ergeben Legierungen auf Cu-Basis gegen Cu-Ni-Einlagen, Cu-Ni-Legierungen gegen Stahleinlagen gegossen. Die Einlagen müssen wirksam von Oxidhäuten befreit werden: elektrolyt. Ätzen als Anode, Sandstrahlen usw. In Sonderfällen ist Verzinnen, Vernickeln oder Versilbern angebracht. Stahleinlagen in Gußeisen können phosphatiert werden. Einlagen in getrocknete Kerne sind nur zulässig, wenn sie nachträglich von Verbrennungsrückständen befreit werden können. Üblich sind grüne Kerne. Anschnitt- u. Schmelztechnik werden gestreift. Von großer Bedeutung ist die richtige Gießtemp., die meist nicht höher als 50° über dem F.



liegen soll. (Amer. Foundryman 15. Nr. 2. 54—57. Febr. 1949. Milwaukee, Allis-Chalmers Mfg. Co.) KRÄMER. 6382

**Fritz Harders**, *Unser Eisenhüttenwesen heute und morgen. Gedanken zur Praxis und Forschung.* (Stahl u. Eisen 69. 800—09. 10/11. 1949. Dortmund-Hörde.) HABEL. 6390

**Ernst Justus Kohlmeier**, *Über die Reduktion von Eisenoxyden im Schmelzfluß.* Es werden Versuchsergebnisse mitgeteilt über die Red. von Fe-Oxyd u. Mischungen aus Fe-Oxyd mit anderen Oxyden durch Schmelzen im Kohletiegel. Bei gleichen Temp. ist die Reduktionsgeschwindigkeit abhängig von der Lösungswärme der beigemischten Oxyde, ferner von ihren Schmelzpunkten u. der Löslichkeit der red. Metalle im fl. Eisen. Die bei der Red. von Fe-Oxyd im Schmelzfluß auftretende Verdampfung ist primär auf die Entstehung eines instabilen Fe-CO-Komplexes zurückzuführen, der schon bei 1400° auftritt. Bei der Flugstaubldg. im Hochofen u. bei Gewährsgriffen im SIEMENS-MARTIN-Ofen muß diesem Komplex eine wesentliche Rolle zugeschrieben werden. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 345—47. Nov./Dez. 1949. Berlin-Grunewald.) HABEL. 6390

**E. Piwowarsky und K. Krämer**, *Grundlegende Untersuchungen an einem Versuchskleinkupolofen.* Nach Erörterung des älteren Schrifttums werden eigene Unters. beschrieben, die folgende Gebiete betreffen: Temperaturverlauf u. Gasanalysen im koksgefüllten Ofen; Einfl. erhöhter Windtemp.; Wrkg. erhöhter Windmengen; Einstellung des Koksбетtes bei Heißwindbetrieb; Satzkok u. Windmenge; Windmenge u. Eisentemperatur. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 3—10. Sept. 1949. Aachen, TH, Inst. für Allg. Metallkunde u. Gießereiwesen.) HABEL. 6402

**Hans Jungbluth**, *Der Abbrand beim Schmelzen im Kupolofen und der Aufbau der Kupolofenschlacken.* Es wird gezeigt, daß der Fe-, Si-, Mn- u. C-Abbrand im Kupolofen in einer klaren Beziehung zur Abgasanalyse, nicht aber zur minutlichen Windmenge steht. Es wird ein Verf. angegeben, den prinzipiellen Aufbau der Kupolofenschlacke nach Abbrand, Koksasche, Kalkgeh., Sandanhang u. Ofenfutter zu errechnen, u. es wird dargelegt, daß auch diese Schlackenzus. von der allg. Ofenatmosphäre abhängt. Die zur Verschlackung benötigten Windmengen werden errechnet u. ihre Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre dargetan. Die eigenen Ergebnisse werden mit denen des vorhandenen Schrifttums krit. verglichen. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 11—16. Sept. 1949. Karlsruhe/Baden, TH, Inst. für Mechan. Technologie.) HABEL. 6402

**W. P. Smith**, *Grauguß vom Standpunkt des Verbrauchers.* Vf. untersucht die verschied. Möglichkeiten der Prüfung. Die Brinellprobe ist lediglich geeignet, einen Bereich festzulegen, wobei die herausfallenden Stücke einer genaueren Unters. zu unterwerfen sind. Die ROCKWELL-Probe kann lediglich zur Beurteilung hartgegossener Stücke herangezogen werden, da bei grauem Eisen die vom Eindruck erfaßte Fläche zu klein ist, um einen Durchschnitt zu ergeben. Im ersten Fall soll  $R_{0.2}$  nicht unter 45 liegen. Zur Ermittlung der Festigkeitseigg. sollen Ausschußstücke laufend zerschnitten werden. Bei getrennt gegossenen Probestäben muß der Durchmesser der Hauptwandstärke des Stücks entsprechen. Durch Bearbeitung darf nicht nur die oft weichere Mitte des Stabes geprüft werden. — Diskussion. (Foundry Trade J. 88. 139—46. 9/2. 1950.) KRÄMER. 6402

**Franz Roll**, *Entwicklung und Stand des Werkstoffes Temperguß.* Erörtert werden die Herst., dynam. u. stat. Festigkeit, technolog. Eigg. u. Verwendungsgebiete. (Neue Giesserei 36. ([N. F.] 2.) 339—47. Nov. 1949. Duisburg/Brackwede, Reinhard Tweer.) HABEL. 6406

**A. Wittmoser und E. Piwowarsky**, *Über die Teilchengröße des in Graphitform ausgeschiedenen Kohlenstoffs bei Temperguß.* Es wurde die Bedeutung des freien C (Graphit u. Temperkohle bei Fe-C-Legierungen gegenüber Verschleißbeanspruchungen besprochen u. an Hand des Schrifttums eine Übersicht über die Unterscheidungsmöglichkeit von Graphit u. Temperkohle gegeben. Der freie C eines auf eine lamellare Ausldg. des freien C geglühten Versuchsröhrchens wurde mkr. u. nach der Extraktion in Pulverform mit demjenigen anderer Gußeisenlegierungen (Roheisen, Perlitguß, schwarzer Temperguß) verglichen u. die grundsätzliche strukturelle Gleichheit des untersuchten C mit demjenigen von Perlitguß nachgewiesen. Die an den extrahierten Pulvern durchgeführten Röntgenunters. ergaben nahe beieinanderliegende Werte für die Teilchengröße des C aus der Versuchsprobe bzw. einem n. Perlitguß. Hieraus wurde der Schluß gezogen, daß der bei bes. Glühführung von Temperrohguß lamellenförmig ausgeschiedene C mit dem lamellaren Graphit, wie er bei n. Grauguß vorliegt, ident. ist, u. daß daher auch ein ähnliches Verh. eines so behandelten Temperschwarzgusses bei Verschleißbeanspruchung erwartet werden kann. (Neue Giesserei, techn.-wiss. Beih. 1. 33—36. Sept. 1949. Aachen, TH, Inst. für Allg. Metallkunde u. Gießereiwesen.) HABEL. 6406

**Leif Lindemann**, *Werkzeugstähle vom Standpunkt des Werkzeugherstellers.* Erörtert u. an Beispielen von verschiedenartig legierten Stählen beschrieben wird die Bedeutung der



geeigneten Auswahl der Stahlsorte u. der zweckmäßigsten Wärmebehandlung bei der Herst. von Werkzeugen, bei denen es auf Zähigkeit, Schlagfestigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Verschleiß u. Abrieb sowie Härte ankommt. Es wird auf die Bedeutung der Carbidgebietung hingewiesen u. gezeigt, daß im Falle einer geringen Verteilung die Anwendung der höchsten Härtetempp. nicht möglich ist. In solchen Fällen wird die Werkzeugkante spröder u. macht die Herst. einer betriebssicheren Werkzeugkante schwierig oder sogar unmöglich. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 9. 92—96. Mai 1949.)

HOCHSTEIN. 6408

**Franz Sommer**, *Die Entwicklung der Elektrostahtlerzeugung in den Vereinigten Staaten von Amerika unter besonderer Berücksichtigung metallurgischer Fragen*. Überblick. Es werden u. a. behandelt die Verwendung von Sauerstoff zur Verkürzung der Schmelzdauer u. zum Frischen von Cr-haltigem Schrott, die Desoxydation, Entgasung, Durchwirbelung des Bades, Verwendung von Stickstoff u. Argon u. die Entschwefelung. (Stahl u. Eisen 69. 915—23. 8/12. 1949. Düsseldorf.)

HABELL. 6408

**E. Diepschlag und H. Müller**, *Das Erschmelzen von basischem Elektrostaht*. Überblick über die wichtigsten Schmelzverf. für hochwertige Stähle im bas. Lichtbogenofen. Erörtert werden Aufbauschmelzen mit anschließender Feinungsperiode nach dem Kochen; Aufbauschmelzen mit oxydierender Schlackenführung bis zum Abstich; Schmelzen mit Oxydation während des Einschmelzens mit u. ohne anschließendem teilweisen Schlackenwechsel; reines Umschmelzen (Tiegelverf.); Umschmelzen mit beschränkter Oxydation nach dem Einschmelzen; Duplex- u. Halbduplexverf.; die einzelnen Perioden des Schmelzprozesses u. ihr Einfl. auf die Stahlgüte; Einsatz, Einschmelzen, Frischen u. Feinen; Desoxydation mit Mn, Si u. Al u. Maßnahmen zur Erzielung dünnfl. Desoxydationsprodukte. Es werden Angaben gemacht über die Anwendbarkeit des reinen u. einiger spezieller Umschmelzverfahren. (Arch. Metallkunde 3. 369—76. Nov. 1949.)

HABELL. 6408

**K. Richard**, *Das Festigkeitsverhalten niedrig legierter warmfester Stähle und ihre Neigung zu verformungslosen Brüchen*. Nach einem Überblick über die bisherige Entw. u. Prüfung der warmfesten Stähle werden besprochen: die Erscheinung der verformungslosen Brüche u. ihre Auswrkg. auf die Festigkeitseigg.; Zeitstandfestigkeitswerte u. Zeitdehngrenzen als Bemessungsgrundlagen; Kerbwrgk. bei Dauerstandsbeanspruchung; Werkstoffschädigung vor dem Eintritt des Bruches; Ursachen der verformungslosen Brüche; Verhinderung der Bruchversprödung durch Wärmebehandlung u. Festigkeitseigg. von warmfesten Röhren- u. Schraubenstählen. Es werden Folgerungen für die Weiterentw. warmfester Werkstoffe gezogen. (Arch. Metallkunde 3. 157—64. Mai 1949.)

HABELL. 6410

**W. Katz**, *Eine unzweckmäßige Verwendung von Chromstaht in der Praxis*. Für die Industrien, die chlorid. Salze der Alkalien u. Erdalkalien, z. B. Kochsalz, Chlorkalium, Chlormagnesium u. Chlorcalcium in fester oder Lösungsform verarbeiten, sind rostfreie Cr-Stähle nicht brauchbar; sie erleiden eine Zerstörung durch interkristallinen Angriff. In der Kaliindustrie verwendete Planfilter, die durch einen Salzbrei von 80—90° unter Ggw. von Luft u. zonenweiser Berührung mit niedrig gespannten Anzapfdampf beansprucht werden u. aus Cr- oder Cr-Ni-Stählen ferrit. oder austenit. Struktur hergestellt waren, haben sich nicht bewährt. (Metall 3. 222—23. Juli 1949. Berlin.)

HABELL. 6410

**Erich Meyer-Rässler**, *Änderung der Eigenschaften von Zink-Druckgußlegierungen bei Raumtemperatur*. Zinkdruckgußlegierungen der Gattung Zn-Al u. Zn-Al-Cu mit 3,4 bis 4,9 (%) Al, u. gegebenenfalls 0,6—4 Cu u. 0,02—0,04 Mg, die bei 420—560° in auf 130 bis 175° vorgewärmte Formen gegossen waren, wurden nach Auslagerung bei Raumtemp. im Laufe von 2 Jahren untersucht. Sämtliche Legierungen zeigen einen Abfall der Härte, Zugfestigkeit u. 0,2-Dehnungsgrenze um 15—30% u. eine Zunahme der Dehnung um 50—300%. In den ersten Monaten ist die Änderung am stärksten. Die im 12. bis 24. Monat ermittelte Längenänderung beträgt nur wenige  $\frac{1}{1000}$ %. Die Mg-freie Legierung wächst um mehr als das 10fache als die Legierungen mit 0,02—0,04% Mg. Die Gieß- u. Formtemp. haben nur geringen Einfl. auf die Festigkeitswerte; auch Einsatz von Umschmelzmetall hat keinen Einfl. Härte- u. Festigkeitsänderungen, die an einer Legierung Zn-Al<sub>4</sub> in den ersten Stunden u. Tagen verfolgt wurden, sind nur unwesentlich. Die Länge nimmt dagegen im ersten Monat am stärksten, um ca.  $\frac{6}{100}$ % ab. Gehäuseteile der gleichen Legierung mit ca. 0,05% Sn wachsen nach 10tägigem Erwärmen auf 95° im H<sub>2</sub>O-Dampf stark im Gegensatz zu Gehäuseteilen aus einer sonst gleichen Legierung mit nur 0,001% Sn. (Z. Metallkunde 40. 270—74. Juli 1949. Fallbach bei Stuttgart, Malte-Werk G. m. b. H.)

MEYER-WILDHAGEN. 6426

**Hans Grothe**, *Thermodynamische Betrachtungen zum Kroll-Verfahren*. An den Systemen Pb/Ca, Pb/Mg, Ca/Bi u. Mg/Bi werden die Rkk. besprochen, die bei Einführung von Ca u. Mg in Bi-haltige Pb-Bäder vor sich gehen. An Hand der Entropieänderungen



bei der Bldg. der Wismutide bzw. Plumbide wird die Frage geklärt, ob Bi stärker von Ca oder Mg bei Verwendung dieser Metalle als Fällungsmittel gebunden wird. Es zeigt sich, daß die Bindung des Bi durch Ca oder Mg in dem in Frage kommenden Temperaturbereich, auch ohne daß die Gleichgewichtslage durch Entfernung des gebildeten Wismutids verschoben wird, prakt. vollständig ist. Werden beide Fällungsmetalle gemeinsam verwendet, so ist die Reihenfolge der Zugabe der Metalle u. ihre Menge von Bedeutung. Weiterhin wird auf die Phasengleichgewichte im Syst. Pb-Bi-Ca-Mg eingegangen. Aus den mitgeteilten Ergebnissen werden Folgerungen über die Höhe der Zusätze zur Erzeugung eines Bleies mit  $<100$  g Bi pro t gezogen. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 177—81. Juni 1949. Clausthal-Zellerfeld.) GEISSLER. 6430

**Hans Tzschaschel, Verarbeitung von Neusilberschrott nach verschiedenen Verfahren.** Nach Überblick über die Bedeutung der Schrottverarbeitung für die Versorgung Deutschlands u. der USA mit Cu u. Ni wird auf die Verarbeitung von Neusilber eingegangen, das im 2. Weltkrieg in Deutschland für die Ni-Versorgung eingesetzt wurde. Im 1. Weltkrieg wurde der Schrott zunächst nur im Konverter wie Messingschrott verblasen oder elektrolyt. nach Art der Cu-Elektrolyse verarbeitet. Die Zn-Ni-Trennung im Elektrolyten konnte erfolgreich durch Fällung des Ni als Ni-NH<sub>4</sub>-Sulfat durchgeführt werden. Nachteilig waren für beide Verff. die hohen Ni-Verluste in der Schlacke bzw. im E-Schlamm. Über die Erfahrungen der einzelnen Hütten wird eingehend berichtet. Anschließend werden Unterr. besprochen, die auf eine erhöhte Wirtschaftlichkeit der Verarbeitung hinauslaufen. In der Praxis durchgesetzt hat sich nur die Einfügung des Neusilbers in den Carbonylprozeß. Das KOHMEYERSche Verdampfungsschmelzen, das bei vollkommener Ni-Zn-Trennung ein prakt. verlustfreies Ausbringen an Ni, Cu u. Zn verspricht, scheidete bisher an einem geeigneten Ofen. In den USA wurde im 2. Weltkrieg ein Destillationsschmelzen im elektr. Ofen entwickelt, das metall. Zn u. eine reine Cu-Ni-Legierung gewinnen läßt. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 2. 161—68, Juni; 212—14. Juli 1949. Hamburg.) GEISSLER. 6432

—, *Formgebung von Legierungen mit hohem Nickelgehalt.* Behandelt werden das Tiefziehen u. Drücken von Ni, Monel u. Inconel. Ferner werden kurz erörtert das Schneiden, Lochen u. Wärmebehandeln. Zum n. Glühen sollen als Heizmittel elektr. Energie, Acetylen, Butan, Propan, gereinigtes Generator- oder Gichtgas, Öl mit weniger als 0,5% S oder entschwefeltes Leuchtgas verwendet werden. Zum Blankglühen genügt für Ni u. Monel ein Erhitzen u. Abkühlen in reduzierender Atmosphäre aus Leuchtgas, techn. Wasserstoff, Acetylen, Propan oder deren Gemische; zum Blankglühen von Inconel ist jedoch trockener, reiner Wasserstoff erforderlich, da die anderen Gase auf Inconel ein grünes Cr-Oxyd erzeugen, was zwar durch Beizen leicht wieder entfernbar ist. (Metall Ind. [London] 75. 531—34. 23/12; 561—62. 30/12. 1949.) HABEL. 6434

**Dietrich Bender, Über die elektrischen Eigenschaften des Thoriums.** Um festzustellen, ob Th wie andere Elemente der 4. Gruppe des period. Syst. verschied. allotrope Modifikationen besitzt, wurden an Th-Proben mit einem Reinheitsgrad von 99,7% Messungen des elektr. Widerstandes in Abhängigkeit von der Temp. vorgenommen. Bei 20° wurden für den spezif. Widerstand Werte von 0,24 u. 0,26 Ohm mm<sup>2</sup>/m, für den Widerstandstemperaturkoeff. von 2,3 u. 2,7·10<sup>-2</sup> gemessen. Die Widerstand-Temperaturkurven haben bis 1100° einen stetigen Verlauf. Ebenso zeigt der Temperaturgradient der Thermokraft gegen Pt keine Unstetigkeit. Eine allotrope Umwandlung ist demnach bei Th bis 1100° nicht festzustellen. (Z. Metallkunde 40. 257—60. Juli 1949. Deutsches Amt für Maß u. Gewicht.) HABEL. 6436

**Ernst Salzmann, Vom Kreislauf des Platins.** Für die einzelnen Anwendungsgebiete (elektr. Kontakte, Schmuckzwecke, Laboratoriumsgeräte, Anoden für Oxydationsprozesse, Katalysatoren, Thermoelemente, Heizwicklungen für elektr. Kleinöfen) wird die Verlustquote für das Pt mitgeteilt u. gezeigt, wie der Verlust an nicht rückgewinnbarem Pt eingeschränkt werden kann. Der Weg wird in dem Ersatz des Pt durch andere Werkstoffe (elektr. Kontakte) u. darin gesehen, daß man die Lebensdauer der Geräte verlängert. Die vorhandenen Möglichkeiten werden eingehend besprochen. (Metall 3. 175—79. Juni 1949. Frankfurt/Main.) GEISSLER. 6464

**F. Roll und Ilse Kielblock, Beitrag zur Wiedergabe von Mikrobildern.** (Metall 3. 289—92. Sept. 1949. Brackwede bzw. Leipzig.) HABEL. 6482

**H. Klemm, Zur Frage der Verschleierung des Bildes in der Auflichtmikroskopie.** Die bei jedem Mikroskop auftretende Schleierbildg. infolge von Überstrahlung beim Aufblenden wird durch Einschaltung der festen Aperturblende u. der beweglichen Leuchtfeldblende beseitigt. Darüber hinaus können Schleier durch Licht-, Spiegel- oder Blendenflecke auftreten. Vf. berichtet über die von ihm gefundene Möglichkeit, durch exzent. Stellen der Aperturblende oder noch besser durch Einschieben einer Segmentblende in



den Strahlengang ein bes. entartetes Auftreten von Blendenflecken u. damit die Verschleierung am Mikrogerät zu beseitigen. (Arch. Metallkunde 3. 221—23. Juni 1949.)

GEBAUER. 6482

**N. N. Buinow und R. M. Lerinman**, *Untersuchung des Stahlgefüges mit dem Elektronenmikroskop*. Nach Beschreibung des Elektronenmikroskopes u. der Untersuchungsmethodik (Ätzung von Stahlproben, Kolloidreplik, Belichtungsdauer) werden Aufnahmen mit 7000facher Vergrößerung besprochen, die an unlegierten u. legierten Stählen nach verschiedenartigen Wärmebehandlungen gemacht waren. Zum Teil entsprechen die mit dem Elektronenmikroskop beobachteten Gefügebestandteile den mit dem Lichtmikroskop ermittelten. Jedoch werden auch neuartige Gefügemerkmale entdeckt. So wurde festgestellt, daß in den Repliken von Troostit u. angelassenem Martensit die Carbidteilchen bedeutend größer sind als dies dem entsprechenden Ferrit- u. Carbidgeh. in diesen Gefügen entspricht. Ferner wachsen die Carbidteilchen schwächer als die ferritischen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 167—70. Febr. 1949. Inst. für Metallphysik der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HOCHSTEIN. 6482

**Walter Baukloh**, *Grundlagen der Schutzgasflüßung*. Behandlung der physikal.-chem. Grundlagen für das Verh. von Gasen gegenüber metall. Werkstoffen. Schutzgase mit hohem N<sub>2</sub>-Geh. u. geringen Anteilen red. Gasbestandteile sind bes. vorteilhaft. (Technik 4. 14—19. Jan. 1949. Berlin.)

WÜRZ. 6492

**G. W. Rathenau und H. De Witt**, *Bestimmung geringer Mengen Sauerstoff im Schutzgas von Blankglühöfen*. Es wird ein kleiner App. beschrieben, mit dem die Anwesenheit schädlicher Mengen von O<sub>2</sub> im Schutzgas von Blankglühöfen festgestellt werden kann. Er besteht aus einem Glaskolben, in dem sich ein dünner Streifen von nichtrostendem Cr-Ni-Stahl (18/8) befindet. Er wird unter Durchleiten des zu prüfenden Gases elektr. zum Glühen gebracht. O<sub>2</sub> macht sich durch Oxydation der Oberfläche bemerkbar. (Metallurgia [Manchester] 40. 114. Juni 1949. Eindhoven Philips Versuchsanstalt.)

STEIN. 6492

**Paul Krug**, *Schneiden und Schweißen mit Wasserstoff*. Untersucht wurden geschweißte Probstücke aus St 00.21, der in ungeschweißtem Zustand eine Festigkeit von 40 kg/mm<sup>2</sup> besaß. Als Zusatzmaterial dienten Schweißdrähte G37/42. Es wurde mit Acetylen u. mit carburiertem H<sub>2</sub> geschweißt. Die Materialdicken der Schweißproben betragen 4, 10 u. 16 mm. Die Zerreißfestigkeit der mit Acetylen geschweißten Proben lagen in Abhängigkeit von der Blechstärke bei 41,2—38,8 kg/mm, die mit carburiertem H<sub>2</sub> geschweißten bei 42,9—20 kg/mm<sup>2</sup>. Auch die Biegewinkel von mit Acetylen geschweißten Proben lagen günstiger (104—68,3°) als die der mit carburiertem H<sub>2</sub> geschweißten Proben (62,5 bis 34°). Bei Verwendung von H<sub>2</sub> in der Praxis empfiehlt sich die Beimischung von Benzoldämpfen (Schwerbenzin, Petroleum). Die Zwischenschaltung eines Vergasers ergibt am Gerät keine Schwierigkeiten. Die Mehrkosten für das Gasgemisch werden durch höhere Leistung u. den geringeren Verbrauch von H<sub>2</sub> ausgeglichen. Die beim Schweißen mit reinem H<sub>2</sub> erzielten geringeren Zerreißfestigkeits- u. Dehnungswerte werden auf die geringere Güte der Schweißung bes. in bezug auf die Bindung zurückgeführt. (Werkstatt u. Betrieb 82. 195—97. Juni 1949. Berlin-Siemensstadt.)

HOCHSTEIN. 6502

**Erich Zorn**, *Neuere Erkenntnisse über Brennschneiden und Sauerstoffhobeln*. Beschrieben werden die neuen Verf. des Schneidens mit Flußmitteln (Bormethylester, rein u. gemischt mit Methanol u. Aceton) bes. für rostfreie Stähle, des Schneidens mit Lichtbogen statt Heizflamme (Schneidsauerstrom fließt durch Hohllektrode), mit HF-Gas, des Sprengschneidens mit in einem dünnen Rohr untergebrachten Sprengstoff (über u. unter W.), des Schneidens von Leichtmetall (geringe Schneid-, starke Heizflamme), das Sauerstoffhobeln für Abarbeiten der Oberflächen von Stahlblöcken u. des „Fugenhobeln“ von Schweißnähten auf der Wurzelseite u. des Betonbohrens mittels der Sauerstofflanze. (Technik 4. 235—38. Mai 1949. Frankfurt/Main.)

G. RICHTER. 6502

**H. Jansen**, *Brennschneiden in Verschrottungsbetrieben*. Überblick über den heutigen Stand u. Vgl. mit amerikan. Werten für die Schneidleistung sowie O<sub>2</sub>-Druck u. -Verbrauch. Durch Verwendung geeigneter Schneiddüsen für niedrige O<sub>2</sub>-Drücke können Einsparungen an Acetylen u. O<sub>2</sub> erzielt werden. (Schweißen u. Schneiden 1. 193—96. Nov. 1949. Hamburg-Wandsbek.)

HABELL. 6502

**National Lead Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Eugene Wainer**, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Feuerfeste Formmasse*. Man mischt gebrannten Magnesit, der wenigstens 70 (%) MgO, 5—15 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 3—10 SiO<sub>2</sub> enthält, mit NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. einem inerten, feuerfesten Füllstoff, z. B. SiO<sub>2</sub>, Zirkon oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in einer Menge von 20—50% der Mischung u. führt diese mit W. an. Alle Stoffe werden in feinst gemahlenem Zustande verwendet. Die Massen dienen zur Herst. von Gußformen für den Metallguß. (A. P. 2 466 138 vom 20/9. 1944, ausg. 5/4. 1949.)

DERSIN. 6383



**Austen Laboratories, Inc.,** New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: R. C. Feagin und E. H. Zahn), *Herstellung von Gußformen aus feuerfesten Stoffen.* Man überzieht das Modell aus einem leicht schmelzbarem Material auf seiner Oberfläche mit feingemahlenem feuerfestem Material (Quarz,  $Al_2O_3$ , MgO) u. bringt darüber eine Schicht aus größeren Teilchen schwerschm. Stoffe an, solange das Bindemittel für die feinkörnige Schicht noch nicht erhärtet ist. Dann wird das Modell in die Form gebracht, diese in üblicher Weise mit Formsand gefüllt u. schließlich das Modell durch Erwärmen geschmolzen u. so entfernt. Man erhält Formen, die sehr genaue Abgüsse liefern. Das Bindemittel soll unter anderem wasserlöslich. Alginat enthalten, z. B. besteht ein Bindemittel aus 290 (cm<sup>3</sup>) W., 45 Glycerin, 90 Wasserglas, 65 HCl (4,5% ig), 15 Ammoniumalginatlg. (6% ig), 0,3 Octylalkohol, 7,5 Netzmittel u. 1,4 kg Flintstein. (Schwed. P. 125 696 vom 31/5. 1945, ausg. 2/8. 1949. A. Prior. 31/5. 1944.) J. SCHMIDT. 6383

**H. Andrews,** Birmingham, England, *Herstellung von massiven oder hohlen Gußstücken aus Stahl.* Man stellt in kontinuierlicher Arbeitsweise derartige Gegenstände (Stangen, Rohre) her, indem man den Flußstahl aus einem Behälter, in dem er fl. gehalten wird, durch ein Graphitmundstück austreten läßt. Das innere Ende des Mundstückes wird so geheizt, daß hier der Flußstahl fl. bleibt, während man weiter nach außen hin das Mundstück kühlt, so daß hier der Stahl erstarrt. — Vorr., Zeichnung. (Schwed. P. 125 695 vom 24/4. 1946, ausg. 2/8. 1949. E. Prior. 24/4. 1945.) J. SCHMIDT. 6383

**Gesellschaft der Ludw. von Roll'schen Eisenwerke AG.,** Gerlafingen (Schweiz), *Herstellung von Stahl.* Man geht von Mineralien aus, die neben Eisenoxyd noch das Oxid eines Elementes mit höherer Verbrennungswärme enthalten, erzeugt daraus im  $O_2$ -Niederschachtofen (betrieben mit an  $O_2$  angereichertem Wind) ein Roheisen, welches einen Geh. von bis zu 30% an diesem Element aufweist u. frisch dieses Roheisen mit einem Eisenoxyd. Vorzugsweise geht man von  $SiO_2$ - oder  $Al_2O_3$ -reichen Mineralien aus. (Schwz. P. 255 155 vom 23/1. 1947, ausg. 3/1. 1949.) HABEL. 6409

**General Electric Co.,** übert. von: Eugene L. Olcott, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Warmfester, schmied-, gieß- und schweißbarer Stahl* besteht aus: 0,06—0,13 (%) C, 0,2—1 Mn, 0,15—0,45 Si, 0,1—0,8 Ni, 0,2—0,6 Nb, 10—14 Cr, Rest Fe, wobei das Verhältnis Nb:C 3—5:1 u. der Cr-Geh. vorzugsweise 12 beträgt. Der Stahl wird bei ca. 1100° geglüht, an der Luft abgekühlt u. dann bei ca. 650° ca. 2 Stdn. angelassen. Die Stähle haben hohe Zerreiß- u. Dauerstandfestigkeit; sie eignen sich bes. für Düsenwände, Schraubenmaterial in Turbinen, Turbinenräder u. Gefäße, deren Betriebstemp. 1025° F (550° C) nicht wesentlich überschreiten. (A. P. 2 469 887 vom 2/10. 1945, ausg. 10/5. 1949.) HAUG. 6411

**Inland Steel Co.,** Chicago, Ill., V. St. A. (Erfinder: O. E. Harder), *Stahllegierung* enthält <1,7 (%) C, <0,5 Si, <0,05 P, <0,06 S 0,1—1,9 Mn u. ein oder mehrere der Metalle Ni, Cr, Cu, Mo, Co, W u. V in Mengen von insgesamt 0,5—0,6, sowie 0,03—0,49 Pb. Die Stahllegierung ist gut schmiedbar, walzbar u. härtbar. (Schwed. P. 125 534 vom 26/11. 1938, ausg. 19/7. 1949. A. Prior. 30/11. 1937, 14/5. u. 15/8. 1938.) J. SCHMIDT. 6411

**Vladimir A. Grodsky,** Washington, D. C., V. St. A., *Korrosionsbeständige Kupferlegierung* enthält im wesentlichen 12 (%) Pb, 3—4 P, 0,75—1,5 Ni, z. B. 9,30 Pb, 3,27 P, 0,98 Ni u. zulässige Verunreinigungen von je 0,01 Sn u. Fe. Diese Legierungen zeigen vorzügliche Gießeigg., weisen eine hohe D. auf u. sind gut schweißbar. Zur Gefügeverfeinerung u. weiteren Erhöhung der physikal. Eigg. können z. B. 0,2—0,5 Sb, 0,03 Li, bis zu 0,1 Te oder kleinere Mengen von Ca, Ti oder In hinzulegiert werden. (A. P. 2 466 700 vom 4/12. 1944, ausg. 12/4. 1949.) FENNEL. 6433

**Imperial Chemical Industries Ltd.,** London, England (Erfinder: M. Cook und W. O. Alexander), *Elektrische Widerstandslegierung auf Kupferbasis.* Die Legierung enthält neben Cu weniger als 0,2 (%) Si, 0,1—3 Al, 5—15 Mn u. 0,05—1 kornerfeinernde Stoffe, wie  $Al_2O_3$ , MgO oder  $Ce_2O_3$ . Die Legierung neigt auch bei langem Erhitzen auf 200—400° nicht zur Kornvergrößerung. (Schwed. P. 125 641 vom 4/11. 1943, ausg. 26/7. 1949. E. Prior. 4/11. 1942.) J. SCHMIDT. 6433

**G. Bühler,** Wien, Österreich, *Gleitlager* besteht aus einer Legierung mit bis zu 40 (%) Zn u./oder Al, 0,1—3 P u. gegebenenfalls bis insgesamt 10 Mn, Fe u./oder Ni, gegebenenfalls 0,1—0,3 Pb. Der Rest besteht aus Cu. Das Pb kann ganz oder teilweise durch Sn oder Cd ersetzt werden. Der Al-Geh. soll vorteilhaft nicht über 10 liegen. Die Laufeigg. dieser Legierungen sind besser als die von Phosphorbronze. Beispiel: 68 Cu, 31 Zn, 0,6 Pb oder Cd u. 0,4 P. (Schwed. P. 124 390 vom 8/12. 1939, ausg. 22/3. 1949. D. Prior. 7/1., 30/5. u. 4/12. 1939.) J. SCHMIDT. 6433

**Keith R. Whitcomb,** San Diego, Calif., V. St. A., *Nickel-Mangan-Silber-Legierungen*, bei denen das Verhältnis Ni:Mn vorzugsweise zwischen 2:1 u. 3:1 schwankt u. der Ag-Geh. 4—10% beträgt, sind bes. geeignet als Lötmittel für nichtrostenden Stahl. Sie sind bis



zu 2000° F (1093° C) korrosions- u. hitzebeständig. Ferner sind sie dünnfl. u. ergeben fehlerfreie, dichte Gußstücke von hoher Zugfestigkeit u. hohem Glanz. Bes. geeignete Legierungen enthalten 61 (%) Ni, 30 Mn u. 9 Ag oder 72 Ni, 23 Mn u. 5 Ag. Die erstgenannte Legierung hat einen niedrigeren F. als die zweite u. eine etwas geringere Scherfestigkeit. Die Festigkeit ist aber ausreichend für gelötete Dichtungen aus rostfreiem Stahl. Die zweite Legierung wird angewendet, wenn sehr hohe Festigkeit bei äußersten Temp. gewünscht wird. Ihre Scherfestigkeit beträgt bis zu 4000 lbs/sq.in. (2,81 kg/mm<sup>2</sup>) bei 2000° F (1093° C) u. 70000 lbs/sq.in. (49,22 kg/mm<sup>2</sup>) bei Raumtemperatur. (A. P. 2 467 544 vom 3/1. 1947, ausg. 19/4. 1949.) HAUG. 6435

Duriron Co., Inc., übert. von: Guy A. Baker und James A. Parsons, Dayton, O., V. St. A., *Korrosionsbeständige Nickellegierung* enthält 0,04—0,10 (%) C, je 17—18 Mo u. Cr, 3 Fe, 1,5 Si u. 0,75 Mn, z. B. 0,07 C, je 17 Mo u. Cr, 3 Fe, 1,5 Si u. 0,75 Mn oder 0,07 C, je 18 Mo u. Cr, 3 Fe u. 0,93 Mn + Si. Derartige Legierungen besitzen eine hohe Zugfestigkeit u. Streckgrenze u. sind gut schweißbar; sie zeichnen sich durch eine hohe Brinellhärte u. einen verhältnismäßig geringen Ausdehnungskoeff. aus. — Zeichnung. (A. P. 2 467 288 vom 3/5. 1947, ausg. 12/4. 1949.) FENNEL. 6435

Mond Nickel Co. Ltd. und Leonard Bessemer Pfeil, England, *Verbesserung der Wärmebeständigkeit vom Chromlegierungen* durch Auftragung eines Schutzfilmes aus Oxyden von seltenen Erden, auch Th, Ca u. Zr, oder eines im Gebrauch bei höheren Temp. eine Oxyd- oder Hydroxydschicht bildenden Filmes. Die Schicht braucht nicht vollkommen dicht zu sein, doch sollen die einzelnen Teilchen fein verteilt u. die Schicht nicht zu dick sein, damit der O<sub>2</sub> von der Oberfläche nicht völlig abgeschlossen ist u. bei raschem Temperaturwechsel keine Ablätterung auftritt. Bes. wertvoll sind Th u. die seltenen Erden, die als Mischmetall, das Ce usw. enthält, verwendet werden können. — Der Film wird in der Weise erzeugt, daß der geformte Artikel, z. B. ein elektr. Widerstandsdraht, in eine Lsg. von Salzen solcher Elemente getaucht oder auf anod. Wege mit einem Oxyd- oder Hydroxydfilm versehen wird. — Im ersten Fall erzeugt man zunächst durch Erhitzen eine dünne, netzende Oxydschicht. Ca-Filme erhält man durch Auflösen von Ca in fl. NH<sub>3</sub>, Auftragen der Lsg. auf die Metalloberfläche u. Verdampfung des NH<sub>3</sub>-Gases. — Anod. Niederschläge werden mit Lsgg., deren Konz. an Metallsalzen von 10% bis zur Sättigung reichen kann, erzielt. Die Lsgg. werden mehr u. mehr alkal. bis zur beginnenden Ausfällung gemacht, dann gibt man Säure zu, bis die Fällung aufhört u. setzt den Gegenstand als Anode ein. Die Spannung wird bis zur beginnenden Gasentw. erhöht, der fertige Film durch Erhitzen in Oxyd übergeführt. — Beispiele für die Behandlung von Legierungen aus 80% Ni u. 20% Cr mit Mischmetallnitratlsg., usw. — Das Verf. kann auch auf austenit. Stähle, Ni-Co-Cr-, Co-Fe-Cr-, Fe-Cr-, Fe-Cr-Al-Legierungen, die auch Mo, W, Ti, Nb, Zr, Al usw. enthalten können, angewendet werden. (F. P. 942 888 vom 23/10. 1946, ausg. 21/2. 1949. E. Prior. 27/5. 1941.) DONLE. 6437

American Smelting and Refining Co., New York, N. Y., übert. von: James L. Hart, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Verfahren zur Trennung des Indiums von Verunreinigungen*. Das außer In noch z. B. Pb, Cu, Cd, Zn, As, Se, Te u. Fe enthaltende Material, wie es z. B. bei der Verarbeitung von Zn-Fe-haltigen Erzen anfällt, wird in Säure gelöst. Der in der Hauptsache aus Edelmetall, Pb u. wenig As, Se u. Te bestehende Rückstand wird abfiltriert. Aus dem Filtrat werden durch Zusatz von Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> das As, Se u. Te vollständig gefällt u. abfiltriert. Im Filtrat wird durch Zusatz von NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> in geringem Überschuß bezogen auf den In-Geh., u. durch weiteren Zusatz von NaOH, bis die Lsg. einen pH von 3,2 aufweist, das In gefällt. Der abfiltrierte In-Nd. wird zur weiteren Reinigung nochmals in Säure gelöst u. die Fällung mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bzw. mit NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> wiederholt. Das Filtrat dieser letzten In-Fällung wird mit NaOH versetzt, wobei noch In-Hydroxyd fällt, das frei von Cd, Zn, As, Se u. Te ist u. unmittelbar zu reinem In-Metall verarbeitet werden kann. (A. P. 2 477 799 vom 28/6. 1947, ausg. 2/8. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6437

Per Gunnar Brundell und Stig Harald Tjernström, Vargon, Schweden, *Gewinnung von Vanadium, Molybdän, Titan und Wolfram* aus bituminösen Schiefen erfolgt zunächst durch oxydierendes Rösten, um den an die Schwermetalle gebundenen S-Geh. unter 1,5% herabzudrücken. Für das Schmelzen wird der Geh. an Reduktionsmitteln auf das ca. 1—5fache der zur vollständigen Red. der Oxyde des Fe, Ti, V, Mo u. W Erforderliche gebracht. Ferner werden bas. Schlackenbildner zugeschlagen, um die Viscosität der Schlacke zu verringern u. die günstigsten Temp. für das Schmelzen u. die Red., nämlich 1500—1800°, vorzugsweise ca. 1600°, zu erreichen. Beim Schmelzen entsteht eine SiO<sub>2</sub>-reiche Schlacke u. eine Fe-reiche Legierung, die bis zu 96% des V-Geh. des Schiefers enthält. Beispiel: Zus. der Schlacke: 57,7 (%) SiO<sub>2</sub>, 18,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3 TiO<sub>2</sub>, 14,1 Ca, 2,4 MgO, 6,4 Alkalien. Zus. des Metalls: 78 Fe, 13,6 Si, 5,21 V, 1,5 Ti, 7 Po, 0,25 Mo u. 0,5 Mn. Aus der Metallegierung werden die einzelnen Metalle gewonnen,



während die Schlacke zu Schlackenwolle verarbeitet werden kann. — Schaubild. (A. P. 2 468 654 vom 20/1. 1947, ausg. 26/4. 1949. Schwed. Prior. 29/6. 1943.) HAUG. 6441

Magnesium Elektron Ltd. bzw. J. Stone & Co. Ltd., Alfred John Murphy und Ronald James Malcolm Payne, England, *Herstellung von cer- und zirkonhaltigen Magnesiumlegierungen*, dad. gek., daß als oxydationsverhütender Stoff Be zugesetzt wird. Da sich bin. Mg-Be-Legierungen schwer herstellen lassen, führt man Be als Vorlegierung mit einem dritten Metall, z. B. Ag, in das Mg ein. Auch Zr wird als Vorlegierung (mit Ag) verwendet u. schließlich Ce als freies Metall oder als Ce-Mg-Legierung zugefügt. Eine so hergestellte Legierung enthält z. B. 2(%) Ag, 0,05 Be, 0,75 Zr, 3 Ce, Rest Mg. (F. P. 942 804 vom 16/1. 1946, ausg. 18/2. 1949. E. Prior. 11/7. 1944.) DONLE. 6445

Aktiebolaget Svenska Metallverken, Finspang, Schweden (Erfinder: H. Unckel, K. E. Andersson, A. Parsson und S. Karlsson), *Poröses selbstschmierendes Lager*. Das Lager besteht aus einer gut tragenden porösen Schicht aus gesinterter Fe-Cu-Graphit-Mischung oder porösem Fe oder ähnlichen Lagermetallen u. ist überdies an den mit den Lagerzapfen in Berührung kommenden Teilen mit einer porösen Legierung mit bes. guten Lagereigg., wie Lagerbronzen, versehen. Beide Teile werden fest, z. B. durch gemeinsames Sintern der entsprechend aufeinander aufgetragenen Pulvermassen, hergestellt. Man verbindet so die gute Tragfähigkeit der porösen Fe-Legierung mit den gutgleitenden Bronzen. (Schwed. P. 125 499 vom 9/1. 1943, ausg. 12/7. 1949.) J. SCHMIDT. 6475

Deutscher Normenausschuß, Werkstoffnormen. Stahl, Eisen, Nichtisenmetalle, Technische Lieferbedingungen, Eigenschaften, Abmessung. 17. Aufl. Berlin u. Krefeld-Uerdingen: Beuth-Vertrieb G. m. b. H. 1949. DIN-Taschenbuch 4. Normformat A 5. (272 S.) DM 17,—.

## IX. Organische Industrie.

P. L. Koolijman, *Literaturübersicht der Darstellung von Formaldehyd durch Oxydation von Methan*. (Chem. Weekbl. 45. 465—69. 16/7. 1949.) R. K. MÜLLER. 6600

K. A. Andrianow, A. A. Shdanow, Ss. A. Golubzow und M. W. Ssobolewski, *Organosiliciumverbindungen*. Ausführliche zusammenfassende Übersicht. Im einzelnen werden behandelt: Die chem. Bindung in den Organo-Si-Verbb.; Si-Halogenide; Ester u. Halogenester der Orthokieselsäure; Alkyl- u. Arylhalogensilane; alkyl- u. arylsubstituierte Ester der Orthokieselsäure; Hydrolyse u. Kondensation von Monomeren; Methyl-, Äthyl- u. Phenylpolysiloxane; Anwendungen von Organo-Si-Verbb.; Gewinnung von hydrophoben Filmen; wärmebeständige Harze u. Lacke; Polysiloxan-Fl. u. Schmiermittel; Polysiloxankautschuk. — 120 Literaturangaben. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 145—82. März/April 1949. Moskau.) KLEVER. 6600

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, handelend voor en namens den Staat der Nederlanden, Heerlen, Niederlande, *Herstellung von hochgereinigtem Äther*. Man wäscht rohen Ae. in mehreren Stufen eines kontinuierlichen Gegenstromverf. mit Bisulfittlg. (I) derart, daß jede Arbeitsstufe aus einer Misch- u. einer Trennphase besteht, wobei der Ae. in mindestens einer Arbeitsstufe mit I, die in der darauffolgenden Arbeitsstufe abgetrennt worden ist, gewaschen wird u. in der letzten Arbeitsstufe das Waschen des Ae. mit frischer I erfolgt. Konz. der frischen I = 10% ig, p<sub>H</sub> 5,2. — Apparatureinzelheiten. Zeichnung. (Schwz. P. 259 441 vom 6/9. 1947, ausg. 16/6. 1949. Holl. Prior. 26/7. 1946.)

STARGARD. 560

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, Pa., übert. von: Donald G. Botteron, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Gemischte Vinylalkyläther*, die als Ausgangsstoffe für die Herst. von Polymerisaten dienen sollen, erhält man durch Dehydrohalogenieren von 1-Halogenäthylalkyläthern (aus Acetaldehyd u. Alkoholen in Ggw. von Halogenwasserstoff) mittels Pyridin (I) in der Wärme. Die Rk. ist spezif. für I, da Chinolin, Picolin u. a. prim. u. sek. Amine hierfür nicht brauchbar sind. Man kann z. B. 40 (Gewichtsteile) I mit 25 Äthyl-1-chloräthyläther unter Kühlen versetzen, das Gemisch bei n. Druck fraktioniert destillieren u. erhält *Vinyläthyläther*, Kp. 35—37°. Analog entsteht aus 1-Chloräthylisopropyläther in Ggw. von I *Vinylisopropyläther*, Kp. 52—56°, u. aus 1-Chloräthylisobutyläther in Ggw. von I *Vinylisobutyläther*, Kp. 88—94°. (A. P. 2 462 602 vom 7/9. 1946, ausg. 22/2. 1949.)

STARGARD. 560

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: William B. Meath, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Katalytische Oxydation von Methanol zu Formaldehyd* in Ggw. eines Ag-Katalysators unter Verwendung eines Dampfgemisches von Luft u. Methanol im Verhältnis zwischen 0,7—1,25. Es wird auf 100—200° vorgewärmt. In der Oxydationskammer steigt die Temp. auf höchstens 700°. Das die 1. Reaktionskammer verlassende Gas-Dampf-Gemisch wird auf 125—300° abgekühlt, mit zusätzlicher Luft gemischt, so daß das Ver-



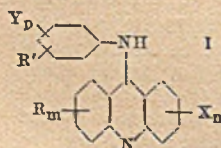
hältnis zwischen 1,4 u. 2,4 liegt, u. in einer 2. Oxydationskammer katalyt. umgesetzt. Der gebildete Formaldehyd wird mit W. herausgewaschen. — Zeichnung. (A. P. 2 462 413 vom 6/6. 1946, ausg. 22/2. 1949.) F. MÜLLER. 650

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Alva C. Byrns, Oakland, Calif., V. St. A., *Herstellung von ungesättigten Ketonen* durch Rk. von ungesätt. KW-stoffen mit organ. Säureanhydriden oder Ketonen in Ggw. von HF oder BF<sub>3</sub> als Katalysatoren. — Je 1 Mol Diisobutylen u. Essigsäureanhydrid werden bei 0° mit gasförmigem BF<sub>3</sub> behandelt. Dabei entsteht ein Gemisch der beiden isomeren *Methyloxyketone*. (A. P. 2 463 742 vom 22/11. 1943, ausg. 8/3. 1949.) F. MÜLLER. 700

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: Joseph E. Blutworth und Paul C. Pearson jr., Corpus Christi, Tex., V. St. A., *Katalytische Oxydation von Crotonaldehyd (I) zu Maleinsäure (II) und Maleinsäureanhydrid (III)*. Eine 90° warme Mischung aus 30 bis 85 (Gewichtsteilen) Luft u. 1 I-Dampf wird mit 3—25 Wasserdampf verd. u. über einen auf 340—425 (350)° gehaltenen Oxydationskatalysator geleitet, der aus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1—6 (4) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 1 MoO<sub>3</sub>, aufgebracht auf einen inerten Träger (z. B. Al-Draht), besteht. Aus dem abziehenden Reaktionsgasgemisch wird II u. III mit W. ausgewaschen. Diese Lsg. kann aufgearbeitet werden a) durch Eindampfen im Vakuum bei über 100°; man erhält III (anschließend durch Sublimieren zu reinigen); der entweichende Wasserdampf u. nicht-umgesetzter I werden der Ausgangsmischung vor der Oxydation wieder zugemischt; oder b) durch Dampfdestillation. Man erhält ein II-Destillat, aus dessen Äthylacetatextrakt beim Eindampfen im Vakuum krist. II ausfällt. Herst. des Katalysators: 34 (Gewichtsteile) NH<sub>4</sub>-Vanadat, 8,2 NH<sub>4</sub>-Molybdat u. 0,5 Di-NH<sub>4</sub>-Phosphat werden in 350 W. u. 6 konz. HCl gelöst. Diese Lsg. wird nach u. nach über 20 Al-Drahtspiralen, in einem horizontalen Drehrohr auf 200—235° erhitzt, geleitet, während auch Luft durch das Drehrohr streicht. Ist die gesamte Lsg. auf den Spiralen eingetrocknet, wird der Katalysator durch Erhitzen auf 480—550° 8 Stdn. im Luftstrom aktiviert. (A. P. 2 462 938 vom 3/7. 1945, ausg. 1/3. 1949.) SCHREINER. 820

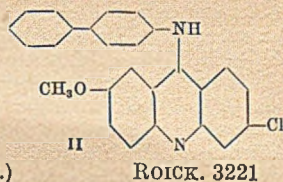
C. M. Armstrong, Inc., übert. von: Richard I. Block, Scarsdale, N. Y., V. St. A., *Aminosäuretrennung*. Gemische von Mono- u. Polyaminosäuren (durch Säurehydrolyse von Proteinen, z. B. Blut, erhalten) schiekt man in wss. Lsg. über ein festes wasserunlös. kationakt. Phenolformaldehydsulfonsäureharz, bis keine Polyaminosäuren mehr adsorbiert werden, eluiert die Polyaminosäuren mit einer wss. Lsg. einer schwachen Base u. behandelt die Trennsäule dann mit einer regenerierenden Säure, um die schwache Base, bes. NH<sub>4</sub>OH, zu entfernen u. die Säule dadurch zu regenerieren. Zur Entfernung des NH<sub>4</sub>OH kann man nach dem Durchwaschen der Säule mit W. auch sofort ein saueres Proteinhydrolysat mit p<sub>H</sub> 0,5—3 verwenden. Die Konz. der Aminosäurengemische soll so gering sein, daß sie nur 0,1—2, bes. 0,4—0,8, (Teile) Aminosäure-N pro 100 Lsg. enthält. Das p<sub>H</sub> der zu trennenden Proteinhydrolysate soll 0,5—11, bes. 2—3, betragen. Der Vers. wird abgebrochen, wenn die ablaufenden Monoaminosäuren auch Polyaminosäuren enthalten oder das p<sub>H</sub> des Ablaufs sich dem Beschickungs-p<sub>H</sub> nähert. — 4,5 Liter eines teilweise neutralisierten schwefelsauren Tierbluthydrolysats mit 1,79 mg Aminosäuren (berechnet als N pro cm<sup>3</sup>) schiekt man mit p<sub>H</sub> 2,8 durch eine 2×11 inch-Säule mit vorst. genanntem Ionenaustauschharz mit einer Geschwindigkeit von 150 cm<sup>3</sup>/Min., bis das p<sub>H</sub> des Ablaufs von 1,4 auf 2,6 gestiegen u. die Prüfung auf Polyaminosäuren positiv ist. Die Säule wäscht man dann mit der gleichen Menge W., die dem durchgelaufenen Bluthydrolysat entspricht u. schiekt 5%ig. NH<sub>4</sub>OH mit einer Geschwindigkeit von 40 cm<sup>3</sup>/Min. durch die Säule. Die ersten 400 cm<sup>3</sup> Ablauf sind farblos, das dann folgende Eluat ist tiefrot. Die Zugabe von NH<sub>4</sub>OH wird unterbrochen, wenn die Farbe des Ablaufs braun wird, worauf mit wenig W. gewaschen wird. Aus dem tiefrot gefärbten Eluat entfernt man mit Wasserdampf oder durch Eindampfen das NH<sub>4</sub>OH, neutralisiert den Rückstand mit HCl bis zum p<sub>H</sub> 4, filtriert, entfärbt mit Kohle u. verdampft zur Trockne. Der Rückstand enthält 30% Lysin, 16% Histidin u. 13% Arginin. Die Harzsäule behandelt man mit 4%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bis alles NH<sub>4</sub>OH entfernt ist u. wäscht mit wenig W., worauf die Säule erneut verwendet werden kann. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 462 597 vom 25/2. 1946, ausg. 22/2. 1949.) ROTCK. 940

Dow Chemical Co., übert. von: Edgar C. Britton und Gerald H. Coleman, Midland, Mich., V. St. A., *Derivate des 9-Anilinoacridins* der allg. Zus. I (R = niedrige Alkoxygruppe, R' = einkerniger Aryl- oder Aryloxyrest, X u. Y = Halogen u. m, n u. p = 0—2) erhält man durch Umsetzen eines 9-Chloracridins mit einem geeigneten Anilinderivat. — Die erhaltenen Verb., gelbe krist. Prodd., sind Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen oder pharmazeut. Mitteln; die 2-Alkoxy-6-halogenacridine sind von parasiticider u. bakterizider Wirkung. — 10,5 (Gewichtsteile) 6,9-Dichlor-2-methoxyacridin (Ia) u. 6,8 Xenylamin





(p-Phenylanilin) erhitzt man mit 104 Phenol als Lösungsm. 2 Stdn. auf 100°, rührt die dunkelrote Lsg. in 330 10%ig. wss. NaOH ein, wäscht die ausgefallene freie Base mit W. alkalifrei, filtriert, trocknet, erhitzt 4 Stdn. in sd. A., filtriert erneut, wäscht mit A. u. trocknet an der Luft. Man erhält II, dunkelgelbes Pulver, F. 189—190°, wirksam gegen *Diplococcus pneumoniae*. Analog erhält man aus Ia u. 3-Chlor-4-phenoxyanilin 6-Chlor-9-[3'-chlor-4'-phenoxyanilino]-2-methoxyacridin, gelbes krist. Pulver, F. 185 bis 186,5°. — Aufzählung weiterer geeigneter Ausgangsverbindungen. (A. P. 2 464 171 vom 29/8. 1945, ausg. 8/3. 1949.)



Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: Hans Spiegelberg und Gérald Rey-Bellet, Basel, Schweiz, *Herstellung von 2-Amino-6-oxy-8-oxymethylpteridin*. Dioxyceton (I) wird mit 2,4-Diamino-5-nitroso-6-oxypyrimidin (II) in alkal. Lsg. erhitzt, wobei 2-Amino-6-oxy-8-oxymethylpteridin (III) in Form von hellgelben, in W. unlösl. Kristallen erhält, die sich bei Temp. über 300° zers., ohne zu schmelzen. Man erhitzt 7,75 (Teile) I in 175 W. mit 100 n NaOH zum Kochen, gibt auf einmal 30 II hinzu, kocht 2 Min. filtriert, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, wobei 3,75 III ausfallen, die man aus 3000 W. umkristallisiert. (A. P. 2 461 503 vom 24/1. 1948, ausg. 8/2. 1949. Schwz. Prior. 3/2. 1947.) KALIX. 3314

Paul G. Haines und Abner Eisner, Philadelphia, und Charles F. Woodward, Abington, Pa., V. St. A., *Herstellung von Nornicotin* aus einer Lsg. von Myosmin, welche mit einem Gemisch von Essigsäure u. Na-Acetat auf pH 6—9 gepuffert worden ist, durch katalyt. Hydrierung z. B. mit Platinoxid unter einem H<sub>2</sub>-Druck von 50 lbs/sq.in. Das gebildete Nornicotin wird als Pikrat krist. F. 192—194°. (A. P. 2 459 696 vom 12/7. 1944, ausg. 18/1. 1949.) F. MÜLLER. 3500

Sandoz A. G., Basel, Schweiz (Erfinder: A. Hofmann und F. J. Troxler), *Umwandlung von Lysergsäure und Isolysergsäure in ihre Halogenierungsprodukte*. Man behandelt Lysergsäure, Isolysergsäure, deren Ester, Amide oder Dihydroverb. mit N-Halogenierungsprodd. von Amidon oder Imiden von Carbon- oder Sulfonsäuren. — Z. B. bromiert man Ergotamin mit Bromsuccinimid in Dioxan bei 65—70° zu Bromergotamin, F. 207—208°. In analoger Weise wird die Herst. von Bromergocristin, F. 178—183°, Bromergocornin, F. 187—189°, Bromergocorninin, F. 229°, Bromergobasin, F. 122—128°, Methyl ester von Bromlysergsäure, F. 177—178°, Bromlysergsäurediäthylamid, F. 123°, Bromdihydrolysergsäuremethylester, F. 214—215°, Bromdihydroergotamin, F. 191—196°, Bromdihydroergocristin, F. 187—190°, Joddihydroergocristin, F. 187—192°, Joddihydrolysergsäuremethylester, F. 242—243 bzw. 246—247°, Chlordihydroergocristin, F. 172—175°, Chlordihydroergotamin, F. 176—178°, Joddihydroergotamin, F. 179—181°, u. Jodergotamin, F. 174°, beschrieben. (Schwed. P. 125 742 vom 22/7. 1948, ausg. 9/8. 1949. Schwz. Prior. 22/7. 1947, 29/4. u. 10/6. 1948.) J. SCHMIDT. 3500

Research Corp., New York, N. Y., übert. von: Edwin J. Cohn, Cambridge, Mass., V. St. A., *Fraktionierung von Eiweiß*. Ein Gemisch von festen Eiweißkörpern wird in eine fl. Mischung einer bestimmten Menge eines organ. Fällungsmittels für Eiweiß getaucht, wobei Temp., pH-Wert, Stärke der Ionen u. Menge des Fällungsmittels so einreguliert werden, daß nur der gewünschte Eiweißkörper in dieser Mischung gelöst bleibt. (A. P. 2 469 193 vom 9/2. 1942, ausg. 3/5. 1949.) OVERBECK. 4070

Hercules Powder Co., übert. von: Eero O. Erkkö, Wilmington, Del., und Richard T. Trelfa, Kalamazoo, Mich., V. St. A., *Isolierung von Sojaprotein*. Ölreiches Sojabohnenmehl wird mit angesäuertem W. extrahiert u. filtriert. Der noch wesentliche Mengen Protein enthaltende Rückstand wird mit NaOH-Lsg. bei pH 10,2 extrahiert u. im Filtrat das gelöste Eiweiß mittels Säure gefällt. Nach Vereinigung der erhaltenen Eiweißfraktionen kann dieses zu einem Trockenprod. aufgearbeitet werden. Verwendung als Klebstoff, Anstrichfarben, Überzugs- u. plast. Massen, u. als Grundstoff zur Herst. von Fäden u. Geweben. (A. P. 2 460 627 vom 7/9. 1946, ausg. 1/2. 1949.) SCHINDLER. 4070

Borden Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Richard J. Block, Scarsdale, und Hartley W. Howard, Irvington, N. Y., V. St. A., *Reinigen von Casein*. Magermilch oder eine sonstige caseinhaltige Lsg. wird unter Rühren bei ca. 35° mit einer Säure, bes. gasförmigem SO<sub>2</sub>, versetzt, bis ein pH-Wert von 4—6, zweckmäßig der isoelekt. Punkt des Caseins (I) vom pH 4,5—4,6, erreicht ist, wobei I ausgeschieden u. abfiltriert wird. Der Nd. wird gewaschen u. nochmals abfiltriert. Durch weiteren Säurezusatz wird das pH auf 1,8—1,9 gebracht, wobei I in koll. Lsg. geht. In dieser wird durch NH<sub>4</sub>OH-Zusatz das pH von 4,5—4,6 wieder hergestellt, wobei I wieder ausfällt. Das so gereinigte I wird in üblicher Weise getrocknet. (A. P. 2 468 730 vom 19/10. 1945, ausg. 3/5. 1949.) OVERBECK. 4070



Kodak-Pathé, Frankreich, Samuel E. Sheppard und James H. Hudson, V. St. A., *Desaminierung von Gelatine durch Behandlung mit HNO<sub>3</sub>*. Dabei scheinen hauptsächlich ε-Aminogruppen der Lysinkomponente, aber auch manche α-Aminogruppen entfernt zu werden. Die Rk. verläuft grundsätzlich folgendermaßen:  $G-NH_2 + HNO_3 \rightarrow G-OH + N_2 + H_2O$  (G = Gelatinerest). Die Umsetzung wird besser an fester (gequollener) Gelatine als in Lsg. vorgenommen; die Temp. soll mäßig (15—0°) sein. Die Konz. an Säure (weniger als 40% des Gewichts der Gelatine) wird ziemlich niedrig gewählt (p<sub>H</sub> 4,0—4,7). Verfärbung wird durch ein Reduktionsmittel, z. B. Na-Hydrosulfit, verhindert. Die Prodd. können in Alkalien gelöst werden u. zeigen gegenüber Lsgg. der nativen Gelatine nur geringe Unterschiede in der Viscosität. Der isoelekt. Punkt liegt in dem Bereich von 4,3—3,85. — Beispiele. — Verwendung in der Farbenphotographie, Bakteriologie, Färberei usw. (F. P. 944 300 vom 25/11. 1946, ausg. 31/3. 1949. A. Prior. 27/11. 1945.)

DONLE. 4070

K. H. Saunders, *The aromatic diazo-compounds and their technical applications*. 2nd ed. London: Edward Arnold & Co. 1949. (XI + 442 S.) s 50, —.

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

N. Je. Fedorowa und Je. I. Scheludjakowa, *Die Auswaschbarkeit der Verdickungen von Geweben*. Die Auswaschbarkeit von Verdickungen in bedruckten Baumwollgeweben hängt von verschied. Faktoren ab. Der hydrolyt. Abbau der Verdickung soll 30—40% betragen. Als Fettsäurezusatz zur Verdickung sind freie Fettsäuren den Glyceriden vorzuziehen. Fettsäuren vom Ricinusöltyp beschleunigen die Hydrolyse der Stärke u. erleichtern durch Seifenbildg. im Gewebe die Auswaschbarkeit. Bei Anwendung der üblichen Laugenbäder ist ein Sodazusatz wesentlich, vor allem bei Badtemp. unter 70°. Empfohlen wird eine Badtemp. von 70°, eine vollständige Entfernung der Stärke wird jedoch erst bei 85—90° erreicht. Wesentlich ist die Reihenfolge der Waschbäder, die Laugenbehandlung muß als erste erfolgen. Alle heißen Bäder müssen zwecks Vermeidung des Abkühlens des Gewebes an der Luft Vollbäder sein. Gewebe mit einem Restgeh. bis zu 20% Stärke der ursprünglichen Verdickung fühlen sich weich an. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 7. 31—34. Juli 1949.)

SOMMER. 7022

E. A. Leonard, G. A. Lathrop und E. P. Mersereau, *Egalität von sauren Wollfarbstoffen: Anwendung von Laborsteinen auf die Produktion*. Zur Beurteilung der Egalität von sauren Wollfarbstoffen läßt man zwei Farbbäder 22½ Min. bei Siedehitze laufen, wobei nur das eine mit 10 g Wollgarn besetzt wird. Danach werden die Bäder gemischt u. eine zweite ungefärbte Garnprobe von 10 g zugefügt u. abermals 22½ Min. gekocht. Aus der spektrophotometr. ermittelten Reflexion der beiden Garnproben wird der sogenannte Egalitätsindex (L.I.) berechnet. 6 Farbstoffe zeigen L.I.-Werte zwischen 0,4 u. 0,9, wobei vollkommene Egalität einen L.I. von 1,0 ergeben müßte (gleiche Konz. des Farbstoffs auf beiden Garnproben). Die Zunahme des L.I. mit wachsender Salzkonz. im Farbbad (bis zu 10% vom Wollgewicht) bestätigt frühere Erfahrungen. Farbstoffe mit einem niedrigeren L.I. als 0,6 sind für die Garnfärbung nicht geeignet. Die Übertragung der Meth. auf Praxisfälle (225 kg-Ansatz) ergab Übereinstimmung zwischen den L.I.-Werten u. den Variationskoeffizienten der Farbstoffkonz., wie sie an systemat. entnommenen Proben gemessen wurden. (Textile Res. J. 19. 638—43. Okt. 1949. Yonkers, Alexander Smith & Sons Carpet Comp., Res. Development Div.)

ZAHN. 7026

G. Nordhammar, *Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen im Fade-Ometer*. Um die Messung der Lichtechtheit im Fade-Ometer (Modell FDA-R) zu standardisieren, wurden systemat. Verss. über die Temp. u. Feuchtigkeit durchgeführt. Die Oberfläche der Proben erreicht Temp. von über 100°, die umgebende Luft 55°. Die relative Feuchtigkeit liegt nur bei 10%. Vff. schlagen apparative Veränderungen vor, um die Temp. im Gerät zu erniedrigen u. die Feuchtigkeit zu erhöhen. — 10 Abbildungen. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 571—74. 593. Aug. 1949. Gothenburg, Schweden, Inst. Textilforsch.)

ZAHN. 7026

Paul Wengraf, *Versuch einer Bewertung von Schutzkolloiden in der Küpenfärberei*. Zur Bewertung der Schutzkolloide Gelatine, Casein, Pergalol O usw. wird eine *Cibanongel G* extra-Küpenlsg. mit u. ohne Zusatz der Kolloide bis zur Entw. des vollen gelben Tones oxydimetr. titriert. Das Koll. bedingt einen erhöhten Verbrauch an Peroborat bei der Titration, der durch den Blindverbrauch dividiert den „Faktor“ ergibt. Abgebaute Proteine besitzen einen Faktor von 1,2, ein wasserlös. höherer Äther (Pergalotyp) erreicht Werte von 2—2,1. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 328—32. Sept. 1949. Elmshurst, N. Y.)

ZAHN. 7086

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Verbesserung der Echtheitseigenschaften von Färbungen und Drucken aus substantiven Farbstoffen*, bes. hinsichtlich der Wasch- u. zum Teil auch der Lichtechtheit. Man verwendet ein Präp., das mindestens eine komplexe Cu-Verb.



u. mindestens 1 Kondensationsprod. aus CH<sub>2</sub>O u. einer Verb., die mindestens einmal die Atomgruppierung —N:C(N)<sub>2</sub> aufweist u. gegebenenfalls Alkalicarbonat enthält. Als komplexe Cu-Verbb. kommen Tetrammincupriacetat, -sulfat, -sulfamat oder -nitrat, Diäthylendiamincupriacetat (I), ferner der Komplex aus Cupriacetat u. Triäthanolamin u. Cu-Na-Tartrat (FEHLINGSche Lsg.) in Frage u. als Kondensationsprodd. die von CH<sub>2</sub>O mit Dicyandiamid, Dicyandiamidin (II), Guanidin, Acetoguanidin, Biguanid oder Melamin. Die Herst. der Präpp. erfolgt durch einfaches Mischen der Komponenten u. ihre Anwendung in der Weise, daß die Färbungen oder Drucke mit den wss., gegebenenfalls alk. gestellten Lsgg. dieser Präpp. nachbehandelt werden. Ein brauchbares Präp. (III) erhält man z. B. durch Vermischen von 3 (Teilen) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 0,32 I u. 1,68 eines wasserlösl. Kondensationsprod., das durch 10minütiges Erhitzen von II mit der 4fachen Menge 30% ig. CH<sub>2</sub>O-Lsg. auf 100° u. Trocknen des Reaktionsprod. erhalten wird. Behandelt man z. B. 100 (Teile) Zellwollgarn, das mit 2,75% Chlorantinitlichtgrün 5 BLL (SCHULTZ, Farbstofftabellen, Ergänzungsband II, S. 146) gefärbt ist, ½ Stde. in einer Flotte nach, die durch Lösen von 5 III in 3000 W. hergestellt ist, quetscht ab u. trocknet, so erreicht man eine wesentliche Verbesserung der Waschechtheit. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 247 682 vom 29/6. 1945, ausg. 16/12. 1947.)

STARGARD. 7021

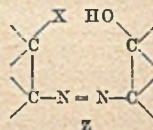
**Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Nachbehandeln von mit substantiven Farbstoffen hergestellten Färbungen und Drucken.** Man behandelt solche Färbungen u. Drucke auf Wolle, Seide, Baumwolle, Kunstseide u. Zellwolle aus regenerierter Cellulose zwecks Verbesserung ihrer Echtheitseigg. mit Flotten nach, die komplexe Cu-Salze u. Salze von bas. Kondensationsprodd. von CH<sub>2</sub>O mit Cyanamid (I) enthalten. Als komplexe Cu-Verbb. eignen sich z. B. Tetrammin-Cu<sup>II</sup>-Acetat, -Sulfat, -Sulfamat, -Nitrat, Diäthylendiamin-Cu<sup>II</sup>-Acetat, Cu-Na-Tartrat u. dgl., als Salze von bas. Kondensationsprodd. Lsgg. der nach E. P. 515 847; C. 1940. II. 1789 erhältlichlichen Prodd. in Säuren, bes. verd. Essigsäure. Das Verf. ist bes. geeignet für Färbungen u. Drucke, die mittels wasserlösl., direkt ziehender Farbstoffe hergestellt wurden, welche jedoch mindestens einmal die Atomgruppierung Z enthalten (X = OH, COOH; das an X gebundene C-Atom = Bestandteil eines aromat. Restes der Benzol- oder Naphthalinreihe). Man kann die Wasch- u. Lichtechtheit von z. B. 100 (Teilen) Baumwollgewebe, die mit *Direktechtorange SE* (SCHULTZ, Farbstofftabellen, 7. Aufl., Bd. 1, Nr. 305) oder *Direktscharlach WS* (l. c. Bd. 2, S. 88) oder *Direktviolettbraun* (l. c. Ergänzungsband I, S. 89) gefärbt sind, wesentlich verbessern, wenn man sie ½ Stde. in einem Bad nachbehandelt, das durch Lösen von 2 (Teilen) des nach Beispiel 3 des E. P. 515 847 erhältlichlichen CH<sub>2</sub>O-I-Kondensationsprod. in 2 80% ig. Essigsäure u. 36 sd. W., Verdünnen mit 2886 W. u. Zusatz von 70 einer 1% ig. Cu-Acetatlg. neben 4 konz. NH<sub>4</sub>OH erhältlich ist. (Schwz. P. 261 539 vom 1/8. 1947, ausg. 1/9. 1949. Zus. zu Schwz. P. 247 682; vorst. Ref.)

STARGARD. 7021

**E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Roy C. Locke, Salem, N. J., V. St. A., Azofarbstoffe.** Diazotierung u. Kupplung können in einer gemeinsamen Lsg. u. prakt. zu gleicher Zeit ausgeführt werden, wenn eine saure wss. Lsg. der diazotierbaren Komponente mit einer alkal., wss. Lsg. der Kupplungskomponente so miteinander gemischt werden, daß der p<sub>H</sub>-Wert des Gemisches stets zwischen 6,0 u. 7,2 bleibt. Dies wird dadurch erreicht, daß man zum Gemisch abwechselnd kleine Mengen der einen u. der anderen Lsg. gibt u. gleichzeitig dauernd stark rührt. Das mol. Mengenverhältnis von Amin zu Mineralsäure soll dabei ca. 1 : 2,0—2,4 sein, das mol. Mengenverhältnis der Kupplungskomponenten zueinander ca. 1 : 1 u. die Temp. 70° F. — Man suspendiert z. B. 152 (Teile) p-Nitro-o-toluidin in 500 W., gibt 730 10% ig. HCl hinzu, verd. mit W. von 700° F zuerst auf 7000, dann mit W. von 100° F auf 15000 (Lsg. A). — 262 β-Oxy-naphthoesäureanilid werden in 400 10% ig. Sodalsg. verrührt, 10 50% ig. Türkischrotöl zugeben, mit 2000 W. von 160° F verd., 96 NaNO<sub>2</sub> darin verrührt u. mit W. von 150° F auf 15000 verd. (Lsg. B). A u. B werden dann so gemischt, daß stets gleiche Voll. in das Mischgefäß fließen u. die Zugabe innerhalb von 30 Min. beendet ist. Der rote Nd. wird in der üblichen Weise abfiltriert, gewaschen, bei 140° F getrocknet u. gemahlen. Er ist bes. als *Druckfarbepigment* verwendbar. Seine Deckkraft ist um 15% stärker, als wenn er in der üblichen Weise durch getrenntes Diazotieren u. Kuppeln hergestellt wird. (A. P. 2 478 767 vom 4/10. 1945, ausg. 9/8. 1949.)

KALIX. 7053

**Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Monoazofarbstoff.** Man kuppelt diazotierte 1-Amino-2-oxy-6-methoxynaphthalin-4-sulfonsäure (I) in alkal. Mittel mit 1-[4'-Sulfohenyl]-3-methyl-5-pyrazolon u. erhält eine wasserlösl. braune Substanz, die Wolle aus saurem Bade rotorange, nachchromiert rotviolett färbt. I erhält man durch Behandeln von 2-Oxy-6-methoxynaphthalin mit einem nitrosierenden Mittel, Überführen des so entstandenen 1-Nitroso-2-oxy-6-methoxynaphthalins (bräunliche M.) durch Einw. von Alkalibisulfidlg. in 2-Oxy-6-methoxy-1-naphthylhydroxylaminsulfonsäure u. Erwärmen dieser in mineral-





saurem Mittel als hellgraues, alkalilösl. Pulver. (Schwz. P. 261 367 vom 7/3. 1947, ausg. 16/8. 1949.)

STARGARD. 7053

**Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Monoazofarbstoff.** Man kuppelt diazotierte 4-Chlor-2-amino-1-oxybenzol-6-sulfonsäure in alk. Mittel mit *N*-Cyclohexyl-4-oxy-2-chinolon (I) u. erhält eine violett-schwarze Substanz, die Wolle aus essigsäurem Bade braun, nachchromiert echt bordeauxrot färbt. I erhält man durch Kondensieren von 2-Chlorbenzol-1-carbonsäure mit Cyclohexylamin, Acetylieren der entstandenen 2-Cyclohexylaminobenzol-1-carbonsäure u. Ringschluß der so erhältlichen 2-Cyclohexylacetylaminobenzol-1-carbonsäure unter Wasserabspaltung zu I. (Schwz. P. 261 368 vom 14/3. 1947, ausg. 16/8. 1949.)

STARGARD. 7053

**Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von Diazofarbstoffen,** die keine Sulfonsäuregruppen enthalten, aus tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl (I) u. in o-Stellung zu einer OH-Gruppe kuppelnden Oxynaphthalinverb., dad. gek., daß die Kupplung in Ggw. einer großen Menge Pyridin vorgenommen wird. Verwendet man auf 1 Mol. I je 1 Mol. von 2 verschied. Oxynaphthalinkomponenten, so entstehen asymm. Disazofarbstoffe; aus 1 Mol. I u. 2 Moll. der gleichen Oxynaphthalinverb. lassen sich symm. Disazofarbstoffe herstellen. Geeignete Kupplungskomponenten sind 2-Oxynaphthalin, 2-Oxy-6-methoxynaphthalin u. bes. solche in o-Stellung kuppelnder Oxynaphthaline, die als einzigen weiteren Substituenten eine zweite OH-Gruppe, eine Oxyalkoxygruppe (z. B. —O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>OH oder —O—CH<sub>2</sub>—CHOH—CH<sub>2</sub>OH), eine NH<sub>2</sub>- u. vor allem eine H<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>-Gruppe enthalten. Genannt sind 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 2,7- u. 2,8-Dioxynaphthalin, Monoglykoläther von 2,6- u. 2,7-Dioxynaphthalin, Monoglycerinäther von 2,6- u. 2,7-Dioxynaphthalin, 2,6- u. 2,7-Aminooxynaphthalin, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,6- u. 2,7-Oxynaphthalinsulfonamid. — I wird z. B. mit HCl u. NaNO<sub>2</sub> tetrazotiert. Es empfiehlt sich, die Suspension zu neutralisieren, die Tetrazoverb. zu isolieren u. als Filterkuchen mit der in Pyridin gelösten Oxynaphthalinverb. zu kuppeln. Das Gemisch lsg. mindestens 25% Pyridin enthalten. Das erforderliche Alkali wird langsam als konz. Lsg. zugegeben. — Die Prodd. eignen sich bes. zum Färben von Cellulosefasern, wie Leinen, Baumwolle, Kunstseide; sie können in Substanz, im Färbebad oder auf der Faser metallisiert werden, z. B. mit Cu-, Cr-, Fe-, Ni- u./oder Co-Verbb., u. eignen sich dann auch zum Färben von Nitrocelluloselacken, Kunstharzen oder Spinnmassen. Sie zeichnen sich durch hohe Reinheit aus u. werden in guten Ausbeuten erhalten. — Beispiele: I → 2,6-Dioxynaphthalin. Bei Nachkupferung echte marineblaue Töne auf Cellulosefasern. — I → 2-Oxynaphthalin-6-sulfonamid. Violettblaue Töne. Analoge Farbstoffe mit den isomeren Oxynaphthalinsulfonamiden. — I → 2,7-Dioxynaphthalin (II); oder Gemisch aus II u. 2,6-Dioxynaphthalin (III); oder 2,4-Dioxynaphthalin. Rötlichblaue Töne. — I → III; marineblau. — I → 1,5-Dioxynaphthalin; bei Nachkupferung schwarze Töne. Mit 2,3-Dioxynaphthalin rötlichmarineblaue Färbung. Mit 2-Oxy-6-oxyäthoxynaphthalin grünlich-marineblauer Ton. — I → 2-Amino-7-oxynaphthalin; marineblau. (F. P. 944 765 vom 8/4. 1947, ausg. 14/4. 1949. Schwz. Priorr. 11/4. 1946 u. 11/2. 1947.)

DONLE. 7055

**Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Herstellung von Polyazofarbstoffen.** Eine Diazoazokomponente, die aus 1 Mol. tetrazotiertem 3,3'-Dioxy-4,4'-diaminodiphenyl (I) u. 1 Mol. einer Kupplungskomponente (A), welche eine oder mehrere Sulfonsäuregruppen enthält, sich herstellen läßt, wird in Ggw. einer großen Menge Pyridin mit einer von Sulfonsäuregruppen freien Komponente (B) gekuppelt. — Unter den Diazoazoverbb. sind diejenigen bes. wertvoll, deren Kupplungskomponenten eine Sulfonsäuregruppe aufweisen u. in o-Stellung zu einer OH-Gruppe kuppeln; also z. B. 1-(8'-Sulfo-2'-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 1-(3'- oder 4'-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfonsäure, 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,4-, 2,5-, 2,6- u. 2,7-Oxynaphthalinsulfonsäure; Azofarbstoffe geeigneter Zus., z. B. aus Diazoverbb. von 2-Amino-1-benzoäthyl-, 5-Amino-2-oxy-1-benzoäthyl-, 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure, 4-Amino-4'-oxy-1,1'-azobenzol-3'-carbonsäure (V) u. dgl., durch Kupplung mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (IV) in saurem Medium erhalten. — Unter den von Sulfonsäuregruppen freien Kupplungskomponenten B sind bes. solche zu nennen, die in o-Stellung zu einer OH-Gruppe kuppeln, z. B. Barbitursäure, 2,4- oder 6,8-Dioxychinolin, 2,6- oder 2,7-Aminonaphthol u. ihre N-Substitutionsprodd. 2,4-, 2,5-, 2,6- oder 2,7-Dioxynaphthalin u. ihre Monoäther, 5,8-Dichlor-1-naphthol u. hauptsächlich 2-Oxynaphthalin (III). — Die Tetrazotierung von I geschieht wie üblich; dann wird die Suspension neutralisiert, die Tetrazoverb. abfiltriert u. in alk. Medium mit 1 Mol. einer der genannten Komponenten A gekuppelt. Ist die einseitige Kupplung beendet, kann man die Diazoazoverb. mit der Lsg. einer Komponente B in Pyridin weiterhin kuppeln. Das Gemisch muß mindestens 25% Pyridin enthalten. Alkali wird im allg. langsam als konz. Lsg. von Hydroxyd oder Carbonat zugegeben. — Die Farbstoffe eignen sich bes. zum Färben von Cellulosefasern, wie Baumwolle, Leinen, Kunstseide, u. können in Substanz, im Bad oder auf der Faser



metallisiert werden (Cu, Cr, Fe, Ni, Co). — Beispiele: 21,6 (Teile) I → 22,4 *2-Oxy-naphthalin-6-sulfonsäure* (III) → 16 II. Bei Nachkuperung echte violette Töne auf Cellulosefasern. Ein analoger Farbstoff entsteht, wenn II durch *2-Oxy-7-aminonaphthalin* ersetzt wird. Mit *2-Oxynaphthalin-7-sulfonsäure* (VII) anstatt III ein mehr bläulichvioletter Ton. — 21,6 I → 42 *Monoazofarbstoff aus diazotierter 4-Amino-1-chlor-2-benzoesäure* (VI) u. IV, dann → II. Marineblauer Ton. Analoge Farbstoffe entstehen, wenn IV durch *Anthransäure*, *4-Chloranilin-2-sulfonsäure*, *4-Nitroanilin-2-sulfonsäure* oder *p-Aminoacetanilid* ersetzt wird. Mit dem Disazofarbstoff aus VI u. IV ein *Tetrakisazofarbstoff*, kräftig violett-schwarz auf Cellulose. — I → *1-(2'-Naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolon-4'-8'-disulfonsäure*, dann → II; violett. — I → VII, dann → *5,8-Dichlor-1-oxynaphthalin* (VIII); rotblau. Ersetzt man VIII durch II, *2,3-* oder *2,6-Dioxynaphthalin*, *2,7-Aminonaphthol* oder *2-Oxy-6-methoxynaphthalin*, erhält man violettblaue bis marineblaue Töne. — I → IV → II; lebhaftes Rotblau. Mit *2-Amino-5-oxynaphthalin-1,7-disulfonsäure* anstatt IV noch etwas reinere Töne. (F. P. 944 766 vom 8/4. 1947, ausg. 14/4. 1949. Schwz. Priorr. 11/4. 1946 u. 11/2. 1947.)

DONLE. 7055

## XI a. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

**K. Würth, Anstrichschäden und ihre Ursachen.** 1. Mitt. Vf. zählt die verschied. Arten von Anstrichschäden auf u. veranschaulicht sie durch Lichtbilder. Veränderungen im Aussehen werden durch Einschlagen, Mattwerden, Anlaufen, Milchigwerden infolge Ribldg., speckigen Glanz u. bei Wasserglasfarbenstrichen durch Verglasen, Farbänderungen durch Licht, Wärme, chem. Einflüsse u. Staub hervorgerufen. Bei Teerfarbenstrichen kann Ausbluten, bei Bleiweißfarben Durchwachsen eintreten. Öl- u. Wasserflecke schlagen durch Leim- u. Kalkfarbenstriche durch. Flecken können durch Regentropfen, Rost, Eisensalze (aus dem Hochofenzement), H<sub>2</sub>S, Kalkausblühungen u. Pilze entstehen. Wiedererweichen, Verspröden u. chem. Zerstörungen sind stofflich bedingte, Risse, Sprünge, Warzenldg., Abblättern, Abschuppen u. Blasenldg. physikal. Schäden; dazu treten schließlich noch die Abnutzungsschäden. Die häufigsten Ursachen der Anstrichschäden lassen sich auf die Beschaffenheit des Untergrundes, auf Werkstoffmängel, Fehler bei der Verarbeitung u. a. Einflüsse zurückführen. (Farbe u. Lack 55. 17—20. Jan. 1949. Pegnitz, Ofr.)

DEEN. 7106

**K. Würth, Anstrichschäden und ihre Ursachen.** 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) *Untergrund*: Der Anstrich muß dem Untergrund angepaßt sein. Da der Wärmeausdehnungskoeff. des Anstrichs meist größer ist als der des Untergrundes, können leicht, bes. bei schroffem Temperaturwechsel, Anstrichschäden auftreten. Bei Holz sind Schnitt, Oberfläche, Feuchtigkeit u. Harzgeh. entscheidend; Abbeiz- u. Konservierungsmittel können schädlich wirken. Bei mineral. Untergründen (Putz, Beton, Asbestschiefer usw.) ist die Festigkeit der Oberfläche entscheidend; mürber Putz ist ungeeignet. Frische Flächen verhalten sich meist anders als alte; sie sind stark alkal. u. zerstören meist den Anstrich; nur Ölanstriche machen hiervon eine Ausnahme. Gipsputz ist anders zu bewerten als Kalkputz. Mangelhafte Grundmauerisolierung, atmosphär. Feuchtigkeit u. Schwitzwasser können zu Ausblühungen u. Fleckenbildungen führen. Wasserglasstriche zeigen auf Putz mit stark Fe-haltigem Hochofenzement dunkle Flecke. Beim Eisen ist die Rostgefahr um so größer, je rauer die Oberfläche ist. Feuchtigkeit führt zu Unterrostung u. Anstrichzerstörung. Zunder, Walz- u. Gußhaut sind bei hohen Ansprüchen vor dem Anstrich zu entfernen, da sie Ribldg. hervorrufen können. Alte Öl-, Lack- u. Emulsionsfarbenstriche sind als Untergrund nur dann geeignet, wenn sie fest haften. Leimfarbenstriche müssen abgewaschen u. schadhafte Ölfarbenstriche abgelautet oder abgebrannt werden. Neuanstriche als Untergrund müssen natürlich festhaften. Anstriche auf neuen Zinkblechen schälen leicht ab. — *Werkstofffehler u. -mängel* stellen sich ein, wenn nicht mit der nötigen Sachkenntnis u. Sorgfalt vorgegangen wird. Die Farbstoffe dürfen nicht feucht u. klumpig sein. Für die Härte des Anstrichs ist die richtige Verteilung grober u. feiner Körnchen wesentlich; sie müssen vom Bindemittel vollständig umgeben sein. Nachträgliche Satzldg. oder Entmischung dürfen nicht eintreten. Auch unsachgemäßes Verdünnen kann Schäden verursachen; so dürfen z. B. die als Farbbindemittel gelieferten Wasserglassgg. nicht weiter verd. werden. — *Fehler bei der Verarbeitung* können eintreten, wenn nicht mit dem richtigen Werkzeug gearbeitet wird. — *Der Aufbau der Anstrichschicht* ist für seine Haltbarkeit gleichfalls entscheidend. Mehrere dünne Schichten sind vorteilhafter als eine dicke; sie müssen stets gut durchgetrocknet sein. Manchmal empfiehlt es sich auch, zwischen 2 Schichten eine isolierende Zwischenschicht zu legen. — *Die Witterung* während des Anstreichens ist gleichfalls von Bedeutung. Nebel u. Tau sowie pralle Sonneneinstrahlung wirken nachteilig. (Farbe u. Lack 55. 49—53. Febr. 1949. Pegnitz, Ofr.)

DEEN. 7106



K. Würth, *Anstrichschäden und ihre Ursachen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. behandelt jetzt Anstrichschäden, die durch äußere Einflüsse bedingt sind. Frische Anstriche sind bes. gegen Regenwasser u. übermäßige Hitze empfindlich, junge Anstriche außerdem noch gegen Atzkalk, Frost, Nebel u. Tau. Im allg. ist die Haltbarkeit eines Anstrichs ganz wesentlich von klimat. u. meteorolog. Verhältnissen abhängig; sie ist in der Stadt anders als auf dem Lande, im Binnenlande anders als an der Küste u. im Tieflande anders als im Gebirge. Wind, starke Temperaturdifferenzen u. W. sind wichtige Faktoren; in der Wartburg hat z. B. Vereisung zur Zerstörung der SCHWINDSchen Fresken geführt. Regenwasser enthält CO<sub>2</sub>, das aus Kalkanstrichen Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> herauslöst; aus der Erde u. aus dem Mauerwerk löst das aufsteigende W. Salze, die bes. als Sulfate u. Carbonate ausblühen. Schwitzwasser u. Wasserschäden führen häufig zu Zerstörungen, ebenso die chem. akt. Strahlen des Sonnenlichts im Gebirge u. die Gase (SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S) u. Staubteilchen in den Großstädten u. Industriezentren. Schimmeldgd. setzt die Ggw. von Feuchtigkeit voraus. Die Bldg. rötlicher u. violetter Flecken ist auf Pilzwirkungen zurückzuführen. Auch mechan. Beschädigungen u. Baufehler können Ursachen von Anstrichschäden sein. Vf. regt an, Beobachtungen über Anstrichschäden u. Lichtbilder dazu zu sammeln u. Forschungszwecken zugänglich zu machen. (Farbe u. Lack 55, 90—94. März 1949. Pegnitz, Ofr.)  
DEHN. 7106

Johann Hoeffgen, Berlin-Charlottenburg, Deutschland, *Herstellung eines pulver- oder teigförmigen Anstrichmittels*. Ein wetterfestes Anstrichmittel für Außenanstriche erhält man durch Mischen von 40 (Teilen) CaO, 30 kalkbeständigen weißen Pigmenten (ZnO, Lithopone, Permanentweiß), 15 kalkbeständigen farbigen Pigmenten (Schweinfurter Grün, Chromgrün, Chromgelb, manganhaltige Oxydfarben, molybdänhaltige Farben) u. 15 eines ein Ca-Saccharat enthaltenden Bindemittels. Letzteres kann z. B. bestehen aus 60 Mono-Ca-saccharat, 8 Tri-Ca-saccharat, 22 CaO u. 10 pflanzlichem Bindemittel. (Schwz. P. 261 979 vom 17/6. 1943, ausg. 1/9. 1949.)  
BEIERSDORF. 7107

Rhineland Paper Co., übert. von: Karl W. Fries, Rhineland, Wis., *Überzugsmittel aus Wachs, Polyamid- und Pinenharz*. Eine Mischung aus 1—10% Polyisobutenharz („Vitanex“), bes. polymerisiertem β-Pinenharz (F. ca. 115°; „Pinolyte“), 1—10% Wachs, z. B. Paraffin [bes. 3 bzw. 2 (Gewichtsteile) Wachs auf 1 Polyisobuten- bzw. Terpenharz] u. als Rest Äthylendiaminpolyamid aus di- u. trimerisierten Linol- u. Linolensäuren („Norelac“, F. 105—110°, nach der Kugel-Ring-Meth.), das mit 5—10% (berechnet auf Polyamid) eines Plastifizierungsmittels, z. B. Dibutylphthalat, plastifiziert ist, wird in einem organ. Lösungsm., z. B. Isopropylalkohol, Toluol, Xylol, arom. Erdöldestillat usw., bes. einer Mischung daraus, zu einem Lack mit 25—30% Feststoffgeh. gelöst, der, ebenso wie das geschmolzene Gemisch der festen Bestandteile, als Überzugsmittel für Gewebe, aus Faserstoffen bestehendem Schichtmaterial u. bes. Papier geeignet ist. Letzteres wird glänzend, durchscheinend u. für Feuchtigkeit u. Fett undurchlässig. (A. P. 2 469 108 vom 6/8. 1945, ausg. 3/5. 1949.)  
ASMUS. 7107

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

M. Stanley, *Die Petroleumkohlenwasserstoffe, Primärsubstanzen für die Industrie der Kunststoffe*. Auszug aus einem Vortrag über die Bedeutung der Petroleumindustrie für die Kunststoffindustrie. (Techn. Appl. Pétrole 4, 797. April 1949.)

GERH. GÜNTHER. 7170

A. V. Blom, *Die filmbildenden Eigenschaften ungesättigter Polyester*. Nach einem Überblick über die theoret. Grundlagen der Filmbldg. durch physikal. u. chem. Vorgänge unter besonderem Hinweis auf die wichtige Rolle der Vernetzung werden als hauptsächliche Rkk. für die Erzeugung derartiger Filme die Kondensation in Polymerisation geschildert. Die Vereinigung beider Rkk. hat zu Prodd. geführt, die große Bedeutung für das Anstrichwesen haben. Es sind dies: Ungesätt. Alkydharze ohne Geh. an ungesätt. Fettsäuren, synthet. Makropolymerisate nach freien reaktionsfähigen Doppelbindungen, Mitverwendung polymerisationsfähiger Lösungsmittel u. schließlich Vernetzung durch konjugierte ungesätt. Verbindungen. — Geeignete Ausgangsmaterialien sind: *Itaconsäure, Crotonsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylalkohol, Styrol, Cyclopentadien, Diallylphthalat, Athylacrylat*. Auch die *Isocyanat-Rk.* wird erwähnt. (Off. Digest Federat. Paint Varnish Products Clubs 1949. Nr. 289. 85—89. Febr. Zürich. Offizieller Bericht über den 1. Internat. Färber-Kongreß, Paris 1947.)  
W. WOLFF. 7170

K. Thinius, *Darstellung, Eigenschaften und Verwendung nicht vulkanisierbarer hochpolymerer Kohlenwasserstoffe*. Polyäthylen (Lupolen) schützt ölgetränkte Isolation von Hochspannungskabeln. Polyisobutylen (Oppanol) ist wegen seiner Chemikalienbeständigkeit bes. auf dem Gebiete des Apparatebaues vielseitig anwendbar. (Chem. Techn. 1, 173—78. Dez. 1949.)  
GROHN. 7172



—, *Polytetrafluoräthylen. Ein neues inertes Polymeres mit vielen Anwendungsmöglichkeiten in der Industrie.* Beschreibung von Herst., Eigg. u. Verwendbarkeit des Polymeren. (Forecast 11. 232—33. Juli 1949.) NOUVEL 7172

W. C. Fergusson, *Polytetrafluoräthylen, seine Entwicklung und Herstellungsverfahren.* Inhaltlich im wesentlichen übereinstimmend mit C. 1949. II. 1027. (Chem. and Ind. 1949. 586—90. 20/8.) OVERBECK 7172

H. Dalesch-Paetsch, *Vinylchlorid-Polymerisate. Herstellung, Eigenschaften, Verarbeitung und Anwendung.* Die Synthese des Vinylchlorids (I), die Polymerisation des I allein u. mit Acrylsäureestern, die Chlorierung des polymeren I, die deutschen u. USA-Handelstypen u. ihre Eigg., ihre Verarbeitung als Pulver u. Paste u. mit Weichmachern, die verschied. Verwendung dieser Typen, Herst. von Mischungen u. deren Kalandrierung werden beschrieben. (Kautschuk u. Gummi 2. 307—10. Okt. 1949. 344—46. Nov. 1949.) PANKOW 7172

Jean Bost, *Die Polyvinylchloridpasten.* Die Herst. der Pasten mit einem Polyvinylchlorid vom Mol.-Gew. 50000—80000 u. mit Trikresylphosphat, Dioctylphthalat u. weniger gut, Dibutylphthalat u. das Gelieren bei 160° werden beschrieben. Die Verwendung der Pasten zum Überziehen von Geweben, für Filme, für Schuhsohlen, Schwämme u. Schaummassen wird besprochen, bes. auch für die Reproduktion durch Tauchen der Gegenstände in die Pasten, Gelieren u. Abstreifen des Überzuges, der nun seinerseits als Hohlform für Phenol-CH<sub>2</sub>O-Gußharz dienen kann. (Rev. gén. Caoutchouc 27. 38—48. Jan. 1950.) PANKOW 7172

Georgette van Gaver, *Schwämme aus Polyvinylchlorid.* Bei den Ansätzen aus Polyvinylchloridpasten, Weichmachern u. Stabilisatoren wurden als Blähmittel verwendet Na-Bicarbonat, Porophor N (= Azoisobutyronitril), Porophor 254 (= Azodihexahydrobenzotriazol) u. Porogène 47. Die härteren Schwämme sind leichter als die weicheren, D. = 0,05—0,08 gegen 0,08—0,16. Sie isolieren therm. u. elektr. gut u. sind chem. beständig u. abnutzfest. (Rev. Gén. Caoutchouc 26. 279—81. April 1949. Saint-Fons, Rhone, Cie. de Saint-Gobain.) ESCH 7172

M.-J. Alibert, *Polyvinylchlorid als Textilfaser.* Beschreibung der Eigg. u. der Verwendung der aus reinem Polyvinylchlorid hergestellten Fasern: *Rhovyl*, ein endloser Faden mit einer Erweichungstemp. von 75—80°, u. die Stapelfasern *Fibrovyl* (Eigg. wie Rhovyl), *Thermovyl* mit einer höheren Temperaturbeständigkeit u. *Isovyl* (roßhaarähnlich). (Ind. Plast. modernes 1. 27—29. Jan./Febr. 1949. Société Rhovyl.) L. LORENZ 7172

E. Zorn, *Kunststoffschläuche für Autogenbetriebe.* Berichtet wird über Kunststoffschläuche aus Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisaten mit Weichmacherzusätzen für Schweißzwecke. Bei Frostwetter werden die Schläuche hart u. steif, bei hohen Außentemp. weich u. weniger fest, so daß sie sich nur zum Gebrauch innerhalb von Werkstätten mit Raumtemp. eignen. Bei Dauerbelastung durch Innendruck weiten sich die Schläuche u. platzen bei Drücken, die unterhalb der bei betrieblichen Druckproben ermittelten Sprengdrücke u. zum Teil auch unterhalb der beim Brennschneiden erforderlichen Drücke liegen. Die geringe Dauerstandfestigkeit u. die Empfindlichkeit gegen anspritzende heiße Schlacke machen Gewebeeinlagen u. -umlagen erforderlich. Bei Flammenrückschlägen in den Schlauch kann eine Beeinflussung der Innenwand eintreten. Beständigkeit gegen fl. Aceton ist nicht vorhanden. Flaschenacetylen mit den dem Dampfdruck entsprechenden gasförmigen Acetongeh. zeigt nur einen geringfügigen Einfluß. (Schweißen u. Schneiden 1. 61—66. April 1949. Frankfurt/Main.) HABEL 7172

E. F. Izard und P. W. Morgan, *Herstellung von Disulfidbrücken bei Polyvinylalkohol und Cellulosederivaten.*  $\alpha,\alpha'$ -Dithiodiacetyl- u. Methylendithiodiacetyl-Brücken wurden in Polyvinylalkohol u. Celluloseester eingeführt unter Umsetzung von Chloracetylgruppen mit Na-Thiosulfat u. anschließender milder Oxydation oder Behandlung mit Formaldehyd. Disulfidbrücken unmittelbar zur polymeren Kette wurden bei Celluloseestern hergestellt durch Umsetzung von p-Toluolsulfonylgruppen mit Na-Thiosulfat, Thioharnstoff oder Pyridin u. H<sub>2</sub>S u. durch oxydierende Nachbehandlung. Die Thioharnstoff-Rk. wurde auch angewendet bei Polyvinyl-p-toluolsulfonat. Diese Brückenbildungs-Rkk. waren so milde, daß nur eine geringe Depolymerisation eintrat. Die brückenhaltigen Prodd. waren als Filme oder Fäden unlösl. in organ. Lösungsmitteln u. schmolzen nicht unterhalb des Zersetzungspunktes. Die Cellulosederiv. wurden erst spröde, wenn eine Brückenbindung auf 5 Anhydroglucosegruppen kam. Die Anwesenheit der Disulfidbindungen wurde nachgewiesen durch Red. der vernetzten Polymeren zur lösl. Thiolform mit Thiodiglykolsäure u. Reoxydation zur unlösl. Struktur. Thioacetalbrücken konnten so nicht red. werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 617—21. März 1949. Buffalo, N. Y., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc.) OVERBECK 7172

W. Hild, *Herstellung und Anwendung von Polystyrolen.* Block-, Emulsions- u. Lösungspolymerisation, Eigg., Verarbeitung (Warmpressen, Zieh- u. Reckverf.) u. chem.



Umsetzung von Polystyrol werden beschrieben. Hinweis auf Filter u. Diaphragmen aus Polystyrol. (Chem. Techn. 1. 186—92. Dez. 1949.) GROHN. 7172

H. Grohn, *Zur Lage auf dem Gebiete der Phenoplaste*. Kurze Übersicht über Chemismus, Herst. u. Verwendung von Phenoplasten. Hinweis auf fraktionierte Extraktion zur Unters. techn. Phenolharze. (Chem. Techn. 1. 169—72. Dez. 1949.) GROHN. 7176

T.-F. Cark, *Die Verwertung landwirtschaftlicher Abfälle in der Kunststoffindustrie*. Vf. prüft die Eignung von Pulvern aus Mandelschalen, Nußschalen, Cocosnußschalen, Getreidespelz, dessen Asche, Strohhalmen, Flachsstroh, Pflirsichkernen, Reishülle, Kirschkernen, Schalen verschied. Nüsse als Füllstoffe für ein Phenol-Formaldehydharz. Die Werte für Biegefestigkeit, Schlagfestigkeit, Zugfestigkeit, Wasseraufnahme u. Härte werden in Tabellen wiedergegeben. Die aus den Abfällen hergestellten Materialien weisen mindestens die gleichen physikal. Werte auf wie die mit handelsüblichen Zuschlagstoffen hergestellten Vergleichsmaterialien (Ind. Plast. modernes 1. 39, 41, 43, 45, 47, 49. Sept./Okt. 1949. U. S. Dep. of Agriculture. Agricultural Res. Administration.) L. LORENZ. 7176

L. N. Phillips, *Das R.A.E.-Ohne-Druck-Verfahren zum Verformen von „Durestos“*. „Durestos“, ein mit wasserlöslich. Phenol-Formaldehydharz getränkter Asbestfaserfilz, kann ohne Druck zu Hohlgeschichtkörpern verarbeitet werden durch Anfeuchten der Faserfilze mit warmem W., Aufbringen eines mit Furfuralkohol modifizierten u. mit Paraformaldehyd aktivierten Resorcin-Formaldehydharzes zum Verkleben der Filzschichten, Aufdrücken der Faserfilze auf die Form mittels Handrollern, Konfektionieren, Trocknen bei 75° u. Härten bei 150°. — Auch aus Cellulosefaserfilzen dürften bei Verwendung eines mit Polyvinylbutyral plastifizierten Phenolharzes ohne Druck Hohlgeschichtkörper herstellbar sein. (Brit. Plast. 21. 535—41. Okt. 1949.) GROHN. 7176

—, *Industrielle Anwendung von Itaconsäure*. Ihre Verwendung bei der Herstellung von Alkydharzen. Durch teilweisen (10—15%) Austausch der Phthalsäure durch Itaconsäure werden Alkydharze mit verbesserten Eigg. erhalten. Ester der Itaconsäure mit einwertigen Alkoholen, bes. Allylalkohol, geben mit Vinylderivv. Mischpolymerisate mit verbesserter Härte, Abriebfestigkeit u. geringer Schwindung. (Chem. Age 61. 15. 2/7. 1949.) GROHN. 7176

G. Génin, *Die Verwendung von Milchsäure in der Fabrikation der Lacke und Kunstharze*. Milchsäure läßt sich unter bestimmten Bedingungen polymerisieren, u. zwar handelt es sich hierbei um eine intramol. Wasserabspaltung, die zur Esterbdg. führt. Die so erhaltenen Polymerisationsprodd. können mit anderen Stoffen, die funktionelle Gruppen besitzen, wie z. B. Alkoholen, Aldehyden, Kohlenhydraten, fetten Ölen u. gewissen Metallsalzen, reagieren. Man erhält auf diese Weise Kunstharze von guter Haftfestigkeit, Dauerhaftigkeit u. Widerstandsfähigkeit. Vf. gibt anschließend Einzelheiten über die Darst. der Milchsäurepolymeren u. die Herst. bestimmter Harze mit wechselnden Eigenschaften. (Lait 29. 91—99. Jan./Febr. 1949.) S. MEIER. 7176

N. R. Bhow und Henry F. Payne, *Styrol-Mischpolymere in Alkydharzen*. Konjugierte Fettsäuren von dehydratisiertem Ricinusöl werden der Mischpolymerisation mit Styrol unterworfen u. darauf mit Phthalsäureanhydrid u. Glycerin zu Alkydharzen umgesetzt, welche in Klar- u. Weißlacken den üblichen Alkyden in Trockenfähigkeit u. chem. Resistenz überlegen sind. (Amer. Paint J. 34. Nr. 4. 75. 17/10. 1949. Brooklyn, N. Y., Polytechnic Inst. of Brooklyn.) SCHEIFELE. 7176

Walter Scheele, Margret Fredenhagen und Thies Timm, *Neuere Sulfonamidharze*. Es wird die Messung der Viscosität behandelt u. zwar von Ein- u. Mehrkomponentenharzen. Die Messung hat bei konstanter Temp. zu erfolgen. Die Fließkurven der rheolog. Best. sind Gerade, die alle durch den Nullpunkt gehen u. prakt. gleiche Neigung zeigen. Bei Einw. von Formaldehyd auf die Schmelze von p-Sulfamidobenzoesäurepropylester entstehen Harze, die nicht genau reproduzierbar sind. Geringen Mengen von Verunreinigungen erweisen sich von Einfl. auf die Glasbdg. u. sind wichtig zur Unterdrückung der Kristallisation. Bin. Mischungen ergeben prakt. Parallelen bei Viscositätsstemperaturmessungen, was auf gleichartigen inneren Aufbau der gemischten Sulfonamidgläser deutet. N-Methylen-p-toluolsulfamid/Toluolsulfamid, —/Benzolsulfatoluidid, —/Toluolsulf-1-naphthylamid, —/Toluolsulf-2-naphthylamid, —/p-Benzolsulfamidobenzoesäure, —/N<sup>1</sup>-Benzolsulfonylsulfanilamid/Toluolsulf-2-naphthylamid wurden untersucht u. festgestellt, daß die Viscositätsisothermen mehrerer Systeme in einer Kurve zusammenfallen mit Ausnahme des Syst. N-Methylen-p-toluolsulfamid/p-Benzolsulfamidobenzoesäure. Aus den erhaltenen Resultaten wird auf den inneren Aufbau der Sulfonamidharze geschlossen. (Kunststoffe 39. 143—147. Juni 1949. Hannover, TH.) SCHLÄGER. 7176

—, *Fasern mit Harz als Bindemittel*. Hinweis auf ein harzartiges Isoliermaterial „Tufnol“, das als Bindemittel für Papier, Gewebe oder Asbest verwendet werden kann. Die daraus hergestellten Prodd. sind gegen Temp. von —183° bis 200° beständig. — Anwendungsbeispiele. (Electronic Engng. 21. 432. Nov. 1949.) SCHLÄGER. 7204



—, *Mechanische Eigenschaften von gewalzten plastischen Massen.* Ergebnisse von physikal. Prüfungen bei gewalzten plast. Massen aus ungesätt. Polyestern u. Phenolharz mit Füllstoffen aus Glas bzw. Asbest, Baumwolle usw. Für Bestimmungen bei extremen Temperaturbedingungen ist ein Spezialapp. konstruiert worden. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 733. 23/12. 1949.)

SCHLÄGER. 7204

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: David T. Mowry und George E. Ham, Dayton, O., V. St. A., *Vinylhalogenbenzoate* der Zus.  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  (X = Halogen), die besser als unsubstituierte Vinylbenzoate zur Herst. von Mischpolymerisaten mit Vinylacetat (I) geeignet sind, erhält man durch Verestern von halogensubstituierten Benzoesäuren mit I in Ggw. von Hg-Salzen u. zweckmäßig von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Polymerisationsinhibitoren, wie Hydrochinon (II), Pyrogallol, Cu-Salzen usw. Sie sind auch erhältlich durch Rk. von  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit Halogenbenzoesäuren in Ggw. von Zn- oder Cd-Salzen. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 236 g p-Chlorbenzoesäure, 258 g I, 5 g Hg-Acetat, 0,5 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 7 g II 36 Stdn. auf dem Wasserbad, dest. überschüssiges I u. Äthylidendiacetat im Vakuum ab, u. den Rückstand bei Kp.<sub>20</sub> 122—123°, so erhält man den nach dem Abkühlen sich verfestigenden p-Chlorbenzoesäurevinylester, F. 48—49° (aus verd. Alkohol). Aus o-Chlorbenzoesäure u. I entsteht analog der o-Chlorbenzoesäurevinylester, K.<sub>12</sub> 115—117°. (A. P. 2 465 316 vom 27/3. 1948, ausg. 22/3. 1949.)

STARGARD. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: David T. Mowry und George E. Ham, Dayton, O., V. St. A., *Vinylalkoxybenzoate* (vgl. vorst. Ref.) (X = Alkoxyrest mit 1—4 C-Atomen), die als Zwischenprodd. zur Herst. von Mischpolymerisaten dienen sollen u. hierzu wesentlich besser geeignet sind als nicht alkoxysubstituierte Vinylbenzoate, erhält man durch Umestern der entsprechend substituierten Benzoesäureester mit Vinylacetat (I) in Ggw. geeigneter Umesterungskatalysatoren, wie Hg-Salzen, bes. Hg-Acetat (III) u. zweckmäßig in schwefelsaurer Lsg. u. in Ggw. von Polymerisationsinhibitoren, wie Hydrochinon (II), Pyrogallol, Cu-Salzen usw. Man erhält sie auch durch Rk. von  $\text{C}_2\text{H}_2$  mit alkoxysubstituierten Benzoesäuren in Ggw. von Zn- oder Cd-Salzen. Man kann z. B. ein Gemisch aus 594 g Anissäure, 684 g I, 3 g II, 14 g III u. 2 cm<sup>3</sup> konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  36 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzen, danach überschüssiges I u. unerwünschte Nebenprodd. durch Vakuumdest. entfernen u. den Rückstand bei Kp.<sub>30</sub> 140° dest. u. erhält p-Methoxybenzoesäurevinylester, F. 57—58°. (A. P. 2 465 317 vom 27/3. 1948, ausg. 22/3. 1949.)

STARGARD. 7173

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: David W. Young, Roselle, und William J. Sparks, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Mischpolymerisaten aus Multiolefinen und Vinyläthern.* Als Multiolefine, die in Mengen von 1—70% angewandt werden, sind Butadien, Isopren, Piperlyten, 2-Methylpentadien-(1,3) (III), Dimethylbutadien, Dimethylallyl, Myrcen, Alloocymen, als Vinyläther Vinylisobutyläther (II) (Kp. 93—100°), Dimethylallyläther, Divinyläther (Kp. ca. 35,5°), Vinylpropyl-, -phenyläther (Kp. ca. 155°), Vinylmethyl-, -amyläther, N-Vinyl- $\alpha$ -methylindolinäther genannt. Man polymerisiert mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren bei 10 bis —164°. — 1000 (Gewichtsteile) III u. 1000 II werden mit festem  $\text{CO}_2$  auf —75 bis —78° gekühlt u. 400 einer 3,9% ig.  $\text{BF}_3$ -Lsg. in Äthylchlorid u. nach 10 Min. 10 Isopropylalkohol zugesetzt. Das Polymere (I) wird entfernt, mit W. gewaschen u. bei ca. 30° im Vakuum getrocknet. Mol.-Gew. 38000. 100 (Teile) I, 5 ZnO, 1 Stearinsäure, 9 Ruß, 0,4 Tetramethylthiurammonosulfid („Monet“) u. 1,5 S werden gemischt u. 30 Min. bei 387° F vulkanisiert. Man kann I auch in Ölen, z. B. Leinöl bei 200—300° kochen u. erhält einen Lack. Polymere mit der JZ. 1—10 bzw. unter 50 dienen als Kautschukersatz, die mit JZ. bis 300 als therm. härtende Harze. Man kann I auch als Zusatz zu Schmierölen verwenden; sie reagieren auch mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  u. können danach zum Verdicken von Schmierölen dienen. (A. P. 2 462 703 vom 29/12. 1945, ausg. 22/2. 1949.)

PANKOW. 7173

Lee T. Smith, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Mischpolymerisation von Vinylverbindungen und Allylthern mehrwertiger Alkohole*, wie Diallylthylenglykol, Allylglycerin, Allylstärke, Allylcellulose, Tetraallylpentaerythrit. Als Vinylverb. sind genannt: Methylmethacrylat, Vinylacetat, Styrol, Allylphthalat, -succinat, Butadien, Chlorbutadien, Cyclopentadien. Man erhält weiche, kautschukartige bis harte, spröde Massen, die unlösl. u. unschmelzbar sind. — Man läßt eine Mischung aus 20 (Gewichtsteilen) Allylstärke u. 20 Styrol mit 0,5 Benzoylperoxyd bei Raumtemp. im geschlossenen Behälter stehen u. erhält ein hartes, zähes, in Aceton etwas quellendes Polymeres. (A. P. 2 462 817 vom 26/4. 1946, ausg. 22/2. 1949.)

PANKOW. 7173

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: George William Stanton und Charles Everett Lowry, Midland, Mich., V. St. A., *Herstellung eines Vinylidenchlorid-Butadien-Vinylverbindung-Mischpolymerisats.* Man polymerisiert 30—80 (bes. 35—70) (%) Vinylidenchlorid (I), 15—50 (25—45) Dien-KW-stoff (Butadien oder Isopren) (II) u. 5—35 (5—25)



*Isobutylen*, vorteilhaft in wss. Emulsion. Das Polymere eignet sich als Verpackungsmaterial für gefrorene Nahrungsmittel, als elektr. Isoliermaterial u. für Schuhsohlen. — Das Polymerisat aus 20—80 (20—70) I, 15—50 (20—40) II u. 5—50 *Vinylacetat* eignet sich für Überzüge u. Klebmassen; das aus 20—80 (20—65) I, 15—50 (25—35) II u. 5—50 (10—50) *Vinylchlorid* für Überzüge; das aus 15—80 (15—60) I, 15—50 (25—40) II u. 5—70 (15—60)  $\alpha$ -*Methylstyrol* für Schuhsohlen u. elektr. Isoliermaterial; das aus 15—85 (15—70) I, 15—50 (20—45) II u. 5—70 (10—50) *Äthylacrylat* für Überzüge (z. B. auf Papier oder Gewebe), als Klebmittel u. als elektr. Isoliermaterial. Alle genannten Mischpolymerisate sind vulkanisierbar, zeigen gute Lösungsmittelfestigkeit u. werden erst bei tiefen Temp. spröde. A. P. 2 463 571—2 463 575 vom 16/5. 1946, ausg. 8/3. 1949.) PANKOW. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Henry A. Walter, Longmeadow, Mass., V. St. A., *Härtungskatalysator für thermisch härtende Stoffe und Polymerisationskatalysator für Vinylverbindungen*. Er besteht aus Di-[arylsulfonyl]-peroxyden der Formel  $R C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot R$  ( $R = H$  oder ein aliph., arom. oder cycl. Rest), z. B. *Di-[p-tolulolsulfonyl]-*, *Di-[4-äthylbenzolsulfonyl]-*, *Di-[2,4-dimethylbenzolsulfonyl]-*, *Di-[β-naphthalinsulfonyl]-*, *Di-[4-cyclohexylbenzolsulfonyl]-peroxyd*, die in Mengen von 0,1—1 (Teil) pro 100 Aminoplast angewandt werden, beim Erhitzen z. B. auf 150° unter Säurebildg. zerfallen u. dadurch härtend wirken. Sie dienen auch zur Polymerisation von *Vinyl-*, *Acrylverb.*, *Styrol*, *Butadienen*, bes. von in saurem Medium polymerisierbaren Stoffen, wie *p-Methylstyrol* (I),  $\alpha$ -*Methyl-*, *2-Methyl* I. (A. P. 2 467 280 vom 29/3. 1946, ausg. 12/4. 1949.) PANKOW. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: John K. Fincke, Dayton, O., V. St. A., *Wärmestabilisator für Polyvinylchlorid oder Mischpolymerisate* aus mindestens 70% *Vinylchlorid* mit anderen *Vinylverb.*, bestehend aus Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen von *Nitroalkanen*, wie die Na-Salze von Nitromethan, Nitroäthan, 1-Nitropropan, 1- oder 3-Nitro-n-butan, die in Mengen von 0,1—5 Gew.-% angewandt werden. (A. P. 2 464 177 vom 15/4. 1948, ausg. 8/3. 1949.) PANKOW. 7173

Wingfoot Corp., Akron, O., übert. von: Fred W. Cox, Cuyahoga Falls, und James M. Wallace jr., Akron, O., V. St. A., *Stabilisieren von Vinylhalogenidharzen* gegen Verfärbung durch Zusatz von 0,05—10, bes. 0,5—5% *Sb-Alkalitartrat*, bes. *Sb-K-* oder *Sb-Na-Tartrat*. — Ausführungsbeispiel. (A. P. 2 461 531 vom 15/6. 1945, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW. 7173

Carbide and Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: Richard W. Quarles, Pittsburgh, und Clayton I. Spessard, Leechburg, Pa., V. St. A., *Herstellung von Lösungen und Dispersionen von Vinylchloridharzen*. Man verwendet als Lösungsm. oder Dispergiermittel Mischungen aus gewissen Glykoläthern (I) mit fl. arom. KW-stoffen mit 10—40% I (berechnet auf die Mischung). Als I sind genannt: die Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, Butyl- u. 2-Äthylbutyläther des Äthylen- u. Diäthylenglykols; als KW-stoffe Bzl., Toluol, Xylol, Äthyl-, Isopropylbenzol. Diese Mischungen lösen die niedrigmol. Emulsionsvinylchloridharze (einschließlich der Mischpolymerisate von Vinylchlorid u. Vinyl- u. Acrylsäureestern, Acrylnitril, Maleaten u. Fumeraten u. gegebenenfalls geringen Mengen von Malein-, Acryl-, Methacrylsäure, Monomethylmaleat, Butylacrylat, Vinylbutyrat u. a.) u. dispergieren höhermol. (Mol.-Gew. über 20000). Zur Herst. von Überzügen mischt man beide u. härtet den Überzug nach Aufbringung der Dispersion auf die Unterlage bei 250—400° F 3—60 Minuten. — 35 (Gewichtsteile) *Vinylchlorid-Vinylacetat* (96:4%) -*Emulsionsmonoöthylpolymerisat* (Mol.-Gew. 24000), 7 Di-(2-äthylhexyl)-phthalat, 6 Äthylenglykolmonoäthyläther, 52 Xylol werden 40 Stdn. in der Kugelmühle gemischt. 100 dieses Organosols werden mit 23,3 einer Mischung von 15 eines *Vinylchlorid-Vinylacetat-Maleinsäure* (86:13:1%) -*Mischpolymerisats* (Mol.-Gew. 10000), 22 Äthylenglykolmonomethyläther u. 63 Toluol zu einer Überzugsmasse gemischt, die auf Al-Folie aufgebracht u. 5 Min. bei 325° F gehärtet wird u. einen zähen, biegsamen, gut am Metall haftenden Film bildet. — Weitere Beispiele. Diagramme. (A. P. 2 461 613 vom 5/7. 1947, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW. 7173

Franco Codignola und Mario Piacenza, Italien, *Herstellung von Ausgangsstoffen für die Fabrikation von Polyamiden*. Furfural wird in Ggw. von Pt-Schwarz u. FeCl<sub>3</sub> zu einem Gemisch von n. Amylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol (I), 1,2-Pentamethylenglykol u. 1,5-Pentamethylenglykol (II) hydriert. Aus I durch Hydrierung mit Cu-Chromit weitere Mengen II. Hieraus mit HCl-Gas in Ggw. von wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5-Dichlorpenta(n) (III), dann mit NaCN *Pimelinsäuredinitril*, das zu *Pimelinsäure* verseift oder in fl. NH<sub>3</sub> mit RANEY-Ni zu 1,7-*Heptamethylendiamin* hydriert wird. Die Säure u. das Diamin können zu ihrem gemeinsamen Salz umgesetzt u. dieses polymerisiert werden. — Aus III u. NH<sub>3</sub> in Ggw. von Cu-Katalysator, 1,5-*Pentamethylendiamin* (VII). — Aus II mit HCl 1-Chlor-5-oxypentane, dann mit NaCN das Mononitril u. durch Verseifung die Oxysäure. Aus dieser mit HCl die Verb. Cl·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·COOH (XII), die mit NH<sub>3</sub> zu *salzsaurem ω-amino-*



capronsäurem  $NH_4$  umgesetzt wird; hieraus  $\omega$ -Aminocapronsäure u. durch Wasserabspaltung  $\epsilon$ -Aminocaprolactam. — Aus Furfurrol neben II auch Dihydropropan (IV), das zu Tetrahydropyran hydriert wird. Behandlung dieser Verb. mit HBr in wss. Essigsäure gibt 1.5-Dibrompentan. — IV liefert beim Erhitzen mit 0,2nHCl, Neutralisieren mit NaOH u. Vakuumdest.  $\delta$ -Oxyvaleraldehyd (VI), der mit Cu-Chromit zu II hydriert wird. — Aus Furfurrol über Furan Tetrahydrofuran, dann 1.4-Dibrombutan u. 1.4-Diaminobutan (V) oder Tetramethylen-1.4-dinitril (IX). Das Nitril wird zu Adipinsäure verseift u. diese mit V zu einem polymerisierbaren Salz umgesetzt. — Hydrierung von VI in fl.  $NH_3$  mit RANEY-Ni zu Aminopentan, das über das Bisulfat gereinigt, zu 1-Chlor-5-aminopentan (VIII) chloriert u. mit  $NH_3$  zu VII umgesetzt wird. Aus VIII mit NaCN Aminocapronsäurenitril, dann Aminocapronsäure u. Caprolactam. — Furfurrol wird zu Brenzschleimsäure oxydiert, diese mit RANEY-Ni zu Tetrahydrofuran-carbonsäure hydriert. Decarboxylierung zu Tetrahydrofuran. — IX kann zu Hexamethylendiamin hydriert werden. — Aus XII mit KCN  $\epsilon$ -Nitrilcapronsäure; Überführung in den Äthylester, Hydrierung zu  $\xi$ -Aminoönanthsäureäthylester, Verseifung zu  $\xi$ -Aminoönanthsäure, Wasserabspaltung zu  $\xi$ -Aminoönantholactam. (F. P. 944 330 vom 6/2. 1947, ausg. 1/4. 1949. It. Priorr. 7/2., 19/2. u. 17/9. 1946.)

DONLE. 7181

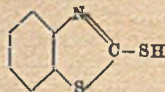
E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Allan K. Schneider, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung S-haltiger Polyamide durch Rk. von N-Methylol- oder N-Alkoxy-methylpolyamiden mit Thiolen, wie 1-Thiosorbit (I), Octadecylmercaptan,  $C_2H_5SH$ ,  $CH_3SH$ ,  $C_4H_9SH$ , Mercaptoessigsäure, Diäthylaminoäthanthiol in Ggw. saurer Katalysatoren. Die Reaktionsprodd. sind löslicher als die einfachen Polyamide. Erhitzt man sie mit Säuren (Malein-, arom. Sulfonsäuren), so gehen sie in unlösl., unschmelzbare Prodd. über. Sie können leicht oxydiert, z. B. mit  $H_2O_2$  in Sulfoxyde oder Sulfone umgewandelt werden, die zum Teil in W. lösl. sind. Die S-enthaltenden Polyamide eignen sich zur Herst. von Fasern, Filmen, Überzügen, Klebmitteln. Die wasserempfindlichen Stoffe können als Gelatineersatz bei der Herst. photograph. Emulsionen dienen. Man kann auch Fasern oder Filme der Polyamide in Thiollsg. legen u. so das Deriv. herstellen. — Man behandelt faserbildendes Polyhexamethylenadipamid mit  $CH_3O$  u. Methanol in Ggw. von  $H_3PO_4$ . 20 (Gewichtsteile) des N-Methoxymethylpolyamids werden bei 60° in 64 Methanol u. 20 W. gelöst. Zu der Lsg. gibt man bei Raumtemp. eine Lsg. von 11,5 l in 10 W. u. 24 Methanol. Zu der homogenen Lsg. gibt man 5 konz. HCl in Methanol, erwärmt 45 Min. auf 60° u. läßt 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Man gießt in W. u. wäscht das gummiartige Produkt. Man kann es aus Lsg. oder Schmelze zu kalt rekbaren Filmen oder Fasern formen. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 462 430 vom 30/12. 1943, ausg. 22/2. 1949.)

PANKOW. 7185

Clark N. Robinson, Meet the plastics. New York: Macmillan. 1949. (182 S.) \$ 3,75.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

G. A. Bloch, Je. A. Golubkova und L. M. Kuhlberg, Schnellkontrolle bei der Herstellung von Gummischlenkmischungen. Die Schnellkontrolle beruht auf chem. Analyse der Ausgangsstoffe sowie der rohen Gummischmungen nach der Tropfmethode. Zur Best. von Captax (s. nebenst. Formel) werden einige Körnchen der Probe in einem kleinen Tiegel mit 2—3 Tropfen 1% ig. NaOH-Lsg. behandelt, dann 2 Tropfen A. zugeben u. abfiltriert. Das Filtrat wird mit 2 Tropfen 10% ig.  $HNO_3$  u. 2—3 Tropfen n.  $Bi(NO_3)_3$ -Lsg. versetzt; gelbe Färbung deutet auf Captax hin, auch in Ggw. von Thiuram (I), ZnO, MgO, Koalin, Kreide, S u. RuB. I wird in der Weise bestimmt, daß die Probe oder der eingedampfte Extrakt davon im Reagensglas mit 0,3 g Harnstoff geschmolzen wird. Die smaragdgrüne Schmelze wird noch 1—2 Min. weiter erhitzt, abgekühlt, mit 2—3  $cm^3$  W. versetzt, bis zur Lsg. des größten Teils des gebildeten Nd. erhitzt, abgekühlt, mit HCl angesäuert u. mit 1 Tropfen  $FeCl_3$ -Lsg. versetzt. Die rote Färbung des Fe-Rhodanids zeigt die Ggw. von I an. Zur Best. von Diphenylguanidin (II) wird ein Papierstreifen mit einer alkoh. Phenolphthaleinlsg. angefeuchtet u. dann mit der benzol. oder äther. Lsg. bzw. Extrakt der Probe betupft; Rosafärbung zeigt die Ggw. von II an. Die Identifizierung von Diazoaminobenzol (III) beruht auf der Bldg. von Cd-Salz in alkal. Lsg.; hierzu wird die Probe auf der Tropfplatte in 2 Tropfen A. gelöst, mit 1 Tropfen 2nCdSO<sub>4</sub>-Lsg. versetzt, umgerührt u. mit einigen Tropfen 1% ig. NaOH-Lsg. versetzt. Bei Ggw. von III entsteht ein orangeroter Niederschlag. Aldol- $\alpha$ -naphthylamin (IV) wird in der Weise bestimmt, daß die Probe im Mikroreagensglas in einigen Tropfen A. gelöst, mit 10% ig.  $HNO_3$  angesäuert u. tropfenweise mit 1% ig. K- oder Na-Chromatlsg. versetzt wird; bei Ggw. von IV lila-violette Färbung. Zur Best. von Phenyl- $\beta$ -naphthylamin (Neosan) (V) wird auf Papier ein benzol. 4-Nitroanilinlsg. (1 mg/ $cm^3$ ) aufgestrichen u. nach der Verdampfung des Bzl. nacheinander mit HCl u. Alkylnitrit in Dampfform 3—5 Sek. behandelt. Hierauf wird auf





das Papier die äther. Lsg. der Probe aufgetragen; bei Ggw. von V bildet sich ein rotvioletter Farbstoff, der durch gasförmige HCl oder NH<sub>3</sub>-Dämpfe nicht verändert wird. ZnO wird in Ggw. von MgO, Kaolin u. Kreide in der Weise bestimmt, daß einige mg der Probe auf die Tropfplatte gebracht u. dann mit 2—3 Tropfen einer 1%ig. alkoh. Diphenylcarbacid-lsg. behandelt werden; bei Ggw. von ZnO färbt sich der Nd. intensiv rot, wobei die Färbung bei der Behandlung mit 10%ig. Essigsäure nicht verschwindet. *Synthet. Kautschuk* auf der Grundlage von Na als Katalysator wird durch Verbrennen der Probe auf einem Messer u. Aufpressen von mit W. angefeuchtetem Phenolphthaleinpapier bestimmt, während *Chloropren-* oder *Chlorvinylkautschuk* zunächst einer pyrogenen Zers. unterworfen u. das entwickelte HCl-Gas mittels Kongopapier festgestellt wird. Zur Best. der genannten Bestandteile in den rohen Gummimischungen werden diese in nachst. Weise behandelt. Captex wird durch Erhitzen mit A. soliert u. der eingedampfte Extrakt wie oben behandelt. Zur Best. von I werden 0,3—0,4 g der zerkleinerten Probe mit 3—5 cm<sup>3</sup> Aceton versetzt, unter Schütteln erhitzt, einige Körnchen 2%ig. Zn-Amalgam u. 2—3 Tropfen konz. NH<sub>4</sub>OH zugegeben u. geschüttelt. Die Lsg. wird abgossen, mit einigen Tropfen 1%ig. CuSO<sub>4</sub>-Lsg. u. einigen Tropfen Chlf. versetzt u. geschüttelt. Bei Ggw. von I färbt sich die Chloroformschicht intensiv gelb bzw. gelbbraun. Zur Best. von II wird die Probe mit A. extrahiert, der Extrakt eingedampft, mit Ae. ausgezogen u. nach dem Verdampfen des Ae. mit einigen Tropfen einer Lsg. von Ni-Dimethylglyoxim versetzt; Rosafärbung zeigt die Ggw. von II an. S wird durch die Blaufärbung bestimmt, die beim Erhitzen von ca. 0,25 cm<sup>3</sup> Pyridin, versetzt mit einigen Tropfen 2nNaOH-Lsg., mit der Probe entsteht. Zur Best. des ZnO werden 0,3—0,4 g der Probe mit 3—5 cm<sup>3</sup> 20%ig. Essigsäure erhitzt, worauf der Extrakt bis zur Trockne eingedampft, in 2 Tropfen W. u. 1 Tropfen 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. mit 2—3 Tropfen einer NH<sub>4</sub>-Hg-Rhodanidlsg. versetzt wird; Blaufärbung zeigt die Ggw. von ZnO an. Falls in der Probe keine färbenden Bestandteile vorhanden sind, kann das ZnO nach dieser Meth. ohne Zerlegung mit Essigsäure bestimmt werden. MgO wird gleichfalls durch Extraktion mit Essigsäure bestimmt, indem der eingedampfte Extrakt in W. u. 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit 3—4 Tropfen einer alkoh. Lsg. von Chinalizarin (1.2.5.8-Tetraoxyanthrachinon) (1—2 mg in 10 cm<sup>3</sup> A.) u. tropfenweise mit überschüssiger 2nNaOH-Lsg. versetzt wird; bei Ggw. von MgO scheidet sich ein blauer Nd. ab. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 4. 20—22. April 1949. Kiew, Technol. Inst. der Leichtind.)

R. RICHTER. 7258

Charles O. Hopping, Long Beach, Calif., V. St. A., *Dichtungsmittel für Fahrzeugbereifungen*. In den preblutgefüllten Schlauch der Bereifung wird durch das Ventil eine fl. M. eingespritzt, die bei Verletzung des Schlauches durch Nagelstiche usw. die Löcher sofort abdichtet, indem sie zum Teil durch das Loch nach außen dringt u. zwischen Schlauch u. Mantel trocknet. Seetang wird 5 Stdn. lang mit frischem W. verrührt. Zu 1 Quart der dabei entstehenden Fl. (I) wird 1/4 Unze gepulverter Stahlwolle getan u. die Fl. zum Sieden erhitzt. Es werden dann 10 (Eßlöffel) wasserflotierter SiO<sub>2</sub> unter Umrühren u. 6 von gemahlenem Flachssamen sowie 6 von gemahlenem Ulmensamen zugesetzt. Beim Dickwerden der M. wird das Erhitzen beendet u. die M. mit I verdünnt. An Stelle der Stahlwolle ist gepulverter Seetang verwendbar. (A. P. 2 469 039 vom 7/3. 1947, ausg. 3/5. 1949.)

B. SCHMIDT. 7243

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: John Richard Rafter, Sharon, Mass., V. St. A., *Verbinden von Kautschuk mit Magnesium oder dessen Legierungen*. Man behandelt die Mg-Oberfläche mit einem säurehaltigen mehrwertigen Alkohol (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuertes Äthylen-, Propylen-, Butylenglykol, Glycerin, Erythrit, Sorbit, Polyäthylenglykole, Polyglycerine, Glycerinmonochlorhydrin, -monomethyläther), wäscht, trocknet u. bringt ein Kautschukumwandlungsprod. (Chlorkautschuk, wie Ty-Ply R, Q oder S, Kautschukhydrochlorid, wie Bondoprene R oder S, cyclisierter oder isomerisierter Kautschuk, wie Reanite) auf u. vulkanisiert die Kautschukmischung (Naturkautschuk, Buna S, Buna N, Neopren, Butylkautschuk). — Man legt einen Mg-Streifen mehrere Tage bei Raumtemp. in ein Äthylenglykol, das pro 200 (Volumenteile) wenig (z. B. 2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält; der Streifen wird getrocknet, mit Ty-Ply R-Zement überzogen, getrocknet, eine Kautschukmischung gegen die Metalloberfläche gepreßt u. so vulkanisiert. (A. P. 2 459 744 vom 18/12. 1944, ausg. 18/1. 1949.)

PANKOW. 7243

### ||XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik.

Georges Vautier, *Synthetische Parfüme*. Allg. Betrachtungen über die Bedeutung der natürlichen Riechstoffe neben den synthetischen. (Ind. Parfümerie 4. 349. Sept. 1949. Bourg-La-Reine.)

L. LORENZ. 7276

T. Ruemele, *Synthetische Blütenparfüms*. 1. Mitt. Vf. gibt eine Reihe von Rezepten für Blütenparfüms aus synthet. Stoffen an, u. zwar für den Duft von Rosen, Veilchen,



Narzissen, span. Wicke u. Hyazinthen. (Perfum. essent. Oil. Rec. 40. 287—90. Aug. 1949.)  
GRAU. 7276

T. Ruemele, *Synthetische Blütenparfüms*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Zusammenstellungen für Flieder-, Maiglöckchen-, Nelken-, Jasmin-, Mimosen-, Heliotrop- u. Lavendelparfum aus synthet. Geruchsstoffen. (Perfum. essent. Oil. Rec. 40. 324—26. Sept. 1949.)  
GBAU. 7276

Charles Morel, *Gleichgewicht der Komponenten in Parfümem mit besonderer Berücksichtigung der Viktorianischen Buketts*. 1. Mitt. VI. beschäftigt sich mit den Analogiebeziehungen der Gerüche zu den Farben, wie sie beide von den Pflanzen geboten werden. Die Einteilung der Grundgerüche wird besprochen, an deren Namen die Endung -al gehängt wird (z. B. Lilal, Lavendal, Nerolal, Jasmal, Violal usw.). Die Häufigkeit der einzelnen Gerüche in zusammengesetzten Parfümen für die typ. Gruppen (Lilal-Mugal-Lavendal, Lilal-Mugal-Rosal, Lavendal-Rosal-Oriental) wird mitgeteilt. Von den Geruchstypen Rose, Neroli, Heliotrop usw. wird der mittlere relative Geh. an Bestandteilen in % angegeben. So besteht z. B. Neroli-Parfüm aus 70% Rosal, 10% Nerolal u. 20% Lilal. (Soap, Parfum. Cosmet. 22. 590—95, 614. Juni 1949.)  
FREYTAG. 7276

Charles Morel, *Gleichgewicht der Komponenten in Parfümen mit besonderer Berücksichtigung der Viktorianischen Buketts*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Eingehende Besprechung der zusammengesetzten Parfüme, der halbexot. Mischungen, der oriental., östlichen u. exot. Noten von Parfümen, welche Begriffe definiert werden, sowie der 4. Gruppe der Gerüche. (Soap, Parfum. Cosmet. 22. 706—09. Juli 1949.)  
FREYTAG. 7276

Max Stoll, *Neue Synthesen auf der Basis Nerolidol*. Die Ausbeute bei der Oxydation von Linalool zu Citral nach der Meth. von SEMMLER konnte wesentlich verbessert werden (vgl. Helv. chim. Acta 32. [1949.] 1354). Nerolidol, das synthet. oder aus essence de cabreuva gut zugänglich ist, gibt bei dieser Oxydation mit ca. 40% Ausbeute Farnesal, das mit Aceton zu Farnesylidenaceton kondensiert werden kann. Letzteres läßt sich nach ZOBRIST u. SCHINZ zu einem bicycl. Prod. — entsprechend Pseudojonon → Ionon — kondensieren (Ausbeute 50%). Der Geruch des cycl. Prod. ist stärker als der des nichtcycl., aber noch ziemlich schwach. (Ind. Parfumerie 4. 336. Sept. 1949. Genf, Maison Firmenich u. Co.)  
L. LORENZ. 7276

Laboratoire Rex (S. A. R. L.), Frankreich, *Mittel gegen Sonnenbrand*, gek. durch einen Zusatz von *p-Aminobenzoesäure* (I). — Beispiel: 3 (Teile) Lanolin, 3 Vaseline, 1 Vaselineöl, 3% I, etwas Farbstoff. (F. P. 942 355 vom 15/2. 1947, ausg. 7/2. 1949.)  
DONLE. 7285

Elisabeth Pfanner, Herrliberg, Zürich, Schweiz, *Öl- und fettfreies Lichtschutzmittel*. Es besteht aus mindestens einer öllösl., aber höchstens schwach wasserlösl., die kurzwelligen Lichtstrahlen absorbierenden Substanz u. mindestens einem leicht flüchtigen organ. Lösungsmittel. Als bes. geeignet sind Lsgg. von *Salicylsäuremethylester* u. *Diphenyl* in Aceton-A. bzw. Aceton-Wassergemischen angeführt, die schwer abwaschbar sind u. die Wäsche nicht beschmutzen. (Schwz. P. 259 249 vom 13/4. 1944, ausg. 1/6. 1949.)  
STARGARD. 7285

## XV. Gärungsindustrie.

W. Geiß, *Trübungen beim 1947er*. Verhinderung bzw. Beseitigung der Wärmestrübungen durch Erwärmung des Weines bis 38°. (Weinbau 4. 20—21. Jan. 1949. Bad Kreuznach, Landeslehranstalt.)  
KIELHÖFER. 7554

P. J. J. Franc de Ferrière, Jean Grenier de Ruère und Sylvain Siméon, *Einfluß des Klimas und des Bodens auf die Stickstoffernährung der Weinrebe im atlantischen Klima*. Der N-Geh. in den Blättern der Weinrebe wies im feuchten Jahr 1948 höhere Werte als im trockenen Jahr 1947 auf. Der Einfl. der Boden-Rk. auf die N-Ernährung zeigte im Kurvenbild in beiden Jahren eine gleichsinnige Tendenz mit Ausnahme des pH-Bereiches zwischen 7—7,5, wo im trockenen Jahr 1947 der N-Geh. in der Trockensubstanz bedeutend abfällt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1351—53. 20/4. 1949.)  
RABIUS. 7554

O. R. Schulz, *Die Herstellung von hochprozentigen sowjetischen Naturweinen*. Zur Erzeugung hochalkoholhaltiger Naturweine wurden Methoden der Nachverzuckerung angewandt u. eine stufenweise Gärung hierdurch erzielt. Verss. des Vf. zeigten, daß Temp. u. O<sub>2</sub>-Zuführung einen großen Einfl. ausüben. Versuchsbedingungen zur Umgehung der Nachverzuckerung werden beschrieben. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 9. Nr. 4. 40—43. April 1949. Cherson, Landwirtschaftl. Inst.)  
ECKE. 7554

J. H. Kilbuck, Fred Nussenbaum und W. V. Cruess, *Pektinenzyme bei der Weinherstellung*. Pektinenzyme werden in Australien u. Californien industriell zur Klärung von Weinen, bes. Fruchtweinen, nach der Fermentation angewandt. Die so behandelten Weine waren unbehandelten an Aroma u. Boquet überlegen. u. wiesen einen leicht erhöhten



Geh. an flüchtigen, neutralen Estern auf. Bes. wirksam bei der Klärung verschied. Fruchtweine war Pectinol W. (Food 18. 184. Juni 1949.) WALCKER. 7554

Paul A. Buck und G. L. Marsh, *Caramel in Wein und seine Bestimmung*. Caramel, das Nahrungsmitteln zur Färbung vielfach zugesetzt wird, ist chem. eine Mischung von Anhydriden, die aus Zuckern durch Pyrolyse in Abwesenheit von Aminoverbb. gewonnen wird. Die Anhydride wechseln in ihrer Zus. je nach der Temp., der Erhitzungsdauer u. dem p<sub>H</sub>. Die zusammengesetzten Anhydride sind nicht dialysierbar u. haben viele andere koll. Eigenschaften. Die Best. des Caramels ist von seinen Eigg. u. seiner Struktur abhängig. (Food 18. 184. Juni 1949.) WALCKER. 7554

W. A. Berg, *Die Pufferungsfähigkeit von Branntweinmaische unter den Bedingungen Usbekistans*. Vf. untersuchte die Ansäuerung u. Neutralisation der Weine u. den Einfl. des p<sub>H</sub>-Wertes auf die Gärung. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 9. Nr. 7. 26—29. Juli 1949.) ECKE. 7554

W. Geiß, *Probleme der neuzeitlichen Filtrieretechnik*. Betrachtungen über den Zerteilungsgrad der im Wein enthaltenen Stoffe, die Porengröße der Filtrierschichten, Sieb- u. Adsorptionswrk. derselben. Filtration mit Kieselgur u. mit Membran-Filtrierschichten. (Weinbau, wiss. Beih. 3. 44—52. Febr. 1949. Bad Kreuznach.) KIELHÖFER. 7554

E. Kielhöfer, *Über den Alkoholverlust bei der Gärung und den Einfluß der Schutzüberzüge in Lagerbehältern auf den Wein*. Auszüge aus 2 französ. bzw. californ. Arbeiten von MICHEL FLANCY, bzw. W. V. CRUESS u. Mitarbeitern über das vorst. Thema. Bemerkungen des Vf. hierzu. (Dtsch. Wein-Ztg. 85. Nr. 16. Wein u. Rebe 31. 16. 30/8. 1949. Trier.) KIELHÖFER. 7554

L. I. Tumanjanz, *Über die Alkoholverluste bei der Lagerung der Abgänge der Weingewinnung*. Die Verarbeitung der Trester muß baldmöglichst nach deren Anfall erfolgen, um Verluste an A- u. Weinsäure zu vermeiden. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 9. Nr. 7. 33. Juli 1949. Usbek. Weingewinnung.) ECKE. 7554

W. Geiß, *Ein Vorschlag zur Behandlung leerstehender Fässer*. Beschreibung der Herst. von wss. SO<sub>2</sub> aus verflüssigter SO<sub>2</sub> in Stahlflaschen zur Füllung von leeren Weinfässern. (Dtsch. Wein-Ztg. 85. Nr. 16. Wein u. Rebe 31. 14—15. 30/8. 1949. Bad Kreuznach, Landesweinbaulehranst.) KIELHÖFER. 7554

B. D. Hartong und A. P. van den Hoek, *Tristimulus-Colorimetrie in der Brauerei*. Besprechung der Physiologie des Farbsehens u. einer mathemat. Behandlung der Farbwerte. (J. Inst. Brewing 55. 156—64. Mai/Juni 1949. Phoenix-Brewery, Amersfoort, Holland.) HAEVECKER. 7590

H. Fink und H. Wildner, *Über die Bestimmung des Aschengehaltes in Hefe und Hefeextrakt*. Eingehende Beschreibung der Mineralstoffe u. der Aschenbest. der Hefe bei Aufzählung der Fehlerquellen. (Brauwissenschaft 1949. 145—50. Okt. 1949.) GRAU. 7592

H. Lloyd Hind, *Bestimmung des CO<sub>2</sub>- und Luftgehaltes des Bieres*. Die CO<sub>2</sub>-Best. von Bier kann nach folgenden Methoden erfolgen: 1. Gravimetr. Meth. durch Fällung des CO<sub>2</sub> als CaCO<sub>3</sub> u. Best. als CaO. 2. Messung des Saturatedruckes des CO<sub>2</sub> mittels Manometer, wobei der Partialdruck der Luft bei der entsprechenden Temp. abgezogen werden muß. 3. Gasometr. Meth. nach MARTIN (C. 1936. I. 3231). 4. Volumetr. Meth. nach GRAY-STONE (C. 1936. I. 3930). 5. Titrationsmeth. nach BAKER u. HULTON durch Rk. von Barytlg. mit Bier bzw. gekochtem (CO<sub>2</sub>-freiem) Bier u. Titration mit Oxalsäure. 6. Kombinierte Druck- u. Volumenmeth. nach GRAY u. STONE (C. 1938. I. 4729). 7. Meth. von ROTHSCHILD u. STONE durch Best. von CO<sub>2</sub> auf colorimetr. Wege mit Indigo-carmin als Indicator. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 305—16. Aug. 1949.) WALCKER. 7600

J. W. Tullo, W. J. Stringer und G. A. F. Harrison, *Bestimmung von Aluminium in Bier*. Durch Eindampfen, saure Oxydation nach PELOUZE, Ausziehen mit 8-Oxychinolin in Chlf. u. Messung der mit UV-Licht erregten Fluoreszenzintensität mit einem SPEKKER-Fluorometer können noch 0,01 Teile Al in 1 Million Teilen Bier nachgewiesen werden. Fe gibt gefärbte Lsgg., deren Absorption bei genügender Verdünnung mit Chlf. ebenso wie die schwache Fluoreszenz der Zn-, Cd u. Be-Verbb. u. die Ggw. von 20 anderen Elementen nicht stört. (Analyst 74. 296—99. Mai 1949. Dublin, St. James Gate Brewery, Chem. Labor.) BLUMRICH. 7600

A. W. Korotkewitsch und Je. M. Arbusowa, *Bestimmung des Glycerins in trockenen Weinen*. Glycerin (I) beeinflusst in hohem Maße den Geschmack des Weines. Zu dessen Best. oxydieren Vf. zur Entfernung anderer oxydierbarer Stoffe vorher mit 10% ig. Kalkmilchlg. u. reinem Alkohol. Nach Entfernung des A. wird I selbst durch Oxydation mit Chromsäure bestimmt. Die erhaltenen Werte sind etwas geringer als nach der gravimetr. Methode. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 9. Nr. 7. 29—31. Juli 1949.) ECKE. 7606

F. Trauth, *Ein Verfahren zum raschen qualitativen Nachweis von Süßstoff im Wein*. 25 cm<sup>3</sup> Wein werden auf 5 cm<sup>3</sup> eingedampft, der Rückstand wird dreimal mit je 10 cm<sup>3</sup>



Ae. oder Ae. + PAe. ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Lösungsm. wird der Rückstand verkostet. Die Emulsionsbildg. wird durch Zugabe von einigen Tropfen A. beseitigt. (Weinbau, wiss. Beih. 3. 106—08. April 1949. Neustadt/Haardt.) KIELHÖFER. 7606

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

**Kurt Neitzert**, *Deutsche Getreideforschung nach dem Kriege.* (Müllerei 2. 163. 5/5. 1949.)  
V. KRUEGER. 7664

**Hans Stetter**, *Kann man den Kleber verbessern? Sind die Kleberverbesserungsmittel gesundheitsschädlich?* Teigfeuchtigkeit u. Ofenhitze bewirken eine Umsetzung der chem. Mehlbehandlungsmittel zu Stoffen, von denen die meisten in der übrigen Nahrung ohnehin enthalten sind. Nur  $\text{KBrO}_3$  kann nicht auf Grund einer physiol. Wrkg., sondern auf Grund der geringen Dosierung als unschädlich angesehen werden. Eine Kleberverbesserung, nicht -vermehrung, kann durch Konditionierung sowie schonende Vermahlung erzielt werden. (Mühlen-Ztg. 3. 541—42. 5/11. 1949.) THOMAS. 7670

**M. Hengst, M. Röhrlich und M. Scheuer**, *Über den spezifischen Einfluß von Calciumverbindungen auf Teigführung und Backprozeß.* Im Hinblick auf die Vorschläge, das Calciumdefizit in der jetzigen deutschen Ernährung durch ein mit Calciumsalzen angereichertes Brot zu beheben oder zu verringern, werden Backvers. mit verschied. Calciumsalzen sowie mit  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  durchgeführt u. analyt. ausgewertet. Die zuletzt genannten 3 Salze erweisen sich als ungeeignet, ebenso wie die Calciumverbindungen.  $\text{CaCO}_3$  aber läßt sich sowohl als Zusatz zum Teig — ohne an der Sauerführung beteiligt zu sein — als auch als Zusatz zum Ausgangsmehl verarbeiten (vgl. PELSHENKE u. ROTSCH, C. 1948. I. 1366). 0,4 g  $\text{CaCO}_3$  auf 100 g Brot liefern geschmacklich das Optimum. Als Folgen des Zusatzes von  $\text{CaCO}_3$  werden festgestellt: eine sich günstig auswirkende Herabsetzung des Säuregrades (durch Neutralisation), die aber nur ca. 45% des theoret. Wertes ausmacht. Dies wird durch gesteigerte Säurebildg., durch die Sauerteigbakterien u. durch Vermehrung derselben (Stäbchen) verursacht. Die Gärzeit wird herabgesetzt. (Ernähr. u. Verpfleg. 1. 50—52. März 1949. Berlin N, Versuchsanst. für Getreideverwertung.) TÄUFEL. 7674

**R. W. Monerief**, *Sulfit in getrockneten Früchten und Vegetabilien.* Sulfit wirkt bestimmend auf die Farbenbeständigkeit von getrockneten Früchten usw. Verringert sich der Sulfitgeh., so beobachtet man eine Verfärbung des Trockengutes. Die Sulfitabnahme ist in hohem Maße abhängig von der Lagertemperatur. Ein Anstieg letzterer um  $10^\circ$  macht sich schon stark bemerkbar. Auch der Wassergeh. des Trockengutes wirkt sich auf die Flüchtigkeit von  $\text{SO}_2$  aus. So zeigt ein Ansteigen um 1,5—2% W. eine doppelt so große  $\text{SO}_2$ -Rückhaltung. Eine Verpackung in N-Atmosphäre wirkt stärker  $\text{SO}_2$ -erhaltend als eine solche in Luft. Es ist wahrscheinlich, daß  $\text{SO}_2$  sich an die Aldehyde u. Ketone, welche für den Geruch u. Geschmack von größter Wichtigkeit sind, anlagert. (Food Manufact. 24. 543—46. 1/12. 1949.) GRIMME. 7688

**Agnes Fay Morgan**, *Über den Vitamingehalt frischer, gekochter und konservierter Bohnen.* An 5 verschied. Arten frischer Bohnen wurde der Geh. an Thiamin, Riboflavin, Niacin, sowie der Verlust an diesen Vitaminen beim Kochen, Trocknen u. Konservieren bestimmt. (Food Ind. 21. 1498. Okt. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California.) REIF. 7690

**W. V. Cruess**, *Inaktivierung der Peroxydase zur Verbesserung des Geschmacks von gefrorenem Spargel.* Peroxydase, die beim Blanchieren des Spargels nicht vollständig zerstört wurde, verleiht stumpfen, heußähnlichen Geschmack. Sie wird abgetötet bei  $71^\circ$  innerhalb 15 Min., bei  $100^\circ$  bereits innerhalb 10 Min., dagegen ist sie bei dieser Temp. nach 5 Min. noch wirksam. Diese Zeiten u. Tempp. richtig einzuhalten, ist für die Lagerung gefrorenen Spargels wichtig. (Food Ind. 21. 1498. Okt. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California.) REIF. 7690

**O. Würges**, *Kunst Darm auf dem Weltmarkt.* Übersicht über die techn. Entw. des Kunst Darms im In- u. Ausland. (Wiss. Prax. Schlachthofwes., Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 1. 150—51. Juli 1949. Wiesbaden.) V. KRUEGER. 7750

**Heinz Schwerdt**, *Cellophan-Schäl Darm für Brühwürstchen und Bratwürste.* (Wiss. Prax. Schlachthofwes., Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 1. 123—25. Juni 1949. Braunschweig.) V. KRUEGER. 7750

**Georg Schwarz**, *Neue Erfahrungen beim Erhitzungsnachweis von Milch.* Vortragsreferat. — Für die Peroxydase (I)-Rk. kommen das Guajakreagens „Neu“ u. das Hocherhitzungsreagens „N 3“ in Frage. Zur Auslösung der I-Rk. sind zwei I-Einheiten nötig. Ausreichend erhitzte Milch enthält 0,1 Rohmilch ca. 37 I-Einheiten. Ungenügend erhitzte Milch läßt sich im Gemisch mit einwandfrei erhitzter Milch nachweisen. (Süddtsch. Molkeret-Ztg. 70. 283. 24/3. 1949. Kiel, Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft, Chem. Inst.) O. BAUER. 7756



Werner Leistner, *Eine Ziegenmilchprobe mit Bact. putidum*. Von einer ein Jahr alten, weißen deutschen Edelziege, die wegen Euterentzündung behandelt wurde, konnte mittels einer Zitronenlancette eine dickfl. Milch entnommen werden, in der durch Plattenkultur u. mkr. Bild *Bact. putidum* als Ursache festgestellt wurde. Eine Geschmacksveränderung der Milch war nicht aufgetreten. Nach 14 Tagen war die Milch infektionsfrei. (Berliner u. Münchener tierärztl. Wschr. 1949. Nr. 1. 5—6. Jan. Leipzig, Univ., Inst. für tierärztl. Lebensmittelkunde.) GLIMM. 7756

A. Makarjin, *Einfluß des Einführungsverfahrens der Schimmelpilze auf die Qualität von Roquefort-Käse*. Es wird vorgeschlagen, bei der Herst. von Roquefort-Käse die reinen Kulturen *Penicillium roqueforti* nicht in die Käsemasse vor dem Formen, sondern unmittelbar in die Milch vor dem Gerinnen mittels Labfermenten einzutragen. Hierzu werden Kulturen verwendet, die auf Bouillon oder auf Brot in Pulverform gezüchtet wurden. Der so hergestellte Käse zeichnet sich durch reinen Geschmack sowie gute u. gleichmäßige Schimmelverteilung aus. (Молочная Промышленность [Milchind.] 10. Nr. 4. 25—26. April 1949. Wiss. Inst. der Käse-Ind.) R. RICHTER. 7760

Melville E. Dunkley, Modesto, Calif., V. St. A., *Behandeln von Milch und Milchprodukten mit oxydationshindernden Gasen*. Gegen alle ungünstigen Veränderungen der Milch u. Milchprodd. durch Oxydation, Enzymwrkg. u. dgl. ist bes. wirksam ein möglichst O<sub>2</sub>-freies (höchstens 0,5% O<sub>2</sub>) Gas mit kleinen Mengen CO (1,5—6%) u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, das man z. B. durch Verbrennen von Erdgas, Butan oder dgl. mit zur vollständigen Oxydation unzureichenden Mengen Luft erhält. So ergibt z. B. ein Erdgas der Zus. 87% CH<sub>4</sub>, 8C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 4C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 1C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ein Verbrennungsabgas aus 85,5% N<sub>2</sub>, 8,2 CO<sub>2</sub>, 3,8 CO, 2,2 CH<sub>4</sub>, 0,15 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. 0,15 O<sub>2</sub>. Schemat. Darst. der Gewinnung eines Schutzgases u. seiner Anwendung bei der Verarbeitung von Milch zu Butter u. Kondensmilch. (A. P. 2 463 363 vom 10/10. 1944, ausg. 1/3. 1949.) SCHREINER. 7757

United States of America, vertreten durch: Secretary of Agriculture, übert. von: Abraham Leviton, Washington, D. C., V. St. A., *Abtrennung von Proteinen aus Milchprodukten*. Aus Magermilch (I) kann man Casein u. die anderen Proteine in wasserlös. oder wassersuspendierbarer, im wesentlichen unveränderter Form abtrennen u. die Lactose in reiner Form in hoher Ausbeute gewinnen, wenn man die Fällung mit einer Methanol (II)-Wasserlsg. bei höchstens 0° vornimmt u. den Protein-Nd. in der II-Lsg. sofort abtrennt. Bei Trockenmagermilchpulver soll die II-Konz. in den II-Wasserlsgg. ca. 40—62 Gew.-% betragen u. bei ca. —16° gearbeitet werden. — 900 cm<sup>3</sup> eines 99,5% ig. II versetzt man unter Rühren bei —15° mit 100 cm<sup>3</sup> einer I, trennt sofort die ausgefallenen Proteine aus der dann 89% II enthaltenden Lsg. durch Zentrifugieren ab, löst den Protein-Nd. in W. von 5° u. konz. im Vakuum. Man erhält 92% der ursprünglich in der Milch enthaltenen Proteine, die frei von Lactose u. wasserlös. Salzen der Milch sind, u. sich vollständiger trocknen lassen als durch Versprühen. Durch Arbeiten mit verschied. II-Konz. kann man die Proteine stufenweise ausfällen. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 460 891 vom 8/10. 1946, ausg. 8/2. 1949.) ROICK. 7757

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

J. Scheiber, *Über den „Wachszustand“*. VI. glaubt, daß der Wachszustand durch „Kristallgele“ aus fadenartigen Aggregaten hervorgerufen wird, die ein Trägergerüst wechselnder D. u. Festigkeit bilden u. Stoffe verschied. Zus. einschließen. Die Wachse sind als Zwischenprodd. der Fette u. Harze anzusehen. Durch Wärme wird ihr Gefüge gelockert u. die an sich geringe Löslichkeit in organ. Lösungsmitteln gesteigert. Die FF. liegen nur wenig unterhalb des F. der höchstschm. Komponente, was aber bei Harzen nicht der Fall ist. Bei Paraffinen liegen die FF. um so tiefer, je höher die Ölanteile sind. Kombinationen ölhaltiger Paraffine mit Petrolwachs von 10% Ölgeh. geben keine Erniedrigung des F. Der Dehnungswert ölfreier Paraffine wird durch 0,5% Öl auf mehr als  $\frac{1}{5}$  herabgesetzt, während Mischungen ölhaltiger Paraffin- u. Petrolwachs erhöhte Dehnung zeigen. Während Zusätze von Stearinsäure bis zu 50% den F. von Paraffin erniedrigen, erhöhen schon geringe Mengen Wachs den F. beträchtlich. Carnaubawachs erhöht außerdem noch die Viscosität u. die Allgemeinhärte (Durometerhärte) des Paraffins u. verwandter Prodd., es hat sich im Paraffin als Gelphase koll. verteilt. (Farbe u. Lack 55. 69—73. März 1949. Oberstdorf/Allgäu.) DEHN. 7924

J. Scheiber, *Über den „Wachszustand“*. Nachtrag (Vgl. vorst. Ref.) F. A. HENGLEIN, Grundriß der chem. Technik (4. u. 5. Aufl. 1949, S. 494) leitet die physikal. Eig. der Wachse aus einem Kristallgitter ab, in dem die gestreckten Moll. endständige CH<sub>2</sub>-Gruppen mit nur mäßigen Nebervalenzkräften besitzen, so daß hier Spaltebenen gehäuft auftreten. Seinem Schema entsprechen am besten die zerbröckelnden synthet. Wachsester



u. die Stearinsäure, während die eigentlichen Wachse plast. Eigg. besitzen. Nach Ansicht des Vf. erfüllen bei ihnen amorphe Anteile die Räume zwischen den Kristallkomplexen, so daß die ursprünglichen Spaltebenen Gleitebenen werden. Vf. erinnert in diesem Zusammenhang an die Einlagerung von KW-stoff zwischen die CH<sub>3</sub>-Ebene in Seifenmicellen. (Farbe u. Lack 55, 120—21. April 1949. Oberstdorf/Allgäu.) DEHN. 7924

**D. T. Englis und James E. Reinschreiber**, *Bestimmung der Verseifungszahl*. Mit Hinblick auf die Best. der VZ. von Fetten u. Ölen wird die Rk. von KOH mit HCl in wss. Alkohollsgg. verschied. Konz. mit u. ohne Ggw. von Seifen potentiomet. untersucht. Die erhaltenen Werte werden mit den durch Titration ermittelten Ergebnissen (n/2 alkoh. KOH gegen n/2 alkoh. HCl in A. verschied. Konz. [15; 35; 50; 65 u. 95%] gegen Phenolphthalein [I]) verglichen. Die Verss. werden ohne u. mit Zusatz von Olivenöl durchgeführt. Die Verss. zeigen, daß mit zunehmender Konz. des A. der Umschlagspunkt von I sich in einen höheren p<sub>H</sub>-Bereich verschiebt (von ca. 10 nach ca. 13 für Blindprobe, von ca. 9 nach ca. 12 bei Best. der VZ. des Öles). Der dabei auftretende Fehler ist jedoch ohne Bedeutung, wie die Titrationskurven zeigen. Im Falle der Blindprobe haben die Titrationskurven S-förmige Gestalt mit einem langen senkrechten Teil (Neutralisation), bei Ggw. von Öl (also bei der Best. der VZ.) hat die Kurve die Form zweier aneinander anschließender S. Im ersten senkrechten Teil (Neutralisation) liegt der Umschlag von I, der zweite senkrechte Teil rührt von der Hydrolyse der entstandenen Seife her, die jedoch ohne Einfl. auf den I-Umschlag ist. Vff. untersuchen ferner den Einfl. des CO<sub>2</sub> der Luft auf Blindprobe u. VZ.; Titration nach 1 Stde. gibt nur innerhalb der Fehlergrenzen liegende Abweichungen. Die allg. übliche Meth. der Best. der VZ. mit I als Indicator ist also korrekt, wie Vff. aus den Titrationskurven belegen können. — 2 Tabellen, 3 Kurvendigramme. (Analytic. Chem. 21, 602—05. Mai 1949. Urbana, Ill., Univ.) KLASKE. 7932

**K. Täufel und Inge Jacob**, *Beiträge zur Analytik synthetischer Fettsäuren und Fette*. Bericht über die Nachprüfung der zum Nachw. synthet. Fettsäuren im Schrifttum empfohlenen Methoden. Hierbei wurde das Verf. von DIEMAIR u. SCHRÖDER (olivgrüne Farb-Rk. mit Furfurol-HCl) als zuverlässig u. wertvoll erkannt. Mit der Salicylaldehyd-Rk. unter Verwendung von konz. HCl als Kondensationsmittel lassen sich Ketoverbb. in synthet. Fetten u. Oxydationsfettsäuren sicher nachweisen. Die Ketoverbb. sind mit Wasserdampf nicht flüchtig. Wird bei letzterer Rk. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Kondensationsmittel verwendet, so lassen sich neben Keto- auch Oxyverbb. nachweisen, wodurch die Anwesenheit von Oxyfettsäuren bewiesen wird. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45, 143—45. Juni 1949. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswissenschaft.) GRIMME. 7936

**K. L. Weber**, *Fettsäurebestimmung in Seifen*. Eine Auswahl von Analysenmethh. für die Best. der Fettsäuren in reinen u. gefüllten Seifen wird beschrieben: Äthermeth., Wachsukuchenmeth., Filtriermeth., Best. mit der LÜHRING'schen Bürette u. die Titrationsmethode. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75, 197—99. 27/4; 216—18. 11/5. 1949.) SEIFERT. 7938

**Harvel Corp.**, übert. von: **Solomon Caplan**, New York, N. Y., V. St. A., *Aufarbeiten von Acajounüssen*. Die Nüsse werden zerkleinert, bei ca. 150—200° F gepreßt. Der erhaltene Preßsaft wird mit der 3—5fachen Menge eines niederen Alkohols, bes. Methanol (I), versetzt. Nach 4—8 Stdn. langem Stehen werden die entstandenen Schichten durch Dekantieren getrennt. Die untere, pastenartige M., die aus fein verteilter fester M., in Kernöl (III) suspendiert, besteht, wird filtriert u. mehrmals mit I gewaschen. Die Waschl. wird mit der oberen Schicht vereinigt. Der Filterrückstand wird mit Lösungsbzn., z. B. „textile spirit“ (II) behandelt, um das III zu extrahieren. Der Rückstand besteht aus eiweißhaltigem Material, das durch Lösen in verd. Alkalien u. Ausfällen mit verd. Säuren von beigemengten Fasern befreit werden kann. Das III wird aus dem Extrakt durch Abdest. des II gewonnen. Die obere I-Schicht enthält die aus den Schalen der Nüsse ausgepreßte Fl. (IV). Diese wird ebenfalls durch Abdest. des I rein erhalten. Der Filterkuchen kann durch Extraktion mit I u. II von den letzten Anteilen III u. IV befreit werden u. dient als Düngemittel. (A. P. 2 480 221 vom 17/9. 1945, ausg. 30/8. 1949.) LÜTTGEN. 7895

**Nopco Chemical Co.**, Harrison, N. J., übert. von: **Loran O. Buxton**, Maplewood, und **Charles E. Dryden**, East Orange, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Fettstoffen*, z. B. von Tranen, bes. Lebertran, gegen Oxydation. Das rohe Fettmaterial, das natürliche Antioxydationsmittel enthält, wird mit Methyl- oder Äthylalkohol extrahiert, wobei die hochakt. Antioxydationsmittel in Lsg. gehen. Die abgetrennte Lsg. wird vom Lösungsm. befreit u. der erhaltene Extrakt wird mit NH<sub>3</sub> versetzt u. dadurch die Antioxydationswrkg. erhöht. Er wird danach den Fettstoffen wieder zugesetzt. — Als weitere Lösungsm. Extraktionsmittel dienen auch Isopropylalkohol, n-Propanol, Aceton, Diacetonalkohol, Äthylacetat, Methylacetat u. Methyläthylketon, welche wenigstens 10% W. enthalten. (A. PP. 2 461 807 u. 2 461 808 vom 16/3. 1946, ausg. 15/2. 1949.) F. MÜLLER. 7899



**Ernest Segessemann**, Wood-Ridge, N. J., und **Nicholas M. Molnar**, New York, N. Y., V. St. A., *Tallölseife*. Wasserfreie Tallölseife (I) wird unter Zusatz von Ätzalkalien im Autoklaven auf ca. 300° erhitzt, wodurch die im Tallöl enthaltenen ungesätt. Verb. in gesätt. Verb. gespalten werden. Durch anschließendes Lösen des Reaktionsprod. in W. u. Aussalzen erhält man Seifen von kernseifenähnlichem Charakter. — 1400 (g) I mit 30% Wassergeh. werden in einem offenen Kessel mit 685 41% ig. KOH erhitzt, bis alles W. verdampft ist. Der Kessel wird nun geschlossen u. die M. auf 230° erhitzt. Der entstehende H wird abgelassen. Nach 6 Stdn. hört die H-Entw. auf u. die Temp. ist auf 290° gestiegen. Man kühlt auf 95° ab, löst das Reaktionsprod. in 5000 W. u. salzt die I mit NaCl aus. (A. P. 2 481 356 vom 20/4. 1948, ausg. 6/9. 1949.) LÜTTGEN. 7911

**Pennsylvania Salt Manufacturing Co.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Edwin S. Garverich**, Upper Darby, Pa., V. St. A., *Saures Waschmittel*. Das neue Mittel mit Antichlorwrkg. besteht im wesentlichen aus einer sauren Verb., z. B. einem wasserlösl. sauren Fluorid oder Fluosilicat, wie NaHF<sub>2</sub> oder ZnSiF<sub>6</sub>, u. ca. 0,5–10% (auf das Gewicht der sauren Verb. bezogen) einer Thioharnstoffverb., wie Thioharnstoff selbst. Durch Behandeln mit diesen sauren Mitteln wird das in gebleichten u./oder gewaschenen Geweben, Fasern oder Fäden zurückgebliebene Cl ohne Entfärbung oder andere Schädigung fast vollständig zerstört. — 3 Beispiele. (A. P. 2 463 761 vom 17/11. 1944, ausg. 8/3. 1949.) RAETZ. 7913

**Dow Chemical Co.**, Midland, Mich., übert. von: **Francis N. Alquist** und **Charles W. Hopkins**, Midland, Mich., V. St. A., *Saure Reinigungslösung zum Entfernen oxydischer Schlacken und Kesselstein von Eisenoberflächen*. Eine wss. 5–25% ig. HCl-Lsg. wird (zur Verhinderung des Angriffs der HCl auf metall. Fe) mit 0,1–2% einer organ. N-Base (Pyridin oder Chinolin) u. (zur Verstärkung dieser Schutzwrkg.) mit 0,1–5% Glyoxal versetzt. Die zu reinigende Oberfläche wird mit dieser Lsg. 8 Stdn. bei 150–165° F in Berührung gebracht, danach mit W. abgespült u. 1 Stde. mit 1% ig. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. nachbehandelt. Die Verunreinigungen (meist ca. 1/3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, der Rest im wesentlichen Hydrate von Ca-Phosphaten u. Mg-Silicaten) sind entfernt, das Werkstück zeigt eine glatte, nicht-angegriffene Oberfläche. (A. P. 2 474 179 vom 2/5. 1947, ausg. 21/6. 1949.)

SCHREINER. 7917

### XVIII a. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid.

**H. Busath**, *Weiterer Beitrag zur Frage der Infrarotheizung*. Gasbeheizte Infrarotstrahler haben das Maximum der Strahlung bei 40000 Å gegenüber 12000–15000 Å bei den elektr. beheizten. Sie arbeiten gleichmäßig, haben hohe Strahlungsenergie u. sind unabhängig vom Farbton der zu trocknenden Oberfläche. Apparate u. Anwendungen in der Nahrungsmittel- u. Textilindustrie werden beschrieben. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 62–66. Febr. 1949.)

FRIEDEMANN. 7950

**C. J. Koren**, *Technische Neuheiten in der Celluloseindustrie*. Übersicht über Fortschritte im Jahre 1948. (Norsk Skogind. 3. 40–44. Febr. 1949. Saugbrugsforeningen.)

V. DECHEND. 7956

**P. N. Alexejew**, *Vervollkommnung des Kochprozesses*. Hinweis auf die Bedeutung einer Erhöhung der Säurekonz. beim Sulfatkochprozeß für dessen Intensivierung. Es läßt sich nicht nur die Kochzeit verkürzen, sondern man ist unabhängiger von der ungleichmäßigen Feuchtigkeit der Holzspäne u. spart auch an Säure u. Dampf. Als weiterer wesentlicher Schritt ist die kontinuierliche Ausgestaltung des Kochprozesses anzusehen, der sich bei Stroh schon hat durchführen lassen. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 24. Nr. 6. 7–8. 1949.)

ULMANN. 7962

**K. Fearnside** und **E. N. Shaw**, *Die Anwendung radioaktiver Isotope in der Papierindustrie*. Besprochen werden 3 Anwendungsmöglichkeiten: Die Verfolgung eines besonderen Bestandteiles in der Papierbahn; die Best. u. Überwachung des Papiergewichts (Dicke) während der Herst.; die Entfernung stat. Elektrizität, die im Verlaufe des Herstellungsverf. entstehen kann. Die prakt. Durchführung sowie die Meßtechnik werden an Hand schemat. Darstellungen erklärt. (Paper Making Paper Selling 68. 19–22. 1949. Atomic Energy Res. Establishment.)

P. ECKERT. 7974

**August Noll**, *Neue Trockenindikatoren für die Tageslichtbeobachtung der Wasserdurchlässigkeit von Papieren*. Zur Best. werden die zu prüfenden Papiere in Form ausgestanzter Blättchen in eine Schwimmkammer (vgl. Papierfabrikant 1937. 213) eingespannt u. mittels eines Haarpinsels wird etwas Indicatorensubstanz aufgetragen. Die Schwimmkammer wird dann in dest. W. von 20° eingesetzt. Die Rk. gilt als eingetreten, wenn sich die ersten farbigen Pünktchen zu erkennen geben. Die Rezepte von 10 verschied. Indicatoren, die sich bei Berührung mit W. tiefrot, violett bzw. tiefblau färben, werden angeführt. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 445–46. Nov. 1949.)

P. ECKERT. 7984

**G. Böttinger**, *Transparentfolien und ihre Herstellung*. Hinweise über die heute in der Verpackungsindustrie gebräuchlichen Transparentfolien. Kurz behandelt werden auch



einige Verff. zu deren Herstellung. — 4 Abbildungen. (Allg. Papier-Rdsch. 1949, 478—79, 15/9. [480—82 in schwed. Sprache].) P. ECKERT. 7994

**Soc. Novacel**, übert. von: **Nicolas Drisch**, Paris, Frankreich, *Schwammbildende Massen*. Viscoselsg. (oder andere Celluloseesterlsgg.), die verstärkende, ein Netzysyst. bildende 1—10 cm lange Leinen-, Jute-, Baumwolle- oder bes. Hanffasern enthält, wird mit Körnern einer porenbildenden Substanz (I) von ausreichender, ein Zerbrechen bei der Verarbeitung verhindernder Festigkeit u. einheitlicher Form u. Größe (ca. 4—8 bzw. 8—17 mm Durchmesser zur Erzielung kleiner bzw. großer Poren) vermischt. I wird durch Ausgießen einer Schmelze von teilweise entwässertem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf eine von innen gekühlte Trommel in ca. 10 mm dicker Schicht, Abkratzen, Zerkleinern u. Sieben der erstarrten Schmelze hergestellt. Die pastenartige oder plast. Mischung wird nach dem Formen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. bei 95° koaguliert, gewaschen u. in bekannter Weise weiterbehandelt. Man erhält *poröse Gegenstände* aus Viscose, bes. *Schwämme*, von ausgezeichneter Qualität mit gleichgroßen, vielflächigen Poren. — 1 Beispiel. (A. P. 2 464 772 vom 28/11. 1945, ausg. 15/3. 1949. F. Prior. 16/6. 1943.) ASMUS. 7971

**Bird & Son Inc.**, East Walpole, Mass., übert. von: **Samuel G. Trepp**, Dedham, Mass., V. St. A., *Wandbekleidung*. Verfilztes Fasermaterial wird mit der Lsg. von halbfesten bituminösen Stoffen in KW-stoffen getränkt u. auf der einen Seite mit einer dekorativen Schicht aus gemustertem Papier oder Linoleum, auf der anderen mit einer Haftschrift überzogen, die natürlichen oder synthet. Kautschuk u. ein wasserlösli. organ. Bindemittel wie Cascin enthält. (A. P. 2 458 750 vom 2/4. 1946, ausg. 11/1. 1949.) KALIX. 7989

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., übert. von: **Griffin D. Jones**, Easton, Pa., V. St. A., *Herstellung von Filmen aus Gelatine und Polyvinylharnstoff oder Derivaten*. 100 (Teile) Morpholin u. 25 Polyvinylisocyanat werden 48 Stdn. lang unter Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von Ae. fällt das Polymer als gelbbraunes hyroskop. Pulver (Ausbeute 24 g) aus mit F. 110°. Zur Herst. eines Films werden zu 1,4 dieses Reaktionsprod. u. 42 W. 2,6 Gelatine gegeben u. aus dieser Lsg. gelblichbraune, klare Filme gegossen. Nach einem anderen Beispiel werden 25 Polyvinylisocyanat u. 102 Äthanolamin 48 Stdn. lang gekocht, in 320 A. gelöst u. mit 1500 Ae. ausgefällt. Aus 0,5 dieses Reaktionsprod. u. 0,5 Gelatine u. 9 W. wird ein Film hergestellt. Andere verwendbare Amine sind in großer Zahl angegeben. (A. P. 2 467 832 vom 23/10. 1945, ausg. 19/4. 1949.) KISTENMACHER. 7995

**Eastman Kodak Co.**, Rochester, N. Y., übert. von: **Martin Salo**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Überzugmassen für wasserabweisende Imprägnierungen*. Eine nicht verstopfende Schmelzüberzugsmasse für Überzüge von geringer Durchlässigkeit für feuchten Dampf besteht im wesentlichen aus mindestens 40% eines hitzebeständigen *Cellulosebuttersäureesters* (Butyrylgeh. ≥42%, Gesamtacylgeh. ≥50%, Cuprammoniumviscosität <10 cP, Viscosität in 10% ig. Acetonlsg. bei 25° 10—200 cP u. höchstens 2 OH-Gruppen je 24 Cellulose-C-Atome), genügend Di-2-äthylhexylphthalat (10—40%), um die Verb. bei 150—200° leicht fl. zu machen, ½—7% eines Wachses, wie Paraffinwachs, u. einem nicht hydrolysierten Polyvinylacetat mit einer Viscosität von ½—10 cP, die in einer Benzollsg. von 86 g Polyvinylacetat je 1000 cm<sup>3</sup> Lsg. bei 20° bestimmt wird, dessen Menge (5—40%) ausreicht, um das Wachs mit der Verb. verträglich zu machen. Die neuen Überzugsmassen sind bes. geeignet zum Überziehen von Geweben, Papier, Metallen oder Folien; die so erhältlichen Erzeugnisse dienen als Verpackungsmaterial. — Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 458 428 vom 12/12. 1945, ausg. 4/1. 1949.) RAETZ. 7995

### XVIII b. Textilfasern.

**Paul Valentin**, *Das Trocknen eines Fadens beim Durchlaufen eines elektrischen Feldes*. Kurze Beschreibung der Vorr. u. der Arbeitsweise. — 3 schemat. Darstellungen. (Ind. textile 66. 252—53. Aug. 1949.) P. ECKERT. 8040

**A. Zart**, *Kunstseiden und Kunstspinnfasern*. Übersichtsarbeit über die in den letzten 10 Jahren erzielten Fortschritte auf dem Gebiet der Kunstseide u. Zellwolle. — 72 Literaturzitate. (Chemie-Ing. Techn. 21. 305—12. Aug. 1949. Wuppertal-Elberfeld, Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G.) P. ECKERT. 8070

**André Morel**, *Die Spannung von Kunstseidenfäden im Koagulationszustand. Voraussetzungen für deren Gleichmäßigkeit*. Es wird eine Vorr. zur Herst. von Viscoseseide unter gleichmäßiger Spannung beschrieben. Der das Spinnbad verlassende stark plast. Faden wird von zwei parallel übereinander angeordneten Walzenpaaren verschied. Durchmessers aufgenommen. Die Oberwalze ist stufenartig ausgebildet. Derjenige Teil der Walze auf dem der Faden vom Bade kommend aufläuft, hat einen Durchmesser von 14,95 cm, der übrige Teil einen Durchmesser von 15,2 cm. Die Walzen können auch kon. Form besitzen. Weitere Einzelheiten werden besprochen. (Ind. textile 66. 213—14. Juli 1949.)

P. ECKERT. 8072



**Viktor Elsaesser, Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozess des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens.** Teil B. (Vgl. C. 1949. II. 478.) Gegenstand der Ausführungen sind allg. Gleichmäßigkeiten, aus welchen die Hypothesen der Inhomogenität der Faserquerschnittsstruktur u. der Existenz eines für die Ausbildg. der Faserstruktur optimalen Koagulationszustandes folgen. Weiter werden der optimale Koagulationszustand u. die Querschnittsstruktur der Faser behandelt. Zur Ermittlung der Mechanik des Spinnvorganges wird der quantitativ bestimmte Verlauf der Größen: Viscosität der Fasermasse u. Zugspannung an der Faser (Kennlinien) mit den Spinnbedingungen einerseits u. der Festigkeit der trockenen Faser andererseits in Zusammenhang gebracht. Es werden also die Kennlinien sowie die Verläufe der übrigen mechan. Größen u. die Begrenzung der Spinn- geschwindigkeit durch Entstehung von Fadenbrüchen ermittelt. Weiter wird der Einfl. der Reißfestigkeit von den Spinnbedingungen einer experimentellen Prüfung unterzogen. Ferner werden Verss. an querschnittshomogenen Fasern angestellt u. der optimale Koagulationszustand ermittelt. Die Ergebnisse werden eingehend diskutiert. — 26 Abbildungen. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 112. 120—41. Febr./März 1949. Wuppertal-Oberbarmen [Dahlerhöh], i. Fa. J. P. Bemberg A. G.) P. ECKERT. 8074

**C. W. Bendigo, Herstellung von Arlon-Ein- und Stapelfasern.** „Caslen“ (I), (RUBBERSET CO., Newark, N. J.), eine Einfaser-Casein-Kunstfaser, wird in Form einer groben Stapelfaser oder als endloser Faden in Titern von 145—1330 den. hergestellt u. dient als Roßhaarerersatz u. zu Matratzenfüllungen. I ist empfindlich gegen schwache Alkalien u. — vorübergehend — auch gegen heißes W.; gegen schwache Säuren u. Tempp. bis zu 200° F ist es beständig. Es wird n., wie alle Caseinfasern, gesponnen u. in Formaldehyd gehärtet. Die Knotenfestigkeit beträgt nur ca. die Hälfte der n. Festigkeit. Das Färben macht keinerlei Schwierigkeiten. (Text. Wld. 99. Nr. 5. 106—07. Mai 1949.)

FRIEDEMANN. 8078

—, *Herstellung und Verarbeitung von Vinyon-N-Garnen.* Kurze Beschreibung des Trocken- u. Naßspinnverfahrens. Angaben der technolog. Eigenschaften. (Dtsch. Textilgewerbe 1. 303. 30/10. 1949.) P. ECKERT. 8080

**Ss. A. Abramow, Technologie der Herstellung von synthetischen Polyamidfasern.** 1. Mitt. Übersicht über die Herst. von polykondensierten (Nylon, Perlon T) [von polymerisierten (auf der Grundlage von Caprolactonen)] Polyamidfasern. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 3. 18—20. März 1949.) R. RICHTER. 8080

**Ss. A. Abramow, Technologie der Herstellung von synthetischen Polyamidfasern.** 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Übersicht über die Verff. zur Herst. von Caprolactam (I) u. über seine Polymerisation. Im einzelnen werden besprochen: die verschied. Isomerisationsmethoden des Cyclohexanoxims mittels konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu I über die BECKMANNsche Umlagerung u. der vermutliche Reaktionsmechanismus der Polymerisation, die am zweckmäßigsten in geschlossenen Gefäßen bei 260—300° in Ggw. von W. oder Aktivatoren ausgeführt wird. Bei Verwendung von o-, m- u. p-Kresol an Stelle von Phenol als Ausgangsstoffe werden Methylcaprolactame erhalten, die für sich oder in Mischung mit I Polymerisate bilden, die den aus I hergestellten nachstehen. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 4. 22—24. April 1949.) R. RICHTER. 8080

**J. E. Smith, Das Ausrüsten von Nylongeweben.** Vortrag. Es werden u. a. folgende Ausrüstungsprozesse behandelt: Waschen, Versteifung u. Weichmachen von Nylongeweben, Ausrüsten gegen elektrostat. Aufladung (1% Avitex R, kationenakt.), wasserabstoßende Ausrüstung. — Keine Literaturzitate. (Amer. Dyestuff Reporter 38. 614—17. 22/8. 1949.) ZAHN. 8080

**Günther Satlow, Textile Glasfäden. Herstellung, Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten.** Glasfäden werden nach dem Stabziehverf. (Durchmesser der Faser 6—8  $\mu$ ) sowie nach dem Düsen- bzw. Düsenblasverf. (Durchmesser der Faser 5—6  $\mu$ ) hergestellt. Die Festigkeit beträgt bei einem Faserdurchmesser von 4—10  $\mu$  100—200 kg/mm<sup>2</sup>. Durch systemat. Unters. wurden folgende Einflüsse auf die Festigkeit der Glasfasern festgestellt. Mit Geringerwerden der Einspannlänge nimmt die spezif. Festigkeit zu; mit ansteigender Luftfeuchte, bes. über 60%, fällt die spezif. Festigkeit; mit steigendem Alkaligeh. des Glases fällt die Festigkeit; die einzelnen maschinellen Erzeugungsverf. wirken sich maßgebend auf die Höhe der Festigkeit aus (Stabziehverf. ca. 175 kg/mm<sup>2</sup>, Düsenziehverf. ca. 125 kg/mm<sup>2</sup>, Düsenblasverf. ca. 98 kg/mm<sup>2</sup>); mit Feinerwerden der Glasfaser steigt unter bestimmten Herstellungsbedingungen die spezif. Festigkeit. Die Glasfaser besitzt eine verhältnismäßig hohe Widerstandsfähigkeit gegen Hitze (Verminderung der Festigkeit erst von über 300° an), die Dehnbarkeit beträgt 2—4%, die Sprödigkeit in Quer- u. Zugrichtung ist sehr groß, woraus sich die Unmöglichkeit einer Knotenbildg. ergibt, sehr gering ist ferner die Biegefestigkeit (7—12 Doppelbiegungen bei Glasfaser- geweben gegenüber 7500 bei Zellwollgeweben). (Textil-Praxis 4. 594—95. Dez. 1949.)

P. ECKERT. 8082



**Comptoir des Textiles Artificiels, Frankreich, Verspinnen alkalischer Lösungen von Carboxymethylcellulose** in saure Bäder (mit oder ohne Zusatz von Salzen), dad. gek., daß man sie mit Lsgg. von Metallsalzen (von Al oder Be) unlösl. macht, gründlich wäscht, mit Lsgg. von kationakt. Verbb. behandelt u. trocknet. Durch die Einw. der kationakt. Stoffe, die zusammen mit Ölen, Fetten, Wachsen usw. dispergiert sein können, wird die Verklebung der Fasern völlig unterdrückt, der Griff erheblich verbessert u. die sek. Quellung — nach Trocknung — stark herabgesetzt. — Genannt sind Sapamine, wie Monostearyl-äthylendiamintriäthylammoniummethylsulfat (Sapamin KW), asymm. Oleylaminodiäthylaminhydrochlorid (Sapamin CH); ferner Octadecylpyridiniumbromid (Lissolamin A) u. Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Lissolamin V). — Beispiel. (F. P. 945 404 vom 4/4. 1947, ausg. 4/5. 1949.)

DONLE. 8077

**René-Francis Guichard, Frankreich, Herstellung von künstlichen Haaren aus Polyvinylchlorid und anderen plastischen Massen.** Man stellt zunächst in einem geheizten Kalander aus dem Material Bahnen oder Platten her, führt diese durch eine Streckvorr., dann eine Kühlvorr. u. zuletzt durch einen in der Kälte u. bei hohem Druck arbeitenden Kalander. Hierbei erhält das Material in Längs- u. Querrichtung eine geäderte Struktur, die das Zerschneiden in Haare nach beiden Richtungen ermöglicht. — Vorr. u. weitere Einzelheiten vgl. Zeichnungen. — Die Prodd. eignen sich bes. für die *Fabrikation von Pinseln*. (F. P. 945 223 vom 16/4. 1947, ausg. 28/4. 1949.)

DONLE. 8081

**B. F. Goodrich Co. und Vernon Louis Folt, V. St. A., Herstellung von Interpolymeren** aus Gemischen, die mindestens 30% eines Vinylidenhalogenids, mindestens 1% eines Maleinsäurediesters  $\text{ROOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}'$ , in dem R u. R' gesätt. Alkylreste mit vorzugsweise nicht mehr als 6 C-Atomen sind, u. gegebenenfalls mindestens 1% eines Vinylesters enthalten. Die günstigsten Mischungsverhältnisse liegen bei 70–95% Vinylidenhalogenid, 1–20% Maleinsäureester u. 1–15% Vinyl ester. Im allg. arbeitet man in wss. Dispersion, wobei man die Polymerisate als Latex oder als feine Granulate erhält. Als Katalysatoren eignen sich bes. Perverbb., auch aktin. Licht. Das  $\eta_{\text{sp}}/c$  der Gemische wird mit  $\text{NH}_3$ , 2-Amino-2-methylpropanol-(1) oder Puffersalzen reguliert. Übliche Dispergier- oder Emulgiermittel werden zugesetzt. Sehr gleichförmige Prodd. entstehen, wenn mindestens einer der monomeren Ausgangsstoffe im Laufe der Polymerisation nach u. nach zugefügt wird. Luft wird während der Rk. meist ausgeschlossen. Die Polymeren lassen sich leicht ohne Zers. schm. u. auf feine Fasern verspinnen, die mühelos orientiert werden können. — Z. B. rührt man ein Gemisch aus 95 (Teilen) *Vinylidenchlorid*, 5 *Maleinsäurediäthylester*, 250 W., 0,6 2-Amino-2-methylpropanol-(1), 0,6 Gemenge aus Gelatine u. diisobutyl-naphthalinsulfonsaurem Na u. 0,3 0,0'-Dichlorbenzoylperoxyd in einem geschlossenen Glasgefäß 48 Stdn. bei 50° u. erhält in guter Ausbeute ein feines, weißes polymeres Pulver. — Viele weitere Beispiele. (F. P. 944 171 vom 29/3. 1947, ausg. 29/3. 1949. A. Prior. 10/4. 1946.)

DONLE. 8081

**Imperial Chemical Industries Ltd. und Andrew Harold Little, England, Herstellung von Haargeweben, wie Velours, Plüsch, Teppichen, Kunstpelzen**, gek. durch die Verwendung von laufenden Fasern oder von Fäden, Garnen oder Stapelfasern, die sich aus einem oder mehreren hochpolymeren linearen Estern zusammensetzen, die beim Erhitzen von *Glykolen*  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (n ist eine ganze Zahl von 2–10) mit *Terephthalsäure*(deriv.) entstehen. Die Fasern werden aus der Schmelze ersponnen, durch Recken orientiert u. gegebenenfalls einer Wärmebehandlung bei einer Temp., die mindestens 60° beträgt, aber um 30° tiefer als der F. des Polymeren liegt, unterworfen. — Die Erzeugnisse sind mottenecht sowie beständig gegenüber Licht, Feuchtigkeit usw. (F. P. 944 097 vom 22/3. 1947, ausg. 25/3. 1949. E. Prior. 22/3. 1946.)

DONLE. 8081

**Imperial Chemical Industries Ltd. und Leslie Leben, England, Herstellung biegsamer Schläuche** unter Verwendung von Fasern, Fäden oder Geweben aus hochmol., linearen Estern, die beim Erhitzen von *Glykolen*  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  (n ist eine ganze Zahl von 2–10, mit *Terephthalsäure*(deriv.) entstehen u. aus der Schmelze versponnen, durch Recken orientiert sowie einer Wärmebehandlung unterworfen werden können. Bes. geeignet ist ein *polymerer Terephthalsäureäthylenglykolester* vom F. 240°. Das Estermaterial kann auf Schichten von natürlichem oder synthet. Kautschuk, auch von Polyvinylchlorid, aufgeflochten oder aufgeklebt werden u. soll die Außenwand bilden. (F. P. 944 098 vom 22/3. 1947, ausg. 25/3. 1949. E. Prior. 22/3. 1946.)

DONLE. 8081

**Glass Fibers, Inc., und Walter Raymond Schlehr, V. St. A., Überziehen von Fasern, Fäden oder Bändern aus Glas und dergleichen mit dünnen Schichten von Siliconen**, dad. gek., daß die mit dem Überzug versehenen Fasern usw. einem elektr. Hochfrequenzfeld von 40–100 Megacyclen bei 205–660° ausgesetzt werden. Sie passieren das in einer besonderen, z. B. mit  $\text{N}_2$  oder einer anderen inerten Atmosphäre angefüllten, Kammer bestehende Feld mit einer Geschwindigkeit von 1000–3000 m/Minute. Man kann dabei so verfahren, daß dort nur eine partielle Härtung eintritt u. die Ware erst, nachdem sie auf Gewebe verarbeitet ist, ausgehärtet wird. — Das Silicon wird im fl. oder geschmolzenen Zustand



oder in Form einer Lsg. oder Emulsion angewendet. — Vorrichtungen. (F. P. 942 914 vom 14/12. 1946, ausg. 22/2. 1949. A. Prior. 10/8. 1946.) DONLE. 8083

**Johnson's Co. und Lee Collin Pharo, Canada, Aufarbeitung von Asbest auf verspinnbare Fasern.** Man behandelt die Faserbündel mit W. derart, daß die bei der Förderung des Minerals mitgerissenen Staubteile entfernt, die Fasern aber nicht verwirrt werden; dann preßt man sie zu Bahnen, trocknet diese u. fasert sie, während man sie stellenweise stützt, mit komprimierter Luft ohne merkbare Verminderung der Faserlänge aus. Auf diese Weise fallen gereinigte Fasern an, die etwa die gleichen Textileigg. wie die ursprünglichen Fasern aufweisen. — Weitere Einzelheiten; Vorrichtungen. (F. P. 944 421 vom 31/3. 1947, ausg. 4/4. 1949. Can. Priorr. 10/2. u. 14/10. 1942.) DONLE. 8091

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Guy Pannetier, Experimentaluntersuchungen über den Verbrennungsmechanismus in Gasen.** 1. Mitt. Nach einer Besprechung der bisher bekannt gewordenen Hypothesen über den Mechanismus der Verbrennung wird die Verbrennung von Methylchlorid u. Dicyan näher behandelt. Im ersten Fall tritt das Radikal ClO auf, im zweiten die freien Radikale C<sub>2</sub>, CH, NH, CCl u. CN, wenn Wasserstoff u. Chlor beteiligt werden. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 4. 166—79. Mai 1949.) F. SCHUSTER. 8128

**Guy Pannetier, Experimentaluntersuchungen über den Verbrennungsmechanismus in der Gasphase.** 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Best. der Zündgrenzen brennbarer Gasgemische: Cyan u. Luft (Einfl. der Feuchtigkeit); Methyläther u. O<sub>2</sub> oder Luft; Acetylen u. Luft (Einfl. von Aceton). Zündgeschwindigkeit in Rohren für Gemische von Methan oder Erdgas mit Luft. Theoret. Betrachtungen auf Grund der Ergebnisse führen zur Annahme von Zwischenprodd. in Form von Radikalen. — Literatur. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 4. 207—39. Juni 1949.) F. SCHUSTER. 8128

**J. Molinié, Auswertung der Analysen von Verbrennungsgasen, die zusätzliches Fremdkohlendioxyd enthalten.** Dieser Fall ist bes. für die Glasindustrie wichtig. Aus den Analysenwerten lassen sich die prozentualen Gehh. an CO<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> im reinen Verbrennungsgase errechnen, wenn man noch den Maximalwert des CO<sub>2</sub> für das benutzte Brenngas ermittelt hat. Die Menge des Fremdkohlendioxyds ist einfach aus den es liefernden Rkk. u. der Menge der reagierenden Stoffe zu erhalten. Aus der Aufteilung auf reine Verbrennungsgase u. Fremdkohlendioxyd ergeben sich dann die richtigen Werte für den Wärmeinhalt der gesamten Abgase. (J. Usines Gaz 73. 238—40. Okt. 1949.) F. SCHUSTER. 8128

**Wilhelm Petersen, Ersparnis von Schwimmiteln für die Schwimmaufbereitung von Steinkohlenschlämmen.** Nach kurzer Darst. früherer, negativ verlaufener Verss. zur Ölersparnis durch Zusatz von Xanthaten sowie von erfolgreichen Verss. durch Zusatz der Öle zur Trübe in angewärmtem Zustand, werden eigene Laboratoriumsverss. mit einem westfäl. Rohkohlen Schlamm beschrieben. Sie erwiesen den wesentlichen Einfl. der Art des Ölzusatzes auf ihren Verbrauch. Gegenüber dem n. Ölzusatz durch Zutropfen von oben in die Trübe wurde vor allem Öl gespart, wenn es unterhalb der Trüboberfläche in der Nähe des Rührers zugesetzt wurde, also dort, wo eine möglichst schnelle u. innige mechan. Emulgierung der wasserunlös. Öle in der Trübe erfolgte. Auch durch Voremulgieren der Öle durch Schütteln oder Rühren in wenig W. wurden Ölersparnisse festgestellt. Der Zusatz geeigneter Emulgatoren erwies sich nur dann als vorteilhaft, wenn sie durch Voremulgierung in hoher Konz. auf das zu emulgierende Öl einwirkten. In diesem Falle war die Ölersparnis größer als bei bloßer mechan. Voremulgierung oder bei Ölzusatz in der Nähe des Rührers. (Bergbau-Arch. 10. 211—21. 1949. Aachen.) WÜRZ. 8134

**Hubert Kochs, Die Trockendestillation von Kiefernstubben.** Kiefernstubben im Mindestalter von 80 Jahren, geben, auch wenn sie noch jahrelang im Boden verblieben sind, bei der trockenen Dest. in geeigneten Retorten pro rm eine Ausbeute von 6—18 kg Terpentinöl, 15—45 kg Kienteer u. 70—80 kg Holzkohle u. ihre Verwertung ist unter den jetzigen Nachkriegsverhältnissen wirtschaftlich empfehlenswert. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 359—60. 3/8. 1949.) STEINER. 8140

**L. J. Jolley, Wärmeübergang in einem Generatorbett bei Schwebegasung.** Der Wärmeübergang ist um ein Vielfaches größer als in n. Generatoren, weil die tatsächliche Wärmeleitfähigkeit in dem Brennstoffbett, das sich in ständiger Strömungsbewegung befindet, größer ist als bei der Wärmeübertragung durch ein Spülgas oder auf ruhende feste Brennstoffteilchen. (Fuel 28. 114—15. Mai 1949. Greenwich, Fuel Res. Stat.) F. SCHUSTER. 8148

**Friedrich Stief, 90 Jahre DVGW.** Festvortrag anlässlich des 90jährigen Vereinsbestehens. Geschichtliche Entwicklung. Heutige gas- u. wasserfachliche Probleme u. Aufgaben. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 34. 1—3. Juni 1949. Hamburg.) F. SCHUSTER. 8156

**R. W. Francombe und A. G. Grant, Auswahl und Konstruktion der Gaskühlanlage.** Anwendung des indirekten Wasserröhrenkühlers. Betriebsdaten hinsichtlich Gasmenge,



Gaseingangstemp. u. Sättigung, Gasaustrittstemp., Wassertemperatur. Techn. Anforderungen, die konstruktiv berücksichtigt werden müssen. Anordnung der Kühler in Reihen- oder Parallelschaltung. Reservekapazität. (Gas J. 258. (101.) 342. 345—49. 11/5.; 397—98. 18/5. 1949. Darlington.) F. SCHUSTER. 8156

V. W. David, *Öllösliche Natriumnaphthasulfonate. Einige Beobachtungen über ihren chemischen Charakter.* Nach SPERLING (Ind. Engng. Chem. 40. [1948.] 890) kann man die Sulfosäuren des Erdöls in öllösl. Mono- u. in öllunlösl. Mono- u. Disulfosäuren einteilen. Die letzteren sind im Säureschlamm enthalten u. können durch Wasserzugabe voneinander getrennt werden. Die öllösl. Na-Naphthasulfonate, die bei der Gewinnung von techn. „Weißöl“ erhalten werden, sind gute Emulgatoren im Gegensatz zu jenen, die bei der Gewinnung von „Medizinalöl“ entstehen. Bei Extraktion einer alkal. Lsg. der Na-Salze bei der Sulfonierungsprodd. mit PaE. kann man aus beiden Prodd. zwei Fraktionen gewinnen, von denen die eine (I) in alkal. wss. A. u. die andere (II) in PaE. lösl. ist. I ist, auch wenn aus Sulfonat von „Medizinalöl“ gewonnen, ein guter Emulgator, während II keine emulgierenden Eigg. aufweist. „Medizinale“ Ölsulfonate enthalten viel von II, techn. „Weißöl“-Sulfonate viel von I. (J. Inst. Petrol. 35. 563—73. Aug. 1949.)

STEINER. 8194

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Armand J. Abrams, Dallas, Tex., V. St. A., *Öllagerstättenermittlung.* Zur Auffindung von Erdöl- u. Naturgasvorkk. werden nach A. P. 2 465 563 die Gasproben, die bisher nahe der Erdoberfläche aus einem über den mutmaßlichen Bereich des Vork. ausgedehnten Syst. von Bohrlöchern entnommen wurden, nunmehr, damit der im Gasaustausch mit der Atmosphäre stehende Teil des Erdbodens die Meßergebnisse nicht fälschen kann, unterhalb des Grundwasserspiegels, z. B. aus 90 ft. Tiefe entnommen u. auf die Stärke der Gasentw. in den einzelnen Bohrungen als Vergleichsgröße untersucht. In jedes Bohrloch wird ein Gas durchlassendes, jedoch einen Absorbenten für die entwickelten KW-stoffgase, z. B. einen porösen, mit A., Kerosin oder Leichtölfraction getränkten Körper oder eine vom Gas durchperlte Flüssigkeitsmenge enthaltendes Gerät gesenkt u. nach oben hin gegen Gasnebenwege abgedichtet. Die Stärke der Gasentw. kann auch mit Hitzdrahtströmungsmengenmessern bestimmt werden. — Das Verf. wird nach A. P. 2 465 564 weiter ausgebaut, indem 1. die Größe der gasabgebenden Oberfläche im Bohrloch, dessen Wasserverhältnisse u. die Größe u. Gestalt des Absorptionsgeräts in Rechnung gestellt werden u. indem 2. mit selektiven Absorptionsmitteln für die einzelnen Gase, z. B. Pyrogallol für O<sub>2</sub>; NaOH für CO<sub>2</sub>; ammoniakal. CuCl für CO u. A., Kerosin u. Leichtöl für KW-stoffe gearbeitet wird, so daß auch Abweichungen in den Zuss. der den einzelnen Bohrlöchern entströmenden Gasgemengen als Anhalt für die Erdölermittlung dienen können. — Als Abdichtungsmittel ist Kieselgur angegeben. — Je 3 Zeichnungen, 2 Schaubilder. (A. P. 2 465 563 vom 13/6. 1940 u. 2 465 564 vom 4/11. 1943, beide ausg. 29/3. 1949.)

B. SCHEMIDT. 8189

Paul Lainé, Tananarive, Madagaskar, *Motortreibstoff.* Zwecks Stabilisierung von Treibstoffen, die aus einer Mischung von Alkoholen (A. oder CH<sub>3</sub>OH) u. KW-stoffen bestehen u. daneben einen geringen Wassergeh. aufweisen, setzt man ihnen eine sehr kleine Menge (1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> bis 1<sup>0</sup>/<sub>100000</sub>) einer Benzoylverb., wie Methylbenzooat oder Benzoesäure, zu. (Schwz. P. 258 302 vom 29/10. 1945, ausg. 2/5. 1949. F. Prior. 27/7. 1945.)

BEIERSDORF. 8205

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Robert M. Cole, Oakland, Calif., V. St. A., *Herstellung von verbleitem Gasolin* mit einer verbesserten Octanzahl durch Hydrierung von Gasolin bei 400—850° F unter laufender Kontrolle der Octanzahl bis zu einem Bestwert u. durch Zusatz von Bleitetraäthyl. — Im Falle der Verwendung von therm. gespaltenem Gasolin liegt z. B. das Optimum bei ca. 9% H<sub>2</sub>-Sättigung. — Ein Diagramm. (A. P. 2 458 980 vom 8/12. 1945, ausg. 11/1. 1949.) F. MÜLLER. 8207

Cities Service Oil Co., New York, übert. von: John D. Morgan, South Orange, Sylvan R. Merley, Riverton, und Wayne E. Smith, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zur Entfernung von Bleitetraäthyl aus Gasolin.* Das fl. Gemisch wird in einer Heizschlange auf 750—850° F erhitzt u. gleichzeitig dabei das vorhandene Bleitetraäthyl zersetzt. Das dabei frei werdende metall. Pb wird von den dampfförmigen Prodd. durch Schleudern getrennt. — Zeichnung. (A. P. 2 470 634 vom 8/5. 1945, ausg. 17/5. 1949.)

F. MÜLLER. 8207

Texas Co., New York, übert. von: Fred C. Toettcher, Fishkill, und John R. Coley, Beacon, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Turbinenschmierölen* mit großer Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationen aus paraffin. Schmierölestillaten. Diese werden zunächst entparaffiniert, danach mit Säure behandelt, neutralisiert u. mit mindestens 10 Gew-% akt. Ton bei 650—750° F ca. ½—1 Stde. nachbehandelt. Dabei wird der Geh. an aromat. KW-stoffen erhöht u. eine größere Stabilität gegen Oxydation u. gegen Emulsionsbildg. erzielt. — Zeichnungen. (A. P. 2 461 453 vom 4/5. 1945, ausg. 8/2. 1949.) F. MÜLLER. 8221



Texas Co., New York, übert. von: Fred C. Toettcher, Fishkill, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Schmierölen*, die bes. gegen Oxydation beständig sind, aus einem raffinierten Schmieröldestillat durch Behandlung mit einem selektiven Lösungsm., wie Aceton oder Furfurol. Dabei werden 2 Fraktionen gewonnen: eine Raffinatfraktion u. eine Extraktfraktion. Die Extraktfraktion wird mit akt. Ton bei 600—750° F  $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. behandelt, wobei Prodd. entstehen, die die Oxydation des Öles verhindern. Das mit Ton behandelte Prod. wird mit unbehandeltem Schmieröldestillat gemischt, das dadurch oxydationsfest wird. (A. PP. 2 461 454 u. 2 461 455 vom 4/5. 1945, ausg. 8/2. 1949.) F. MÜLLER. 8221

Bendix Aviation Corp. und Bernard G. Sutton, V. St. A., *Filter, besonders für Schmieröle, Treibstoffe und dergleichen*. — Zeichnungen. (F. P. 942 881 vom 12/10. 1946, ausg. 21/2. 1949. A. Prior. 16/4. 1943.) DONLE. 8221

## XXIV. Photographie.

R. Stevens, *Moderne Entwicklung des photographischen Materials*. Die Ag-Halogenide behaupten in der Photographie nach wie vor ihren Platz, ebenso die Gelatine als Bindemittel. Für höchste Lichtempfindlichkeit ist eine bestimmte Mindest Korngröße der Halogenidteilchen Voraussetzung. Die modernen opt. Sensibilisatoren sind wie bisher Cyaninfarbstoffe. Verbesserungen des Aufnahmematerials bestehen vornehmlich in der Entw. von Spezialitäten für die verschied. Anwendungsgebiete, wie Röntgen-, Infrarot-, Spektral-, Farben- u. Schirmbildphotographie, auf deren charakterist. Anforderungen jeweils näher eingegangen wird. In einem besonderen Abschnitt wird die Elektrophotographie (Xerographie) nach CARLSON, die auf dem Prinzip selektiven Leitfähigkeitwerdens einer Oberflächenschicht durch Belichtung u. Neutralisation der frei gewordenen Elektronen in der Schichtunterlage beruht, kurz behandelt. (Chem. Weekbl. 45. 559—65. 3/9. 1949.) FREE. 8592

—, *Oberflächenmittel und Wirkungen*. Es werden kurz die im täglichen Leben u. in der Photographie auftretenden Grenzflächenprobleme u. die Wirkungen oberflächenakt. Mittel besprochen. (Brit. J. Photogr. 46. 448—49. 23/9. 1949.) STEIL. 8592

Gerald I. P. Levenson, *Der Elon-Hydrochinon-Entwickler*. 2. Mitt. (1. vgl. Photographie J. Sect. B 88. [1948.] 102). Zur Erzielung eines gegen Luft- u. Silberbromid-Oxydation nicht empfindlichen Kinefilm-Negativ-Entwicklers, wurden in Versuchsreihen systemat. das Verhältnis *Elon* (KODAK-Handelsname für Metol)-Hydrochinon, das  $p_H$ , die Bromid- u. Sulfitkonz. geändert. AgBr wurde mit etwas Gelatine verwendet. Die Änderungen der Sulfit- u. Bromidkonz. hatten nur kleine Wirkungen auf die Oxydation. Mit zunehmendem  $p_H$  nahm auch der Verbrauch an Hydrochinon zu. Unterhalb  $p_H$  9,2 wurde Hydrochinon nur in Ggw. von Metol oxydiert. (Photographie J., Sect. B 89. 2—12. Jan./Febr. 1949. Kodak Ltd., Res. Laborr.) STEIL. 8610

Gerald I. P. Levenson, *Der Elon-Hydrochinon-Entwickler*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Es wird die Nichtadditivität zweier gleichzeitig verwendeter Entwicklungssubstanzen diskutiert u. die Aufmerksamkeit auf die Dichtezunahme bei gegebener D. gelenkt, die ein besseres Kriterium sei als die D. bei einer gegebenen Zeit. Der Metol-Hydrochinon-Entwickler ist kaum „nichtadditiv“ u. eine dafür geeignete Erklärung ist die Annahme, daß das Metol das prim. wirksame Reduktionsmittel sei, während Hydrochinon hauptsächlich das oxydierte Metol reduziere. (Photographie J., Sect. B 89. 13—20. Jan./Febr. 1949. Kodak Ltd., Res. Laborr.) STEIL. 8610

—, *Die Praxis der Farbenphotographie*. Theoret. Betrachtungen über die Grundlagen der Farbenphotographie. Beschreibung der charakterist. Eig. des Umkehrfarbfilmes. (Foto-Kino-Techn. 3. 215—16. Sept. 1949.) W. GÜNTHER. 8616

A.-H. Cuisinier, *Betrachtungen über die Farbenphotographie*. Einleitend einige Regeln über Farbaufnahmen im Freien (Belichtungszeit, Filter usw.). Dreischichtenmaterial (z. B. Anscocolor, Gevacolor, Ektachrome usw.), das Farbkuppler enthält, wird empfohlen selbst zu entwickeln, da die meisten Hersteller die Rezepte dafür bekanntgegeben haben. Das in der Anvorschrift genannte *Dicolamin* stellt *p*-Dimethylaminoanilin dar. Weiterhin können als Farentwickler verwendet werden: *N,N*-Diäthyl-*p*-phenylendiamin, 2-Amino-5-diäthylaminotoluol-HCl u. *p*-Aminodiäthylanilin (I), jedoch nur dort, wo diese Verb. im Rezept angegeben sind. Das *Genochrome* von MAY & BAKER stellt eine Verb. aus 1 Mol I u. 1 Mol SO<sub>2</sub>-Gas dar. (Photographie 39. 368—70. 20/11. 1949.) KALIX. 8616

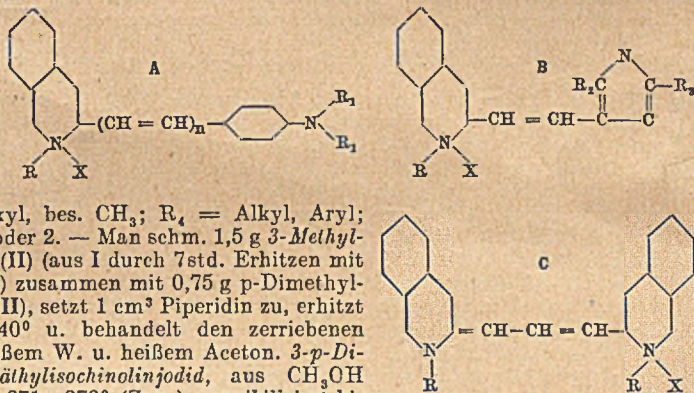
—, *Tonspuren auf Farbfilmern*. Auch das dichteste u. dunkelste durch farbige Entw. herstellbare Violett hat für Rot u. Infrarot noch eine zu hohe Durchlässigkeit, so daß die für die Abtastung der Tonspur verwendeten Photozellen, die in diesen Gebieten ihr Empfindlichkeitsmaximum besitzen, darauf ansprechen. Da zur Zeit die Einführung andrer Typen von Photozellen schwierig ist, ist die ANSCO dazu übergegangen, Tonspuren auf Farbfilmern in Ag<sub>2</sub>S umzuwandeln, das für Infrarot undurchlässig ist. Die Umwandlung erfolgt in dem Stadium der Filmherst., in dem der Film in allen 3 Schichten entwickelte



Ag-Negative u. belichtete Halogensilberpositive enthält. Dann wird er kurz durch Abquetschen u. 50 Sek. lange Einw. von Warmluft oberflächlich getrocknet u. mit Hilfe einer Metallscheibe mit leicht vertiefter Randfläche auf die Tonspur allein eine durch Oxyäthylcellulose (I) verdickte Ag<sub>2</sub>S-Lsg. aufgetragen. Eine solche enthält z. B. im Liter 100 cm<sup>3</sup> I (Marke „Cellulose WS 100“) u. 20 g wasserfreies Na<sub>2</sub>S. Der Überschuß der Lsg. wird durch scharfes Aufsprühen von W. entfernt u. der Film dann in der üblichen Weise farbig entwickelt u. weiterbehandelt. Die Sonderbearbeitung der Tonspur dauert nach diesem Verf. nur 15 Sekunden. (Brit. J. Photogr. 46. 476—77. 7/10. 1949.)

KALIX. 8616

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Frank L. White und Leslie G. S. Brooker, Rochester, N. Y., V. St. A., *Methinfarbstoffe mit Isochinolinkern*. Durch Kondensation von Alkylquaternärsalzen des 3-Methylisochinolin (I) mit p-Dialkylaminobenz- oder -zimmtaldehyden, mit Pyrrolaldehyden oder mit o-Ameisensäureestern erhält man Farbstoffe jeweils entsprechend den allg. Formeln A, B u. C. R<sub>1</sub> = Alkyl (1—4 C), β-Oxyäthyl, β-Äthoxyäthyl, Allyl, Benzyl, β-Phenyläthyl, β-Acetyläthyl u.



dgl.; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = Alkyl, bes. CH<sub>3</sub>; R<sub>4</sub> = Alkyl, Aryl; X = Anion; n = 1 oder 2. — Man schm. 1,5 g 3-Methylisochinolinjodäthylat (II) (aus I durch 7std. Erhitzen mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, F. 181—182°) zusammen mit 0,75 g p-Dimethylaminobenzaldehyd (III), setzt 1 cm<sup>3</sup> Piperidin zu, erhitzt 10 Min. auf 135—140° u. behandelt den zerriebenen Kuchen mit Ae., heißem W. u. heißem Aceton. 3-p-Dimethylaminostyryl-2-äthylisochinolinjodid, aus CH<sub>3</sub>OH (Ausbeute 58%), F. 271—272° (Zers.), sensibilisiert bis 585  $\mu$ , Maximum bei 520  $\mu$ . Die gleiche Verb., aber nur in 4—7% Ausbeute, erhält man durch Erhitzen von 3-Methyl-2-äthylisochinolinsulfat mit III in Pyridin u. Überführung in das Jodid mittels KJ-Lösung. Ebenso aus 2,3-Dimethylisochinolinjodid bzw. -p-toluolsulfonat, 3-p-Dimethylaminostyryl-2-methylisochinolinjodid, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 285 bis 286° (Zers.). Analog erhält man aus II mit p-Dimethylaminozimmtaldehyd in A. u. Piperidin u. Umsetzung mit NaClO, 3-[4-(p-Dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl]-2-äthylisochinolinperchlorat, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 241—243° (Zers.), dunkelrot, sensibilisiert bis 270  $\mu$ , Maximum bei 510  $\mu$ . — Durch Erhitzen von 2,3-Dimethylisochinolinsulfat mit 2,5-Dimethyl-1-phenylpyrrol-3-aldehyd in Pyridin u. Piperidin u. Überführung in das Perchlorat erhält man 2,2'-5'-Trimethyl-1-phenyl-3-isochino-3'-pyrrolocarbocyaninperchlorat, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 283—284° (Zers.), sensibilisiert bis 510  $\mu$ . — Man erhitzt 5,98 g II, 444 g Orthoameisensäureäthylester, 1,01 g Triäthylamin in 15 cm<sup>3</sup> Isochinolin rückfließend 15 Min. u. behandelt die Reaktionsmasse in der üblichen Weise mit A., heißem W. u. Aceton. 2,2'-Diäthyl-3,3'-isochinocarboocyaninjodid, aus CH<sub>3</sub>OH, F. über 320°, sensibilisiert bis 580  $\mu$ . — In gleicher Weise können Farbstoffe mit anderen Substituenten entsprechend den Formeln A, B u. C erhalten werden. (A. P. 2 466 523 vom 25/5. 1946, ausg. 5/4. 1949.)

HOPPE. 8605

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Robert Mitchell Leekley, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung von Farbstoffzwischenprodukten*. Man setzt ein (gegebenfalls im Benzolkern substituiertes) Phthalidenacetylchlorid [aus Phthalsäure-u. Essigsäureanhydrid u. Chlorieren der entstandenen Phthalideneisigsäure (I)] in Ggw. eines Lösungsm. bei —5 bis 10° mit der äquimol. Menge eines prim. oder sek. arom. Amins u. erhält eine neue Klasse von Amiden, z. B. Phthalidenacetamidobenzaldehyde, bes. m-Phthalidenacetamidobenzaldehyd (II) u. m-Phthalidenacetamidobenzaldehydäthylenglykolacetal (III), aus denen mit OH-haltigen Polymeren, z. B. Polyvinylalkohol, Verbb. hergestellt werden können, die in der Farbenphotographie verwendet werden u. in den Kolloid-schichten photograph. Elemente vollkommen diffusionsfest sind. — Man erhitzt 103 (Teile) I mit 800 SOCl<sub>2</sub> am Rückflußkühler, bis I völlig gelöst ist, dest. überschüssiges SOCl<sub>2</sub> ab u. erhält nach Umkristallisieren aus Bzl. Phthalidenacetylchlorid (IV), F. 153—154°. — Zu einer 5° warmen Mischung aus 14 (Teilen) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 30 W., 20 Dioxan u. 16,8 m-Aminobenzaldehydäthylenglykolacetal gibt man unter Rühren 20,9 IV in 100 trockenem Dioxan, rührt noch je 1 Stde. bei 5° u. Raumtemp., filtriert das entstandene III ab u. trocknet

108\*



es im Vakuum. Aus Aceton gelbe Kristalle, F. 160—162°, von dem 2 in heißem Aceton gelöst u. 1000 einer geeigneten Entwicklerlsg. zugesetzt auf einem damit behandelten belichteten Film gute klare, gelbe Bilder erscheinen lassen. — Beispiele für Herst. von II, F. 231—233°; *Phthalidenacetanilid*, F. 198—200°;  $\alpha$ -*Phthaliden-p-dodecylacetanilid*, F. 134°; Halogensilber-Farbstoff-Polyvinylalkohol Emulsion u. Entwicklerlösung. (A. P. 2 472 666 vom 16/5. 1946, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 8617

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: Otis Willard Murray, Fords, N. J., V. St. A., *Schichten für Kontaktverfahren, die nur Farbkuppler, keine lichtempfindlichen Verbindungen enthalten*. Die Schichten werden aus synthet. hydrophilen u. „gehärteten“ Farbbildnern (I) gegossen. Durch Kontakt mit schwarzweiß entwickelten u. silbergebleichten Farbauszugspositiven in Ggw. von farbgebenden Entwicklern werden darin positive Farbbilder erzeugt, die nach dem Verf. des A. P. 2 328 034 zu Dreifarbenbildern vereinigt werden können. Die Schichten haben gegenüber den bisher dazu verwendeten den Vorteil größerer Verzerrungsfreiheit bei der Naßbehandlung u. damit besserer Registerhaltigkeit bei Erzeugung von Dreifarbenbildern. Als I werden Verbb. verwendet, die die Gruppe  $X-(\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}})_n-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}\text{H}$  enthalten in der  $n = 0$

oder 1 ist u. X eine prim. oder sek. Aminogruppe darstellt. Beispiele sind Verbb. mit reaktionsfähigen Methylengruppen, sowie Phenole u. aromat. Amine, bes. Verbb. mit Äthenol-, Aminoäthenyl-, 4-Oxy- u. 4-Amino-1.3-butadienylgruppen, wie Acylacetamide, Cyanacetamide,  $\beta$ -Ketoester, Pyrazolone, N-Homophthalamine, Cumarane, Indoxyle, Thioindoxyle usw. Als Härtemittel sind alle Stoffe verwendbar, die auch Proteine härten, z. B. Aldehyde, Glyoxal, Acrolein, Methylolharstoffe usw., u. zwar in Mengen von 0,5—1,0 Teil auf 1 Teil I. Die Härtung soll so stark sein, daß sich von einer 15  $\mu$  dicken I-Schicht in einer 5%ig. Sodalslg. in 5 Min. bei 68° F noch nichts löst, ihre Dicke soll 3—50  $\mu$  betragen. Sie können ohne Träger verwendet werden oder auf eine oder beide Seiten von Unterlagen aus Metall, Papier, Cellulosederivv. oder polymeren Stoffen gegossen werden, gegebenenfalls über Schichten aus lichtempfindlichem Halogensilber (II) mit Farbbildnern, von denen sie durch dünne Gelatineschichten getrennt werden; hierbei können die verschiedensten Kombinationen von I u. II angewandt werden, die jedoch stets so aufgebaut sein müssen, daß die II-Schichten außen liegen. Dann werden auf den letzteren Farbbilder durch Kopie u. farbgebende Entw., auf den I-Schichten durch Kontakt (wie oben beschrieben) erzeugt, wodurch sich 3- u. mehrfarbige Bilder erzeugen lassen. — Man löst z. B. 25 g *Salicylaldehyd-o-sulfohenzaldehydpolyvinylacetal* u. 5 cm<sup>3</sup> 5nNaOH in 500 cm<sup>3</sup> W., gibt eine Lsg. von 5 g *Dimethylolharstoff* in 50 cm<sup>3</sup> W. zu, erhitzt 30 Min. auf 80°, gießt auf polierte Metallflächen u. zieht den Film nach dem Trocknen ab. Dann läßt man ihn sich mit einer Lsg. vollsaugen, die in 1 Liter W. 10 g Diäthyl-p-phenylendiamin, 2 g Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. 0,6 g N-Methyl-p-aminophenolsulfat enthält, u. bringt ihn in Kontakt mit einem mit K-Ferrocyanid gebleichten Farbauszugspositiv, wobei ein blaugrünes Bild in I entsteht. (A. P. 2 481 476 vom 2/3. 1945, ausg. 6/9. 1949.) KALIX. 8617

Jean-Conrad Theurer und Maurice-Raymond Wittler, Frankreich, *Bedrucken von Papier, besonders von Tapeten*. Man zieht über einen festen Holzrahmen ein Metallgewebe geeigneter Maschenweite, trägt auf das Gewebe eine gleichmäßige Bichromat-Gelatineschicht auf, die aus 2 Lsgg. von 35 g Gelatine in 225 g dest. W. bzw. von 75 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. durch Mischen von 210 g der ersten mit 70 g der zweiten Lsg. hergestellt ist, legt eine Pause der Zeichnung oder des Musters auf, belichtet durch die Pause hindurch, zieht den unlösl. gebliebenen Anteil der Gelatine aus, schützt die Reproduktion dadurch, daß man die Gelatineschicht durch eine Lackschicht (Nitrocellulose-, Celluloseacetat-, Chlorkautschuklack) verstärkt oder überzieht. Man kann also zunächst den Lack auftragen u. ihn an den Stellen, die nach der Belichtung nicht durch unlösl. gewordene Gelatine bedeckt sind, mit einem Lösungsm. abtupfen oder die ganze Oberfläche mit Lack überziehen u. diesen auf der rechten Seite aus den nicht mit Gelatine verschlossenen Maschen herausreiben. (F. P. 946 305 vom 7/5. 1947, ausg. 31/5. 1949.) DONLE. 8625

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79 u. 71 91; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteur Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Babelsberg, Siemensstr. 13, Fernsprecher: Potsdam 71 91. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 42 55 71, Postscheckkonto Berlin 350 21) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 1453 14 u. Berlin [West] 74 30, Fernsprecher: Weinheim 20 17). Bestell-u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/19 I. Das Chemische Zentralblatt erscheint wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6,—, zuzüglich Porto- u. 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.



Hubscher 1647. Laine 1685. N. V. Chemische Gullico 1609. Sheppard 1664. Tolman 1572.  
 Hudson 1664. Laitinen 1570. Fabrick „Naar- Ramart-Lucas 1585. Shimkin 1579. Tomboulain 1567.  
 Hüter 1625. Lamotte [1625]. den“ 1636. 1586. Shoenberg 1569. Torbouling 1566.  
 Hugentobler 1621. Lamotte-Barillon N. V. Veenendaal- Rambaud 1594. Stihborn 1616. Traub 1619.  
 Hughes, E. D. 1582. [1625]. sche Salet-en- Rassfeld-Sternberg Simeon 1675.  
 Hughes, J. W. 1574. Lamy [1625]. Vlijschachtfa- 1619. Sinha 1562.  
 Hume-Rothery Lang [1643.] briek, voorheen Rathenau 1658. Sips 1640.  
 [1576]. Lapp 1565. Wed. D. S. van Rausch 1558. Skornjakow 1566.  
 Hummel 1850. Lardy [1618]. Schuppen & Zoon Rederiakticbolaget Smith, C. C. 1565.  
 Hunter 1576. Lathrop 1664. 1637. Nordstjernan Smith, H. A. 1584.  
 Huntries 1609. Laue, v. [1567]. Nash 1580. National Lead Co. Redhead 1565. Smith, H. M. [1558].  
 Hurd 1588. Leben 1683. 1658. Reed 1582. Regener 1557. Smith, J. E. 1682.  
 Hurwitz Jr. 1562. Lecuir 1575. Natta 1613. Neumann 1446. Reinschreiber 1678. Smith, J. M. [1645].  
 1563. Ledin 1645. Neltzert 1876. Reiter [1616]. Smith, L. T. 1871.  
 Imperial Chemical Lee 1640. Neumann 1626. Research Corp. Smith, W. P. 1655.  
 Industries Ltd. Lefort 1560. Nicholson 1587. 1635. 1663. Soc. Novacel 1880.  
 1632. 1653. 1659. Lehmann, E. 1653. Nitschik 1558. Rheinboldt 1590. Soc. des Usines  
 1883. Lehmann, P. 1580. Nöthlich 1646. Rhineland Paper Chimiques Rhône  
 Ingold 1582. Leistner 1877. Noll 1680. Co. 1668. Poulenc 1632.  
 Inland Steel Co. Leonard 1664. Nopco Chemical Co. Richard 1566. 1633.  
 1659. Lerinman 1658. 1679. Richter 1566. Socony-Vacuum Oil  
 Irving 1640. 1641. Lesnow 1013. Nordhammar 1664. Richtmyer 1561. Co., Inc. 1885.  
 Izard 1669. Letterer 1622. Noskow 1566. Ridsmi 1606. Sörensen 1564.  
 Jacob 1679. Leupin 1620. Nury 1561. Rlemschnelder 1651. Sommer 1656.  
 Järnestrom 1614. Levenson 1886. Nussenbaum 1675. Rlgby 1593. Sommerlatte 1654.  
 Jansen 1658. Levine 1599. O'Brien 1599. Risdon 1640. 1641. Spielman 1601.  
 Jary 1575. Lhopitalier 1650. Ocklitz 1626. Ritter 1625. Spies 1628.  
 Jenkins [1639]. Lieber 1588. Oesper 1557. Roberts 1578. Spotswood 1589.  
 Jewitt 1651. Lindemann 1655. Ofner 1636. Robertson, A. 1610. Sobolewski 1661.  
 Jini Schlicht Akc. Spol. 1636. Oliveto 1581. Robertson, J. M. Stambanoni 1572.  
 Johnson 1623. Little 1683. Onstott 1670. 1587. Standard Oil Deve-  
 Johnson's Co. 1683. Löffler 1574. Osborn 1571. Robinson [1673]. lopment Co. 1871.  
 Jolley 1684. Looper [1629]. Oursina S. A. 1631. Rodewald 1572. Stanley 1668.  
 Jungbluth 1655. London 1561. Overbeek 1631. Rodinow 1591. Starkbaum 1641.  
 Kabat 1621. Loraline 1620. Owen 1607. Röseler 1620. Staub 1627.  
 Kampik [1616]. McCarthy 1573. Pajeau 1583. Rogers 1574. Stearns 1640.  
 Kantor 1596. McDowall 1623. Paninzi 1609. Rührlich 1676. Stegeman 1571.  
 Karrer 1607. McNabb 1623. Pankhurst 1614. Roll 1655. 1657. Steigerwald [1625].  
 Kartus 1628. McPhee 1588. Pannetier 1684. Rolla 1586. Steneck 1569.  
 Katz, J. J. 1577. Magnesium Elek- Pardee 1623. Rosenfeld 1570. Stenger 1558.  
 Katz, W. 1656. tron Ltd. 1661. Parkham 1598. Rossiter 1623. Sternbach 1631.  
 Kauffmann 1642. Mahr [1561]. Parrini 1595. Rothlin 1627. Stetter 1676.  
 Kaufmann 1574. Maillard 1571. Parthasaradhy 1566. Rowedder 1627. Stevens 1686.  
 Kegel 1643. Makarjin 1677. Partridge 1600. Rudy 1630. Stief 1684.  
 Kell 1650. Marion 1558. Pask 1628. Ruemele 1674. Stiegele [1639].  
 Kelemen 1628. Markham 1573. Pasternak 1591. Ruère, de 1675. Stollmeister 1622.  
 Keller, J. 1615. Marsh 1676. Paulus 1643. Russel 1806. Stott 1875.  
 Keller, R. 1566. Marshak 1562. 1563. Pauls 1643. Rutowski 1613. Stone 1628.  
 Kellermann 1557. Marvel 1595. Payne, H. F. 1670. Sailor 1564. Stone, J., & Co. Ltd.  
 Kembo 1565. Maske 1626. Payne, R. J. M. 1661. Sammet [1615]. 1661.  
 Kench 1620. Mason 1571. Pearson 1650. Sandoz A. G. 1663. Stow Jr. 1639.  
 Kennaway 1616. Melander 1582. Pease 1576. Sandoz A. G. 1663. Strange 1646.  
 Kershaw 1626. Menke 1564. Pell 1567. Satlow 1682. Straumanis 1559.  
 Kiehlblock 1657. Merck & Co., Inc. Peniston 1573. Penn [1615]. Saunders [1664].  
 Kiehlhofer 1676. Meriwether 1584. Pennsylvania Salt Schaffer 1619.  
 Klessling 1626. Mersereau 1664. Meyer [1615]. Mfg. Co. 1679. Scharer 1651.  
 Kilbuck 1676. Meyer-Rässler 1656. Peterlin [1567]. Schechter 1594.  
 Kirchner 1592. Meveren, v. 1640. Petersen 1684. Scheele 1670.  
 Kirkwod 1573. Michel 1578. Peyrou 1562. Schelbel 1678.  
 Klaspersky 1587. Michell 1568. Pfeil 1660. Scheludjakowa 1664.  
 Kiss 1584. Milanés 1628. Pfister 1643. Scheuer 1676.  
 Kissel [1615]. Millen 1582. Pharo 1683. Schill 1629.  
 Klvinen 1651. Millikan 1557. Phelps Dodge Cop- Schilmert 1626.  
 Klein 1585. 1586. Molloté 1684. perProducts Corp. Schlech 1683.  
 Klemm 1657. Mominé 1650. 1645. Schmidt 1622. Schleyer 1842.  
 Knauer 1628. Mond Nickel Co. Ltd. 1630. 1660. Schneider, C. H. 1573.  
 Koch 1557. Mondain-Monval 1579. Philipp 1557. Schnelder, G. 1622.  
 Kochs 1684. Monsanto Chemical Pigman [1615]. Schramm 1619.  
 Kodak-Pathé 1664. Moncrieff 1677. Phillips, D. C. 1574. Schropp 1651.  
 Kohn 1651. Mond 1670. 1671. Phillips, L. N. 1670. Schulte 1602.  
 Kohlmeier 1655. Monsanto Chemical Placenza 1672. Phillips, R. F. 1609.  
 Komarowskaja 1641. Muller 1656. Pignatelli 1569. Pirenne 1567.  
 Kooljman 1661. Mugnai 1609. Potter 1623. Pittsburgh Plate  
 Koren 1680. Mulliken 1559. Pound 1654. Glass Co. 1661.  
 Kornblum 1581. Mullins 1559. Pratt 1642. Piwowarsky 1655.  
 Korotkewitsch 1676. Murphy 1661. Musante 1595. Pullman 1586.  
 Krabbe [1561]. Myrbeck 1808. 1614. Pyridium Corp. 1632.  
 Krämer 1655. Morel, A. 1681. Myrbeck 1808. 1614. Pyridium Corp. 1632.  
 Kretzberger 1603. Morel, C. 1674. 1675. Glass Co. 1661.  
 Krishnamurty 1566. Morgan, A. F. 1677. Piwowarsky 1655.  
 Krug 1658. Mouradoff 1586. Pollara 1591. Seaborg 1564.  
 Kruse 1647. Müller 1656. Pollard 1564. Seaman 1591.  
 Kudicke [1643]. Mugnai 1609. Poter 1623. Segessemann 1879.  
 Kuhlberg 1673. Mulliken 1559. Pound 1654. Segsneider 1621.  
 Kuhn 1557. Mullins 1559. Pratt 1642. Selwood 1560.  
 Kubrt 1636. Murphy 1661. Musante 1595. Shay 1580.  
 Laboratoire Rex (S.A.R.L.) 1675. Myrbeck 1808. 1614. Pyridium Corp. 1632.  
 LaForge 1694. Myrbeck 1808. 1614. Pyridium Corp. 1632.  
 Lagarrigue 1562.



## VORANZEIGE!

In Kürze erscheint im

# Nachdruck Jahrgang 1947 Heft 1/2

des Chemischen Zentralblattes

Bestellungen bitten wir  
möglichst umgehend auf-  
zugeben.

AKADEMIE-VERLAG  
BERLIN NW 7



Wir suchen für unsere Abteilung  
Elektro-Isolierstoffe einen

## *Betriebsleiter,*

der Erfahrungen und umfassende  
Kenntnisse in der Produktion von  
Mikant, Mikafolium, Glimmer-  
seidenband, Hartpapier, Hartge-  
webe und Tenacit besitzt und mit  
der Belegschaft fortschrittlich zu-  
sammen arbeitet. Werkwohnung  
wird geboten. Ausführliche Be-  
werbungen mit Lichtbild und  
Zeugnisausschnitten erbittet

VEM Lokomotivbau-  
Elektrotechnische Werke,  
(1) Hennigsdorf (b. Berlin)  
Krs. Osthavelland.

## CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Es sind im Druck und erscheinen demnächst:

Ergänzungsband: Jahrgang 1946, Band 3

Nachdrucke: Vierteljahresband 1944, 1. Quartal

Vierteljahresband 1944, 2. Quartal

Vierteljahresband 1944, 3. Quartal

Vierteljahresband 1944, 4. Quartal

Vorbestellungen bitten wir möglichst umgehend aufzugeben.

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7