

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

121. Jahrgang

1950

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

## Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie ....	1937	H. Angewandte Chemie .....	2011
A <sub>1</sub> Atombausteine. Atome. Moleküle .....	1938	I. Allgemeine chemische Technologie .....	2011
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnetism. Elektrochemie .....	1945	II. Feuerschutz. Rettungswesen .....	2018
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie .....	1949	III. Elektrotechnik .....	2014
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung. Kolloidchemie .....	1951	IV. Wasser. Abwasser .....	2016
A <sub>5</sub> Strukturforschung .....	1952	V. Anorganische Industrie .....	2017
B. Anorganische Chemie .....	1954	VI. Silicatchemie. Baustoffe .....	2019
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	—	VII. Agrikulturchemie. Schädlings- bekämpfung .....	2020
D. Organische Chemie .....	1957	III. Metallurgie. Metallographie. Metall- verarbeitung .....	2023
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische Chemie .....	1957	IX. Organische Industrie .....	2030
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe .....	1964	X. Färberei. Organische Farbstoffe .....	2035
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside ..	1976	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur- harze .....	2037
Alkalolide .....	1979	b) Polyplaste (Kunstharze. Plast. Massen) .....	2039
Terpene .....	1981	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata ..	2043
Natürliche Farbstoffe .....	—	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik ..	2045
Gallensäuren. Sterine .....	—	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke ..	2048
Hormone. Vitamine .....	—	XV. Gärungsindustrie .....	—
Andere Naturstoffe .....	1983	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	2046
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie .....	1984	XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungs- mittel. Wäsche. Bohnermassen usw. ..	2048
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ..	1986	XVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum ..	2050
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	1986	b) Textilfasern .....	2052
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung .....	1986	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle ..	2057
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ....	1988	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel ..	—
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	1989	XXI. Leder. Gerbstoffe .....	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	1990	XXII. Leim. Klebstoffe usw. ....	—
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene .....	1995	XXIII. Tinte. Kletographenmassen u. a. Spezialpräparate .....	—
F. Pharmazie. Desinfektion .....	2001	XXIV. Photographie .....	2059
G. Analyse. Laboratorium .....	2007		
a) Elemente u. anorganische Verbindungen ..	2009		
b) Organische Verbindungen .....	2011		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren. ....	—		
d) Medizinische und toxikologische Analyse ..	—		

Bibliographien: 1938. 1945. 1949. 1950. 1954. 1956. 1985. 1986. 1987. 1989. 1990. 1995. 2000.  
2007. 2011. 2015. 2018. 2030. 2059.



## Namenregister

- Abadie 1946  
Adler 1991.  
Afanassjew 2010.  
Altken 1962.  
Aktiebolaget Svenska Aluminiumkompaniet 2015.  
Alexander 2029.  
Allsopp 2009.  
American Cyanamid Co. 2003.  
2004. 2043. 2055.  
American-La France-Foamite Corp. 2013.  
Amiard 1977. 1978.  
Ammon 1992.  
Andrews 1955.  
Angla [1985].  
Annisson 1988.  
Appert 2025.  
Arend 2024.  
Arkel, van [1954].  
Arkin 1951.  
Arley [1945].  
Armour & Co. 2048.  
Arsem 2034.  
Assmann 2025.  
Astruc [2007].  
Atlas Powder Co. 2050.  
Audouin 2048.  
Aussenberg 2012.  
Austerwell 1952.  
Awakjan 1937.  
Axe 2051.  
Bablik 2027.  
Badoche 1981.  
1982.  
Bahner 2031.  
Baker 2014.  
Baldinger 1943.  
Barabaschowa 1967.  
Barnickel 2023.  
Barry 2040.  
Bartholomé 1950.  
Baumann 2013.  
Bausch 2016.  
Bayerle 1991.  
Becker 1987.  
Beekman 1941.  
Beel 1973.  
Beideck 2052.  
Bell 2057.  
Benesovský 2026.  
Bening 2047.  
Benjaminsson 1961.  
Bennett [2007].  
Bentivoglio 2039.  
Berker 2021.  
Berridge 2023.  
Béthune, de 1948.  
Bierman 1942.  
Bigger [1989].  
Birman 2024.  
Bischof 2024.  
Blshop 2008.  
Black 1941.  
Blanke 1998.  
Blaw-Knox Co. 2018.  
Böhringer 2053.  
Böttcher 1946.  
Bogino 2027.  
Bokstein 2023.  
Bollmann 2045.  
Bonnemay 1949.  
Bonn 1965.  
Booth [1956].  
Borgin 2051.  
Borgnis 1949.  
Borwitzky 1995.  
Bossard 2007.  
Bouricelus 1940.  
Bourland 1988.  
Boutaric 1978.  
Box 2009.  
Bradt 1939.  
Brancone 2003.  
Brandenberger, E. [1954].  
Brandenberger, J.-E. 2007.  
Bratsten 1961.  
Brecke 1998.  
Brednow 2000.  
Bretl 1940.  
Brimley 2008.  
Brix 1940.  
Brown 1943.  
Brunner 1951.  
Buchner 2021.  
Buchwald 2037.  
Büche 2017.  
Bugard 1986.  
Buhl 1947.  
Buklin 1992.  
Bunyan 1940.  
Busse 1949.  
Bussew 2010.  
Cabarat 2025.  
Cain 1974. 1975.  
California Research Corp. 2058.  
Calvin 1958.  
Campbell, N. 1971.  
Campbell, R. K. 1962.  
Gardwell 1946.  
Carlén 1951.  
Carlson 2012.  
Centre National de la Recherche Scientifique 2002.  
Centro Research Laboratories, Inc. 2014.  
Chabay 2013.  
Chadwick 1988.  
Chambers 2043.  
Charrier [2011].  
Chassevent 2019.  
Chastel 1940.  
Cheesman 2045.  
Chernavsky 2032.  
Chomjakow [2015].  
Chomse 1986.  
Christen 1968.  
Ciba Akt.-Ges. 2037.  
Cingolani 1968.  
Clarke 1989.  
Clegg 2008.  
Cléret de Langavant 2019.  
Cocker 1983.  
Cohen 1942.  
Collschonn 1991.  
Colman 2020.  
Comings 2009.  
Commercial Solvents Corp. 2007.  
2031.  
Comp. Française Thomson-Houston 2029. 2041. 2042.  
Compolrit des Textiles Artificiels 2018.  
Conrady, v. 2023.  
Cooke 2010.  
Cornfield 1986.  
Corning Glass Works 2039. 2040.  
Cogrove 1985.  
Courant [1938].  
Cox 1963.  
Craig 1957.  
Crawford 2043.  
Creeth 1985.  
Cremer 1938.  
Cross 1983.  
Cuckow 1953.  
Daniel 1996.  
Danlow 1953. 1954.  
Danilowa 1999.  
Darby 2057.  
Darup 1990.  
Daul 2054.  
Dauvigne 1992.  
Deitschman 1954.  
Delachaux [1995].  
Deleo 1938.  
Delépine 1981. 1982.  
Dellmarsi 1947.  
Demling 1987.  
Demole [2000].  
Derzichian 2045.  
Deuticke 1994.  
Deutsch 1989.  
Devèze [1949].  
Diamond Alkali Co. 2017.  
Dieckmann 2048.  
Dijk, van 1949.  
Dingle 1940.  
Distillation Products, Inc. 2012.  
Dobkin 1976.  
Dobkina 2009.  
Dodds 2046.  
Donaldson 1967.  
Doty 1984.  
Dow Chemical Co. 2040.  
Dow Corning Corp. 2041.  
Doyeux 1996.  
Drain 1968.  
Dreyer 2025.  
Duchesne 1945.  
Duckworth, H. E. 1941.  
Duckworth, J. 2047.  
Dudek 2025.  
Dunell 2053.  
Dupont [1985]. [2059].  
Du Ponts de Nemours, E. I., & Co. 2033. 2035. 2036. 2056.  
Dury 1965.  
Eash 2028.  
Eastman Kodak Co. 2044. 2052. 2056.  
Eaton 1997.  
Eckey 2000.  
Eden 2047.  
Edel 1992.  
Eggers 1998.  
Eggers-Lura 1999.  
Ehrenberg 2021.  
Eichholtz 1991.  
Ek 1987.  
Eldridge 1939.  
Elllott, J. R. 2042.  
Elllott, R. L. 2035.  
Ellner 2053.  
Emery Industries, Inc. 2054.  
Emmerich 1941.  
Engelhardt 2019.  
Eriksson, v. 1984.  
Estermann 1947.  
Euler, v. 1987.  
Evans 1963.  
Ewerbeck 1993.  
Fähgenköld 2057.  
Fahlenbrach 2026.  
Fan 1946.  
Feitknecht 1956.  
Feng 2020.  
Fenn 2041.  
Ferguson 2041.  
Fern 2036.  
Fiedner 2057.  
Firestone Tire & Rubber Co. 2045.  
Flatt [2011].  
Fleisch [2000].  
Flerow 1990.  
Fletscher 1999.  
Förster 1945.  
Folkers 2006.  
Foner 1947.  
Forbes 1988.  
Forstler 1937.  
Forstner 2047.  
Frazz 2054.  
Fraser 2008.  
Fraser 2024.  
Freier 1938.  
Frerich 2020.  
Frey-Wyssling [1986].  
Fricke 1938.  
Fridenberg 1964.  
Friedemann 2052.  
Friedenwald 1987.  
Friederichz 1998.  
Friedrichs [1938].  
Frieemann 1993.  
Fritze 1997.  
Fuller 2047.  
Furter 2004.  
Galantina 1951.  
Gallais 1937.  
Gamble [1995].  
Garner 2035.  
Garre 2049.  
Garrett 1957.  
Gattefosse [2046].  
Gauger 2057.  
Gebers 1994.  
Geley, I. R., Akt.-Ges. 2003.  
Geld 1937.  
General Electric Co. 2015.  
General Mills, Inc. 2038.  
Gerlicke 2046.  
Gerö 1962.  
Gillot 1963.  
Gillman 1973.  
Ginsburg 1988.  
Girard 1946.  
Giroux [2007].  
Glaser 1952.  
Gleiss 1992.  
Gössner 1992.  
Gombel 2027.  
Goretzki [2018].  
Gow 1971.  
Grant [2011].  
Greenberg [2007].  
Greenwood 2026.  
Grewe, H. 2019.  
Grewe, R. 1979.  
Griffin Chemical Co. 2050.  
Grignard [1985].  
Grob 1964.  
Groeneveld 2013.  
Gross [2007].  
Grunberg 1950.  
Gruschka 2020.  
Gubaidullina 1999.  
Gülzow 1993. 1994.  
Günther, E. 1992.  
Guenther, Ernest [2046].  
Guggenheim [1950].  
Gulf Research & Development Co. 2022. 2032.  
Gulland 1985.  
Gunn 2057.  
Gurevitch 1941.  
Guy [1985].  
Haas 2001.  
Härtlein 1987.  
Hahn, B. 1943.  
Hahn, H. 1998.  
Hahn, L. 1987.  
Haissinsky 1948.  
Hall, A. J. 2052.  
Hall Jr., G. A. 1958.  
Haller, v. 1994.  
Halls 2052.  
Halse 1991.  
Hamilton 1944.  
Hammond 2038.  
Hancock 2012.  
Hanna 1941.  
Harders 2019.  
Harding 1938.  
Harris, B. L. 1951.  
Harris, S. A. 2006.  
Harris, W. J. 2057.  
Harshaw 2030.  
Harshaw Chemical Co. 2030.  
Hartenbach [1989].  
Hartman 2048.  
Haasel 2048.  
Hatters Pur Exchange, Inc. 2055.  
Hattiangdi 1962.  
Hazel 2010.  
Heal 1953.  
Heer, de 1963.  
Helmann-Hollaender 1976.  
Heisenberg [1945].  
Hempel 2024.  
Hendrix 2020.  
Henning 1987.  
Heresite & Chemical Co. 2044.  
Hess 1939.  
Hildebrandt 1992.  
Hilfinger 2016.  
Hindman 1955.  
Hirschmann 2047.  
Hölscher 1991.  
Hoffer 2004.  
Hoffmann-La Roche, F. & Co., Akt.-Ges 2003. 2004.  
Hofman, K. A. [1956].  
Hofmann, U. R. [1956].  
Hofstadter 1943.  
Hoftjzer 1952.  
Holz 1996.  
Honeyman 2053.  
Hoogland 2017.  
Hotovy 1991.  
Howell 1962.  
Howland 2043.  
Huber, H. 2049.  
Huber, K. 1948.



# Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 22

31. Mai

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. H. Slabaugh, *Vorlesungsversuche*. Flotation. Eine Aufschlammung von Bleiglanz- u. Quarzpulver wird in 3 Glaszylindern ohne bzw. mit Zusatz von K-Amylxanthogenat bzw. mit diesem u. wenig Rohterpentin geschüttelt u. die Anreicherung des schwarzen Erzes im Schaum des 3. Zylinders beobachtet. — Ableitung der Gleichgewichtskonstanten. Durch Aufstellen, Versetzen u. Entfernen von kleinen Blöcken, die Buchstaben tragen u. Moll. vorstellen, werden Zusammenstöße, Reaktionsgeschwindigkeiten, Massenwirkungsgesetz u. Gleichgewichte demonstriert u. die entsprechenden Konstanten abgeleitet, wobei die Anzahl gleicher Blöcke den Konz. entspricht. Auch Wärmetönungen, Löslichkeitsprodd. u. a. mehr können damit veranschaulicht werden. (J. chem. Educat. 26. 430—32. Aug. 1949. Pullman, Wash., State Coll.) BLUMRICH. 6

Fernand Gallais, *Einige Anwendungen der Messungen des Faraday-Effektes in der Chemie*. Die Unterss. erstrecken sich auf die Bldg. komplexer Ionen. Mischungen von Stoffen, durch deren Vereinigung komplexe Ionen entstehen können, gehorchen häufig nicht dem Gesetz der Additivität. Das Rotationsvermögen der Mischung ist größer als das der Summe der Bestandteile u. erreicht den Höchstwert in der an komplexen Ionen reichsten Mischung. An einigen Beispielen wird die Abweichung des Rotationsvermögens als Funktion der Zus. der Mischung, z. B.  $\text{HgCl}_2$  u.  $\text{HJ}$ ,  $\text{Hg}^{++}$  u.  $(\text{SCN})'$ ,  $\text{Br}'$  oder  $(\text{CN})'$ , gezeigt. Im Falle des  $\text{CN}$ -Ions ist die Abweichung negativ. Strukturisomere Verbb. lassen sich häufig durch Vgl. ihrer mol. magnet. Rotationen unterscheiden, wodurch manche Strukturfragen anorgan. Säuren gelöst werden können. Auf diese Weise werden Thio- u. Isothiocyanate, Phosphate u. Phosphate, Salpetrigsäureester u. nitrierte Derivv., Schwefligsäureester u. Sulfonate unterschieden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 524—30. Sept./Okt. 1949. Toulouse, Fac. des Sci.) WESLY. 17

Ss. W. Awakjan und N. F. Laschko, *Über die Natur der eutektischen Schmelzen*. I. Mitt. Die notwendigen u. hinreichenden Bedingungen für die Bldg. u. die beständige Koexistenz der Phasen eutekt. Systeme fassen Vff. in folgenden drei Prinzipien zusammen: Die additive Vereinigung der das Eutektikum bildenden Phasen ist überall chem. homogen; in jedem beliebigen, genügend kleinen Volumenelement haben die Phasen allg. Kontakt miteinander; die Wahrscheinlichkeit für die Keimbldg. ist in der fl. eutekt. Schmelze für alle Phasen die gleiche. Die Möglichkeit für die Existenz m-phasier Eutektika ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeit, daß an einer Stelle eine Vereinigung aus m Keimen entsteht; diese ist für  $m = 2$  60 mal so groß wie für  $m = 5$ ; daher sind Eutektika mit 5 oder mehr Phasen noch nicht beobachtet worden. Thermodynam. Betrachtungen nach der Meth. von BETHE (Proc. Roy. Soc., Ser. A 100 [1935.] 552) führen zu dem Ergebnis, daß Eutektika sich von anderen Schmelzen dadurch unterscheiden, daß ihre Komponenten sich im festen Zustand bes. schwer u. im fl. Zustand bes. leicht vermischen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 315—23. März 1949. Moskau, All-unions-Inst. für Flugzeugmaterial.) KIRSCHSTEIN. 22

O. A. Jessin und P. W. Geld, *Die Kinetik der Reduktion der Eisenoxyde*. In ihrem Übersichtsbericht behandeln Vff. zunächst die Faktoren, die die Reduktionsgeschwindigkeit der Eisenoxyde beeinflussen, ferner den Reaktionsmechanismus, der sich innerhalb der an den Oxyden adsorbierten, reduzierenden Gase abspielt, u. gehen zuletzt noch kurz auf die Red. durch C ein. — 87 Literaturangaben. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 658—81. Nov./Dez. 1949. Swerdlowsk.) KIRSCHSTEIN. 28

Hubert Forestier und Jean-Pierre Kiehl, *Der Einfluß der Gasadsorption auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Metalloxyden*. Eine im Vakuum bei  $320^\circ$  entgaste Mischung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{NiO}$  wird bei verschied. Temp. der Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Luft}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$  u.  $\text{He}$  ausgesetzt. Die Rk. führt zur Bldg. des ferromagnet. Ferrits  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ , dessen Menge in Abhängigkeit von der Temp. in einem Diagramm wiedergegeben ist. Es zeigt sich: Der Kurvenverlauf ist für die verschied. Gase ähnlich;  $\text{CO}_2$  macht infolge Bldg. von  $\text{NiCO}_3$  unter  $550^\circ$  eine Ausnahme. Die Geschwindigkeit der Ferritbldg. ist je nach dem adsorbierten Gas verschieden. Bei gleichbleibender Temp. u. gleichbleibendem Druck ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine ansteigende Funktion der Verflüssigungs-temp. des angewandten Gases. Bei ca.  $600^\circ$  ist die gebildete Ferritmenge auch eine Funk-



tion der Teilchengröße, die ihrerseits von der Menge des adsorbierten Gases abhängt. Die mkr. Unters. des Reaktionsprod. in seinen verschied. Phasen zeigt, daß eine Teilung der Teilchen erfolgt, die in 2 Stufen verläuft: zunächst wird das Gas unter Quellen des Korns adsorbiert; nach Aufnahme einer bestimmten Gasmenge zerspringen die Teilchen. Die spezif. Wrkg. des angewandten Gases wird also bei ca. 600° durch eine Teilchenzerkleinerung verstärkt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 47—49. 4/7. 1949.)

WESLY. 28

E. Cremer, *Adsorptionskräfte und heterogene Katalyse*. Für die Beziehung zwischen den Adsorptionskräften u. der heterogenen Katalyse sind nur die unmittelbar auf dem Katalysator adsorbierten Moll. von Bedeutung. Es wird das Gesetz abgeleitet, das die an der Oberfläche adsorbierte Stoffmenge mit der Konz. dieses Stoffes in dem mit der Oberfläche in Berührung stehenden Gas oder in einer entsprechenden Lsg. verknüpft. Die Adsorptionsisotherme ist durch die LANGMUIRSche Gleichung gegeben; sie kann in gewissen Fällen durch eine Isotherme nach OSTWALD oder FREUNDLICH ersetzt werden. Die abgeleiteten Beziehungen werden auf mehrere prakt. Adsorptionsfälle angewandt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 411—19. Juli/Aug. 1949.)

WESLY. 31

R. Fricke, *Aktive Zustände (und katalytische Wirksamkeit) fester Oberflächen*. 102. Mitt. über aktive feste Stoffe. (100. vgl. C. 1950. I. 1829.) Für die Unters. der Aktivzustände fester Stoffe verfügt man über eine Reihe aufschlußreicher Methoden, dagegen ist dies bzgl. der Aktivzustände der Oberflächen weit weniger der Fall. Man geht heute oft so vor, daß man vom Aktivzustand des Festkörpers auf die Oberfläche extrapoliert, ein Verf., das unsicher ist u. völlig versagen kann. Die Berechnung der Aktivität aus Störungsmodellen der Oberfläche ist unsicher u. geht an der Frage vorbei, welche Störungsarten tatsächlich vorliegen. Elektronenmkr. Oberflächenbilder sind schwer zu deuten, Aufklärungen hierdurch sind aber noch zu erwarten. Aus der Elektroneninterferometrie sind noch manche Aufschlüsse zu erwarten, da infolge der geringen Eindringtiefe die Voraussetzungen günstig sind. Weitere Verf. sind die Emaniermeth. OTTO HAHNS, die Capillarkondensation u. bes. Adsorptionsmessungen, die in Verb. mit Unterss. der Realstruktur der betreffenden Katalysatoren noch manche Einblicke erwarten lassen. Höchstakt. Stoffe sind meist keine guten Katalysatoren, gute Selektivität kann oft durch selektive Vergiftung erreicht werden. Bzgl. des Zusammenhangs der katalyt. Wirksamkeit u. der realen Feinstruktur eines Katalysators stehen wir noch ganz in den Anfängen. Hinsichtlich der chem. Aktivierung wird bes. auf die Arbeiten von SCHENCK hingewiesen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 264—68. Okt. 1949. Stuttgart, TH.)

SCHUTZA. 31

E. Deleo, R. Indovina und A. Parlato, *Der Einfluß von Deuteriumoxyd auf die Katalyse von sauerstoffhaltigem Wasser mit kolloidalen Platinlösungen*. Vff. prüfen gasvolumetr. bei 25° den Einfl. von D<sub>2</sub>O auf den katalyt. Zerfall von O<sub>2</sub>-Lsgg. durch koll. Platin. Die Unterss. wurden jeweils in Zeitabständen von 15 Min. mit steigenden Konz. an D<sub>2</sub>O durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß D<sub>2</sub>O die Geschwindigkeit des Zerfalls von O<sub>2</sub>-Lsgg. herabsetzt: das entsprechende Diagramm zeigt die Abhängigkeit der K-Werte von der Konz. an D<sub>2</sub>O. Sie verläuft nicht in gerader Linie u. zeigt ein Sinken der K-Werte mit wachsender Konz. an D<sub>2</sub>O. (Gazz. chim. ital. 79. 451—53. Juni/Juli 1949. Palermo, Univ., Ist. di Chim. generale.)

ENDRASS. 31

John H. Jupe, *Ultraschall, ein kurzer Überblick*. Es werden die Erzeugungsmethoden u. die bekannten Anwendungsmöglichkeiten des Ultraschalls erläutert. (Electron. Engng. 21. 422—24. Nov. 1949.)

STEL. 60

Joseph L. Hunter, *Messung der Ultraschallabsorption in viscosen Flüssigkeiten*. Bei 20° wurde der Ultraschallabsorptionskoeff.  $\alpha$  mehrerer (nicht genannter) Fl., deren Viscosität zwischen 40 u. 400 cP liegt, bei den Frequenzen 3, 4 u. 5 MHz gemessen. Der gefundene  $\alpha$ -Wert ist fast doppelt so hoch wie der nach der STOKES-KIRCHOFFSchen Beziehung berechnete. Die Differenz wird nach LIEBERMANN auf das Vorliegen eines Dilatations-Terms in der Viscositätsbeziehung zurückgeführt. (Physic. Rev. [2] 75. 1627—28. 15/5. 1949. John Carroll Univ.)

FUCHS. 16

R. Courant and K. O. Friedrichs, *Supersonic Flow and Shock Waves*. London: Interscience Pbl., Inc. 1948. (XVI + 464 S.) s 42.—

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

J. B. Harding, *Ursprung der Höhenstrahlensterne*. Bei der Unters. von Sternen in senkrecht aufgestellten Platten wurden bes. solche mit Rückstoßspuren (Länge < 10  $\mu$ ) betrachtet, die von den Restkernen herrühren, die bei der Emission von Protonen u.  $\alpha$ -Teilchen einen Rückstoß erleiden. Aus der Anzahl u. der Richtung dieser Spuren wurde auf die Energie- u. Impulsübertragung beim Zusammenstoß von Höhenstrahlteilchen u. Kernen geschlossen, wobei sich ergab, daß entweder Neutronen, die nicht vom Kern



eingefangen werden, oder schnelle Mesonen, die je nach ihrer M. ihre ganze Energie oder nur einen Teil davon auf den Kern übertragen, die sternbildenden Teilchen sind. (Philos. Mag. [7] 40. 530—45. Mai 1949. London, Imperial Coll.) KIRSCHSTEIN. 85

George Thomson, *Die Bildung von Höhenstrahlensternen*. Vf. entwickelt eine Theorie, wonach jedes erzeugende Teilchen nicht nur einmal zur Sternbdg. befähigt ist, sondern seine Energie in mehreren Schritten abgibt. Die Sterne werden von den Primärteilchen entweder direkt oder über ein nichtionisierendes Zwischenglied (neutrales Meson) gebildet. (Philos. Mag. [7] 40. 589—600. Juni 1949. South Kensington, Imperial Coll.)

KIRSCHSTEIN. 85

P. Freier, E. P. Ney und F. Oppenheimer, *Durch kosmische Strahlung in großen Höhen erzeugte Sterne*. Die unter verschied. Bedingungen in großen Höhen in photograph. Emulsionen (LLFORD C2) durch kosm. Strahlung erzeugten Sterne werden untersucht. Der Anteil der Erzeugung kleiner Sterne in großen Höhen ist nur  $\frac{1}{4}$  desselben bei mittleren Höhen. Der Anteil der Erzeugung kleiner Sterne in dicken Plattensätzen in großen Höhen ist ca. gleich dem bei mittleren Höhen. Der Anteil der Erzeugung großer Sterne ( $>10$ -strahlige) wird nicht wesentlich durch Materie bis zu  $50 \text{ g/cm}^2$  beeinflusst. Das Verhältnis der langsamen  $\lambda$ -Mesonensterne zur Gesamtzahl der Sterne in der dichten Materie des dicken Plattensatzes ist 5mal größer als in der freien Atmosphäre. Der dünne Plattensatz war  $\frac{3}{4}'' \times 2'' \times 4''$ , der dicke Plattensatz  $4'' \times 4'' \times 10''$ ; die Höhen bis zu 70000 Fuß. (Physic. Rev. [2] 75. 1451—52. 1/5. 1949. Minneapolis, Minnesota, Univ.) O. ECKERT. 85

Phyllis Freier, E. J. Lofgren, E. P. Ney und F. Oppenheimer, *Die schwere Komponente der primären Höhenstrahlung*. Es werden neue Beobachtungen mitgeteilt (Freiballon-aufstiege in 26—32 km Höhe), die die schon früher geäußerte Behauptung unterstützen, daß eine aus schweren Kernen (Ordnungszahlen zwischen denen von He u. Mo) bestehende prim. Höhenstrahlkomponente existiert. Zur Unters. der schweren Komponente eignet sich die kernphotograph. Emulsionsmeth. besser als die Nebelkammermethode. Es werden verschied. Möglichkeiten zur Best. der Kernladungszahl aus den Spuren in der photograph. Emulsion genannt u. die Beobachtungen bei verschied. Emulsionen verglichen. Teilchendichte u. untere Energiegrenze beim Eintritt in die Atmosphäre werden abgeschätzt. Die mittlere freie Weglänge für Kernstöße liegt bei ca. 14 cm Emulsion; sie ist größer als man nach dem geometr. Querschnitt erwartet, was auf eine Geschwindigkeitsabhängigkeit der Kernkräfte hindeutet. Abschließend wird über Nebelkammerunterss. schwerer Kerne berichtet. Das H-He-Verhältnis wurde übereinstimmend mit astrophysikal. Unterss. bei der Sonne zu ca. 4 ermittelt. (Physic. Rev. [2] 74. 1818—27. 15/12. 1948. Minneapolis, Minn., Univ.) E. REUBER. 85

H. L. Bradt und B. Peters, *Untersuchung der primären Höhenstrahlung mit kernphotographischen Emulsionen*. Es werden verschied. Methoden zur Best. der Ladung u. Energie der schweren Kerne der prim. Höhenstrahlung aus den durch die Spuren in photograph. Emulsionen gegebenen Daten (Reichweite, Spurdichte, Zahl der  $\delta$ -Strahlen/cm) ausführlich diskutiert. Man kann dabei von der Reichweite u.  $\delta$ -Elektronendichte ausgehen; bei dünnen Spuren erhält man genauere Aussagen, wenn man Reichweite u. spezif. Energieverlust (aus der Spurdichte) betrachtet. Es werden verschied. Emulsionen in ihrer Wrkg. verglichen. Außer einigen Kurven u. Tabellen werden Abbildungen von in der Emulsion endenden Spuren gezeigt. Die Ordnungszahlen der nachgewiesenen Kerne liegen zwischen denen von C u. Fe. Aus einem Vgl. der Zus. der prim. Höhenstrahlung mit der der Sterne u. interstellaren Materie, aus der Energie der Teilchen beim Eintritt in die Atmosphäre (ca.  $10^8 \text{ eV}$ ) u. aus der Verteilung der Reichweiten lassen sich Schlüsse auf den Ursprung der Höhenstrahlen ziehen. (Physic. Rev. [2] 74. 1828—37. 15/12. 1948. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester.) E. REUBER. 85

H. L. Bradt und B. Peters, *Kernstöße von schweren Höhenstrahlen-Primärteilchen*. (Vgl. vorst. Ref.) Schwere Höhenstrahlionen werden in der oberen Atmosphäre hauptsächlich durch Kernzusammenstöße absorbiert, die in 3 Gruppen eingeteilt werden können: 1. der ankommende Kern schlägt aus dem getroffenen einige Nucleonen heraus, 2. der ankommende Kern wird bei einer Kernexplosion zerschlagen u. 3. dem ankommenden Kern werden Teile herausgeschlagen. Hierbei werden enge, durchdringende Schauer erzeugt, die im allg. aus Protonen,  $\alpha$ -Teilchen u. schweren Bruchstücken, die relativist. Geschwindigkeiten besitzen, bestehen. Die verschied. Fälle wurden mit der photograph. Meth. in großen Höhen (ca. 30 km) untersucht. Durch Vermessung der Winkel zwischen den wiedergegebenen Spuren kann die Energie des Primärstrahles abgeschätzt werden (Größenordnung 5000 MeV/Nucleon). Mittlere freie Weglänge u. Stoßquerschnitt werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 75. 1779—80. 1/6. 1949. Rochester, N. Y., Univ.) E. REUBER. 85

John A. Eldridge, *Fäden, Pole und das Elektron*. Vgl. zwischen DIRAC's Behandlung der magnet. Pole mittels Fäden u. WILSON's Betrachtung der Einzelpole, bei dem das



Elektron als eine Ladung  $e_0$  u. 2 magnet. Pole  $\pm g_0$  angesehen wird. Bei einem Abstand von  $e_0^2/mc^2$  für diese Pole wird für das magnet. Moment der richtige Wert, jedoch für das Winkelmoment  $h$  anstatt  $h/2$  erhalten. Der richtige Spin wird unter der Annahme erhalten, daß sich die Ladung nur die Hälfte der Zeit zwischen den Polen befindet. (Physic. Rev. [2] 75. 1614—15. 15/5. 1949. Iowa City, Iowa, State Univ.) STEIL. 90

R. B. Dingle, *Die Nullpunktsenergie eines Teilchensystems*. VI. setzt mit der Behandlung des Falles  $l \gg a$  ( $l$  Abstand,  $a$  Durchmesser der Teilchen) die Unters. von HEITLER (Z. Physik 44. [1927.] 161) u. LENZ (Z. Physik 56. [1929.] 778) fort u. bestätigt deren Ergebnisse. Die verwendete Wellenfunktion u. die darin auftretenden Konstanten werden ergänzt. (Philos. Mag. [7] 40. 573—78. Mai 1949. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.) KIRSCHSTEIN. 90

G. Breit und W. G. Bouricius, *Grenzbedingungen und Kraftbereich für den S-Zustand zweier Protonen*. Theoret. Untersuchungen. (Physic. Rev. [2] 75. 1029—50. 1/4. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ.) GOTTFRIED. 100

Peter Brix, *Eine Bemerkung zu den elektrischen Kernquadrupolmomenten der beiden Kupferisotope Cu 63 und Cu 65*. Unter Zuhilfenahme einer neueren Messung von POUND (C. 1949. II. 278) lassen sich aus den Hyperfeinstrukturunters. von SCHÜLER u. SCHMIDT (Z. Physik 100. [1936.] 113) die Kernquadrupolmomente der beiden Isotope  $^{63}\text{Cu}$  u.  $^{65}\text{Cu}$  genauer als bisher angeben:  $q_{63} = (-0,26 \pm 0,10) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ ;  $q_{65} = (-0,15 \pm 0,10) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ . Die relativist. Korrekturen sind vernachlässigbar klein. (Z. Physik 126. 725—27. 1949. Göttingen, Univ., II. Physikal. Inst.) SPEER. 100

Raymond Chastel, *Bemerkungen über die wirksamen Winkel der Reaktionen ( $\gamma, n$ ) und die Struktur der leichten Kerne*. Bei der Deutung der Versuchsergebnisse über die wirksamen Bereiche beim Kernphotoeffekt treten Schwierigkeiten auf. Die Messungen von HIRZEL u. WÄFFLER unterscheiden sich um beträchtliche Werte von den durch die statist. Kerntheorie geforderten. Der wirksame Bereich der Rk.  $^{63}\text{Cu}(\gamma, n)^{62}\text{Cu}$  liegt unerklärterweise in der Größenordnung des geometr. Kernquerschnittes. Endlich zeigen die wirksamen Bereiche der Kernphoto-Rkk. für benachbarte Kerne bei  $Z > 20$  eine bemerkenswerte Vergrößerung. JENSEN hatte bereits auf eine auffällige Parallelität zwischen den wirksamen Bereichen u. den Isotopenzahlen (Neutronenüberschuß) in Abhängigkeit von  $Z$  hingewiesen. Ausgehend von einer Idee JOLIOTs erklärt Vf. dies Verh. durch die Bldg. von Gruppen aus Protonen u. Neutronen im Verhältnis 1:1, in erster Linie vertreten durch  $\alpha$ -Teilchen. Dann kann man feststellen, daß die Minima der wirksamen Bereiche bei solchen Kernen dort gegeben sind, wo das At.-Gew. gerade das Doppelte der Kernladungszahl ausmacht u. beide ganze Zahlen sind, d. h. in einfachster Weise aus  $\alpha$ -Teilchen zusammensetzbar. Oberhalb  $Z = 20$  sind aus Stabilitätsgründen keine Isotope dieser speziellen Bauart mehr zu erwarten, woraus sich das erwähnte experimentelle Ergebnis erklärt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1803—04. 8/6. 1949.) SPEER. 103

Georges Kayas, *Über die Trennung von Kernisomeren*. Zum Studium der Kernprozesse bei verschied. Anregungszuständen u. der ausgesandten Strahlung ist es wichtig, Kernisomere trennen zu können. Eine rein physikal. Lsg. dieser Aufgabe ist schwierig wegen der Überschneidung der Methoden zur Trennung der Isomere einerseits u. der Isobaren u. Isotope andererseits. Der radioakt. Rückstoß, verursacht durch das ausgesandte Photon, hat allerdings im Falle der beiden Isomere des  $^{80}\text{Br}$  SEGRÉ, HALFORD u. SEABORG eine vollständige Trennung ermöglicht. Man kann sich vorstellen, daß durch die  $\gamma$ -Emission der Grundkern ein chem. anderes Verh. zeigt als der angeregte. Vf. gibt abschließend ein Verf. zur Identifizierung u. somit Vorbereitung der Trennung von  $^{80}\text{Br}$  an. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1804—06. 8/6. 1949.) SPEER. 103

D. E. Bunyan, A. Lundby und D. Walker, *Experimente mit der verzögerten Koinzidenzmethode einschließlich der Suche nach kurzlebigen Kernisomeren*. Mit der beschriebenen Koinzidenzmeth. können Halbwertszeiten von  $3 \cdot 10^{-7}$  bis  $10^{-3}$  Sek. untersucht werden. Die kurzlebigen  $^{181}\text{Ta}$ - u.  $^{187}\text{Re}$ -Isomere konnten bestätigt werden. Die Halbwertszeit von  $^{187}\text{Re}$  beträgt  $5,26 \cdot 10^{-7}$  Sek., die von  $\text{ThC}'$   $3,04 \cdot 10^{-7}$  Sekunden. Bei folgenden  $\beta$ -Strahlern wurden keine metastabilen Zustände gefunden:  $^{201}\text{Tl}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{197}\text{Pt}$ ,  $^{194}\text{Ir}$ ,  $^{193}\text{Os}$ ,  $^{188}\text{Re}$ ,  $^{185}\text{W}$ ,  $^{182}\text{Ta}$ ,  $^{177}\text{Lu}$ ,  $^{149}\text{Pr}$ ,  $^{148}\text{Ce}$  u.  $^{121}\text{Sb}$ . (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 253—63. 1/4; 398. 1/6. 1949. Birmingham, Univ., Phys. Dep.) STEIL. 103

J. S. Smart, *Kernstabilitätseffekte bei der Bildung der chemischen Elemente*. (Vgl. C. 1949. I. 1107; II. 940.) Die Anwendung der Kernstabilitätsbetrachtungen auf die Neutroneneinfangtheorie der Bldg. chem. Elemente haben gezeigt, daß die Materiedichte während der Bildungszeit zwischen  $10^{-11} \text{ g/cm}^3$  u.  $10^{-11} \text{ g/cm}^3$  liegen muß. Der Kern wird wahrscheinlich mit einem Neutronenüberschuß gebildet, so daß bei der Best. der relativen Häufigkeit sowohl Neutroneneinfang als auch der  $\beta$ -Zerfall wirksam sind.  $\beta$ -Zerfalls-u. Einfangwahrscheinlichkeiten werden als etwa gleich angenommen. Die Häufigkeit der



Kerne mit geradem At.-Gew. gegenüber der mit ungeradem At.-Gew. kann aus den Eig. der Oberflächenenergie ohne Rücksicht auf den Neutronenüberschuß bei der Bldg. erklärt werden. (Physic. Rev. [2] 75. 1379—84. 1/5. 1949. Minneapolis, Minneapolis Univ.)

STEIL. 103  
**M. Gurevitch, Über die Stabilität des isobaren Paares  $^{115}\text{In}$ - $^{115}\text{Sn}$ .** Unter den vielen stabilen Isotopen befinden sich nur drei bekannte Paare von benachbarten Isobaren, u. zwar  $^{118}\text{Cd}$ - $^{118}\text{In}$ ,  $^{119}\text{In}$ - $^{119}\text{Sn}$  u.  $^{123}\text{Sb}$ - $^{123}\text{Te}$ . Da alle sechs Glieder dieser Isobarenpaare natürlich vorkommen, muß ihre Lebensdauer wenigstens von derselben Größenordnung sein wie das Alter der Erde, ca.  $10^9$  Jahre. Bemerkenswert ist die Stabilität dieser Kerne gegen  $\beta$ -Zerfall. Eine mögliche Erklärung für diese Stabilität ist, daß, obwohl ein  $\beta$ -Übergang energet. möglich ist, er nicht eintritt, da die Spinänderung von einem Kern zum anderen stark verboten ist. Um zu klären, ob der Übergang von  $^{115}\text{Sn}$  zu  $^{115}\text{In}$  wegen der verbundenen Kernspinänderung verboten ist, wurden 39 mg Sn, das mit dem Isotop  $^{115}\text{Sn}$  angereichert war, in einer SCHULER-Röhre untersucht, die modifiziert war für die Anregung von Spektrallinien von Proben in Mg-Mengen. Beobachtet wurden die Linien Sn II  $\lambda$  5799,3 (5 d  $^2\text{D}_{5/2}$  — 4 f  $^2\text{F}_{7/2}$ ), Sn I  $\lambda$  5631,9 (2 p  $^1\text{S}_0$  — 3 s  $^3\text{P}_1$ ), Sn II  $\lambda$  6452,8 (6 s  $^2\text{S}_{1/2}$  — 6 p  $^2\text{P}_{3/2}$ ) u. Sn II  $\lambda$  6844,3 (6 s  $^2\text{S}_{1/2}$  — 6 p  $^2\text{P}_{3/2}$ ). Aus der Analyse der Linien ergibt sich, daß der Kernspin von  $^{115}\text{Sn}$   $1/2$  u. das magnet. Moment negativ ist.  $^{115}\text{In}$  hat nach MILLMAN, RABI u. ZACHARIAS (Physic. Rev. 53. [1938.] 384) den Kernspin  $9/2$ . Hieraus ergibt sich, daß der Übergang von  $^{115}\text{Sn}$   $1/2$  nach  $^{115}\text{In}$   $9/2$  wegen der Spinänderung von vier verboten ist. (Physic. Rev. [2] 75. 767—72. 1/3. 1949. Berkeley, Calif., Univ.)

GOTTFRIED. 103  
**Henry E. Duckworth, Robert F. Black und Richard F. Woodcock, Suche nach stabilen  $^{100}\text{Pd}$ ,  $^{178}\text{W}$  und  $^{202}\text{Pb}$ .** Auf Grund der bekannten Isotope von Pa, W u. Pb wird geschlossen, daß stabile Isotope  $^{100}\text{Pd}$ ,  $^{178}\text{W}$  u.  $^{202}\text{Pb}$  nicht existieren, so daß die Stabilitätskurve genauer lokalisiert werden kann. (Physic. Rev. [2] 75. 1616—17. 15/5. 1949. Middletown, Conn., Wesleyan Univ., Scott Labor.)

STEIL. 103  
**G. C. Hanna und B. Pontecorvo, Das  $\beta$ -Spektrum von  $^3\text{H}$ .** Mittels zweier Proportionalzähler mit verschied. Füllung wurde das  $\beta$ -Spektr. von  $^3\text{H}$  untersucht. Das eine Zählrohr war gefüllt mit X (50 cm Hg),  $\text{CH}_4$  (10 cm Hg) u.  $\text{H}_2$  ( $\sim 1$  cm Hg), das zweite mit X (26 cm Hg), Ar (14 cm Hg),  $\text{CH}_4$  (10 cm Hg) u.  $\text{H}_2$  ( $\sim 0,2$  cm Hg). Die extrapolierte Endpunktsenergie ergab sich zu  $18,9(5) \pm 0,5$  KeV. (Physic. Rev. [2] 75. 983—84. 15/3. 1949. Chalk River, Ontario, Res. Council of Canada, Chalk River Labor.)

GOTTFRIED. 103  
**Lawrence M. Langer und H. Clay Price Jr., Form des  $\beta$ -Spektrums des verbotenen Übergangs von Yttrium 91.** Die Momentverteilung der bei der Zers. des 57 Tage- $^{91}\text{Y}$  emittierten Negatronen erwies sich als verschied. von dem Spektr., das man für einen erlaubten Übergang erwarten sollte. Die genaue Form des Spektr. ergab eine Bestätigung für das Schalenstrukturmodell des Kerns u. für die Gültigkeit der Auswahlregeln von GAMOW-TELLER. Das FERMI-Diagramm zeigt keine gerade Linie, welche charakterist. für erlaubte Übergänge u. auch für viele mutmaßlich verbotene Übergänge ist. Dividiert man die Ordinaten des FERMI-Diagramms durch den Faktor  $a \sim [(W^2 - 1) + (W_0 - W)^2]$ , wo W die Elektronenenergie u.  $W_0 = 4,01$  bei dem Endpunkt ist, so erhält man eine gerade Linie. (Physic. Rev. [2] 75. 1109. 1/4. 1949. Bloomington, Indiana, Univ.)

GOTTFRIED. 103  
**Werner S. Emmerich und J. D. Kurbatov, Das  $\beta$ -Zerfallsspektrum von  $^{110}\text{Ag}$ .** Vff. untersuchen den Zerfall von  $^{110}\text{Ag}$  in  $^{110}\text{Cd}$  u.  $^{110}\text{Pd}$  in der Nebelkammer. Aus Aufnahmen der mit Luft gefüllten Nebelkammer bei einem Magnetfeld von 372,5 Gauß kann ein Energiespektr. der Elektronen ermittelt werden, das a) die Existenz von Austausch-elektronen, der  $\gamma$ -Strahlung von  $^{110}\text{Ag}$  entsprechend, beweist u. b) Elektronen mit kontinuierlichem Spektr. anzeigt. Die CURIE-Darst. liefert im Energiebereich von 150—550 keV eine Gerade mit einer oberen Grenze bei 0,59 MeV. Auch einzelne Positronen u. Paare werden beobachtet. Das Verhältnis der Anzahl der Positronen, die nicht von Paaren stammen, zu der Anzahl der für das kontinuierliche Spektr. verantwortlichen Elektronen ist nicht größer als 0,2%. Aus Aufnahmen der mit He gefüllten Nebelkammer bei einem Magnetfeld von 149 Gauß wird noch die Existenz eines kontinuierlichen Spektr. mit einer Endpunktsenergie von  $90 \pm 10$  keV ermittelt. Unabhängig davon zeigt sich, daß diese Elektronen in Koinkidenz mit der  $\gamma$ -Strahlung sind. (Physic. Rev. [2] 75. 1446—47. 1/5. 1949. Columbus, Ohio State Univ.)

O. ECKERT. 103  
**W. J. Beekman, Spezifische Ionisation schneller  $\beta$ -Teilchen in Gemischen von Luft und Äthylalkohol-Wasserdampf.** Es wurde der Einfl. einer Mischung von A. u. W., wie sie in einer Nebelkammer verwendet wird, mit schnellen  $\beta$ -Teilchen mit Energien von  $H\varrho = 1200, 1600, 2000$  u.  $2400$  Gauß/cm untersucht. Die mittlere spezif. Ionisation in A.-Wasserdampf (60/40 Vol.-%) bei  $0^\circ$  u. 1 cm Hg betrug bei obigen Energien 3,86, 3,24, 2,71 u. 2,45 Ionenpaare/cm für die wahrscheinliche u. 2,22, 1,68, 1,35 u. 1,18 Ionenpaare/cm für



die prim. Ionisation. Hieraus folgt für die mittlere spezif. prim. Ionisation eines  $\beta$ -Strahls von 0,4 McV Energie in einer A.-W.-Mischung bei 0° u. 76 cm Hg 90 Ionenpaare/cm im Gegensatz zu dem von CURRAN u. REID (C. 1948. I. 1076) gefundenen Wert 79. (Nature [London] 163. 167—68. 29/1. 1949. Utrecht, Univ., Physikal. Labor.) STEIL. 110

**René Cohen**, *Über einen die absolute Zertrümmerungszahl einer radioaktiven  $\beta$ -Quelle messenden Zählertyp*. Der Zähler ist so konstruiert, daß die Quelle immer unter einem Winkel von  $2\pi$  erscheint, so daß bei genügend dünner Quelle stets nur ein Impuls je Zertrümmerung erhalten wird. Bei gleichem Alkoholpartialdruck (10 mm Hg) spricht der Zähler bereits für  $\beta$ -Teilchen von UX<sub>2</sub> bei einem Ar-Druck von 50 mm Hg an. Die beiden Anoden sind 0,24 mm dick u. 90 mm lang. Das Endresultat ist auf 3% genau. Es können alle  $\beta$ - u.  $\beta^+$ -Aktivitäten mit einer Halbwertszeit größer als 5 Min. gemessen werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 356—58. 1/8. 1949.) STEIL. 112

**Kai Siegbahn und Hilding Slätis**, *Ein Instrument zur Energiebestimmung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung*. Es wird ein neues Instrument zur Best. der Energie von  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlung, der sogenannten „Limegraph“ beschrieben: Es besteht aus einem thoroidförmigen GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, welches die Polstücke eines Elektromagneten umgibt. Die innere Seite des Zählers ist aus dünner Al-Folie gemacht, damit die Elektronen aus der Probe im Zentrum des Limegraph den Zähler erreichen können. Wenn das magnet. Feld verstärkt wird, werden die Elektronen abgelenkt, u. bei einer gewissen Feldstärke kann kein Elektron mehr den Zähler erreichen. Die obere Energiegrenze der Elektronen kann aus dem entsprechenden Strom im Elektromagneten abgeschätzt werden. Da das Innere des Instruments mit demselben Gas gefüllt ist wie der Zähler, wird ein Teil der Elektronen gestreut. Dies kann red. werden durch Verwendung von He anstatt von Ar als Füllgas.  $\gamma$ -Strahlung kann mit Hilfe des COMPTON-Effekts gemessen werden. Die Kurve des Limegraph wird in diesem Fall eine fast gerade Linie, deren Schnittpunkt mit dem Streuuntergrund die  $\gamma$ -Energie gibt, wenn der Kalibrierungsfaktor bekannt ist. Untersucht wurden die  $\gamma$ -Strahlungen von <sup>203</sup>Hg, <sup>134</sup>Cs, <sup>59</sup>Fe, <sup>65</sup>Zn u. <sup>60</sup>Co. Der Streuuntergrund an der oberen Grenze der  $\beta$ -Spektren, der dem Feldstrom  $I_0$  entspricht, wird als eine Funktion der gemessenen Intensität für  $I_0/2$  konstruiert. Auf diese Weise erhält man die obere Energiegrenze der  $\beta$ -Spektren aus dem Schnittpunkt der Limegraph-Kurve mit der Streukurve. Ergebnisse an Messungen von <sup>32</sup>S, <sup>60</sup>Co, <sup>134</sup>Cs u. <sup>32</sup>P werden mitgeteilt. In Fällen, wo keine inneren Konversionslinien die Verteilung der  $\beta$ -Teilchen am oberen Ende des  $\beta$ -Spektr. markieren, erhält man eine gute Übereinstimmung mit den von anderen Autoren nach anderen Methoden erhaltenen Energien. (Ark. Mat., Astronom. Fysik, Ser. A 36. Nr. 22. 1—24. 9/5. 1949. Stockholm, Acad. of Sci., Nobel Inst. for Phys.) GOTTFRIED. 112

—, *Geiger-Müller-Elektronenzähler*. Hersteller: AFPYRO-II. Caupeil. Im Hinblick auf die baldige Inbetriebnahme des französ. Atommeilers wurden robuste u. stabile  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Höhenstrahlzähler mit hierfür passenden Impulsverstärkern entwickelt. (Mesures 14. 71—73. Febr. 1949. Paris.) STEIL. 112

**Erich Schwartz**, *Zur Elektronenoptik des Betatrons*. Unter der Voraussetzung eines divergent in die Entladungsbahn eintretenden Elektronenstrahlbündels werden die ersten Bahnkurven im Betatron berechnet. Bei Annahme eines konstanten Magnetfeldes erhält man ein um so längeres Zeitintervall für den Einschub von Elektronen, je höher ihre Voltgeschwindigkeit ist u. je flacher das Magnetfeld innerhalb der Entladungsbahn nach außen abklingt. Ohne eine Vormagnetisierung, bei 500 periodidem Erregerstrom, liegen die Einschubintervalle bei 0,01—0,1  $\mu$  Sekunden. Während eines Einschubintervalls beträgt der maximale Divergenzwinkel bis zu 5°, er ist unabhängig von der Einschubenergie. (Z. Naturforsch. 4a. 193—204. Juni 1949.) REICHARDT. 112

**A. Bierman und H. A. Oele**, *Betatrons mit und ohne Eisenjoch*. (Vgl. C. 1950. I. 1186.) Beschreibung zweier im PHILIPS'-Labor. gebauter Betatrons. Das erste Gerät mit Eisenjoch liefert Elektronen mit einer Energie von 5 MeV. Beim zweiten Gerät erhält man das magnet. Feld mit Hilfe von Luftspulen, durch welche der Entladestrom einer Kondensatorbatterie fließt. In den Spulen ist nur ein kleiner Eisenkern angebracht, der die gewünschte Kontraktion der Elektronenbahn am Ende jeder Beschleunigungsperiode liefert. Mit diesem Betatron lassen sich Elektronen mit 9 MeV erzeugen. Vorläufige Messungen deuten darauf hin, daß die Anzahl der Elektronen, die den Beschleunigungsprozeß bis zum Ende mitmachen, viel größer als beim Betatron mit Eisenjoch ist. (Philips techn. Rdsch. 11. 69—82. Sept. 1949.) O. ECKERT. 112

**J. J. Went**, *Weicheisen für den Elektromagneten eines Cyclotrons*. Der zur Herst. des Elektromagneten für das Cyclotron in Amsterdam günstigste Werkstoff mit hohem Sättigungswert u. großer Remanenz durfte nur geringe innere Spannungen u. nichtmagnet. Einschlüsse haben. Die Beseitigung des bes. schädlichen C, der volumenmäßig als Fe<sub>3</sub>C



bes. ins Gewicht fällt, wurde dadurch erreicht, daß der Eisenschmelze Eisenoxyd in Form von Erz zugesetzt wurde. Der entstandene O-Überschuß wurde durch Zusatz von 0,5% Al gebunden, während ein gleichmäßiger Zusatz von 0,5% Si dazu führen sollte, den noch vorhandenen Rest von 0,05% C in Form von Graphit auszuschleiden. Das auf diese Weise hergestellte Weicheisen besaß noch folgende Verunreinigungen: 0,05% C, 0,45% Si, 0,35% Al u. 0,25% Mn. Die magnet. Kennwerte waren: Sättigung  $I_s = 2,0 \text{ Wb/m}^2$ , Remanenz 70% davon, Koerzitivfeldstärke  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ Wb/m}^2$  (Streuung zwischen 0,3 u.  $0,7 \cdot 10^{-4}$ ). Die zur Erzielung einer Magnetisierung von  $1,5 \text{ Wb/m}^2$  erforderliche Feldstärke ist bei Armco-Eisen um 20%, bei Hyperm 0% (Krupp) um 55% höher als bei dem hergestellten *Cyclotroneisen*. Letzteres zeichnete sich auch dadurch aus, daß die durch nachträgliche Nitridausscheidung bedingte Alterung nicht auftrat, da die Al- u. Si-Zusätze außer Sauerstoff auch Stickstoff zu binden vermögen. Eine 500std. Erhitzung auf  $100^\circ$  veränderte die Koerzitivfeldstärke nicht. Auf die Verwendbarkeit dieses Eisens für Relais wird hingewiesen. (Philips' techn. Rdsch. 10. 247—56. Febr. 1949.) SACHSE. 112

**Sanborn C. Brown, Zählerfüllungen.** Zusammenstellung der typ. einfachen Gase sowie der mehratomigen Gase, die als Zählerfüllung Verwendung finden, unter Angabe des Ionisationspotentials, der Wahrscheinlichkeit der Elektronenanlagerung, der Ionenbildung, des metastabilen Niveaus u. der Emissions- bzw. Absorptionswellenlänge. Von den einfachen Gasen erweisen sich u. a. Ar, He, Ne, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> als geeignet. Vorteilhafte Mischungen stellen Edelgase u. Mischungen wie Ne u. Ar, CS<sub>2</sub> u. CO<sub>2</sub> dar. Als Gase u. Dämpfe mit guter Auslöschung zeigen sich u. a. Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N. (Nucleonics 4. Nr. 5. 139—41. Mai 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Phys.) G. SCHMIDT. 112

**K. P. Meyer, E. Baldinger, B. Hahn und P. Huber, Koinzidenzanordnung für Scintillationszähler.** Die Scintillationszähler nach KALLMANN weisen den Nachteil auf, daß die breite Amplitudenverteilung der Impulse u. der bei Zimmertemp. erhebliche Nulleffekt für Koinzidenzanordnungen stören, weil die registrierte Ereigniszahl infolge der breiten Amplitudenverteilung von den Betriebswerten des Zählers u. der Größe der Nachverstärkung abhängt. Außerdem bedeutet es eine erhebliche Anforderung an die Schaltung, wenn 2 kleine koinzidierende Impulse einen Ausgangsimpuls liefern sollen, wogegen ganz bedeutend größere Einzelimpulse nichts geben dürfen. Es wird eine Anordnung beschrieben, die die genannten Nachteile weitgehend vermeidet. (Helv. physica Acta 22. 420—24. 15/8. 1949. Basel, Univ.) WESLY. 112

**Robert Hofstadter, Kristallzähler.** 1. Mitt. Die Verwendung eines festen Körpers als Zähler bietet gegenüber einem gasförmigen Nachweisinstrument bestimmte Vorteile, zu denen u. a. geringe Größe, hohes Bremsvermögen, niedrige Auflösungszeit u. besserer Energieaustausch in ein Ionenpaar als in einem Gas gehören. Nachteilig sind die Spannungen im Kristall, die Polarisierungseffekte, die Änderungen der Zählwirksamkeit in verschied. Bereichen des gleichen Kristalls sowie die Verwendung niedriger Temp. in einigen Fällen. Ob ein Material sich als Kristallzähler eignet, hängt von der Größe der mittleren freien Weglänge der ausgelösten Elektronen ab. Ist diese Weglänge klein, so ist es höchst unwahrscheinlich, daß ein Kristall unter n. Bedingungen, bei denen mäßige Spannungen verwendet werden, als Zähler benutzt werden kann. Von ebenso großer Bedeutung ist die Anzahl der ausgelösten Sekundärelektronen. Der Impulsausschlag ist direkt dieser Zahl proportional. Polarisierungseffekte im Kristallzähler können durch langsame Abnahme der Impulsgröße bei Zunahme der Anzahl der Ausschläge nachgewiesen werden. Zum Nachw. einzelner Ionisationsprozesse haben sich als brauchbar erwiesen: AgCl, AgBr, C (Diamant), ZnS, TlBr/TlJ, CdS u. fl. u. festes Ar. Diamant, ZnS u. CdS arbeiten bei Zimmertemperatur. AgCl, AgBr u. TlBr/TlJ erfordern niedrige Temp., da diese Substanzen bei Zimmertemp. Ionenleiter sind. Anschließend werden Verff., bes. Wärmebehandlungen, zur Verbesserung der Arbeitsweise der Kristallzähler beschrieben. Auf die Fehlerquellen wird bes. eingegangen. (Nucleonics 4. Nr. 4. 2—27. April 1949. Princeton, N. J., Univ., Palmer Phys. Labor.) G. SCHMIDT. 112

**Robert Hofstadter, Kristallzähler.** 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Messungen der Elektronenbeweglichkeit im Kristall können mit den bestehenden Theorien verglichen werden, während dieser Vgl. bei der Best. der Energie pro Ionenpaar noch nicht möglich ist. Eine Prüfung der Theorie wird durch Best. der Temperaturabhängigkeit von der Elektronenbeweglichkeit angestrebt. Diese Unters. gestattet wichtige Folgerungen für die Quantentheorie von Ionen u. nichtpolaren Kristallen. Es zeigt sich, daß Kristallzähler als  $\gamma$ -Strahlennachweisinstrumente wegen des hohen Bremsvermögens benutzt werden können. Die Zähler besitzen gute Linearität u. Auflösungszeiten, die schneller als bei anderen Zählern sind. Nach Ausschaltung von Polarisierungseffekten ist noch die Entw. einer neuen Substanz erforderlich, um Kristallzähler als Raumtemperaturzähler verwenden zu können. (Nucleonics 4. Nr. 5. 29—43. Mai 1949.) G. SCHMIDT. 112



**Orlo E. Myers**, *Calorimetrische Messungen der Radioaktivität*. Übersicht über die Entw. der Instrumente u. Verff. zur Best. von Radioaktivitäten in der Größenordnung von Millicuries oder Curies auf mikrocalorimetr. Wege. Die Vorteile der calorimetr. Meth. gegenüber den der Zählermeth. anhaftenden Ungenauigkeiten werden diskutiert. (Nucleonics 5, Nr. 5, 37—47. Nov. 1949. Oak Ridge, Tenn., National Labor.) G. SCHMIDT. 112

**J. Hamilton**, *Zusammenstoßprobleme und die Theorie der Strahlungsdämpfung*. Die Beziehung zwischen Strahlungsdämpfungstheorie u. dem Problem des strahlungslosen Zusammenstoßes eines Elektrons mit einem Kraftfeld wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß die Divergenzschwierigkeiten, wie sie in der Dämpfungbehandlung der COMPTON-Streuung auftreten, nicht entstehen. Das „Abbrechen“ der Dämpfungstechnik ist nicht erforderlich. Das gleiche Resultat gilt für den relativist. Stoß zweier Elektronen. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62, 2—11. 1/1. 1949. Manchester, Univ.) SCHOENECK. 114

**J. Hamilton**, *Dämpfungstheorie und Strahlungsausbreitung*. Eine Prüfung der in der Strahlungsdämpfungstheorie enthaltenen Begriffe gestattet die Behandlung der Energiefortpflanzung von einem Atom zu einem anderen durch das elektromagnet. Feld. Eine exakte u. zeitlich kontinuierliche Lsg. des Ausbreitungsproblems wird angegeben. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62, 12—18. 1/1. 1949. Manchester, Univ.) SCHOENECK. 114

**Jesse W. M. DuMond**, *Unmerklicher Einfluß der Compton-Streuung innerhalb einer  $\gamma$ -Strahlenquelle auf Präzisionswellenlängenbestimmungen mit dem fokussierenden Kristallspektrometer*. Die COMPTON-Streuung einer  $\gamma$ -Strahlung am Material der Strahlenquelle liefert eine kontinuierliche Spektralverteilung, die sich im Falle von Einzelstreuung über ungefähr 48 X-Einheiten auf der langwelligen Seite der Primärlinie ausdehnt. Es wird gezeigt, daß für den Fall der Präzisionsbest. der Vernichtungsstrahlung bei der Vereinigung eines Positrons u. eines Elektrons die durch den COMPTON-Prozeß hervorgerufene Veränderung der Linienform zu klein ist, um beobachtet zu werden; sie ist als Fehlerquelle bei Wellenlängenmessungen von  $\gamma$ -Strahlen im fokussierenden Kristallspektrometer (C. 1949, II, 174) nicht zu befürchten. (Physic. Rev. [2] 75, 1266. 15/4. 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol.) FAESSLER. 114

**Paul Niggli**, *Die geometrischen Grundlagen der Auswahlregeln der Eigenschwingungen und Term aufspaltungen in Molekel- und Kristallverbindungen*. Es wird gezeigt, wie sich nach einfachen geometr. Prinzipien die zueinander isomorphen Schwingungstypen, gebunden an Einzelsymmetrieelemente, ableiten u. darstellen lassen. Auf diese Weise erhält man zugleich die Schwingungssysteme der Klassen C<sub>1</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, allg. C<sub>D</sub> u. C<sub>m</sub> sowie die von S<sub>m</sub>, S'<sub>2D</sub> u. S<sub>2D</sub>. (Helv. chim. Acta 32, 770—73. 2/5. 1949. Zürich, TH u. Univ., Kristalchem. Labor.) GOTTFRIED. 114

**Paul Niggli**, *Die geometrischen Grundlagen der Auswahlregeln der Eigenschwingungen und Term aufspaltungen in Molekel- und Kristallverbindungen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird gezeigt, wie sich aus den Schwingungssystemen der Klassen die Schwingungstypen u. Charakterdarstellungen für irgendeine, als Gruppe mögliche Kombination von Symmetrieelementen ableiten läßt. In drei Haupttabellen läßt sich das ganze für die Molekelspektroskopie grundlegende Material, das von der Symmetrie der Molekeln abhängt u. zu den Auswahlregeln führt, zusammenstellen u. nach Kenntnis weniger Symmetrieesätze jederzeit für irgendeinen Einzelfall rekonstruieren. Für jede Grundsymmetrie ist sofort Art u. Zahl der zugeordneten Klassen des Schwingungssyst. angebar. (Helv. chim. Acta 32, 913—24. 2/5. 1949.) GOTTFRIED. 114

**Melvin L. Schultz**, *Die Absorptionsspektren einiger Kobalt(II)-Doppelsalze*. In einer früheren Arbeit (J. Amer. chem. Soc. 64, [1942.] 2748) war gezeigt worden, daß das im Sichtbaren gelegene Bandenspektr. verschied. Tetrachlorocobaltate nahezu unabhängig vom Kation ist u. daher dem Komplex zuzuschreiben ist. Diese Beobachtung konnte nun an den Pyridin- u. Chinolinsalzen der entsprechenden Tetrabromokomplexe bestätigt werden. Die Aufnahmen wurden an den Salzen im festen Zustand gemacht u. ergaben relativ scharfe Banden, die vermutlich durch ein ungepaartes Co-3d-Elektron hervorgerufen werden, das durch die Elektronenwolken der koordinierten Halogene verhältnismäßig gut abgeschirmt ist. Die Gestalt der Spektren gleicht bis auf geringfügige Unterschiede denen von CoCl<sub>2</sub><sup>2-</sup>, wobei die entsprechenden Banden der Bromokomplexe gegen jene etwas rotverschoben sind. Offenbar wird die Bandenfeinstruktur durch eine Halogen-Co-Valenzschwingung hervorgerufen. Vf. gibt ein Termschema an, dem sich passende Schwingungsfrequenzen entnehmen lassen u. berechnet damit die Co-X-Kraftkonstante für Cl u. Br u. stellt Betrachtungen über den Bindungscharakter an. Das Spektr. von 2(en H<sub>2</sub>)Cl<sub>2</sub>·CoCl<sub>2</sub> ist von ganz anderer Art u. läßt auf andere Struktur dieses Komplexes schließen. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1288—92. April 1949. Princeton, N. J., Illinois Inst. of Technol., Dep. of Chem., u. RCA Laborr.) E. HOFFMANN. 118



Jules Duchesne und André Monfils, *Weitere Deutung von Wechselwirkungstermen in der Potentialfunktion von mehratomigen Molekülen*. Unter der Voraussetzung, daß alle Schwingungen echte harmon. sind, werden innerhalb der Gruppen CO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, COS, COSe (I) u. HCN, ClCN, BrCN, JCN (II) für die einzelnen Moll. aus den entsprechenden Frequenzen die Werte des Terms f<sub>12</sub> ermittelt, welcher sich aus der LENNARD-JONES-Potentialfunktion

$$\text{ergibt zu } f_{12} = A \sin^2 \frac{\Theta}{2} \left\{ \frac{n^2 m a n}{r_{12} n^{+2}} - \frac{m^2 r a m}{r_{12} m^{+2}} \right\}, \text{ wobei } \Theta \text{ den Winkel u. } r_{12} \text{ den Abstand}$$

der nicht verbundenen Atome, m u. n 6 u. 12, A eine Konstante, die für alle Moll. der gleichen Strukturgruppe numer. gleich ist, u. a der Abstand, bei dem der Vorzeichenwechsel in der Kraftwrkg. eintritt u. der proportional der Quadratwurzel aus r<sub>12</sub> (a = k√r<sub>12</sub>) ist, darstellen. Innerhalb jeder Gruppe wurden aus f<sub>12</sub> von 2 Moll. die Gruppenkonstanten A u. k errechnet u. für die übrigen Moll. der Gruppen sodann aus diesen f<sub>12</sub> berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten u. aus der Potentialfunktion errechneten Werten ist vorzüglich bei I u. II, so daß mithin die Wechselwirkungen zwischen den nichtverbundenen Atomen den gesamten Betrag von f<sub>12</sub> ausmachen. Nur beim JCN deutet der experimentell gefundene, beachtlich höhere Wert an, daß hier evtl. noch andere Faktoren eine Rolle spielen können. (J. chem. Physics 17. 586—87. Juni 1949. Liège, Univ., Inst. für Astrophys., Abt. für chem. Phys.)

WALTER SCHULZE. 120.

Th. Förster, *Versuche zum zwischenmolekularen Übergang von Elektronenarregungsenergie*. In Fortführung früherer Verss. (vgl. C. 1948. II. 274) über Energiewanderung u. Fluoreszenz werden die Erscheinungen der Fluoreszenzlöschung an den methanol. Lsgg. von *Trypfaflavin* (I) u. *Rhodamin B* (II) untersucht. Das Absorptions- bzw. Fluoreszenzmaximum von I liegt bei 4600 bzw. 5200 Å (blaugrüne Fluoreszenz), entsprechend von II bei 5550 bzw. 5800 Å (orange Fluoreszenz); die Maximaextinktion für 10<sup>-5</sup> Mol/Liter beträgt 0,54 · 10<sup>5</sup> (I) u. 1,04 · 10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup>/mMol (II). Äquimol. Mischlsgg. von I + II zeigen bis c = 10<sup>-4</sup> Mol/Liter die Fluoreszenz von I, bei höherem c aber die von II, da das prim. von I absorbierte u. von diesem wieder emittierte Lichtquant von II absorbiert u. schließlich wieder emittiert wird. Weitere Verss. wurden bei verschied. Mischungsverhältnissen von I u. II u. bei verschied. Gesamtkonz. ausgeführt. Die (J, c<sub>I</sub>)-Kurve (J = Fluoreszenzintensität) der II-freien Lsg. geht bei ca. c = 10<sup>-3</sup> durch ein Maximum, um dann infolge Konzentrationslöschung stark abzufallen. Auch bei Anwesenheit von II gehen die Kurven durch ein Maximum, das aber bei um so kleineren c<sub>I</sub>-Werten liegt, je höher c<sub>II</sub>. Es liegt hier also eine echte Löschwrkg. von II auf I vor. Da die (J, c<sub>I</sub>)-Kurve bereits weit unterhalb c<sub>I</sub> = 10<sup>-4</sup> beginnt, liegt eine ungewöhnlich starke Löschung vor. Zur Feststellung, ob eine stat. (d. h., wenn ein Teil der ursprünglich fluoreszenzfähigen Moll. fluoreszenz-unfähig wird, während die übrigen Moll. unverändert fluoreszieren) oder dynam. (wenn das Fluoreszenzvermögen an allen Moll. in gleicher Weise herabgesetzt wird) Löschung vorliegt, wurden weitere Verss. unter Zusatz von KJ, das eine dynam. Löschung (Diffusionsvorgang) bewirkt, zu den Mischlsgg. ausgeführt. Sie zeigen, daß die Löschung des Syst. I + II dynam. Charakter besitzt. Sie kommt durch Abwanderung der Anregungsenergie über die mittleren Molekülabstände in den Lsgg. zustande, die bei der Halbwertslöschung von I durch II über 70 Å betragen (Halbwertslöschkonz. c<sub>h</sub> = 1—1,3 · 10<sup>-3</sup> Mol/Liter). Die c<sub>h</sub>-Werte von I + *Methylblau* in CH<sub>3</sub>OH bzw. von *Fluorescein* + *Erythrosin* in W. wurden zu 6 · 10<sup>-3</sup> bzw. 7 · 10<sup>-4</sup> bestimmt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 93—99. März 1949. Göttingen, Max Planck-Inst. für physikal. Chem.) FUCHS. 125

Niels Arley, *On the theory of stochastic processes and their application to the theory of cosmic radiation*. New York: John Wiley and Sons. 1949. (240 S.) \$ 5.—

Werner Heisenberg, *The physical principles of the quantum theory*. New York: Dover Pubns. 1949. (194 S.) \$ 2,50.

Paul Pascal, *Chimie générale. Atomistique. Problèmes fondamentaux de structure*. Paris: Masson & Cie. 1949. (478 S.) fr. 1700.—

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

M. Ss. Kossman, *Über die Natur der Seignette-Elektrizität im Seignettesalz*. VI. beschreibt aus einer Reihe verschied. Verss. diejenigen, die den Einfl. der Feuchtigkeit auf die elektr. Eigg. des Seignettesalzes klären sollten. Wie sich aus diesen Verss. ergibt, sind zur Erklärung der Wrkg. der Feuchtigkeit die klass. Vorstellungen (Veränderung der effektiven Oberfläche beim Anfeuchten, Entstehung einer Zwischenschicht zwischen Kristall u. Elektroden u. Inhomogenität des Feldes im Kristall bei nicht vollständigem Anliegen der Elektroden) nicht anwendbar. Vielmehr wird angenommen, daß neben Volumeneffekten auch Oberflächeneffekte (Existenz von Lokalniveaus der Elektronen an der Oberfläche) eine Rolle spielen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 899—907. Okt. 1949. Leningrad, Pädagog. Inst.)

KIRSCHSTEIN. 131



Pierre Girard und Paul Abadie, *Über die dielektrische Dispersion in Flüssigkeiten*. Für die von Vff. veröffentlichten Kurven der Dispersion der Alkohole (C. 1948. II. 1269) gibt MAGAT (C. 1949. II. 625) eine Deutung u. stellt eine Hypothese auf, deren Richtigkeit von Vff. bestritten wird. Der wichtigste der angeführten Gegengründe ist der, daß man aus an Eis oder erstarrten Alkoholen vorgenommenen Messungen der dielekt. Dispersion keine Schlüsse auf W. oder fl. Alkohole ziehen kann. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 363—66. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 131

C. F. J. Böttcher, *Die Polarisierbarkeit von Ionen in Lösung*. Die bekannte Formel von LORENZ-LORENTZ, die die Polarisierbarkeit von Teilchen in einer Mischung in Beziehung zu ihrer Mol.-Refr. setzt, wird nach entsprechender Umformung u. Vereinfachung auf Ionen in Lsg. angewandt. Es zeigt sich, daß die Molekülpolarisation mit zunehmendem Druck erst ansteigt, einen Höchstwert erreicht u. dann abfällt, was die entsprechenden Messungen an CO<sub>2</sub> bestätigen. Die Polarisierbarkeit von CCl<sub>4</sub> in Mischungen von CS<sub>2</sub> u. CCl<sub>4</sub> wird bestimmt; die gefundenen Werte sind in einem Diagramm u. einer Zahlentafel wiedergegeben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 400—03. Juli/Aug. 1949. Leiden, Niederlande, Univ., Labor. für physikal. Chem.) WESLY. 131

C. F. J. Böttcher, *Die Polarisierbarkeit und das innere Feld*. Der Begriff der Polarisierbarkeit  $\alpha$  eines Teilchens wird erläutert mit Hilfe des elektr. Dipolmomentes  $\mu$ , das in dem Teilchen induziert wird, wenn es sich in einem homogenen elektr. Feld E im Vakuum befindet:  $\mu_{\text{ind.}} = \alpha E$ . Die Berechnung der Polarisierbarkeit eines Teilchens aus dielekt. Messungen steht in enger Beziehung mit der Frage des inneren Feldes. Das genannte Teilchen ist aber nicht vom Vakuum, sondern von anderen Teilchen, die zusammen ein Dielektrikum bilden, umgeben. Daher muß die erwähnte Formel abgeändert werden in  $\mu_{\text{ind.}} = \alpha F$ , worin F die mittlere Feldstärke bedeutet, die auf das Teilchen einwirkt u. das innere Feld genannt wird. Für die Berechnung der Beziehung werden neue Größen, vor allem der Mindestabstand  $2r$  der Mittelpunkte zweier Teilchen, eingeführt. Mit Hilfe einer abgeänderten Formel werden die Werte  $\alpha$  u.  $r$  des Cl-Ions aus den Refraktionszahlen u. der D. von NaCl-Lsgg., sowie die  $r$ -Werte des Cl-, Br-, J-, Sr-, Rb- u. Cs-Ions berechnet u. angegeben (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 404—06. Juli/Aug. 1949.) WESLY. 131

H. Y. Fan, *Theorie des inneren Photoeffekts einer Sperrschicht zwischen defekt- und überschußleitenden Gebieten eines Halbleiters*. Während SOSNOWSKI den Durchtritt von Elektronen durch eine Sperrschicht zwischen einem defekt- u. überschußleitenden Gebiet eines Halbleiters für den Fall behandelt hat, daß diese von der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen ist, betrachtet Vf. dickere Schichten, für die die Diffusionstheorie gilt. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie für beide Störstellentypen so klein ist, daß sie fast vollständig ionisiert sind, was über ein breites Temperaturgebiet für Ge zutrifft, wird die Ergiebigkeit der Sperrschicht für den Elektronen- u. Defektelektronenstrom aus der Übergangsgeschwindigkeit H von Elektronen aus dem gefüllten in das Leitfähigkeitsband u. aus der inneren Photoemission L sowie der Rekombinationsgeschwindigkeit  $r \cdot n_1 \cdot n_2$  für Elektronen u. Defektelektronen ermittelt. Die entsprechende Photospannung ergibt sich zu:  $V = \log n_{2B}' \cdot n_{2A}^0 / n_{2A}' \cdot n_{2B}^0$  (Index 0 bedeutet unbelichtet, Index ' bedeutet belichtet). (Physic. Rev. [2] 75. 1631. 15/5. 1949. Purdue Univ.) SACHSE. 135

Thomas H. Jacobi, *Thermoionen- und Photoelektronenemission bei mäßigen elektrischen Feldern unter Verwendung einer Zweistufen-Potentialschranke*. Vf. leitet Beziehungen ab für die Abhängigkeit des Elektronenstromes J von der Feldstärke E, u. zwar sowohl für therm. als auch für photoelektr. ausgelöste Elektronen. Hierbei werden 2 Potentialschranken angenommen, eine innerhalb des Metalles (= E<sub>0</sub> = maximale Energie eines Elektrons im Metall bei 0° K) u. eine außerhalb des Metalls. Die Betrachtungen gelten nur für schwache elektr. Felder. Die für die therm. Elektronen erhaltene Beziehung stimmt bei passender Wahl der charakterist. Konstanten mit den experimentellen Ergebnissen (Vgl. mit Messungen an W bei 1600° K, E = 100—160 000 V/cm) gut überein. Für die Photoelektronen treten bei Zugrundelegung der gleichen Werte wie vorher für die charakterist. Konstanten zwischen den berechneten u. gemessenen Werten Differenzen auf, die sich period. mit E ändern. Die Ergebnisse werden mit den von GUTH u. MULLIN (vgl. C. 1942. I. 168) erhaltenen verglichen. (Physic. Rev. [2] 75. 1599—1601. 15/5. 1949. St. Louis, Mo., St. Louis Univ., Phys. Dep.) FUCHS. 135

Alvin B. Cardwell, *Photoelektrische und thermische Elektronenemission von Nickel*. Bei Bestrahlung von spektroskop. reinem Ni mit monochromat. Licht von 2259—2447 Å. steigt nach Messungen des Vf. der Photostrom als Funktion der Temp. bis zum CURIE-Punkt bei 350° an u. bleibt bei weiterer Temperaturerhöhung angenähert konstant. In



Zusammenhang damit beträgt das Elektronenaustrittspotential bis zum CURIE-Punkt  $5,05 \pm 0,05$  eV u. wächst dann bis auf  $5,20 \pm 0,05$  bei  $1108^\circ$  K. Das therm. Austrittspotential bei  $1150^\circ$  beträgt 5,24 eV. (Physic. Rev. [2] 76. 125—27. 1/7. 1949. Kansas State Coll.)  
DRECHSLER. 135

Kurt Lehovec, *Über den Lochstrom in dem Germaniumtransistor*. Es werden nähere Einzelheiten über die Stromverhältnisse in dem von BARDEEN u. BRATTAIN (C. 1949. I. 1334) beschriebenen Transistor mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 75. 1100—01. 1/4. 1949. Fort Monmouth, N. J., Signal Corps Engng. Labor.)  
GOTTFRIED. 135

I. Estermann, A. Foner und J. E. Zimmermann, *Widerstand von Germaniumproben bei Temperaturen des flüssigen Heliums*. An Ge-Proben mit verschied. Zusätzen wurde der Widerstand zwischen  $4$  u.  $20^\circ$  K gemessen. Bei hohem Störstellengeh. ist das Elektronengas unterhalb  $100^\circ$  K entartet, so daß in diesem Bereich keine Widerstandsänderungen mehr auftraten. Dagegen zeigten 2 Proben, die oberhalb  $20^\circ$  noch nicht entartet waren, einen bescheidenen Widerstandsanstieg um 20 bzw. 80% zwischen  $20$  u.  $4^\circ$  K. Wesentlich stärker war dieser für 2 sogenannte reine, d. h. zusatzfreie Proben ausgeprägt (von 2 Ohm·cm bei  $20^\circ$  auf  $3 \cdot 10^5$  Ohm·cm bei  $4^\circ$  K). Die Spannungsabhängigkeit in diesem Temperaturgebiet machte noch weitere Messungen erforderlich. (Physic. Rev. [2] 75. 1631—32. 15/5. 1949. Carnegie Inst. of Technol.)  
SACHISE. 136

H. Suhl und W. Shockley, *Fehlstellen- und Elektronenkonzentrierung durch Magnetfelder*. Bei Unters. des HALL-Effektes kann in den Einfl. der Unterschubleitung (durch Fehlstellen) u. in den der Überschubleitung (durch Elektronen) aufgeteilt werden. Durch geeignete Wahl der elektr. u. magnet. Felder kann sowohl eine Konzentrierung der Fehlstellen als auch der Elektronen an verschied. Stellen einer Probe — untersucht wurde Germanium — erreicht werden. Diese Meth. kann außer zur Demonstration von Fehlstellenanhäufungen u. Oberflächenrekombinationen der Fehlstellen mit Elektronen auch zur Best. des Verhältnisses von Fehlstellen u. Elektronen im Innern des Materials verwendet werden. (Physic. Rev. [2] 75. 1617—18. 15/5. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.)  
FAHLENBRACH. 137

Otto Buhl, *Die Einmündung in die magnetische Sättigung bei Nickel unter Zugspannung*. Die Spannungstheorie von BECKER u. POLLEY (vgl. C. 1940. II. 2725) der Einmündung in die magnet. Sättigung unter homogener äußerer Spannung wird auf den Fall anisotroper Magnetostriktion erweitert. Mit ihr gelingt eine richtige Wiedergabe der an 2 Carbonylnickelproben unter Zugspannung gemessenen Konstanten, wenn angenommen wird, daß außer der Zugspannungszone ein Gebiet existiert, in dem durch die vorangegangene plast. Verformung starke heterogene innere Spannungen bestehen. Die gefundene magnetomechan. Hysterese mit einer von der äußeren Spannung prakt. unabhängigen Remanenz stützt diese Annahme. Ferner wird die Einmündung in die Sättigungsmagnetisierung nach Entspannung von verschied. Zugbelastungen untersucht u. daraus auf das Vorhandensein einer physikal. Fließgrenze geschlossen. (Z. Physik 126. 84—97. 1949. München, Univ., Physikal. Inst.)  
FAHLENBRACH. 137

Ju. K. Delimarski und A. A. Kolotti, *Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle in geschmolzenem NaBr und KBr als Lösungsmittel*. Nach der früher beschriebenen Meth. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21. [1947.] 843) untersuchen Vff. die Zersetzungsspannung  $U$  von (5%)  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{TlBr}$  u.  $\text{SnBr}_2$  in einer äquimol. Schmelze von NaBr u. KBr zwischen  $650$  u.  $800^\circ$ ; die entsprechenden  $U$ -Werte sind 2,86, 1,72, 1,56 u. 0,92 V.  $\text{SbBr}_3$  konnte nicht untersucht werden, da es in NaBr-KBr nicht lösl. ist. Zusammen mit den früheren Messungen an anderen Metallen ergibt sich folgende Spannungsreihe in geschmolzenem NaBr + KBr: Na ( $-2,41$  V), Ca, Mn, Tl, Zn, Al, Cd, Fe, Cu, Pb, Co, Sn, Ag, Ni ( $-0,13$  V), Hg ( $-0,01$  V), Bi ( $+0,17$  V). Diese Reihe unterscheidet sich wesentlich von der elektrochem. Spannungsreihe in wss. Lsgg. bzw. in den reinen geschmolzenen Bromiden. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 339—41. März 1949. Kiew, Inst. für organ. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)  
KIRSCHSTEIN. 140

M. Loschkarew, A. Oserow und N. Kudrjawzew, *Disperse Metallabscheidungen bei hohen Stromdichten*. Vff. finden, daß feindisperse Abscheidungen nur im Laufe irreversibler Prozesse entstehen, u. untersuchten daher die Polarisation u. die Kapazität von  $\text{CuSO}_4$  (1n, 0,5n u. 0,1n) bei verschied. Stromdichten. Es ergab sich, daß der Übergang von kompakten zu dispersen Abscheidungen mit einer scharfen Abnahme der Konz. der sich entladenden Kationen verbunden ist, die bei Erhöhung der Stromdichte bis zum Diffusionsgrenzstrom auftritt. Die Kapazität, also auch die effektive Oberfläche bleiben unterhalb dieses Grenzstroms fast konstant. Diese Ergebnisse werden bestätigt durch Verss. mit Silbercyanid u. den Sulfaten von Ni, Cd u. Co. Ein großer Teil der Arbeit ist



der Widerlegung der Ansicht von KUDRA (Журнал Прикладной Химии [J. appl. Chem.] 20. [1947.] 605) gewidmet, wonach die dispersen Abscheidungen durch den Zerfall komplexer Ionen bedingt sind. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 294—306. März 1949.)

KIRSCHSTEIN. 141

William Marshall MacNevin und George Lloyd Martin, *Die elektrolytische Oxydation von Arsen(III) in saurer Lösung*. Die elektrolyt. Oxydation von As(III) (0,5 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 200 cm<sup>3</sup> W.) zu As(V) gemäß  $\text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$  wurde im p<sub>H</sub>-Bereich von 1 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bis >11 (NaOH) bei ca. 23° unter Verwendung von Pt-Elektroden (gereinigt mit Sandstrahl) untersucht. Die Stromausbeuten für 50%ig. Oxydation betragen für eine Stromdichte von 0,123 A/100 cm<sup>2</sup> bei den in ( ) genannten p<sub>H</sub>-Werten: 100,2% (1,25n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 100 (1,8), 94,8 (3,4), 54,1 (5,4), 48,1 (6,6 bei 24°), 22,4 (6,6 bei 21°), 58,7 (8,3), 32,5 (9,4), 99,2 (11,0) u. 109,2 (1n NaOH). Die hohe Stromausbeute in stark saurer Lsg. kann dazu dienen, alkalifreie As(V)-Lsgg. herzustellen. Ggw. von O<sub>2</sub> (Luft) hat in saurer Lsg. keinen Einfl. auf die oxydierte Menge, erhöht aber in alkal. Lsg. die oxydierte Menge um 30% gegenüber der O<sub>2</sub>-freien Lösung. Die Messung der Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte zeigt, daß der oben genannte Wert ein Optimum darstellt. Bei der gleichen Stromdichte beträgt die Stromausbeute 100,2% für 50%ig. Oxydation bei 21°, 99,75% für 75%ig. Oxydation bei 26°, 99,65% für 95,5%ig. Oxydation bei 30° u. 98,4% für 98%ig. Oxydation bei 30°. Es konnten keine Anzeichen für das Auftreten von Zwischenprod. festgestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 204—06. Jan. 1949. Ohio State Univ., Dep. of Chem.)

O. FUCHS. 141

M. Hařsinsky, *Anodische Vorgänge und ihr Verlauf*. Die mit den kathod. Vorgängen große Ähnlichkeit aufweisenden anod. Vorgänge in wss. Lsg. sind durch die größere Zahl der möglichen Rkk. u. die Unübersichtlichkeit des Ablaufs gekennzeichnet. Das gilt bes. für die Entladung des Anions des Lösungs., die zu den Zwischenverb. OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O, HO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> führen kann. Ferner bleibt die Anode selten unangegriffen; vielfach bedeckt sie sich mit einer Schicht von adsorbiertem O<sub>2</sub> oder von Oxyden. Die Theorie von GLASSTONE u. HICKLING, der zufolge H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Zwischenprod. zahlreicher anod. Oxydationen entsteht, wird verworfen. Es ist unwahrscheinlich, daß man einen einzigen Ablauf für die bes. entwickelten anod. Rkk. annehmen kann. Selbst eine bestimmte Rk. kann durch Änderung der Versuchsbedingungen auf verschied. Wegen verlaufen. Das zeigt sich am Beispiel der anod. Bldg. von *Ni-Peroxyd*; die Veränderung seines Bildungspotentials als Funktion des p<sub>H</sub>-Wertes folgt auf Pt u. Ni nicht dem gleichen Gesetz. Auch ist das reversible Potential dieser Rk. nicht der Konz. der OH-Ionen gemäß der theoret. Gleichung proportional, sondern folgt einem davon ganz verschied. Gesetz. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 148. Mai/Juni 1949.)

WESLY. 141

K. Huber, *Struktur und Wachstum der Anodenfilme auf Aluminium und Zink*. Das anod. Verh. von Al ist dem des Zn sehr ähnlich. In gewissen Elektrolyten, z. B. in Borat- oder Citratlsgg. im Falle des Al, in Carbonat- oder Boratbädern im Falle des Zn, erscheinen auf den beiden Metallen sehr feine, aber dichte Oxydschichten, die den Stromdurchgang fast vollständig verhindern. Dagegen überzieht sich Al in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder (COOH)<sub>2</sub>, ebenso Zn in einer Sodalsg. mit porösen Schichten, die noch einen beträchtlichen Stromdurchfluß zulassen u. Dicken bis zu Bruchteilen eines mm erreichen. Bei der anod. Behandlung des Al u. des Zn können Deckfilme entstehen, deren Struktur von der kristallograph. Anordnung der metall. Unterlage abhängt. Die Bldg. einer geordneten Porenstruktur läßt sich durch das Entstehen einer kristallograph. geordneten, vermittelnden Oxydschicht auf dem Metall u. das Auftreten von elektr. ebenfalls geordneten Poren in dieser Schicht erklären. Aus morpholog. u. chem. Gründen kann man annehmen, daß sie sich von der Innenseite her an der Oberfläche der Oxyd-Metall-Grenze bildet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 183—88. März/April 1949. Bern, Univ., Chem. Inst.)

WESLY. 141

André J. de Béthune, *Forschungen über den Mechanismus der Wasserstoffüberspannung. Der Salzeffekt*. Es wird Bezug genommen auf die Annahme von KIMBALL, GLASSTONE u. GLASNER (C. 1942. I. 14), daß die Ladung in der inneren Ionenschicht ganz auf die H-Ionen zurückzuführen ist, während andere Ionen nur durch die Abgabe eines Teiles ihrer Hydratationsenergie in Betracht kommen. Die Verss. mit einer Hg-Kathode in reiner HCl-Lsg. u. unter Zusatz von KCl u. CaCl<sub>2</sub> bei 25° bestätigten, daß in reinen Säuren die H-Überspannung unabhängig vom p<sub>H</sub>-Wert ist. Sind dagegen Salze in der Lsg. anwesend, dann steigt die Überspannung an. Daraus wird geschlossen, daß auf Grund der KGG-Theorie die entladenen Protonen an der H-Kathode von H-Ionen stammen u. nicht von Wassermolekülen. Wenn metall. Ionen in die „gesätt.“ Schicht eintreten können, so ersetzen sie die H-Ionen u. bedingen einen Anstieg oder Abfall in der Überspannung. Die Größe des Anstiegs oder Abfalles kann durch die einfache Annahme geschätzt werden, daß die zwei Ionenarten in die gesätt. Schicht mit gleicher Freiheit eindringen können.



(J. Amer. chem. Soc. 71. 1556—65. Mai 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.)

J. FISCHER. 143

Maurice Bonnemay und Raoul Busso, *Überspannung des Wasserstoffes an der platinieren Platin-Elektrode*. Die bei verschied. Temp., mit verschied. Anionen ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) u. mit verschied. Aktivitäten des  $\text{H}^+$  ausgeführten Verss. zur Messung der H-Überspannung an einer platinieren Pt-Elektrode bestätigen die AUDUBERTSche Gleichung (C. 1943. II. 605). Ihre Anwendung auf die Berechnung der Energietransportkoeffizienten führt zu Werten, die der Theorie widersprechen. Die AUDUBERTSche Gleichung setzt allerdings voraus, daß die Oberflächenstruktur der Elektrode im Verlaufe der Elektrolyse unverändert bleibt. Es ist aber sicher, daß im Falle der  $\text{H}_2$ -Elektrode die Oberflächenvorgänge eine wichtige Rolle spielen u. von dem in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektrode herrschenden Feld abhängen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die beobachteten Abweichungen der Änderung der Struktur Oberfläche der Elektrode im Verlaufe des Vorgangs zuzuschreiben sind. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 455—58. Sept./Okt. 1949.)

WESLY. 143

F. Borgnis, *Zur experimentellen Bestimmung des Resonanzwiderstandes elektromagnetischer Hohlräume*. Nach Betrachtungen über den Begriff u. die Messung des Resonanzwiderstandes bei Mikrowellen werden Verf. für Hohlräume besprochen. Die notwendigen theoret. Beziehungen werden abgeleitet. Verss., die bei einer Wellenlänge von 14 cm an verschied. gestalteten Hohlräumen ausgeführt werden, zeigen die Eignung u. die Genauigkeit der angeführten Meßverfahren. (Helv. physica Acta 22. 555—78. 15/10. 1949.)

WESLY. 144

Henri Davéze, *Étude des phénomènes de magnéstriction statique et dynamique d'alliages fer-nickel austénitiques*. Paris: Masson. 1949. (67 S. m. Fig.)

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

Vernon Myers, *Die Kräfte zwischen Ammoniakmolekülen und der zweite Virialkoeffizient von Ammoniak*. Unter der Annahme, daß das Verhältnis des Quadrupolterms zum Dipolterm in dem Ausdruck für die zwischenmol. Kräfte von  $\text{NH}_3$  ebenso groß ist wie das von  $\text{H}_2\text{O}$ , unter Berücksichtigung des Abstoßungspotentials u. schließlich unter Beachtung der Quantenkorrektur infolge des Energieaustausches zwischen Translation u. Rotation wird der 2. Virialkoeff. von  $\text{NH}_3$  berechnet zu  $-306 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  bei  $300^\circ \text{ K}$ ,  $-122 (400^\circ)$ ,  $-64,3 (500^\circ)$ ,  $-36,6 (600^\circ)$ . Die experimentellen Daten (Literaturdaten) sind  $-270$  bzw.  $-119$  bzw.  $-66,6$  bzw.  $-40,6$ . (Vgl. hierzu auch STOCKMAYER, C. 1942. I. 1606.) (Physic. Rev. [2] 75. 1620—21. 15/5. 1949. Pennsylvania State Coll., Dep. of Phys.)

FUCHS. 146

H. van Dijk und D. Shoenberg, *Dampfdrucktafeln von flüssigem Helium*. Die verschied. Bestimmungen des Zusammenhangs zwischen Dampfdruck  $p$  von fl. He u. absol. Temp.  $T$  im He-Gebiet weichen nicht unerheblich voneinander ab. Vertreter der Kältelaboratorien von Holland, USA u. Großbritannien haben daher im Juli 1948 in Amsterdam beschlossen, bis zum Vorliegen völlig befriedigender Daten unter Benutzung der besten verfügbaren experimentellen Werte eine konventionelle  $p,T$ -Beziehung einzuführen, u. zwar in Form von Tafeln, welche  $p$  in Abhängigkeit von  $T$  u.  $T$  als Funktion von  $p$  zeigen. Diese Tafeln sind erhältlich beim ROYAL SOCIETY MOND LABORATORY, FREE SCHOOL LANE, Cambridge. (Nature [London] 164. 151. 23/7. 1949. Leyden, Kamerlingh Onnes Labor., u. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.)

SCHOENECK. 150

G. Wyllie, *Verdampfungskinetik und Oberflächenstruktur von Flüssigkeiten*. Die Unters. der Verdampfungsgeschwindigkeit einer Fl. gibt Aufschlüsse über ihre Oberflächenstruktur. Der Kondensationskoeff. bezeichnet das Verhältnis der wirklichen zur theoret. höchsten Verdampfungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen; dieses Verhältnis kann man aus der Molekülmasse u. dem der Oberflächentemp. entsprechenden Satttdampfdruck berechnen. Es ist schwierig, die Oberflächentemp. solcher verdampfender Stoffe, deren Dampfdruck ziemlich hoch ist, zu messen. Der Wert des Kondensationskoeff. von Hg stellt die Einheit dar. Die entsprechenden Werte einiger anderer Stoffe sind:  $\text{CCl}_4 = 1$ ,  $A. = 0,02$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} = 0,05$ ,  $W. = 0,04$ ,  $\text{Bzl.} = 0,9$ ,  $\text{Chlf.} = 0,16$ ,  $\text{Glycerin} = 0,05$ . Die Werte für das „Verhältnis des freien Winkels“ gemäß der Theorie der Fl. von EYRING (C. 1939. II. 1244) sind denen für die Kondensationskoeffizienten prakt. gleich. Die Theorie der Verdampfung läßt sich durch ein Modell der der festen sehr ähnlichen fl. Oberfläche veranschaulichen; es besteht in einer ziemlich gut geordneten Schicht von Moll. u. einer darüber befindlichen, von beweglichen Moll. adsorbierten Schicht. Nimmt man an, daß die Moll. beim Verdampfen oder Kondensieren einige Zeit in der Zwischenschicht verweilen, so ist der Kondensationskoeff. bestimmt durch die Austauschgeschwindigkeiten der Moll., die sich im Gleichgewicht zwischen dem Substrat u. der



adsorbierten Schicht einerseits u. der adsorbierten Schicht u. dem Dampf andererseits befinden. Es ist zu erwarten, daß polare Moll., die eine im fl. Zustand geordnete Oberflächenschicht bilden, meistens durch unmittelbaren Austausch der Moll. zwischen der geordneten Schicht u. dem Dampf verdampfen. (J Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 151. Mai/Juni 1949.)

WESLY. 150

L. Grunberg und A. H. Nissan, *Die Energien der Verdampfung, Viscosität und Kohäsion und die Struktur von Flüssigkeiten*. Während in unpolaren Fl. nur Dispersionskräfte von Bedeutung sind, spielt bei polaren die Dipol-Wechselwrkg. noch eine wesentliche Rolle. Dies führt bei tieferen Temp. zur Bldg. stabiler Molekülaggregate, während sie bei höheren Temp. infolge des Gegenspiels der therm. Bewegungen sich nur in der Rotationsbehinderung ausprägt, wobei ster. Faktoren oft noch eine prim. Bedeutung zukommt. Es wird nun gefunden, daß sowohl bei unpolaren wie polaren, aber unassozierten Fl. die freie Reibungsenergie der Viscosität gleich der Kohäsionsarbeit ist, während bei polaren, jedoch assoziierten Fl. erstere um den Betrag der Assoziationsenergie je Bindung größer ist. Bei der Verdampfung werden nun alle diese Bindungen gebrochen, u. das Verhältnis der Verdampfungsenergie zur Viscositätsenergie (oder zur Kohäsionsarbeit) ergibt daher den statist. Wert für die Zahl dieser Bindungen je Mol., welcher allg. zwischen 3 u. 4 gefunden wird. Die assoziierten polaren Fl. lassen sich nun noch weiter unterteilen in solche, bei denen der Dampf selbst noch assoziiert ist, u. in die mit nichtassoziertem Dampf. Da im 2. Falle die Verdampfungsenergie auch noch die Dissoziationsenergie enthält, ebenso wie in der dazugehörigen Viscositätsenergie das Dissoziationsinkrement steckt, so gestattet das Verhältnis der Verdampfungsenergie zur Viscositätsenergie hier auch gewisse Schlüsse auf die geometr. Anordnung der Moll. im Aggregat. Bei gleichfalls assoziierten Dämpfen gibt hingegen das Verhältnis der Verdampfungsenergie zur Kohäsionsarbeit Hinweise auf die Symmetrieverhältnisse der Assoziate. Der Grad der Assoziationen läßt sich aus den aus der Differenz zwischen Viscositätsenergie u. Kohäsionsarbeit berechneten u. den anderweitig (z. B. dielektr.) bestimmten Dipolmomenten errechnen. Diese Ableitungen u. Berechnungen werden auf W., Alkohole, Fettsäuren, Ester u. Ketone angewandt. Dabei ergibt sich, daß Ester trotz ihrer hohen Dipolmomente infolge ster. Unzugänglichkeit ihrer Dipole nicht assoziieren. Unter den Ketonen ist nur Aceton bei gewöhnlicher Temp. teilweise assoziiert, während die höheren Ketone ebenfalls als nicht assoziiert gefunden werden. (Trans. Faraday Soc. 45. 125—37. Febr. 1949. Northfleet, Kent, The Bowater Paper Corp. Ltd., Central Res. Laborr.)

WALTER SCHULZE. 150

E. Bartholomé, *Die Flammengeschwindigkeit in stationär brennenden Flammen*. (Vgl. C. 1950. I. 676) Vf. diskutiert die nach einer neuen Meth. erhaltenen Ergebnisse von Messungen der Flammengeschwindigkeiten ( $w_f$ ) von verschied. KW-stoffen mit O<sub>2</sub> u. Luft. Nach Vgl. der früher vorgeschlagenen Formeln für  $w_f$ , die aus der Wärmetheorie unter einschneidenden Annahmen hergeleitet wurden, leitet Vf. für bei niedrigen Temp. brennende Flammen aus der Stoff- u. Wärmebilanz Differentialgleichungen ab. Da diese jedoch nicht geschlossen mathemat. gelöst werden können, wird unter Berücksichtigung der Versuchsergebnisse des Vf. die Annahme gemacht, daß die Zündtemp. nicht wie bei den früheren Ansätzen bei mittleren Temp., sondern bei ca. 90% der Endtemp. liegen. Dann kann die Temperaturabhängigkeit der chem. Reaktionsgeschwindigkeit statt durch  $e^{-A/R/T}$  durch eine andere Funktion beschrieben werden, für die die Gleichungen lösbar werden. Deren Anwendungsbereich wird hierzu in 2 Teile zerlegt: im 1. Bereich soll nur die Wärmeleitfähigkeit von Bedeutung sein (Aufheizungszone) u. der 2. Bereich stellt die Reaktionszone dar. Aus der Lsg. wird eine Endformel für  $w_f$  abgeleitet.  $w_f$  kann nach dieser Formel absol. berechnet werden, wenn die Aktivierungswärme bekannt ist. Die Formel wird diskutiert u.  $w_f$  für die CH<sub>4</sub>-Luft-Flamme berechnet. Während für Wärme-flammen die Vorgänge durch die Wärmetheorie qualitativ u. quantitativ richtig beschrieben sind, ist die Theorie für sehr heiße Flammen, bei denen die Rauchgase beträchtlich dissoziiert sind (Radikalflammen), noch nicht soweit durchgeführt. Hier hängt  $w_D$  von der Gleichgewichtskonz. der H-Atome im Rauchgas ab. Die bekannte Erscheinung, daß alle Flammen ihr Maximum der  $w_f$  bei Brennstoffüberschuß haben, was bes. bei Radikalflammen ausgeprägt ist, wird dadurch erklärt, daß beim Maximum von  $w_f$  auch die H-Atom-Konz. ihr Maximum hat. (Naturwiss. 36. 171—75. 206—13. 1949. Ludwigs-hafen/Rh., B. A. S. F., Ammoniak-Labor.)

FREIWALD. 157

E. A. Guggenheim, *Thermodynamics; an advanced treatment for chemists and physicists*. New York: Interscience. 1949. (419 S. m. Diagr.) \$ 6,50.

W. Lange, *Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde*. Ein Beitrag zur theoretischen Hüttenkunde. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (V + 107 S. m. 16 Abb.) DM 12,—.

M. Lecat-Ucele, *Tables azéotropiques*. 1. Bd.: Azéotropes binaires orthobars. (Azéotropie-Tabellen. 1. Bd.: Binäre azéotrope Gemische bei Normaldruck.) 2. Aufl. Brüssel: Lecat. 1949. (406 S.)



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

Lorraine Arkin und C. R. Singlettery, *Der Einfluß des Wassers auf Größe und Gestalt von Seifenmicellen in Benzollösung*. Die hohe Viscosität von Lsgg. der Na-, Li- u. Ca-Seifen der Xylyl- u. Xenylstearinsäure in Bzl. zeigt bei Zusatz geringen Mengen W. einen steilen Abfall. Im Bereich von 0,1—0,7 Mol. W. auf 1 Mol. Seife ist die Anzahl der Micellen der Menge an zugesetztem W. proportional. Die Erniedrigung der Viscosität wird mit dem Zerreißen makromol. Ketten u. der Stabilisierung der kürzeren Einheiten durch Wasseranlagerung gedeutet. Dafür sprechen auch Beobachtungen über den Polarisationsgrad der Fluorescenz, wie sie durch grünes Licht angeregt wird, wenn W. zu einer benzol. Lsg. der Seife bei Ggw. von Rhodamin B zugefügt wird. (J. Colloid Sci. 4. 537—39. Okt. 1949. Washington, Naval Res. Labor.) HENTSCHEL. 166

N. L. Pokrowski und N. D. Galanina, *Die Eigenschaften metallischer Lösungen*. 4. Mitt. *Die Oberflächenspannung von Zinn und Zinn-Natrium-Legierungen*. (3. vgl. SSEMEN-TSCHENKO. BEBING u. POKROWSKI, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 8. [1936.] 3.) Vff. beschreiben ein Glasgerät zur Messung der Oberflächenspannung  $\sigma$  von leicht schmelzenden Metallen u. geben  $\sigma$  von Sn u. von Gemischen aus Sn u. 0,006 bis 0,96 Gew.-% Na an. Für Sn finden sie  $\sigma = 537 - 0,78(t - 232)$ , für die Legierungen  $\sigma = 532 - 38 \ln(24c + 1) + 14c$ , wobei  $c$  die Konz. des Na in Mol/Liter ist. Die Resultate werden mit denen anderer Forscher verglichen, wobei sich gute Übereinstimmung mit denjenigen ergibt, die nach der gleichen Meth. (Maximaldruck für die Bldg. von Tropfen) ermittelt sind. Abschließend werden Unterss. der Strukturveränderung der festen Phase durch Veränderung des Na-Zusatzes (0,01—0,48 Gew.-%) beschrieben. Die metallo-graph. Analyse zeigte eine Dispersitätserhöhung mit Zunahme des Na-Gehaltes. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 324—31. März 1949. Moskau, Lomonosow-Univ., Wiss. Forschungsinst. für Physik.) KIRSCHSTEIN. 166

M. Brunner, *Übergang vom empirischen zum absoluten Viscositätsmaßsystem*. Es wird ausgeführt, daß die konventionellen Viscositätsmeßmethh. (ENGLER, REDWOOD, SAYBOLT) zu ungenau sind, um zuverlässige Viscositätsindexziffern zu ermitteln, die zulässigen Toleranzen würden Unterschiede in den Viscositätsindexzahlen von über 20 Einheiten ergeben. Die Temperaturkonstanz muß daher 0,05° betragen, wenn man mit absol. Viscosimetern kinemat. Viscositäten zu messen beabsichtigt. Um die Übergangszeit möglichst abzukürzen, wird eine Überschlagentabelle zur Umrechnung der konventionellen in die kinemat. Viscositätseinheiten gegeben. Im übrigen werden die UBELOHDEschen Tabellen vorgeschlagen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 31—32. Jan. 1949. Zürich, Eidgenöss. Materialprüf. u. Vers.-Anstalt für Industrie, Bauwesen u. Gewerbe.) UMSTÄTTER. 172

R. Matalon und J. H. Schulman, *Eine neue Methode zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von durchdrungenen Monoschichten*. Vff. beschreiben eine Änderung des LANGMUIR'schen App., welcher auf der Tatsache beruht, daß der eine Teil einer Oberfläche A auf einen Schwimmer den Druck eines unlösl. Filmes ausübt, während die andere Seite sauber u. unverändert bleibt. Die mechan. Bedingungen ändern sich jedoch, wenn der Druck zu beiden Seiten des Schwimmers steigt, u. das gilt immer für Durchdringungen. Der LANGMUIR'sche App. erhält eine Torsionswaage, an deren einem Arm ein Glimmerplättchen angebracht ist, das in die adsorbierte Monoschicht reicht, während am anderen ein Schälchen hängt, in das Gewichte gelegt werden können; somit kann der Filmdruck  $P_A$  bestimmt werden, der für die Unters. von Durchdringungen bekannt sein muß. (J. Colloid Sci. 4. 89—90. Febr. 1949. Cambridge, Univ., Dep. of Colloid Science.) JÄGER. 176

B. L. Harris, *Die Oberflächengröße von Vermiculit*. Vff. bestimmt die Größe der Oberfläche von Vermiculit vor u. nach der Aufblätterung durch Adsorption von  $N_2$  bei  $-195^\circ$  u. findet für nicht aufgeblätterten Vermiculit eine Oberfläche von 0,52 m<sup>2</sup>/g, daraus berechnete Blättchendicke 1,8  $\mu$ . Der durch Erhitzen auf  $950^\circ$  aufgeblätterte Vermiculit hat eine Oberfläche von 10,35 m<sup>2</sup>/g, Blättchendicke 0,091  $\mu$ . (J. Amer. chem. Soc. 71. 363. Jan. 1949. Baltimore, Mass., John Hopkins Univ., Dep. of Chem. Eng.) W. FABER. 176

Sölve Carlén, *Über die Oberflächenaktivität von geglühtem Pholerit*. Zur Best. der Oberflächenaktivität von Pholerit wurde die Adsorption eines sauren Farbstoffs, *Echtrot II*, u. eines bas. Farbstoffs, *Methylenblau*, an verschied. vorbehandeltem Pholerit untersucht. Der auf eine bestimmte Korngröße gesiebte Pholerit wurde je 2 Stdn. in trockner, CO<sub>2</sub>-freier Luft auf 115, 250, 400, 500, 600, 700, 750, 800, 900, 1000, 1110 u. 1200° erhitzt. Die Adsorptionsverss. wurden zwischen 18 u. 20° u. bei verschied. pH-Werten durchgeführt. Um festzustellen, welche Menge W. von den verschied. Pholeritproben aufgenommen sind, wurden die einzelnen Proben nach dem Erhitzen in verschlossene Gefäße gebracht, deren Luft mit Wasserdampf gesätt. war. Nach Einstellung des Gleichgewichts



wurden die Proben 20 Stdn. bei 200° getrocknet u. der Gewichtsverlust, der der Menge adsorbierten Wassers entspricht, festgestellt. — Die gleichen Verss. wie mit dem Pholerit wurden mit einem synthet. Gemisch von  $Al_2O_3$  u.  $SiO_2$  in dem Molekularverhältnis 1 : 2 durchgeführt. Dargestellt wurde das Gemisch aus einer Natriumaluminat u. Natriumsilicat enthaltenden Lsg. durch Füllen mit HCl bei  $p_H$  5,7. Die Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. Gefunden wurde, daß die Adsorption des Echtrt H bei niedrigen  $p_H$ -Werten stärker ist als bei hohen, u. daß ein Maximum zwischen  $p_H$  4 u. 6 auftritt. Methylenblau dagegen wird stark bei hohen  $p_H$ -Werten adsorbiert; die Adsorption zeigt ein Minimum zwischen  $p_H$  5 u. 7. Die Änderung der Adsorptionskapazität mit der Erhitzungstemp. ist in Übereinstimmung mit Unterss. von HOVDEN (Meldinger Norges Landbrukhøgsskole 4. [1947.] 271) über die Kapazität von Böden für bindende Säuren u. Basen. Ein Maximum der Adsorption tritt auf bei Erhitzungstemp. von etwa 700°, doch werden die verschied. auftretenden kleinen Maxima u. Minima nicht diskutiert. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A. 26. Nr. 31. 1—10. Mai 1949. Göteborg, Swedish Inst. for Silicate Research and Chalmers Univ. of Technology.) GOTTFRIED. 176

G. Austerweil, *Bemerkungen über die Reaktionen der Ionenaustauscher und ihre Anwendung, besonders im Falle der Anionenaustauscher*. Die Arbeitsweise der Ionenaustauscher gründet sich auf die Oberflächenenergie, die an den Zwischenflächen des festen Austauscherkornes, d. h. den polaren Oberflächen, herrscht, u. die Energie der Lsgg. von Elektrolyten oder anderer, die Austauscher umgebenden Lsgg., wobei diese Energie einen ziemlich beträchtlichen Druck in der Berührungsfäche verursacht. Die sich hier abspielenden Rkk. sind Umsetzungen in einem wirklichen „lamellaren Autoklaven“; sie werden von dem LE CHATELIERSchen Prinzip beherrscht. Für die Vorgänge beim Austausch, die teils chem., teils elektr. Art sind, wird eine theoret. Deutung gegeben. Mehrere Beispiele für die Anwendung der Anionenaustauscher in der chem. Technik werden aufgeführt. (Ind. Parfumerie 4. 142—44. Mai 1949.) WESLY. 176

D. W. van Krevelen und P. J. Hoftijzer, *Gasabsorptionsuntersuchungen*. 5. Mitt. *Massenübergang in Film-Reaktoren (Säulen mit benetzter Wand)*. Es wird über Messungen von Massenübergangskoeffizienten in Film-Rk.-Gefäßen („Reaktoren“) berichtet, die aus einem geeigneten Glasrohr mit einer eingebauten flachen Rinne bestehen, in die die Fl. durch einen schmalen Spalt einströmt (Gegenstrom zum Gas). Der Massenübergang in der Gasphase wurde durch Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit von W. in einen Luftstrom bestimmt, in der fl. Phase durch Messen der Absorptionsgeschwindigkeit von reinem  $CO_2$  in W. u. in W.-Glycerin-Gemischen. — Es werden theoret. Gleichungen für den Massenübergang in beiden Phasen abgeleitet. In der Gasphase kann für vollständig entwickelte Geschwindigkeitsprofile eine theoret. Gleichung für den Massenübergang abgeleitet werden, die für sehr kleine Strömungsgeschwindigkeiten mit den experimentellen Daten übereinstimmt. — In der fl. Phase kann für laminares Fließen eine theoret. Gleichung für den Massenübergang abgeleitet werden, die für experimentelle Daten gilt, solange die REYNOLDSSche Zahl  $< 25$  ist. Für höhere REYNOLDSSche Zahlen macht sich der Einfl. beginnender Turbulenz der äußeren Teile der Flüssigkeitsschicht bemerkbar; die Flüssigkeitsbewegung wird pseudolaminar. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 221—33. April 1949. Geleen, Niederlande, Staatsmijnen, Central-Labor.)

V. DECHEND. 176

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

Walter Glaser, *Bemerkung zu der Arbeit „Bildentstehung und Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops vom Standpunkt der Wellenmechanik“*. Vf. hat in einer früheren Arbeit (vgl. C. 1945. II. 1579) aus der wellenmechan. Theorie des Elektronenmikroskops eine Formel für das Auflösungsvermögen angegeben. Bei Verwendung einer der Wirklichkeit besser entsprechenden Strahlungscharakteristik erhält Vf. nunmehr eine neue Formel, in der allerdings nur der konstante Faktor geändert ist. (Z. Physik 125. 541. 1949.) C. REUBER. 181

O. Scherzer, *Die wirksame Dichte als Kenngröße der Leuchtschirme von Elektronenmikroskopen*. Für Leuchtschirme sind der Wirkungsgrad u. das Auflösungsvermögen die beiden wichtigsten Größen. Bei der Elektronenmikroskopie ohne lichtopt. Nachvergrößerung ist das Auflösungsvermögen aller Leuchtschirme ausreichend. Bei Verwendung einer Nachvergrößerung hat sich der Quotient aus Wirkungsgrad u. dem Quadrat des Auflösungsvermögens als zweckmäßige Kenngröße erwiesen, wenn man davon ausgeht, daß das Auflösungsvermögen der Gesamtanordnung nicht durch das des Leuchtschirmes begrenzt werden soll. An Hand dieses Begriffes werden Möglichkeiten zur Verbesserung der Schirmbilder diskutiert. (Physikal. Bl. 5. 74—75. Febr. 1949. Mosbach/Baden, Süd-deutsche Laboratorien.) C. REUBER. 181



F. W. Cuckow und J. Trotter, *Einige Versuche zur Anwendung des Elektronenmikroskops bei der Untersuchung von Stählen*. Die Eignung von Licht- u. Elektronenmikroskopen mit reflektiertem Licht- bzw. Elektronenstrahl für metallurg. Unterss. wird hinsichtlich der Güte der Aufslg. durch das Elektronenmikroskop mit Elektronendurchtritt übertriften. Von den Vff. wurden ein Chromstahl (0,83% C, 0,28% Si, 0,82% Mn, 0,34% Ni, 1,13% Cr u. 0,05% Mo) u. ein Nickel-Chrom-Stahl (0,27% C, 2,81% Ni, 0,99% Cr u. 0,35% Mn) untersucht. Die Proben wurden im Abdruckverf. (Formvar- bzw. Silica-Abdruck) präpariert u. mit einem S. & H.-Elektronenmikroskop bei 60 kV aufgenommen. Als Resultat zeigen die Aufnahmen allg. größere Schärfe u. höhere Aufslg. als entsprechende Mikrophotogramme, wobei bes. den Formvarabdrucken der Vorzug gegeben wird. Die wiedergegebenen Bilder werden nur in bezug auf ihre opt. Qualitäten diskutiert; metallurg. Schlüsse werden nicht gezogen. (Proc. physie. Soc., Sect. B 62. 360—65. 1/6. 1949. Teddington, Middlesex, Nat. Physical. Labor.) REUSSE 181

H. T. Heal und J. Savage, *Ein Röntgenstrahlverfahren zur Untersuchung rascher Phasenänderungen in Stählen bei hohen Temperaturen*. Da im allg. die Diagramme der während der Umwandlung in Betracht kommenden Phasen bekannt sein werden, ist eine vollständige Aufnahme nicht erforderlich, u. man kann nach folgendem Verf. arbeiten: die als dünne Plättchen vorliegende Probe wird in einem evakuierten zylindr. Ofen mit der Grundfläche parallel zur Ofenachse montiert. Die Röntgenstrahlen treten durch Glimmerfenster ein u. aus u. bestrahlen die Grundfläche der Probe; die Kleinwinkelstreuung wird durch das Probeplättchen auf den Schlitz eines GEIGER-MÜLLER-Zählers zentriert, der so angeordnet ist, daß er eine starke Beugungsbande, die der niedrigen Temperaturphase entspricht, aufnimmt. Die Ausschläge des GEIGER-MÜLLER-Zählers werden einer registrierenden Zählvorr. zugeführt, wobei für jede Entladung des Zählrohrs eine bestimmte Ladung einem Stromkreis mit parallel geschaltetem Widerstand u. Kapazität zugeleitet wird. In diesem Stromkreis wird die Spannung verstärkt, so daß sie einen Tintenschreiber betätigt, der eine kontinuierliche Aufzeichnung des Anteils der bei niedriger Temp. vorhandenen Phase vornimmt. Durch Erhöhung der Temp. u. gleichzeitige Registrierung von Temp. u. Teilchenzählung läßt sich das Fortschreiten der Phasenumwandlung verfolgen. Als Beispiel wurde die (211)-Linie von  $\alpha$ -Eisen bei der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung gewählt. (Nature [London] 164. 105. 16/7. 1949. London, Brit. Iron and Steel Research Assoc.) HENTSCHEL 181

H. J. Wellard, *Eine Methode für den Vergleich von Röntgenintensitäten bei Benutzung von Emulsionen für Kernuntersuchungen*. Zählt man die durch Röntgenstrahlen in einer elektronenempfindlichen Emulsion erzeugten Spuren, dann gibt die Zahl N der Spuren ein Maß der Intensität der einfallenden Strahlung in dem beobachteten Gebiet mit einem statist. Fehler von  $\pm (\sqrt{N}/N) \cdot 100\%$ , d. h.  $\pm 3\%$  für  $N = 1000$  oder  $\pm 1\%$  für  $N = 10^4$ . Um dies zu prüfen, wurde eine  $30 \mu$  dicke Ilford-G-5-Emulsion auf einer 0,005 in. Cellulose-schicht mit Ag-K $\alpha$ -Strahlung bestrahlt, die von einem Einkristall reflektiert worden war, u. dann graph. N gegen den Abstand quer durch das Zentrum eines  $\alpha_1, \alpha_2$ -Dubletts aufgetragen. Es ergab sich, daß das erhaltene Diagramm in guter Übereinstimmung mit der statist. Erwartung steht u. daß diese Emulsionen daher für den Vgl. von Röntgenintensitäten geeignet sind. Der Vorteil gegenüber anderen Methoden, z. B. Photometrierung, besteht darin, daß das zu untersuchende Gebiet sehr klein ist, etwa  $100 \mu$  im Durchmesser, u. daß man die integrale Intensität direkt erhält durch Auszählen der gesamten Anzahl von Spuren in dem Fleck. (Acta crystallogr. [London] 2. 338—39. Okt. 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.) GOTTFRIED 181

W. I. Danilow, A. G. Lessnik und B. I. Schnaiden, *Über die Entstehung von Kristallisationszentren in unterkühlten Flüssigkeiten*. 9. Mitt. *Die Entstehung von Kristallisationszentren von  $\alpha$ -Salol auf Steinsalzteilchen*. (Vgl. C. 1950. I. 1343.) Vff. dest.  $\alpha$ -Salol in Capillarröhrchen über, deren Innenfläche vorher mit NaCl-Lsg. benetzt worden war. Bldg. von Kristallkeimen war auch bei beliebiger Unterkühlung nicht zu beobachten, wenn nicht die zur Benetzung verwendete NaCl-Lsg. mit festem  $\alpha$ -Salol „vergiftet“ worden war. Die Aktivität der NaCl-Kristalle hängt also von der Bldg. einer Kontaktschicht Salol-NaCl ab. Diese Schicht u. damit die Aktivität wird durch Erhitzen auf über  $70^\circ$  zerstört. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 908—11. Okt. 1949.) KIRSCHSTEIN 190

A. G. Lessnik und W. I. Danilow, *Über die Entstehung von Kristallisationszentren in unterkühlten Flüssigkeiten*. 10. Mitt. *Untersuchung der Kristallisation der  $\beta$ -Modifikation von Salol auf Steinsalzteilchen*. (9. vgl. vorst. Ref.) Bei den Kristallisationsverss. mit  $\beta$ -Salol ergab sich ein ganz anderes Ergebnis als mit  $\alpha$ -Salol: Bldg. von Kristallkeimen trat ein, sobald die Unterkühlungstemp. unter  $-50^\circ$  sank, auch ohne daß das NaCl mit festem  $\beta$ -Salol vergiftet war. Die Zahl der Zentren war bei Unterkühlung auf  $-65^\circ$  am



größten u. nahm bei noch niedrigeren Temp. schwach ab. Nach Überhitzung des fl.  $\beta$ -Salols auf + 50 bis 100° stieg die Zahl der gebildeten Kristallkeime, d. h. die Aktivität des NaCl wurde dadurch gesteigert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 912—15. Okt. 1949.) KIRSCHSTEIN. 190

W. I. Danilow und A. G. Pomogalbo, *Über das Kristallisieren von Natrium und Kalium*. Am Beispiel des Na wird gezeigt, daß schon unbedeutende Geh. an Oxyd in der Schmelze wesentlich auf den Ablauf des Prozesses der Kristallisation u. mithin auf die Bldg. der Gußstruktur einwirkt. Es werden Koeffizienten berechnet für die Abhängigkeit der Keimzahl von der Unterkühlung u. vom Oxydgehalt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 843—46. 11/10. 1949. Kiew, Akad. der Wiss. der UkrSSR, Labor. für Metallphysik.) SCHUBERT. 190

C. G. Shull und Sidney Siegel, *Neutronenbeugungsuntersuchungen des geordneten und ungeordneten Zustandes in Legierungen*. Mittels Neutronenbeugung (Wellenlänge 1,06 Å) werden die geordneten u. ungeordneten Strukturen der drei Legierungen FeCo, Ni<sub>3</sub>Mn u. Cu<sub>3</sub>Au untersucht. Die ungeordnete Phase von FeCo wurde erhalten durch Abschrecken der Probe von 850° in W., die geordnete durch sehr langsames Abkühlen einer auf 750° erhitzten Legierung. Bei der geordneten Phase traten deutlich die Überstrukturlinien (100), (111) u. (210) auf, die bei der ungeordneten Legierung nicht beobachtet worden waren. Die relativen Intensitäten der (100)- u. (110)-Reflexionen der geordneten Probe waren etwa 1:5 in guter Übereinstimmung mit einem berechneten Verhältnis von 1:6. — Auch bei der geordneten Phase der Legierung Ni<sub>3</sub>Mn wurden die zusätzlichen Überstrukturlinien (100), (110), (210) u. (211) beobachtet. Da die Intensitäten dieser Überstrukturlinien nur etwa halb so stark waren, als theoret. zu erwarten wäre, muß angenommen werden, daß die Legierung sich zu 50% in geordnetem u. zu 50% in ungeordnetem Zustand befindet. — Bei der Legierung Cu<sub>3</sub>Au wurden Überstruktureffekte nicht beobachtet. Es ist dies dadurch zu erklären, daß die Neutronenstreuamplituden von Cu u. Au sehr nahe beieinanderliegen. (Physic. Rev. [2] 75. 1008—10. 1/4. 1949. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Labor.) GOTTFRIED. 197

N. N. Porfirjewa, *Orientierungs-Translations-Wellen in Molekülkristallen*. 2. Mitt. *Dynamik der zwei- und dreidimensionalen Gitter*. (1. vgl. Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. [1949.] 438.) Vgl. dehnt seine früheren Unters. über die Schwingungen in eindimensionalen Molekülkristallen auf zwei- u. dreidimensionale aus. Es zeigte sich, daß die Translations- u. Orientierungsschwingungen voneinander unabhängig existieren können. Es wurden dabei die Grenzfrequenzen ermittelt u. der Charakter der Molekülbewegung in der Elementarzelle bei diesen Frequenzen untersucht. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 692—702. Aug. 1949. Leningrad, Akad. der Wiss. der UdSSR, Physikal.-techn. Inst.) AMBERGER. 200

A. E. Van Arkel, *Molecules and crystals in inorganic chemistry*. New York: Interscience. 1949. (244 S. m. Diagr.) § 3.75.

E. Brandenberger, *Neue Theorie der Elastizität und Festigkeit*. Zürich: Schweizer Druck- u. Verlagshaus. 1948. (216 S. m. 65 Abb.)

## B. Anorganische Chemie.

I. W. Tananajew und E. N. Deitschman, *Über einige Eigenschaften des Berylliumfluorids in Lösungen*. 2. Mitt. (1. vgl. Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chem.] 1947. 591.) Vgl. untersuchen die Fähigkeit der Be-Ionen, F-Ionen in den Systemen 1. Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O u. 2. Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-PbFCl-H<sub>2</sub>O; 3. Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-LiF-H<sub>2</sub>O zu binden. Im Syst. 1 steigt die Löslichkeit des CaF<sub>2</sub>, folglich auch die F-Ionenkonz., mit Erhöhung der Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Konz. (Erniedrigung der Konz. der entstandenen Produkte). Allerdings ist bei kleinen Konz. von Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> der „fluorierte“ Anteil des Berylliums größer (im Verhältnis von Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zu CaF<sub>2</sub>). Es entsteht das Ion BeF<sup>+</sup> in der Lsg. nach Be<sup>++</sup> + F<sup>-</sup> → BeF<sup>+</sup> (F<sup>-</sup>: Be<sup>++</sup> < 1). In geringerem Maße entsteht auch BeF<sub>2</sub> (bei sehr kleinen Konz. von Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Im Syst. 2 wird die Löslichkeit des PbFCl durch Ggw. der Be-Ionen in der Lsg. erhöht. Auch hierbei bildet sich hauptsächlich das Ion BeF<sup>+</sup>. In Konz. von 0,001—0,01 Mol/Liter Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist das Verhältnis F<sup>-</sup>: Be<sup>++</sup> nahezu = 1, in höheren Konz. ≈ 0,5. Im Syst. 3, Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-LiF-H<sub>2</sub>O, kann sich beim Überschuß von F-Ionen BeF<sub>2</sub> bilden. Das Verhältnis [F<sup>-</sup>]/[Be(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ist nahezu = 2. Hierbei bildet sich hauptsächlich BeF<sub>2</sub>. — Aus den Verss. ergibt sich, daß die komplexen BeF<sub>3</sub><sup>-</sup> u. BeF<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen wenig stabil sind. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem.]



Wiss.] 1949. 144—51. März/April. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) STEINBERG. 295

Ss. S. Roginski, A. B. Schechter, A. I. Jetscheisstowa, N. N. Kawtaradse und M. Ja. Kuschnerev, *Elektronenmikroskopische Untersuchung des Mechanismus der Entwässerung von Kristallhydraten*. Es werden einige Elektronenmikrographien von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{JO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (Gips) mitgeteilt, die den Verlauf der Entwässerung im Hochvakuum erkennen lassen. Die Entwässerung kann mit oder ohne Höhlenbildung vor sich gehen. Bei Glühung im Ofen ist die Höhlenbildung nicht so deutlich wie bei der Erhitzung durch den Elektronenstrahl. Röntgenfeinstrukturaufnahmen zeigen, daß im Hochvakuum entwässerte  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -Kristalle amorphe Substanzen ergeben, wogegen bei Temperung bei 100—200° Linien auftreten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 68. 879—80. 11/10. 1949.) SCHUBERT. 298

J. C. Hindman, L. B. Magnusson und T. J. LaChapelle, *Oxydationsstufen von Neptunium in wässriger Lösung*. Nachdem man Np isolieren u. in Verb. rein darstellen konnte (MAGNUSSON u. LACHAPPELLE, C. 1949. II. 1170), konnten die chem. Eig. näher untersucht werden. Durch spektrophotometr. Titrationsen von Np-Lsgg. mit Oxydations- u. Reduktionsmitteln konnten die Oxydationsstufen + 4, + 5 u. + 6 nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu U u. Pu ist die + 5-Stufe des Np in 1n HCl stabil. Es wurden die Oxydationspotentiale der verschied. Np-Paare in 1n HCl gemessen. Np (III) war schwierig darzustellen, da es in Ggw. von Luft sehr schnell oxydiert. Np (III)—Np (IV) (—0,137  $\pm$  0,005 V) u. Np (V)—Np (VI) (—1,14  $\pm$  0,02 V) sind reversibel, Np (IV)—Np (V) (—0,74  $\pm$  0,01 V) dagegen nicht; im letzten Falle mußte daher indirekt gemessen werden mit einer Lsg., die Np (V), Np (IV), Fe (III) u. Fe (II) im Gleichgewicht enthielt. Die Ergebnisse sind in Kurven u. Tabellen zusammengestellt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 687 bis 693. Febr. 1949. Argonne National Labor., Chem. Division.) E. REUBER. 340

Victor J. Linnenbom und Arthur C. Wahl, *Austauschreaktionen zwischen Cer(III) und Cer(IV) und zwischen Eisen(II) und Eisen(III)*. Vff. studieren die Austausch-Rkk. zwischen Ce (III) u. Ce (IV) sowie Fe (II) u. Fe (III) in perchlorsauren u. schwefelsauren Lsgg. mit Hilfe elektr. Ionenwanderungsmeth. bzw. einer Diffusionsmeth. nach VAN ALTEN u. RICE (C. 1949. I. 1198). Als radioakt. Indicatoren werden  $^{141}\text{Ce}$  u.  $^{59}\text{Fe}$  benutzt. In schwefelsaurer Lsg. wandert Ce (III) zur Kathode, Ce (IV) zur Anode, in perchlorsaurer Lsg. wandern beide Ionenarten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten zur Kathode. Die Verf. können zur quantitativen Trennung der Ionenpaare benutzt werden. Vff. stellen fest, daß innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten Meth. (5—20%) ein vollständiger Ionenaustausch stattfindet, der u. U. durch Spuren von Verunreinigungen katalysiert sein kann. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2589—90. Juli 1949. Saint Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Chem.) LINK. 346

I. A. Peschkow, *Über die Löslichkeit von Rhodiumhexanitrit und -triamminnitrit*. Die Löslichkeit des Rhodiumhexanitrits,  $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ , gewichtsanalyt. u. colorimetr. bestimmt, betrug 0,943 g bei 10°, 1,485 g bei 20° bzw. 2,090 g bei 25° pro Liter; die Werte der colorimetr. Best. liegen für 10° rund 15% niedriger, für die höheren Temp. rund 10% höher. Die Löslichkeit des Rhodiumtriamminnitrits,  $[\text{Rh}(\text{NH}_2)_3(\text{NO}_2)_3]$ , wurde gewichtsanalyt. bestimmt; in 100 g W. lösten sich bei 10° 0,0146 g des wasserfreien Salzes, bei 20° 0,0315 g u. bei 25° 0,0394 g. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 290—93. März 1949. Ural-Polytechn. Kirow-Inst., Labor. für analyt. Chemie.)

KIRSCHSTEIN. 351

L. J. Andrews und R. M. Keefer, *Kationenkomplexe von Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen*. 2. Mitt. *Die Löslichkeit von Kupfer(I)-chlorid in wässrigen Maleinsäurelösungen*. (1. vgl. C. 1950. I. 685.) In Ergänzung der 1. Mitt. teilen Vff. mit, daß die Löslichkeit von CuCl in wss. Maleinsäurelsgg. sehr stark von der  $\text{H}^+$ - u. Cl<sup>-</sup>-Ionenkonz. abhängt, bedingt durch die Bldg. der Komplexe  $\text{H}_2\text{MCuCl}$  (M = Maleinsäureest),  $\text{H}_2\text{MCu}^+$ ,  $\text{HMCuCl}^-$  u.  $\text{HMCu}$ . Es werden die Löslichkeiten von CuCl in 0,05—0,2 mol. Maleinsäurelsgg. bei 25° angegeben, wobei die Ionenstärken in den Grenzen 0,1—1,0 durch Zusatz von  $\text{HClO}_4$  bzw.  $\text{NaClO}_4$  variiert werden. Die relativen Mengen der einzelnen Komplexe, die in Lsg. miteinander im Gleichgewicht stehen, sind ebenfalls abhängig von der  $\text{H}^+$ - u. Cl<sup>-</sup>-Ionen- u. Maleinsäurekonz. in der Ausgangslösung. Es werden die Gleichgewichtskonstanten für sämtliche komplexbildenden Rkk. berechnet. Die gebildeten Komplexe besitzen eine größere Acidität als die Ausgangssäure. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2379—80. Juli 1949. Davis, Cal., Univ. of California, Coll. of Agriculture, Div. of Chem.)

LINK. 358

R. M. Keefer, L. J. Andrews und R. E. Kepner, *Kationenkomplexe von Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen*. 3. Mitt. *Kupfer(I)-chlorid-Komplexe einiger ungesättigter*



**Säuren.** (2. vgl. vorst. Ref.) In Analogie zur Rk. mit Maleinsäure bildet  $\text{CuCl}$  auch mit anderen ungesätt. Säuren wie *Crolonsäure*, *Fumarsäure*, *Vinyllessigsäure*, *Itaconsäure*, *Tiglinsäure*,  $\beta$ , $\beta$ -*Dimethylacrylsäure*, *Citraconsäure* u. *Mesaconsäure* die lösl. Komplexe  $\text{Un}\cdot\text{CuCl}$  ( $\text{Un}$  = ungesätt. Säure) u.  $\text{UnCu}^+$ . Die Gleichgewichtskonstanten für die Bldg. dieser Komplexe werden angegeben. Die Stabilität der  $\text{Cu-C}$ -Bindung scheint von ster. Einflüssen anderer Gruppen, die zur  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung benachbart stehen, abzuhängen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2381—83. Juli 1949.) LINK. 358

W. Feitknecht und K. Maget, *Zur Chemie und Morphologie der basischen Salze zweiwertiger Metalle*. 14. Mitt. *Die Hydroxychloride des Kupfers*. 28. Mitt. *über Hydroxysalze der zweiwertigen Metalle*. (27. vgl. C. 1946. I. 303.) Vff. beobachten im Syst.  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-CuCl}_2$  die Existenz von 2 Verbb., u. zwar von  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ , Kupferhydroxychlorid I genannt, das eine Schichtenstruktur aufweist, u. von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , das Vff. als Kupferhydroxychlorid II bezeichnen. Hiervon existieren 4 verschied. Kristallarten  $\text{II}\alpha$ — $\delta$ , von denen die unbeständigste,  $\text{II}\alpha$ , nur unter besonderen Bedingungen erhalten werden kann. Sie wandelt sich bei Zimmertemp. rasch in  $\text{II}\beta$  oder  $\text{II}\gamma$  um. Die meisten Darstellungsmethh. führen zu  $\text{II}\gamma$ . Die beständigste Kristallart,  $\text{II}\delta$ , ist das Mineral *Atakamit*, dessen synthet. Darst. nicht gelungen ist. — An Hand der Löslichkeitsprodd. berechnen Vff. die  $\text{CuCl}_2$ -Konz., bei denen  $\text{II}\gamma$  mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  u.  $\text{CuO}$  im Gleichgewicht ist. Mit Hilfe von Titrationskurven von  $\text{CuCl}_2$  mit u. ohne Zusatz von  $\text{KCl}$  wird nachgewiesen, daß eine stabile Verb. der Zus.  $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{Cl}_2$  im Gegensatz zu den Ergebnissen von NÄSÄNEN (Ann. Acad. Sci. fennicae Ser. A 59. [1942.] Nr. 7) nicht existiert. — Röntgenograph. Unters. zeigen, daß  $\text{II}\alpha$  eine Einfachschichtenstruktur besitzt. In der Struktur von  $\text{II}\delta$ , die kürzlich BRASSEUR u. TOUSSAINT (C. 1943. I. 1964) aufgeklärt haben, liegt ein gitterhafter Verband vor, bei dem noch Schichten abgegrenzt werden können, die durch dazwischenliegende  $\text{Cu}$ -Ionen verknüpft sind. Die Struktur läßt sich auch auf den C6-Typ zurückführen. Die Verbb.  $\text{II}\beta$  u.  $\text{II}\gamma$ , deren Röntgendiagramme große Ähnlichkeit mit dem von  $\text{II}\delta$  aufweisen, sowie einige weitere Hydroxychloride zweiwertiger Metalle dürften nach dem gleichen Prinzip gebaut sein. — Die Verbb.  $\text{II}\beta$  u.  $\text{II}\gamma$  werden auch elektronenmkr. untersucht. (Helv. chim. Acta 32. 1639—53. 1/8. 1949. Bern, Inst. für anorg., analyt. u. physikal. Chem.) B. REUTER. 358

W. Feitknecht und K. Maget, *Über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze*. 7. Mitt. *Über basische Doppelchloride des Kupfers*. (6. vgl. C. 1950. I. 506.) Bei der Umsetzung von  $\text{CuO}$  bzw.  $\text{Cu}$  u.  $\text{O}_2$  mit den Lsgg. von  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  u.  $\text{CdCl}_2$  entstehen bas. Doppelchloride der ungefähren Zus.  $3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{MeCl}_2$ . Die röntgenograph. Unters. zeigt, daß sie mit dem  $\text{Cu}$ -Hydroxychlorid  $\text{II}\gamma$  (vgl. vorst. Ref.) isomorph sind, woraus Vff. schließen, daß sie nicht singulären Verbb. entsprechen, sondern Glieder einer kontinuierlichen Mischkristallreihe sind, daß also im  $\text{Cu}$ -Hydroxychlorid die  $\text{Cu}$  durch andere Metallionen ersetzt werden können. Die einfache stöchiometr. Zus. ist auf die besonderen Verhältnisse bei der Herst. zurückzuführen. Weiter wird beim  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$  u.  $\text{Mg}$  ein  $\text{Cu}$ -Hydroxydoppelchlorid erhalten, das im C6-Typ kristallisiert. Bei  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  u.  $\text{Zn}$  ist diese Verb. instabil, die Zus. beträgt, soweit untersucht,  $3\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{MeCl}_2$ . Beim  $\text{Mg}$  ist die Verb. bei hohen Konz. stabil, die Zus. kann in weiten Grenzen schwanken. Beim  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$  u.  $\text{Cd}$  werden ferner sehr instabile bas.  $\text{Cu}$ -Hydroxydoppelchloride mit Doppelschichtenstruktur erhalten. — Soweit die Gitterdimensionen der Verbb. aus DEBYE-SCHERRER-Diagrammen abzuleiten sind, werden sie tabellar. zusammengestellt. (Helv. chim. Acta 32. 1653—67. 1/8. 1949.) B. REUTER. 358

W. Feitknecht und K. Maget, *Über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze*. 8. Mitt. *Mischphasen von Kupfer-Nickelhydroxychloriden*. (7. vgl. vorst. Ref.) Vff. beobachten im Syst.  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}\text{-Ni}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$  drei Kristallarten, u. zwar *Kupferhydroxychlorid II* $\gamma$  (vgl. vorvorst. Ref.), in dem stabil bis ca. 70 Atom-%, metastabil unter Verzerrung des Gitters u. starker Fehlordnung sogar 95 Atom-%  $\text{Cu}$  durch  $\text{Ni}$ -Ionen ersetzbar sind, *Kupfernickelhydroxychlorid II* $\delta$ , das zwischen ca. 20 u. 2,5 Atom-%  $\text{Cu}$  stabil ist u. ein ähnliches Gitter wie Nickelhydroxychlorid  $\text{II}$  (vgl. C. 1940. I. 825) hat, u. schließlich *Nickelhydroxychlorid II* selbst, in dem prakt. kein Ersatz von  $\text{Ni}$  durch  $\text{Cu}$ -Ionen möglich ist. — Im Syst.  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl-Ni}(\text{OH})\text{Cl}$  treten nur zwei Kristallarten auf:  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ , in dem ca. 15 Atom-%  $\text{Cu}$  durch  $\text{Ni}$ -Ionen ersetzbar sind, u.  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ , in dem ca. 10 Atom-%  $\text{Ni}$  durch  $\text{Cu}$ -Ionen ersetzt werden können. (Helv. chim. Acta 32. 1667 bis 74 1/8. 1949.) B. REUTER. 358

H. S. Booth and D. R. Martin, *Boron trifluoride and its derivatives*. New York: John Wiley & Sons: London: Chapman & Hall. 1949. (VIII + 315 S. m. Abb.) \$ 5.—

Karl A. Hofmann und Ulrich R. Hofmann, *Anorganische Chemie*. Braunschweig: Vieweg & Sohn. 1949. (XVI + 813 S. m. 103 Abb.) gr. 8°. DM 25.—



## D. Organische Chemie.

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

E. Wicke, *Trennungsenergien in organischen Molekeln*. Vf. gibt zunächst eine Definition der Trennungsenergie, die er gleich der Valenzenergie (demjenigen Anteil der atomaren Bildungswärme des gesamten Mol., der der betreffenden Bindung im Mittel zugeordnet werden kann) minus der Umordnungsenergie der Spaltstücke setzt (Energieabgabe bei der Umordnung positiv gerechnet). Bei einer krit. Betrachtung der Valenzenergie ergibt sich, daß diese von thermochem. errechneten Beträgen abweicht; die Ursache hierfür sind mesomere Valenzzustände. Vf. gibt den derzeitigen Stand der Theorie zur Berechnung der „Sonderenergie“ an; das ist der Gewinn an Bindungsenergie (atomere Bildungswärme) des gesamten Mol. durch das Übergreifen von Valenzelektronen auf benachbarte Bindungen. In einer ausführlichen Übersicht diskutiert Vf. dann die bisher gefundenen Werte für die Sublimationswärme des *Kohlenstoffs*,  $L_0(\text{C}) = 125,0$  kcal, u. die Dissoziationsenergie des *Stickstoffs*,  $D_0(\text{N}_2) = 170,2$  kcal, u. entscheidet sich für den von HERZBERG für  $L_0(\text{C})$  angegebenen Wert, für  $D_0(\text{N}_2)$  kann der von GAYDON angegebene Wert von 225,0 kcal bis zur endgültigen Entscheidung als gleichberechtigt angesehen werden. Weiter werden die Methh., die eine Berechnung u. experimentelle Best. der aliph. u. aromat. Trennungsenergien zu berechnen gestatten, krit. besprochen u. bewertet. (Naturwiss. 35. 335—48. 1948. ausg. März 1949. Göttingen, Univ., Inst für Phys./Chemie.)

ZIMMER. 400

Melvin S. Newman, Raymond A. Craig und Alfred B. Garrett, *Das Verhalten organischer Sauerstoffverbindungen in saurem Medium*. Verss. u. Überlegungen der Vff. erklären das Verh. von *Alkoholen* u. *Estern*, die in 100%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst sind. In der Lsg. erfolgt ganz allg. Übergang eines Protons von der Säure zu der organ. Verb., die Sekundär-Rk. der so gebildeten „konjugierten Säure“ hängt von der Konst. der Verb. ab. Durch kryoskop. Best. der VAN'T HOFF'schen i-Faktoren (Teilchenzahl, die aus einem Mol. des gelösten Stoffes entsteht) lassen sich bei *Alkoholen* 3 Reaktionsarten unterscheiden: (A)  $\text{ROH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{ROH}^+ + \text{HSO}_4^-$  ( $i = 2$ ); (B)  $\text{ROH} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{RHSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$  ( $i = 3$ ); (C)  $\text{ROH} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{R}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$  ( $i = 4$ ). Bei prim. *Alkoholen* erfolgt zunächst Bldg. des Ions  $\text{ROH}_2^+$ , das sich analog dem entsprechenden Alkylhalid mit dem Lösungsm. weiter nach  $\text{ROH}_2^+ + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{RHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$  umsetzt, so daß insgesamt Rk. B eintritt. Bei tert. *Alkoholen* (untersucht *tert.-Butanol* (I) u. *Triäthylcarbinol*) ist eine solche  $\text{S}_\text{N}^2$ -Rk. ster. stark gehindert, hier bleibt zunächst die Rk. auf der Stufe A stehen. Beim Erwärmen oder Stehenlassen der Lsgg. erfolgen dann Polymerisation u. Oxydation, die i-Werte steigen über 5. — Bei tert. *Silanolen* (*Triäthylsilanol*) ist die ster. Hinderung der  $\text{S}_\text{N}^2$ -Rk. weniger stark, die Rk. folgt daher dem Schema B, ähnlich verhalten sich auch *Hexamethyldisiloxan*, *Hexäthylidisiloxan* u. *Triäthyläthoxysilicon*:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiHSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ . Diese Reaktionsart erklärt die Bldg. von Trialkylsilanolen oder Trialkylsiliciumchloriden beim Zufügen von W. oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Lsg. von Siloxanen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Alle erwähnten Rkk. sind Gleichgewichts-Rkk., die Lage des Gleichgewichts hängt auch vom Lösungsm. ab: in *Methansulfonsäure* besitzen *n-Propanol* u. i-Faktoren von ~1,7, hier ist also selbst Rk. A nicht vollständig. Durch diese Verss. wird auch bewiesen, daß an sich die Oxoniumionen  $\text{ROH}_2^+$  beständig sind. — Die dritte Reaktionsart der *Alkohole* mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (C) schließt den Vorgang  $\text{ROH}_2^+ \rightleftharpoons \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$  ein, sie tritt bei *Triphenylcarbinol* auf, bei aliph. tert. *Alkoholen* ist ihre Geschwindigkeit nur klein. — Ester können in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  außer den bekannten Rkk. (D)  $\text{RCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{RCO} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$  ( $i = 2$ ) u. (E)  $\text{RCOOCH}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{RCO}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3 \cdot \text{HSO}_4 + 2 \text{HSO}_4^-$  ( $i = 5$ ) nach Unters. der Vff. auch der Umsetzung  $\text{RCOOCH}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{RCOOH}_2^+ + \text{CH}_3\text{HSO}_4 + \text{HSO}_4^-$  ( $i = 3$ ) unterliegen, dies Verh. wurde bei Lsgg. von *Benzoesäuremethylester* in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erwärmen auf 45° festgestellt, teilweise Rk. des Esters nach E wurde durch Best. der bei der Rk. gebildeten Benzoesäuremenge ausgeschlossen. Bei tert.-Butylestern erfolgt nach der Rk. D der Vorgang (vgl. COHEN u. SCHNEIDER, C. 1942. II. 1451).  $\text{RCOOC}(\text{CH}_3)_3\text{H}^+ \rightarrow \text{RCO} \cdot \text{OH} + \text{C}(\text{CH}_3)_3^+$ , die Reaktionsart ist bei Estern also ähnlich wie bei den entsprechenden *Alkoholen*. (J. Amer. chem. Soc. 71. 869—72. März 1949. Columbus, O., Ohio State Univ.)

KRESSE. 400

Christopher K. Ingold und Florence R. Shaw, *Einfluß dirigierender Gruppen auf die Reaktionsfähigkeit des Kerns bei der orientierten aromatischen Substitution*. 6. Mitt. *Nitrierung von Phenyllessigsäureäthylester und Benzylchlorid*. (5. vgl. C. 1938. II. 2912.) Im Rahmen ihrer Theorie über den Substituenteneinfl. auf die Reaktionsfähigkeit des aromat. Kerns bei elektrophilen Substitutions-Rkk. hatten Vff. früher (vgl. z. B. 3. Mitt., C. 1938.



II. 2911) ein Schema aufgestellt, das sie jetzt in erweiterter Form wiedergeben. Danach können die einzelnen Substituenten je nach ihrem Einfl. eingeteilt werden in a) Gruppen, die induktiv Elektronen an den Kern abgeben (+ J-Effekt); b) Gruppen, die induktiv Elektronen aus den Kern herausziehen (-J); c) Gruppen wie unter b), bei denen jedoch durch Konjugation bzw. Hyperkonjugation Elektronen in den Kern abgegeben werden können („tautomerer“ Effekt) (-J, +T) u. d) Gruppen wie unter a), bei denen gleichfalls der tautomere Effekt wirksam ist (+J, +T). Verbb., die Substituenten nach a) enthalten, werden leichter als Bzl., u. zwar in o- u. p-Stellung substituiert, Verbb. mit b)-Gruppen schwerer als Bzl. in m-Stellung, mit c)-Gruppen schwerer u. mit d)-Gruppen leichter, beide in o- u. p-Stellung. Vff. ordnen jetzt die CH<sub>2</sub>Cl- u. CH<sub>2</sub>-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe in dieses Schema ein. Sie geben dazu die Ergebnisse der Unters. der Konkurrenznitrierung von Benzylchlorid (I) u. Phenyllessigsäureäthylester (II) mit Bzl. in Acetanhydrid bei 25° bekannt. I wird vorzugsweise in p-Stellung, danach in o- u. nur wenig in m-Stellung nitriert, die Rk. erfolgt langsamer als bei Bzl.; bei II sind die Ergebnisse analog, jedoch ist die Verb. leichter als Bzl. nitrierbar. Das gleiche Bild zeigen auch Nitrierungsverss. bei II bei 45°. — Nach diesen Ergebnissen sind bei II der +J-Effekt, den die Verb. wie auch I als Toluolderiv. besitzt, durch den -J-Effekt der COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe geschwächt, bei I überwiegt sogar der -J-Effekt des Cl. Die daraus folgende Desaktivierung der 3 Kernpositionen wird in o- u. p-Stellung teilweise aufgehoben durch den kleinen +T-Effekt, der durch Hyperkonjugation der CH<sub>2</sub>-Gruppe mit dem Kern entsteht. Dieser +T-Effekt ist weniger stark wirksam als der durch wahre Konjugation hervorgerufene bei analogen Vinylderiv. (Zimtsäure) (vgl. BORDWELL u. ROHDE, C. 1949. I. 774). Die Substituenten in I u. II sind also ihrem Verh. nach Grenzfälle zwischen den Gruppen c) u. d). (J. chem. Soc. [London] 1949. 575—81. März. Leeds, Univ.) KRESSE. 400

Peter E. Yankwich und Melvin Calvin, *Eine Wirkung der Isotopenmassen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung*. In einer Tabelle sind die bei dem therm. Zerfall von C-Isotopen enthaltender Malonsäure u. Brommalonsäure erhaltenen Werte zusammengestellt. Es ergeben sich beträchtlich größere Verhältniszahlen als bei bis jetzt beobachteten chem. Gleichgewichten. Eine vollständige Erklärung ist noch nicht möglich. (J. chem. Physics 17. 109—10. Jan. 1949. Berkeley, Calif., Univ. Dep. of Phys. u. Radiaton Labor.) STEIL. 400

George A. Hall jr., *Die Kinetik der Zersetzung von Malonsäure in wäßriger Lösung*. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Malonsäure (I) in wss. Lsg. wurde bei Temp. von 80 u. 90°, Konz. von 0,005—0,05 m u. p<sub>H</sub>-Werten von 0,4—4,89 gemessen, wobei die nicht durch I allein erreichbaren p<sub>H</sub>-Werte durch Zusatz von HCl- bzw. NaOH-Lsg. eingestellt wurden. Während jeder Vers. eine gute Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung liefert, nehmen die Konstanten regelmäßig mit steigender I-Konz. zu. Mit abnehmendem p<sub>H</sub>-Wert (über den durch I allein erreichbaren Bereich hinaus) wird die Geschwindigkeitskonstante größer u. nähert sich asymptot. einem Maximalwert. Mit steigendem p<sub>H</sub> fallen die Geschwindigkeitskonstanten scharf ab u. nähern sich dann seinem Minimalwert. Die Aktivierungsenergie ist im untersuchten Bereich im wesentlichen konstant. Die erhaltenen Versuchsdaten zeigen zumindest für den untersuchten Konzentrationsbereich, daß die Zers. von I kein Fall einer einfachen Säurekatalyse ist, da in diesem Falle die Geschwindigkeitskonstante mit steigender H-Ionenkonz. unbegrenzt weiter zunehmen sollte, anstatt asymptot. einem Maximalwert zuzustreben. Die beobachtete Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom p<sub>H</sub> deutet darauf hin, daß die durch p<sub>H</sub>-Änderung bewirkte Änderung der Malonsäuredissoziation der Faktor ist, der die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten hervorruft. Die erhaltenen Daten lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Rk. tatsächlich nach 2 verschied. Mechanismen erfolgt: (1) HOOC-CH<sub>2</sub>-COOH → CO<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>-COOH (langsam), (2) HOOC-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup> → CO<sub>2</sub> + HOOC-CH<sub>2</sub><sup>-</sup> (langsam). An Rk. (2) schließen sich dann ein oder mehrere schnelle Rkk., in denen HOOC-CH<sub>2</sub><sup>-</sup> mit dem Lösungsm. unter Bldg. des Acetations reagiert. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit ist dann die Summe der Geschwindigkeiten der beiden langsamen Stufen. Verläuft Rk. (1) etwas schneller als Rk. (2) (vgl. FAIRCLOUGH, J. chem. Soc. [London] 1938. 1186), so bewirkt eine Zunahme der H-Ionenkonz., die die Konz. der undissoziierten I steigert, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit; bei hinreichend niedrigem p<sub>H</sub> wird dann nur noch Rk. (1) stattfinden. Bei höheren p<sub>H</sub>-Werten wird nahezu die gesamte I dissoziiert sein u. somit nur Rk. (2) eintreten. Bei sehr hohen p<sub>H</sub>-Werten (über den untersuchten Bereich hinaus) wird dann das nicht reaktionsfähige Malonations auftreten, wodurch ein weiteres Abnehmen der Geschwindigkeitskonstanten eintreten müßte. Treffen diese Annahmen zu, so müßte sich gemäß der Gleichung  $k = k_1 + (k_2 - k_1) \cdot x/a$  (a = stöchiometr. I-Konz.; x = Konz. des sauren Malonations) eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von x/a (berechnet aus p<sub>H</sub> u. der 1. Dissoziationskonstante der Malonsäure) ergeben, die auch innerhalb der experimentellen Fehler gefun-



den wurde. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Rk. (1) u. (2) u. ihre Aktivierungsenergien (E) berechnen sich folgende Werte:  $k_1^{800} = 2,12$ ,  $k_1^{900} = 7,11$ ,  $E_1 = 30,8$  kcal;  $k_2^{800} = 0,24$ ,  $k_2^{900} = 0,71$ ,  $E_2 = 28,5$  kcal ( $k$ -Werte  $\cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2691—93. 16/8. 1949. Madison, Wis., Univ.)  
CORTE. 400

A. W. Toptschijew, Ja. M. Pauschkin und L. I. Ssergatschewa, *Über die Reaktion der katalytischen Alkylierung von Benzol mit Propylen und Äthylen*. Für die katalyt. Alkylierung von Bzl. dient als Katalysator die Verb.  $H_3PO_4 \cdot BF_3$ , die durch Einleiten von  $BF_3$  in 100%ig.  $H_3PO_4$  erhalten wird. Die Unters. der Alkylierung von Bzl. mit Propylen im Rührkolben bei 20° ergab, daß die Rk. am besten verläuft, wenn Bzl. im großen Überschuß gegenüber Propylen vorliegt. Es wird eine App. beschrieben, die es ermöglicht, eine kontinuierliche Alkylierung von Bzl. durchzuführen, bei der im Reaktionsgefäß ein großer Überschuß an Bzl. erreicht wird, wenn im ganzen Syst. das Molekülverhältnis von Bzl. zu Propylen 37:1 gehalten wird. Im Reaktionsgefäß mit Rührer wird zum Gemisch von Bzl. u. Katalysator (5:1) Propylen eingeleitet; durch ein Überlauf gelangt die Reaktionsfl. in einen Destillationskolben mit Kolonnenaufsatz, in dem das Bzl. vom Alkylat abdest. wird; die Benzoldämpfe werden in einem absteigenden Kühler kondensiert u. dem Reaktionsgefäß wieder zugeführt. Die Alkylierung mit Äthylen verläuft mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit als mit Propylen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 64. 81—84. 1/1. 1949.) v. FUNER. 400

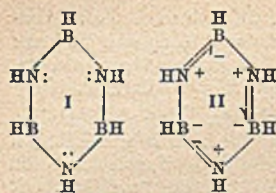
S. K. Kulkarni Jatkar und D. Lakshminarayanan, *Ultraschallgeschwindigkeit in Gasen und Dämpfen*. 10. Mitt. *Molekularwärmen von einigen Dämpfen*. (9. vgl. S. K. K. JATKAR, J. Indian Inst. Sci., Ser. A 22. [1939.] 93). Nach der l. c. beschriebenen Meth. wurde von den Dämpfen folgender Substanzen bei den in ( ) genannten Temp. die Ultraschallgeschwindigkeit u. für 94 kHz gemessen u. daraus die Molwärme Cp berechnet zu:  $H_2O$  (134°),  $u = 496,3$  m/sek.,  $C_p = 8,26$ ; Bzl. (134°) 272,7 u. 27,4; *Methylcyclohexan* (134°) 185,1 u. 44,32; *Pentan* (134°) 219,8 u. 32,9;  $CH_2Cl_2$  (97°) 204,0 u. 13,8 bzw. 213,7 u. 14,3 bei 134°;  $CCl_4$  (97°) 145,2 u. 22,3 bzw. 153,4 u. 22,5 bei 134°;  $CCl_2F_2$  (25°) 149,4 u. 17,63 bzw. 175,6 u. 19,68 bei 134°; *n-Propylalkohol* (134°) 243,9 u. 26,3; *Isopropylalkohol* (134°) 244,6 u. 25,43; *sek.-Butylalkohol* (134°) 215,1 u. 31,3; *Vinylacetat* (134°) 202,7 u. 29,52; *Methyläthylketon* (134°) 222,9 u. 29,49. Die Cp-Werte sind fast durchweg um 1—2% höher als die aus den Schwingungsfrequenzen berechneten; die Differenz ist wahrscheinlich auf die Unsicherheit der berechneten Werte zurückzuführen. (J. Indian Inst. Sci., Ser. A 28. 1—15. 1949. Bangalore, Indian Inst. of Science, Gen. Chem. Section.)  
FUCHS. 400

S. K. Kulkarni Jatkar und D. Lakshminarayanan, *Ultraschallgeschwindigkeit in Gasen und Dämpfen*. 11. Mitt. *Dispersion in  $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $N_2O$  und  $CH_3CHO$* . (10. vgl. vorst. Ref.). Vff. geben eine Zusammenstellung der in der Literatur vorliegenden Daten über die Frequenz-, Temp.- u. Druckabhängigkeit der Ultraschallgeschwindigkeit bzw. der daraus berechneten Molwärmen Cp von  $CO_2$ ,  $CS_2$ ,  $N_2O$  u.  $CH_3CHO$ . Im  $CO_2$  u.  $CS_2$  liegen je 2 Dispersionsgebiete vor, die mit zunehmendem T u. p nach höheren Frequenzen verschoben werden. Auch im  $N_2O$  u.  $CH_3CHO$  liegt Dispersion vor, doch sind die in der Literatur genannten Werte wegen Nichtberücksichtigung des Wandinfl. bei der Messung inkorrekt. Die korrigierten Werte werden angegeben. Die Daten werden vom Standpunkt der Stoßtheorie (Anregung der Schwingungs- u. Rotations-Freiheitsgrade bei verschied. Frequenzen) kurz diskutiert. (J. Indian Inst. Sci., Ser. A 28. 17—27. 1949.) FUCHS. 400

S. K. Kulkarni Jatkar und D. Lakshminarayanan, *Ultraschallgeschwindigkeit in Gasen und Dämpfen*. 12. Mitt. *Dispersion der Molekularwärmen von organischen Dämpfen*. (11. vgl. vorst. Ref.) Von den Dämpfen folgender Substanzen wurden für die in ( ) genannten Temp. u. Frequenzen die Ultraschallgeschwindigkeit u. gemessen u. daraus die Molwärme Cp berechnet zu:  $CHCl_3$   $u = 170,3$  m/sek. u.  $C_p = 14,5$  (97°, 50 kHz) bzw. 177,6 u. 15,2 (134°, 96 kHz); *Isopropylalkohol* 244,85 u. 12,26 (97°, 95 kHz); *Isobutylalkohol* 223,0 u. 19,12 (134°, 95 kHz); *Methylacetat* 228,4 u. 13,64 (134°, 95 kHz) u. *Äthylformiat* 228,9 u. 13,70 (134°, 95 kHz). Die Ergebnisse werden zusammen mit den u. u. Cp-Werten weiterer 12 Substanzen unter dem Gesichtspunkt der Stoßtheorie (Anregung verschied. Freiheitsgrade bei verschied. Frequenzen) diskutiert. (J. Indian Inst. Sci., Ser. A 28. 29—39. 1949.)  
FUCHS. 400

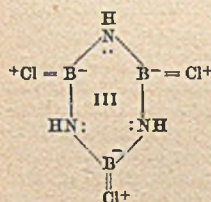
C. W. Rector, G. W. Schaeffer und J. R. Platt, *Substituierte Borazolspektren: Gewinnung und Verlust des aromatischen Charakters*. Aufgenommen wurden die Spektren von *N-Trimethylborazol*, *B-Trimethylborazol*, *B-Trichlorborazol* in n-Hexanlsg. im fernen Ultraviolett. Die erhaltenen Spektren wurden mit denen des Borazols sowie der organ. Analogen Bzl. u. Mesitylen verglichen. Auf Grund der ähnlichen physikal. Bigg. von Borazol u. dessen obigen Substitutionsprodd. einerseits u. denen von Bzl., Mesitylen u. 1.3.5-Trichlorbenzol sollte man annehmen, daß der Borazolring die KEKULÉ-Struktur (II) besitzt. Die jeweils ver-





schied. chem. Eigg. deuten mehr auf eine Triborintriaminstruktur (I) hin. Die Struktur II kann man aus der Struktur I ableiten unter Annahme einer inneren Donor-Akzeptor-Bindung. Substituenten an dem Borazolring, welche die innere Donor-Akzeptor-Bindung stabilisieren, sollten den relativen Beitrag von II zu der Struktur des Mol. erhöhen. Der positive induktive Effekt von an das N des Ringes gebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen sollten die Verfügbarkeit des Elektronenpaares an dem N erhöhen u. infolgedessen eine solche Stabilisierung

hervorrufen. Ein erhöhter Beitrag der Struktur II sollte seinen Nd. finden in einer noch größeren Ähnlichkeit zwischen den substituierten Borazolen u. ihren Benzolanalogen. Wenn die  $\text{CH}_3$ -Gruppen an das B substituiert sind, dann sollte der Effekt entgegengesetzt sein. Der positive induktive Effekt der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ist deutlich im Falle des Borazols zu erkennen bei dem Vgl. des Spektr. von N-Trimethylborazol mit dem von 1,3,5-Trimethylbenzol; das N-Trimethylderiv. zeigt größere Ähnlichkeit zu dem Mesitylen als die anderen Borazole, u. zwar ist bei dem N-Trimethylderiv. gegenüber dem Benzolderiv. die Deutlichkeit der Schwingungsstruktur in den langwelligen Banden sehr viel größer, zweitens ist die Gesamtausbreitung größer u. drittens ist deutlich eine Rotverschiebung



zu erkennen. Aus der Rotverschiebung ergibt sich, daß die Verb. beinahe arom. wird. B-Trimethylborazol dagegen zeigt eine Blauverschiebung; sein Spektr. ähnelt mehr dem von Cyclohexan. Bei dem B-Trichlorborazol ist der induktive Effekt des Cl negativ; die Substitution des Cl an B sollte demnach die innere Donor-Akzeptor-Bindung stabilisieren. Es war daher zu erwarten, daß der „aromat. Charakter“ erhöht wurde, was jedoch nicht der Fall war. Für das B-Trichlorborazol wird daher die folgende Struktur (III) angenommen. Die Struktur III muß noch viel stabiler sein als die entsprechende Struktur des 1,3,5-Trichlorbenzols, da im Chlorbenzol der induktive Effekt des Cl markiert wird durch die Beiträge der Strukturen, die doppelt gebundenes Cl enthalten, woraus ein orthopara-Richtungseffekt des Cl in elektrophiler Substitution resultiert. (J. chem. Physics 17. 460—65. Mai 1949. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys. and Chem.)

GOTTFRIED. 400

J. R. Platt, H. B. Klevens und W. C. Price, *Absorptionsintensitäten der Äthylene und Acetylene im Vakuumultraviolett*. Gemessen wurden die Spektren von *Octen-1*, *cis-Octen-2*, *trans-Octen-2*, *Cyclohexen* u. *2,3-Dihydropyran* in n-Heptanlsg. bis zu 1700 Å mit dem Zweck, die Einflüsse der Substitution auf die Intensität des Absorptionsmaximums der Doppelbindung in der Nähe von 1800 Å zu untersuchen. Diese Spektren wurden mit vorläufigen Intensitätsmessungen des entsprechenden Maximums im Äthylen-Dampf bei etwa 1600 Å verglichen. Außerdem wurden noch die Spektren von *Octin-1* u. *Octin-2*, ebenfalls in n-Heptanlsg. bis 1700 Å untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. — Der starke, erlaubte Elektronenübergang im Äthylen war von MULLIKEN u. RIEKE (C. 1943. I. 2176) als der  $\text{N} \rightarrow \nu$ -Übergang bezeichnet worden. Dieses Kontinuum hat in Äthylen sein Maximum bei etwa 1625 Å; die Halbwertsbreite beträgt etwa 5200  $\text{cm}^{-1}$ . Überlagert diesem Kontinuum ist eine Dublettserie von schmalen, linienähnlichen Banden, die wahrscheinlich den ersten elektron. Zustand einer RYDBERG-Serie mit einschließen. Zwei der Dubletts konnten vermessen werden. Die Kurve des *Octen-1* ist gegenüber der Kurve des Äthylen dampfes um etwa 5000  $\text{cm}^{-1}$  nach dem Rot zu verschoben. Die Maxima von *cis-Octen-2* u. *Cyclohexen* liegen bei längeren Wellenlängen als das Maximum von *trans-Octen-2*. Die beobachtete größere Intensität bei *trans-Octen-2* beruht wahrscheinlich auf der Tatsache, daß sein Mol.-Refr. höher ist als die der *cis*-Verb. trotz des kürzerwelligen Maximums. Die *cis-trans*-Differenz beim Maximum beträgt etwa 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Der langwellige Schwanz der Octenspektren ist sehr viel ausgesprochener als im Äthylen, was wahrscheinlich auf den Beiträgen der ersten RYDBERG-Zustände beruht. Die Intensität des Maximums bei dem Cyclohexen ist bedeutend geringer als die der Octene. Diese Intensitätsverminderung zusammen mit der beobachteten Rotverschiebung an der langwelligen Kante des Maximums von etwa 1000  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber *cis-Octen-2* läßt ein Herausdrehen der Doppelbindung aus der Ebene des Mol. von etwa 8° vermuten. 2,3-Dihydropyran ist dasselbe Mol. wie Cyclohexen, nur ist eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe neben der Doppelbindung durch ein O-Atom ersetzt. Unters. an einem Modell ergaben, daß in diesem Falle das Herausdrehen der Doppelbindung geringer ist als bei dem Cyclohexen. Die beobachtete Verschiebung nach längeren Wellen u. die zusätzliche Red. der Intensität ist das Ergebnis der O-Substitution u. der Resonanz zwischen dem einzelnen O-Elektronenpaar mit den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindung. *Octin-1* gibt vor 1700 Å kein klares Maximum, bei *Octin-2* scheint es dagegen



vorhanden zu sein. Dieses Maximum entspricht wahrscheinlich der starken Absorption im Acetylendampf bei 1500 Å. Die Rotverschiebung beim Übergang von Octin-1 zu Octin-2 beträgt 2500 cm<sup>-1</sup>. (J. chem. Physics 17. 466—69. Mai 1949. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys. and Chem.)  
GOTTFRIED. 400

H. B. Klevens und J. R. Platt, *Spektrale Ähnlichkeiten von katakondensierten Kohlenwasserstoffen*. Untersucht werden die Spektren von Naphthalin, Anthracen, Naphthacen, Phenanthren, 1.2-Benzanthracen, Chrysen u. Acenaphthen in n-Heptanlsg. im Bereich von 1700—2500 Å. Acenaphthen ist im wesentlichen ein disubstituiertes Naphthalin; sein Spektr. ist dem des Naphthalins sehr ähnlich mit Ausnahme einer Rotverschiebung von etwa 1800 cm<sup>-1</sup>. Der <sup>1</sup>C<sub>B</sub>-Übergang scheint schwächer zu sein oder hat im Acenaphthen seine relative Lage verschoben. Das Spektr. des Anthracens ist dem des Naphthalins sehr ähnlich, mit Ausnahme einer Rotverschiebung von etwa 5500 cm<sup>-1</sup>. Auch die sehr schwachen u. scharfen längsstrahligen Banden, <sup>1</sup>L<sub>B</sub>, in Naphthalin sind verschwunden. Die Rotverschiebung beruht wahrscheinlich auf einer Red. des Ionisationspotentials um etwa den gleichen Betrag. Im Phenanthren haben die stärksten Banden etwa die gleichen Lagen wie im Anthracen, zeigen jedoch starke Intensitätsunterschiede. <sup>1</sup>B<sub>B</sub> wird schwächer infolge der Red. der effektiven Länge, <sup>1</sup>C<sub>B</sub> wird stärker u. erlaubt wegen des Verlustes der zentralen Symmetrie u. sollte entlang der Symmetrieachse des Phenanthrens polarisiert sein. Der schwache <sup>1</sup>L<sub>B</sub>-Übergang erscheint wieder im Phenanthren bei längsten Wellen, etwa 28000 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>L<sub>A</sub> ist von 26000 cm<sup>-1</sup> in Anthracen nach 33000 cm<sup>-1</sup> in Phenanthren verschoben. Die starken Banden in den Spektren von Naphthacen, Chrysen u. 1.2-Benzanthracen sind gegenüber dem Anthracen um 2000—4000 cm<sup>-1</sup> nach dem Rot zu verschoben. Der <sup>1</sup>L<sub>B</sub>-Übergang ist wieder durch <sup>1</sup>L<sub>A</sub> maskiert in den linearen Moll., tritt jedoch in den gebogenen Moll. auf. <sup>1</sup>L<sub>A</sub> ist in 1.2-Benzanthracen um 8500 cm<sup>-1</sup> nach Blau hin, in Chrysen um 10500 cm<sup>-1</sup> u. in Triphenylen um 14000 cm<sup>-1</sup> aus ihrer Lage im Naphthacen verschoben. — Die totale Oscillatorstärke ist beinahe proportional der Anzahl der π-Elektronen, die Proportionalitätskonstante unterscheidet sich jedoch von der in den Polyenen. Die Lagen des Energieniveaus in Naphthalin, Anthracen u. Azulen stimmen gut mit den Molekularbahnberechnungen überein. (J. chem. Physics 17. 470—81. Mai 1949. St. Paul, Minn., Univ., Division of Agricultural Biochem.; Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys.)  
GOTTFRIED. 400

D. E. Mann, J. R. Platt und H. B. Klevens, *Spektrale Ähnlichkeiten in Azulen und Naphthalin*. Das Spektr. des Azulens von 1730—7000 Å wurde mit dem des Naphthalins von 1600—3500 Å verglichen. Die im Azulen gefundenen 5 Bandensysteme, <sup>1</sup>B<sub>A</sub>, <sup>1</sup>C<sub>B</sub>, <sup>1</sup>B<sub>B</sub>, <sup>1</sup>L<sub>A</sub> u. <sup>1</sup>L<sub>B</sub>, scheinen in bezug auf Schwingungsstruktur, Intensität u. Folge, den 5 im Naphthalin gefundenen Bandensystemen zu entsprechen, mit der Ausnahme, daß im Azulen alle nach tieferen Frequenzen zu verschoben sind. Die niedrigste Bande ist am meisten, u. zwar um etwa 17000 cm<sup>-1</sup> verschoben; ihre Absorption bedingt die blaue Farbe des Azulens. Diese Bande hat ganz andere Eigg. als die der niedrigsten Bande im blauen Pentacen. Die beobachteten Energieniveaus wurden mit denen verglichen, die auf Grund von Molekularbahnberechnungen der niedrigsten Zustände in Naphthalin u. Azulen vorhergesagt waren; die qualitative Übereinstimmung ist gut. (J. chem. Physics 17. 481—84. Mai 1949.)  
GOTTFRIED. 400

John R. Platt, *Klassifizierung der Spektren von katakondensierten Kohlenwasserstoffen*. Die Klassifizierung der π-Bahnen in einem katakondensierten arom. Syst. ist ähnlich der von Bahnen eines freien Elektrons, das sich in einer eindimensionalen Schleife von konstantem Potential um den Perimeter bewegt. Um die Elektronenwechselwrgk. mit in Rechnung zu setzen, kann man gewisse Größen entsprechend dem Winkelmoment addieren oder subtrahieren. Die Einführung von Querverbindungen im Mol. entfernt die Entartung. Die erste angeregte Konfiguration in solchen Systemen gibt zwei niedrigfrequente schwache Singlettabsorptionsbanden u. zwei höherfrequente starke Singlett-dipolabsorptionsbanden. Besprochen werden die Auswahl- u. Polarisationsregeln. Die Niveaus von den verschied. Spektren wurden identifiziert u. einige ihrer Lsgg. bestimmt. Vorgeschlagen wird eine systemat. Nomenklatur. Die Ergebnisse stimmen qualitativ mit der Molekularbahnthorie überein. Die erhaltenen Ergebnisse können leicht auch auf unsymm. Moll. angewandt u. leicht auf andere Typen von Ringsystemen ausgedehnt werden. (J. chem. Physics 17. 484—95. Mai 1949. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys.)  
GOTTFRIED. 400

Harry Svensson, Allan Benjaminsson und Inger Brattsten, *Die Ionenbeweglichkeit von Glycin, Alanin und Glycyl-Glycin*. Es werden die Ionenbeweglichkeiten von Alanin, Glycin u. Glycyl-Glycin in Lsgg. von Ameisensäure, Essigsäure u. NH<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom p<sub>H</sub>-Wert bei 0° gemessen u. die Ergebnisse in Hinblick auf die Möglichkeit einer elektrolyt. Trennung von Aminosäuren u. Peptiden erörtert. Trägt man [H<sup>+</sup>] gegen [H<sup>+</sup>]/u graph. auf, so erhält man für alle Aminosäuren Geraden. Einige Verss. mit Gemischen dieser Stoffe zeigten



außerdem einige auffallende Grenzflächenanomalien, die sich leicht durch die Gleichung für die wandernde Grenzschicht erklären lassen. (Acta chem. scand. 3. 307—20. 1949. Upsala, Univ.) HENTSCHEL. 400

L. Gerö, *Valenzenergie von Kohlenwasserstoffen*. Aus dem Termschema des CO ergibt sich für die Sublimationsenergie des Graphits in den gasförmigen <sup>5</sup>S-Zustand ein Wert von 169,735 kcal/Atom. Unter Berücksichtigung der Umwandlungswärme Graphit-Diamant von 0,577 kcal wird die Energie der C-C-Bindung im Diamanten zu 84,58 kcal errechnet. Vom Hexan ab zeigen die n-Paraffine einen Zuwachs der Bildungswärme von 3,673 kcal pro CH<sub>2</sub>, die C-H-Valenzenergie im CH<sub>2</sub>-Radikal beträgt 97,02 kcal, die paraffin. C-C-Valenzenergie 82,59 u. die der olefin. C=C-Doppelbindung 145,12 kcal. Die gesamte Valenzenergie eines n-Paraffins beträgt bei der Dissoziation in C(<sup>5</sup>S) u. H(<sup>2</sup>S) (n-1) [C-C]<sub>n</sub>-Paraffin + (2n + 2) [C-H]<sub>OH<sub>2</sub></sub> + 0,68 kcal, wobei das letzte Glied die Korrektur der C-H-Bindungen in den CH<sub>3</sub>-Gruppen berücksichtigt. Berechnungen mit diesen theoret. Valenzenergien, die sich auf den schwingungslosen Zustand bei 0° K beziehen, zeigen eine Erhöhung in der Genauigkeit der Additivitätsregel, bes. wenn noch andere Elemente aus C u. H vorhanden sind. Für die Valenzenergien der ersten bis vierten C-H-Bindung im CH<sub>4</sub> werden die Werte 97,02; 97,02; 97,36 u. 100,76 berechnet. (J. chem. Physics 16. 1011—13. Nov. 1948. Budapest, Univ.) SCHÜTZA. 400

L. Gerö und J. G. Valatin, *Dissoziationsschemata einiger Carbonylverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Von Formaldehyd werden 7, von Acetaldehyd 12, von Aceton 13 u. von Keten 4 Gleichungen für die Dissoziation in verschied. Prodd. sowie deren Energietönungen aufgestellt. Nur Termkombinationen, die zu den tiefsten Elektronenzuständen der Moll. gehören, stehen in Beziehung zu den Valenzenergien. Die berechneten Energieänderungen verschied. Dissoziationsvorgänge tragen zum besseren Verständnis photochem. Prozesse bei. (J. chem. Physics 16. 1014—17. Nov. 1948. Budapest, Univ.) SCHÜTZA. 400

J. G. Valatin, *Zur Thermochemie organischer Verbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Dissoziation von CO wird eingehend besprochen, um die Diskrepanzen, die bzgl. der Sublimationsenergie des Kohlenstoffs herrschen, zu klären. Es ist wichtig zu beachten, daß der Grundzustand des CO in C(<sup>1</sup>D) u. O(<sup>1</sup>D) dissoziiert u. nicht in die Grundzustände der Atome. Entgegen Einwänden von LONG u. NORRISH (Proc. Roy. Soc. A 187. [1946.] 337) ist der Wert von 169,735 kcal die wahre Sublimationswärme des Graphits in den C(<sup>5</sup>S)-Zustand. Der Bruch der C-C-Bindung in C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> unter Übergang in zwei CH<sub>3</sub>-Radikale erfordert 82,78 kcal/Mol. Dieser Wert ist in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem von VAN ARTSDALEN erhaltenen, der mit Hilfe eines Kreisprozesses ohne Benutzung der Sublimationsenergie des Kohlenstoffs berechnet wurde. Der Unterschied der Valenzenergie im Diamanten u. den höheren Paraffinen beträgt 2,04 kcal/Mol. Die Energie der Doppelbindung im 1-Hepten beträgt 145,43 kcal/Mol. im 2-Methyl-1-buten 148,70 kcal/Mol, die der C≡C-Bindung im 1-Pentin 198,67 u. im C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 194,28 kcal/Mol. (J. chem. Physics 16. 1018—24. Nov. 1948. Budapest, Univ.) SCHÜTZA. 400

H. G. Howell, *Dissoziationsenergie von Kohlenmonoxyd*. Für die Dissoziationsenergie von CO sind von verschied. Autoren eine Reihe von Werten gefunden worden, die zwischen 6,9 u. 11,11 eV liegen (vgl. GAYDON, A. G., „Dissociation Energies“, Chapman and Hall, Ltd., London 1947. HAGSTRUM, C. 1948. II. 1035, GERÖ, sowie VALATIN, vorst. Ref.), ferner: BREWER, GILLES u. JENKINS, C. 1949. II. 628). Unter Zugrundelegung der Annahme, daß der F<sup>1</sup>π-Zustand des CO in <sup>1</sup>D(O) + <sup>1</sup>D(C) dissoziiert, findet Vf. D(CO) = 9,6 ± 0,3 eV u. dementsprechend L(C) = 130—140 Cal. in Übereinstimmung mit HAGSTRUM (s. oben). (Nature [London] 163. 773. 14/5. 1949. Manchester I, British Ragon Res. Assoc., Brodgewater House.) LAUB. 400

Marjorie J. Vold, Gopal S. Hattiangdi und Robert D. Vold, *Kristallformen von wasserfreiem Calciumstearat, das aus Calciumstearatmonohydrat erhalten wurde*. Entwässert man Calciumstearatmonohydrat bei Zimmertemp., so kann man eine von den drei Modifikationen VIA, VIH oder VIN erhalten, oder Mischungen aus ihnen. Es wird angenommen, daß VIA die stabile Form ist. VIH hat das gleiche Röntgendiagramm wie das Monohydrat. VIN hat zwar in Kettenrichtung eine Periodizität, ist aber quer dazu amorph. Calciumstearathydrate, die VIH liefern, geben nicht einen therm. Effekt zweiter Ordnung bei 48°, der für solche Hydrate charakterist. ist, die VIA liefern. Es werden Gründe für die Annahme beigebracht, daß VIH durch adsorbierte Calciumsalze bzw. durch fremde Fettsäuren stabilisiert wird. (J. Colloid Sci. 4. 93—101. April 1949. Los Angeles, Cal., Univ. of South. California, Chem. Dep.) SCHUBERT. 400

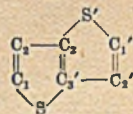
V. Vand, A. Aitken und R. K. Campbell, *Kristallstruktur von Silbersalzen von Fettsäuren*. Röntgenograph. mittels Pulveraufnahmen wurden die Ag-Salze der Capronsäure (I) Caprylsäure (II) Caprinsäure (III), Laurinsäure (IV), Myristinsäure (V), Palmilinsäure (VI) u. Stearinsäure (VII) bei 20 u. 78° untersucht. Die Ag-Salze wurden dargestellt durch Hinzufügen der berechneten Menge AgNO<sub>3</sub> in wss. Lsg. zu Lsgg. der ent-



sprechenden K-Salze in 20% A. u. 80% Wasser. Für die langen Netzebenenabstände der Salze ergab sich der folgende Ausdruck  $1/C^* = A + B/N$ , wo N die Anzahl der C-Atome u. A u. B Konstante bedeuten, die nach der Gaußschen Meth. der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Die Werte für A u. B (in Å) sind: bei 20° A = 5,291 ± 0,034, B = 2,14 ± 0,003, bei 78° A = 5,596 ± 0,084, B = 2,385 ± 0,007. Die Pulverdiagramme wurden nach der Meth. von VAND (C. 1949. II. 730) ausgewertet. Sämtliche Salze kristallisieren triklin mit 2 Moll. in der Elementarzelle. Raumgruppe ist C<sub>1</sub>—P<sub>1</sub> oder C<sub>1</sub>—P<sub>1</sub>. Es wurden die folgenden Elementarkörperdimensionen bestimmt: I bei 20° a = 4,588 (Å), b = 4,016, c = 20,41, α = 101°12', β = 102°28', γ = 80°04', bei 78° a = 4,622, b = 4,065, c = 20,48, α = 101°12', β = 100°47', γ = 79°36'; II bei 20° a = 4,621, b = 4,078, c = 25,24, α = 102°23', β = 97°48', γ = 79°38', bei 78° a = 4,630, b = 4,085, c = 25,58, α = 102°13', β = 98°27', γ = 78°31'; III bei 20° a = 4,646, b = 4,072, c = 30,31, α = 103°09', β = 96°57', γ = 78°57', bei 78° a = 4,674, b = 4,140, c = 30,34, α = 103°17', β = 97°24', γ = 78°11'; IV bei 20° a = 4,653, b = 4,097, c = 35,33, α = 103°51', β = 95°59', γ = 77°53', bei 78° a = 4,679, b = 4,135, c = 35,30, α = 103°35', β = 96°22', γ = 77°30'; V bei 20° a = 4,663, b = 4,102, c = 40,30, α = 104°04', β = 95°03', γ = 78°28', bei 78° a = 4,685, b = 4,176, c = 40,50, α = 106°38', β = 94°06', γ = 76°53'; VI bei 20° a = 4,682, b = 4,128, c = 45,32, α = 104°13', β = 94°07', γ = 77°03', bei 78° a = 4,668, b = 4,175, c = 45,29, α = 106°30', β = 93°57', γ = 76°38'; VII bei 70° a = 4,693, b = 4,120, c = 50,35, α = 104°35', β = 93°59', γ = 76°01', bei 78° a = 4,733, b = 4,199, c = 50,21, α = 104°38', β = 94°02', γ = 75°53'. Die therm. Ausdehnung von a, b u. γ scheint angenähert unabhängig von N zu sein; trägt man a u. b gegen 1/N graph. auf, so erhält man gerade Linien. Trägt man γ gegen 1/N auf, so erhält man dagegen eine gekrümmte Linie, bei Auftragen gegen N jedoch eine ziemlich gerade Linie. Für a, b u. γ erhält man die folgenden empir. Beziehungen: a = 4,723 + 0,00047 t - 0,88/N, b = 4,162 + 0,00090 t - 1,00/N u. γ = 1,439 - 0,00030 t - 0,00524 N. Es wird zum Schluß noch kurz auf die wahrscheinliche Packung der Moll. eingegangen. (Acta crystallogr. [London] 2. 398—403. Dez. 1949. Port Sunlight, Cheshire, Lever Brothers and Unilever Lim., Res. Dep.)

GOTTFRIED. 400

E. G. Cox, R. J. J. H. Gillot und G. A. Jeffrey, *Die Molekularstruktur von Thiophthen auf Grund einer Röntgenkristallanalyse*. Thiophthen, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, F. 54°, besitzt nach den Unters. von CHALLENGER u. HARRISON (J. Instn. Petrol. Technologists 21. [1935.] 135) kein Dipolmoment u. ist infolgedessen zentrosymmetrisch. Die Verb. krist. aus Ligroin in farblosen, rhomb. Bipyramiden. Elementarzelle: a = 10,050, b = 9,806, c = 6,127 Å (alle ± 0,005 Å). Z = 4; Raumgruppe = Pbc<sub>2</sub>. Die Struktur wurde mittels dreidimensionaler FOURIER-Analyse u. durch Differentialanalysen festgelegt. Alle Atome liegen in der allgemeinsten Lage. Es wurden die folgenden Parameter bestimmt (Bezeichnung s. nebenst. Figur): C<sub>1</sub> (x =) 3,271 (Å); (y =) 4,370; (Z =) 1,362; C<sub>2</sub> 3,884; 3,583; 0,439; C<sub>3</sub> 5,116; 5,544; 0,210; S 3,979; 5,931; 1,471. Das Mol. ist innerhalb der Fehlergrenzen planar. Die Normale zu der Ebene des Mol. bildet mit den Kristallachsen die folgenden Winkel: mit [100] 50°, mit [010] 71½° u. mit [001] 45½°. Innerhalb des Mol. bestehen die folgenden Abstände: C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> 1,36 Å; C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 1,41 Å; C<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>' 1,36 Å; C<sub>1</sub>—S 1,72 Å; C<sub>3</sub>'—S 1,74 Å; die Winkelwerte sind C<sub>1</sub>—S—C<sub>3</sub>' 91,2°; S—C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> 116,5°; C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 111,7°; C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>' 114,4°; C<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>'—S 110,2° u. C<sub>2</sub>'—C<sub>3</sub>'—S 135,5°. Die kürzesten Abstände benachbarter Moll. betragen S—S 4,20 Å; S—C 3,86 Å u. C—C 3,82 Å. Diskutiert wurde die Genauigkeit der Analyse sowie die Abstände innerhalb des Moleküls. (Acta crystallogr. [London] 2. 356 bis 336. Dez. 1949. Leeds, Univ., Dep. of Inorganic and Phys. Chem.)



GOTTFRIED. 400

M. G. Evans und J. de Heer, *Eine theoretische Berechnung der Bindungsgrade und Bindungslängen in Thiophthen*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter Benutzung der Molekularbahnmeth. wurden für Thiophthen die Bindungsgrade u. die mit ihnen in Verb. stehenden Bindungslängen berechnet. Die berechneten Bindungslängen wurden mit den experimentell bestimmten Abständen verglichen. Es wurden die folgenden Bindungslängen berechnet (Bezeichnung vgl. vorst. Ref.; in Klammer sind die experimentell gefundenen Werte angegeben): C<sub>1</sub>—S 1,69 ± 0,02 Å (1,72 Å); C<sub>3</sub>'—S 1,70 ± 0,02 Å (1,74 Å); C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub> 1,37 Å (1,36 Å); C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub> 1,41 Å (1,41 Å) u. C<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>' 1,41 Å (1,36 Å). (Acta crystallogr. [London] 2. 363—65. Dez. 1949. Manchester, Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 400

H. C. Longuet-Higgins, *Länge der zentralen Bindung in Thiophthen*. EVANS u. DE HEER (vgl. vorst. Ref.) hatten die Bindungslängen in Thiophthen unter der Annahme berechnet, daß das σ-Bindungssystem frei von Spannungen ist. Sie fanden für die Länge der Bindung C<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>' (L; s. Formel in vorst. Ref.) einen Wert, der ~0,05 Å größer ist, als der von COX u. Mitarbeitern (vgl. vorst. Ref.) experimentell bestimmte Wert. Aus den experimentellen Unters. ergab sich, daß die Winkel S'—C<sub>3</sub>—C<sub>2</sub> (α) u. S—C<sub>3</sub>'—C<sub>2</sub>' (β) ca. 135° betragen, d. h. aber, daß man beim Berechnen der Gleichgewichtsbindungs-längen nicht



die Spannung in dem  $\sigma$ -Skelett vernachlässigen darf. Vf. berechnete den Einfl. dieser Spannung auf  $L$  unter der Annahme, daß die natürlichen Werte der Winkel  $\alpha$  u.  $\beta$  120° sind. Aus den Berechnungen ergab sich, daß der Einfl. der Spannung in den Winkeln  $\alpha$  u.  $\beta$  darin besteht, die zentrale Bindung  $L$  um ca. 0,06 Å zu kürzen. Damit besteht Übereinstimmung zwischen der berechneten u. experimentell bestimmten Bindungslänge  $L$ . (Acta crystallogr. [London] 3. 76. Jan. 1950.)

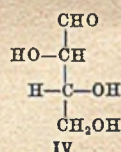
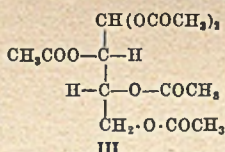
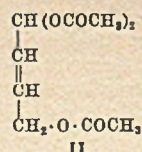
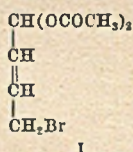
GOTTFRIED. 400

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

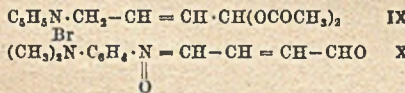
W. W. Rasumowski und A. E. Fridenberg, Darstellung von 1,2-Chlorfluoräthan. Vf. beschreiben eine neue Synth. zur Darst. von 1,2-Chlorfluoräthan (I) u. 1,2-Bromfluoräthan (II) durch Erhitzen von Benzolsulfonsäure-2-chlor-, bzw. -2-bromäthylester mit KF unter Druck auf 130–150° mit Ausbeuten von 60% bzw. 35%, wobei sich Dihalogenäthan als Nebenprod. bildet. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:  $C_6H_5SO_3CH_2CH_2Cl + KF \rightarrow CH_2 \cdot CICH_2F + C_6H_5SO_3K$ .

Versuche: I, 1. aus 1 Mol Benzolsulfonsäure-2-chloräthylester (III) u. 1,15 Mol KF in wss. Lsg. (49%) im Autoklaven bei 150° u. 3–2 at, Reaktionsprod. langsam abgelassen (Reaktionsdauer ca. 6 Stdn., 60% Ausbeute), oder 2. aus 1 Mol III u. 1 Mol wasserfreiem KF bei 190° (35% Ausbeute), oder 3. aus 1 Mol 2,2'-Dichloräthylsulfat u. 2 Mol KF auf 175° erhitzt nach NEKRASSOW u. KOMISSAROW (C. 1930. I. 3297) hergestellt u. Reaktionsprod. in Vorlage gesammelt (60% Ausbeute). Kp. 52–53°;  $D_4^{20} = 1,1747$ ;  $n_D^{20} = 1,3775$ ; F. unter –50°, mischbar mit den üblichen organ. Lösungsmitteln, bedingt lösl. in W., hydrolysiert schwer. Nebenprod. 1,2-Dichloräthan. — II, analog aus Benzolsulfonsäure-2-bromäthylester, Ausbeute 35%, Kp. 71–72°, neben 1,2-Dibromäthan. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 92–94. Jan. 1949.) ОЕHRN. 510

H. Schmid und E. Grob, Über das  $\gamma$ -Bromcrotonaldehyddiacetat.  $\gamma$ -Bromcrotonaldehyddiacetat (I) wurde durch Umsetzung von Crotonaldehyddiacetat mit N-Bromsuccinimid nach ZIEGLER gewonnen. Es lieferte bei der Umsetzung mit K- oder Ag-Acetat das  $\gamma$ -Acetoxycrotonaldehyddiacetat (II), das bei der Oxydation mit  $H_2O_2$ - $OsO_4$  in Butanol u. anschließende Acetylierung DL-Pentaacetylthreose (III) ergab. Daraus entstand durch Verseifung DL-Threose (IV) als Sirup, der durch Hydrierung mit RANEY-Ni in DL-Erythrit übergeführt u. als Dibenzalderiv. identifiziert wurde. Auch durch Oxydation von II mit  $KMnO_4$  mit anschließender Acetylierung wurde III erhalten. Dieser Reaktions-



weg steht im Einklang mit den Auffassungen, daß der aus Acetaldehyd gewonnene Crotonaldehyd fast ganz aus der trans-Form besteht, bei der Darst. von I keine Konstellationsänderung erfolgt ist und die Oxydation mit  $OsO_4$  sowie mit  $KMnO_4$  durch cis-Addition bewirkt wird. — Bei der Addition von  $Br_2$  an I in  $CCl_4$  bei –15 bis –20° entstand ein öliges Prod., wohl hauptsächlich ein 2,3,4-Tribrombutanalacetal, das schon bei 20° unter HBr-Abspaltung verharzte. Bei 35–40° lieferte dagegen die Bromierung ein krist., beständigeres 2,3,4-Tribrombutanalacetal (V), das mit K-Acetat im Eisessig unter Abspaltung von KBr in  $\gamma$ -Acetoxy- $\alpha$ -bromcrotonaldehyddiacetat (VI) überging. — Addition von HOCl an II ergab 4-Acetoxy-3-oxy-2-chlorbutanalacetal (VII). — Mit „mol.“ Ag ließ sich I in wechselnder Ausbeute (25–65%) zum Octadien-(2,6)-dial-(1,8)-tetraacetal (VIII) kondensieren. Der durch saure Verseifung bereitete freie Dialdehyd war sehr unbeständig. — Nach dem Verf. von KRÖHNKE u. BÖRNER (C. 1936. II. 2368) wurde I über das Pyridiniumsalz IX in das rote Nitron X umgewandelt, aus dem verschied. Derivv. des Fumardialdehyds dargestellt wurden. Das allerdings noch nicht ganz rein erhaltene Bisphenylhydrazon war von dem über das Monoenolacetal des Nitrobernsteinsäuredialdehyds hergestellten Präp. von MARQUIS (Bull. Soc. chim. France, Mém. [3] 29. [1903.] 273. 390; Ann. Chimie [8] 4. [1905.] 216) völlig verschieden. — Die Kondensation von I mit Carbonylverb. mittels Zn nach FÖRMALTSKY mißlang.



Versuche:  $\gamma$ -Bromcrotonaldehyddiacetat (I),  $C_8H_{11}O_4Br$ , aus Crotonaldehyddiacetat u. N-Bromsuccinimid in sd.  $CCl_4$  unter Belichtung mit starken Glühlampen u. Zusatz von etwas Dibenzoylperoxyd in 1,5 Stdn., Öl, Kp.<sub>0,02</sub> 90–94°, Ausbeute 79,5%.



Zers. sich an der Luft langsam unter Braunfärbung, red. heiße ammoniakal. Ag-Salzlsg. u. gibt beim Kochen mit verd. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. starke AgBr-Fällung. — *γ-Acetoxy-crotonaldehyddiacetat* (II), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus I mit K-Acetat in Eisessig bei 120–125°, Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 102–104°, Ausbeute 67,7%. — *DL-Threoseptaacetat* (III), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>, hellgelbes, hochviscoses Öl, Kp.<sub>0,005</sub> 115–122° (Bad). Ausbeute 47%. Als Nebenprod. entstand eine Verb. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, aus Ac. mit PAe., dann aus A. Nadeln, F. 146,5°, red. wie III heiße FEHLING'sche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Salzlösung. — *DL-Threose* (IV), aus III in absol. CH<sub>3</sub>OH mit NaO CH<sub>3</sub> (2% ig) bei –20 bis –15°. Sirup. Daraus in 75% ig. A. mit RANEY-Ni u. H<sub>2</sub> bei 100–110°/30 at in Ggw. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> *DL-Erythrit*, Sirup. *Dibenzalderiv.* C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, aus A. Kristalle, F. 220,5°. — *4-Acetoxy-3-oxo-2-chlorbutanal-(1)-diacetat* (VII), C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>Cl, aus II in CH<sub>3</sub>OH mit HOCl bei –5 bis 0° 1,5 Stunden. Hochviscoses Öl, Kp.<sub>0,005</sub> 120–125° (Bad). — *2.3.4-Tribrombutanal-(1)-diacetat* (V), C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>3</sub>, aus I in CCl<sub>4</sub> u. Br<sub>2</sub> bei 35–40°; aus Ac. + PAe., dann aus Aceton + Wasser Kristalle, F. 106°. Zers. sich allmählich (nach mehreren Monaten) unter Abgabe von HBr. — *γ-Acetoxy-α-bromcrotonaldehyddiacetat* (VI), C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Br, aus V mit K-Acetat in Eisessig bei 125–130° in 2,5 Stunden, Öl, Kp.<sub>0,005</sub> 108–110° (Bad). — *Δ<sup>2</sup>-Octadiendial-(1.8)-tetraacetat* (VIII), aus I mit Ag bei 60°, 5 Stdn., dann nach Zusatz von Bzl. u. frischem Ag bei 100° weitere 15 Stunden, Öl, Kp.<sub>0,004</sub> 117–122° (Bad). — *Δ<sup>2</sup>-Octadiendial-(1.8)-disemicarbazon*. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>8</sub>, aus absol. A. gelbe Kristalle, F. 214–215° (Zers.). — *Pyridinium-(γ-crotonaldehyddiacetat)-bromid* (IX), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NBr, aus absol. A. mit wenig PAe., hygroskop. Kristalle, F. 142,5–143,5°. — (*Propen-(1)-al-(3)-yl*)-*N-p-dimethyl-aminophenyl-nitron* (X), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus IX mit p-Nitrosodimethylanilin in A. mit nNaOH unterhalb –5°; aus absol. A. rote Kristalle, F. 166–166,5° (Zers.). — *Buten-(2)-dial-(1.4)-disemicarbazon*, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, aus X durch Aufkochen mit einer wss. Lsg. von Semicarbazidhydrochlorid; aus 50% ig. Ameisensäure hellgelbe Kristalle, F. 257° (Zers.). — *Buten-(2)-dial-(1.4)-bis-d-nitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>, Darst. analog vorst. Verb., aus Pyridin mit PAe. braunviolette Kristalle, F. 218° (Zers.). — *Buten-(2)-dial-(1.4)-bis-phenylhydrazon*. C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, aus Pyridin-PAc. zinnoberrote Kristalle, F. 148–149,5° (Zers.). (Helv. chim. Acta 32. 77–86. 1/2. 1949. Zürich, Univ.) OHLE 660

Richard Kuhn und Karl Dury, *Umwandlung von Brenztraubensäure in α,α'-Diketoadipinsäure*. *α,α'-Diketoadipinsäure* (I) bzw. deren Enolform, die *α,α'-Dioxymuconsäure* (II), wurde von WILLE (C. 1939. II. 1271) aus Cyclobutan-1.2-dicarbonsäuredimethylester über 7 Reaktionsstufen dargestellt. Vff. beschreiben einen kürzeren Weg zur Synth. von I, indem sie *Brenztraubensäureester* in CCl<sub>4</sub> unter Belichtung bromieren u. den erhaltenen *Brombrenztraubensäureester* mit Zn in Aceton zum II-Ester umsetzen, der dann nach den Angaben von WILLE (l. c.) zur Säure verseift werden kann.

Versuche: *Brenztraubensäureäthylester*, Kp.<sub>9</sub> 51–54°, in 53% ig. Ausbeute durch Veresterung mit absol. A. u. 18std. Kochen mit Bzl., dabei wird das tern. Gemisch W., A., Bzl. laufend über eine Kolonne abdest. u. nach Trocknen über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in die Rk. zurückgeführt. — *Brombrenztraubensäure, Äthylester*, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>Br, durch Bromieren von vorst. Verb. in CCl<sub>4</sub> bei 50–60° u. Bestrahlung mit einer 500-Watt-Lampe, wobei HBr durch einen trockenen Luftstrom entfernt wird; Kp.<sub>9</sub> 98–105°. *Methylester*, analog, Kp.<sub>10</sub> 103 bis 107°; Ausbeute 56%. — *α,α'-Dioxymuconsäurediäthylester*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus vorst. Verb. in sd. Aceton oder Äthylacetat (Bzl., Toluol, A., Ae., Anisol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylacetat, Methyl- u. -äthylformat waren unbrauchbar) mittels gekörntem Zink (nicht ersetzbar durch mol. Ag, Mg, Cd oder DEWARDA-Legierung) innerhalb 45 Min.; Blättchen oder Nadelchen aus Methyläthylketon-Toluol (1:1), F. 159–160°. *Dimethylester*, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, analog, Nadelchen aus Aceton-Dioxan (1:1), F. 170–172°. (Liebigs Ann. Chem. 564. 32–35 25/7. 1949. Heidelberg, KWI für med. Forschung.) POMMER 870

W. R. Boon, *Atmungsanregende Verbindungen*. 2. Mitt. *Vollsubstituierte Diharnstoffe aus 2.2'-Diaminodiäthyläther und 1.3-Diamino-2-alkoxypropanen*. (1. vgl. C. 1948. II. 183.) In der 1. Mitt. wurde von Diharnstoffen der allg. Formel X·CO·NR[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·NR'·COY berichtet, in denen R u. R' Alkyl- oder Alkoxyäthylreste, X u. Y sek. Aminreste bedeuten. Ergänzend hierzu werden nun Verb. genannt, bei denen die Alkylenketten durch ein Sauerstoffatom unterbrochen oder durch eine Alkoxygruppe substituiert sind. Die gewünschten 2.2'-Bisalkylaminodiäthyläther werden aus den entsprechenden Bisalkylanilinoverbb. durch Hydrolyse ihrer Nitrosoderiv. mit Na-Hydrosulfid dargestellt. Die 2.2'-Bisalkylanilinodiäthyläther werden in geringen Ausbeuten durch Kondensation von 2.2'-Dichloridiäthyläther mit den entsprechenden Alkylanilinen gewonnen, wobei 4-Phenylmorpholin das Hauptprod. ist. Die beste Meth. zur Herst. der Äther ist die Kondensation von Alkyl-2-chloräthylanilinen mit der Na-Verb. eines Alkyl-2-oxyäthylanilins, wobei als Vorteil die Darst. unsymm. Diamine hervorzuheben ist. So wurde *Methyl-[1.3-bis-(methylamino)-propyl-(2)]-äther* aus Methyl-[1.3-bis-(methylamino)-propyl-(2)]-äther u. dieser aus dem entsprechenden Propanol gewonnen. Direkte Einw. von Methyl-



amin im Überschuß auf Methyl-[1.3-dichlorpropyl-(2)]-äther führte zum gleichen Produkt. In analoger Weise wurde *Äthyl-1.3-bis-(2'-n-butoxyäthylamino)-propyl-(2)-äther* dargestellt. Verss., statt der Nitroverbb. p-Toluolsulfonylderivv. zu den entsprechenden Bisalkylaminodiäthyläthern zu verseifen, führten zu keinem positiven Ergebnis. Umsetzungen mit Carbinaminsäurechloriden führten zu den gesuchten Harnstoffen.

Versuche: *2.2'-Bis-[methylanilino]-diäthyläther*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, aus 2.2'-Dichlordiäthyläther, Methylanilin, wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Cu-Pulver bei 100–105° (14 Stunden). Fraktionierte Dest. nach Zusatz von W. u. Abscheidung des Öles, Kp.<sub>22</sub> 258–260°, aus Methanol, F. 45°. Ausbeute 36,3%. Als Vorlauf wiedergewonnenes Methylanilin, Kp.<sub>16</sub> 130°, u. *Phenylmorpholin*, Kp.<sub>22</sub> 158–160°, aus Methanol, F. 57°. Ausbeute 36,3%. — *2.2'-Bis-[äthylanilino]-diäthyläther*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>2</sub>, in gleicher Weise, Kp.<sub>20</sub> 255–256°, aus Methanol, F. 37°; Ausbeute 13%; oder aus Äthylloxyäthylanilin (getrocknet durch Dest. einer Toluollsg.) in Toluol u. Na anfangs bei 30°, dann 3 Stdn. sd., darauf Zugabe von Äthylchloräthylanilin u. Sieden (15 Stunden). Nach Waschen mit W. Destillation. Ausbeute 75%. — *2-Methylanilino-2'-äthylanilinodiäthyläther*, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, aus Methyl-2-oxyäthylanilin u. Äthyl-2-chloräthylanilin, Kp.<sub>13</sub> 248–250°. Ausbeute 73%. — *1.3-Bis-[methylanilino]-propanol-(2)*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, aus Dichlorhydrin u. Methylanilin bei 150° (45 Stdn.) in Ggw. von pulverisiertem CaCO<sub>3</sub>. Nach Zugabe von W. u. Filtration durch einen dampfbeheizten BÜCHNER-Trichter. Dest., Kp.<sub>0,25</sub> 220°, aus Pae., F. 80°. Ausbeute 75%. — *Methyl-1.3-bis-[methylanilino]-propyl-(2)-äther*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, aus dem entsprechenden Propanol-(2) mit Na in Xylol, Zugabe von Dimethylsulfat u. anschließendem Sieden (10 Stunden). Nach Zugabe von W. u. Soda wird die Xyloollsg. mit Säure extrahiert, die saure Lsg. anschließend mit NaOH alkal. gestellt u. mit Bzl. extrahiert, Kp.<sub>0,5</sub> 185°; Ausbeute 45%. — *1.3-Bis-[toluol-p-sulfonylmethylamido]-propanol-2*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus Dichlorhydrin u. p-Toluolsulfonmethylanilid in sd. Xylol (20 Stunden). Xylol mit Wasserdampf abgeblasen, aus Methanol, F. 118°; Ausbeute 62%. — *Methyl-[1.3-bistoluol-p-sulfonylmethylamido]-propyl-(2)-äther*, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. in sd. Toluol mit Na u. anschließend Dimethylsulfat. Toluol mit Wasserdampf abgeblasen. Wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol u. anschließend aus CCl<sub>4</sub>, wobei der Rückstand der eingedampften Mutterlauge nochmals aus Methanol krist. wurde, F. 88°; Ausbeute 25%. — Di-sek.-amine wurden aus den entsprechenden Anilinoverbb. nach der in der 1. Mitt. angegebenen Meth. dargestellt: *2.2'-Bis-[methylamino]-diäthyläther*, Kp. 180–182°; *Dipikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>15</sub>N<sub>8</sub>, aus W., F. 87°. — *2-Methylamino-2'-äthylanilino-diäthyläther*, Kp. 196–197°. — *2.2'-Bis-[äthylamino]-diäthyläther*, Kp. 204°; *Dipikrat*, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>15</sub>N<sub>8</sub>, aus W., F. 125–126°. — *Methyl-1.3-bis-[methylamino]-propyl-(2)-äther*, Kp. 175°; *Dipikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>15</sub>N<sub>8</sub>, aus W., F. 169°; oder aus Methyl-1.3-dichlorpropyl-(2)-äther u. 20% ig. wss. Methylamin im Autoklaven bei 100° (12 Stdn.) u. 105–110° (36 Stunden). Mit NaOH alkal. gestellt u. Überschuß von Methylamin abdestilliert. Bei saurer Rk. Lsg. konzentriert, dann alkal. bei vermindertem Druck zur Trockne gedampft. Destillat mit NaOH gesättigt. Kp. 176–179°; Ausbeute 45,5%. — In gleicher Weise: *Äthyl-1.3-bis-[2'-n-butoxyäthylamino]-propyl-(2)-äther*, Kp.<sub>12</sub> 197–199°; *Dihydrochlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·2 HCl, F. 274–275°; Ausbeute 52%. — Die symm. Harnstoffe der allg. Formel: (X·CONR·[CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>)<sub>2</sub> Y wurden durch Einw. eines Carbinaminsäurechlorids auf ein Diamin in einem inerten Lösungsm. hergestellt. Das Diaminhydrochlorid wurde abgetrennt u. der Harnstoff durch Sättigen des Filtrats mit gesätt. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. abgeschieden u. nach dem Trocknen destilliert. — X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, R = CH<sub>3</sub>, Y = O, n = 2, C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus 2.2'-Bismethylaminodiäthyläther u. Dimethylcarbinaminsäurechlorid, Kp.<sub>30</sub> 254°; Ausbeute 96%. — X = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, R = CH<sub>3</sub>, Y = O, n = 2, C<sub>10</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>12</sub> 244°; Ausbeute 93%. — X = O[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>>N, R = CH<sub>3</sub>, Y = O, n = 2, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>14</sub> 286°; Ausbeute 68,5%. — X = O[CH<sub>2</sub>]<sub>1</sub>>N, R = CH<sub>3</sub>, Y = O, n = 2, C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 262°; Ausbeute 86%. — X = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y = O, n = 2, C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>18</sub> 279°; Ausbeute 89%. — X = O[CH<sub>2</sub>]<sub>1</sub>>N, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Y = O, n = 2, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 228°; Ausbeute 74%. — X = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N, R = CH<sub>3</sub>, Y = CH·OCH<sub>3</sub>, n = 1, C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>21</sub> 228°; Ausbeute 69%. — X = [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>>N, R = CH<sub>3</sub>, Y = CHOCH<sub>3</sub>, n = 1, C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>15</sub> 265°; Ausbeute 80%. — X = O[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>>N, R = [CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·O·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, Y = CHOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n = 1, C<sub>27</sub>H<sub>52</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,4</sub> 256°; Ausbeute 40%. — *2-Methylamino-2'-äthylaminodiäthyläther-N,N'-bis-[carboxydiäthylamid]*, C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus 2-Methylamino-2'-äthylaminodiäthyläther u. Diäthylcarbinaminsäurechlorid, Kp.<sub>18</sub> 232°. — *N-Methyl-N,N'-diäthyl-N-[3-methylamino-2-methoxypropyl]-harnstoff*, C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus Diäthylcarbinaminsäurechlorid (0,16 Mol) u. Methyl-1.3-bismethylamino-2-propyläther (0,24 Mol) in Toluol (16 Stdn.) bei gewöhnlicher Temp., Kp.<sub>12</sub> 150–152°; Ausbeute 35%. Als Nebenprod. entsteht der *Diharnstoff*, Kp.<sub>12</sub> 210°. — *Methyl-1.3-bismethylamino-2-propyläther-N-carboxydiäthylamid-N'-carboxypiperidid*, C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, aus dem vorst. Monoharnstoff u. Piperidin-1-carbinaminsäurechlorid bei 100° (1 Stunde). Nach Zugabe



gesätt. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. u. Sieden (10 Min.) Extraktion der abgeschiedenen Öle mit Ae., Kp.<sub>8</sub> 228°; Ausbeute 72%. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1378—80. Juni. Manchester, Imperial Chemical Industries Ltd.) PÖHL'S. 880

Charles T. Lester, Raymond E. Donaldson und James C. Oswald, *Untersuchungen in der p-Cymolreihe. 2. Mitt. Isomere Aldehyde, die sich vom p-Cymol ableiten.* (1. vgl. C. 1947. 1367.) Die beiden isomeren Aldehyde 2-Methyl-5-isopropylbenzaldehyd (I) u. 3-Methyl-6-isopropylbenzaldehyd (II) werden dargestellt. Die Aldehydgruppe von I ist reaktionsfähiger als die von II. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Verseifungsgeschwindigkeiten der zugehörigen Ester.

Versuche: 2-Methyl-5-isopropylbenzaldehyd (I), aus p-Cymol durch Überführung in 2-Methyl-5-isopropylbenzylchlorid (Ausbeute 49%) u. Umsatz mit Hexamethylentetramin nach SOMMELET (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 157. [1913.] 852) zu I, Kp.<sub>20</sub> 125°; Ausbeute 65%. 2,4-Dinitrophenylhydraxon, F. 190—191°. Semicarbazon, F. 170 bis 171°. — 3-Methyl-6-isopropylbenzaldehyd (II), aus 3-Brom-p-cymol über die GRIGNARD-Verb. nach SMITH u. NICHOLS (C. 1942. I. 336), Kp.<sub>20</sub> 123°. 2,4-Dinitrophenylhydraxon, F. 192—193°. Semicarbazon, F. 177—178°. — Durch 5 Min. langes Kochen von I mit Aceton u. 2 tägiges Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde Bis-[2-methyl-5-isopropylbenzal]-aceton, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O, F. 95—96°, Ausbeute 61%, erhalten. Das isomere Bis-[2-methyl-6-isopropylbenzal]-aceton konnte erst nach 2 wöchigem Stehenlassen in 60% ig. Ausbeute aus II erhalten werden, F. 95—96°. — Die Bisulfitverb. von I ergibt 2-Methyl-5-isopropylphenylglykolsäure, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, F. 124—125° in 36% ig. Ausbeute, während II 3-Methyl-6-isopropylphenylglykolsäure vom F. 139—140° nur in 12% ig. Ausbeute liefert. I liefert die Bisulfitverb. in 4 Stdn. zu 57,4%, II erst in 24 Stdn. zu 55%. — Bei der Rk. nach CANNIZZARO wurden aus I nach 48 Stdn. 57% 2-Methyl-5-isopropylbenzoesäure u. neben unverändertem I 2-Methyl-5-isopropylbenzylalkohol (3,5-Dinitrobenzoat, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, F. 74—75°) erhalten. II gibt erst bei 1 wöchigem Rühren bei 100° 12% 3-Methyl-6-isopropylbenzoesäure u. neben unverändertem II 3-Methyl-6-isopropylbenzylalkohol (3,5-Dinitrobenzoat, F. 76,5—78°). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1502—03. April 1949. Emory, Ge., Univ.) POMMER. 1050

M. Ss. Malinowski und G. K. Barabashowa, *Über die Herstellung von Ketonen aus Cymol und die Möglichkeit ihrer Verwendung für die Alkoholsynthese nach Grignard.* VII. stellen aus p-Cymol (I), das bei der Herst. von Sulfitzellstoff in immer größeren Mengen anfällt, Ketone nach FRIEDEL-CRAFTS dar unter Verwendung von I als Lösungsmittel. Erhalten werden: Aceto-p-cymol (2-Methyl-5-isopropylacetophenon) (II), 2-Butyro-p-cymol (2-Methyl-5-isopropylbutyrophenon) (III), 2-Isobutyro-p-cymol (2-Methyl-5-isopropylisobutyrophenon) (IV), 2-Isovaleroyl-p-cymol (2-Methyl-5-isopropylisovalerophenon) (V), Chloraceto-p-cymol (2-Methyl-5-isopropylchloracetophenon) (VI) u. erstmalig 2-Benzoyl-p-cymol (2-Methyl-5-isopropylbenzophenon) (VII). Die hergestellten Ketone haben dieselben Eig. wie die von CLAUS (1940) beschriebenen. Somit tritt auch ohne CS<sub>2</sub> die Ketogruppe in o-Stellung zur Methylgruppe des I. Die Herst. von tert. Alkoholen aus den Ketonen gelang wahrscheinlich wegen ster. Hinderung nicht.

Versuche: II, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O. Zu 133 g AlCl<sub>3</sub> u. 200 g I werden unter Kühlung 34 g Essigsäureanhydrid zugegeben u. 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt u. in Eiswasser unter Zugabe von verd. HCl gegossen. Die obere Schicht wird abgetrennt, überschüssiges I bei 180° entfernt u. im Vakuum destilliert. 1. Fraktion, Kp.<sub>6</sub> 100—125°, enthält I u. Keton. 2. Fraktion, Kp.<sub>6</sub> 125—127°, reines II, Kp.<sub>756</sub> 247—249°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,502, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9510, [MR]<sub>D</sub> = 54,50; Ausbeute 51,7%. Mit Hydroxylaminchlorhydrat Oxim als Öl. Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> entsteht 1-Methylisophthalsäure, F. 332°, sowie wenig 1-Methyl-4-isopropylphenylglyoxylsäure. Bei Oxydation mit konz. HNO<sub>3</sub> 1,2,4-Trimellitsäure, F. 228°. Auch aus 39 g Acetylchlorid, 200 g I u. 65 g AlCl<sub>3</sub> läßt sich II analog gewinnen (Ausbeute 53%). — III, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, analog aus 45 g Buttersäurechlorid, 55 g AlCl<sub>3</sub> u. 230 g I, Kp. 264 bis 266°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,513, D<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0,945, [MR]<sub>D</sub> = 63,54; Ausbeute 30,0%. Oxim, gelbes Öl. Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bildet sich 1-Methylisophthalsäure, F. 332°, außerdem wie oben 1-Methyl-4-isopropylphenylglyoxylsäure. Bei Red. von III mit Zn-Amalgam (nach CLEMMENSEN) bildet sich 1-Methyl-2-butyl-4-isopropylbenzol, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>, Kp. 233—235°, n<sub>D</sub><sup>10</sup> = 1,511, D<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0,909, [MR]<sub>D</sub> = 62,9. — IV, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O, analog aus 36 g Isobuttersäurechlorid, 200 g I u. 45 g AlCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>758</sub> 257—259°, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,504, D<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0,952, [MR]<sub>D</sub> = 63,02; Ausbeute 24,6%. Bei Oxydation bildet sich 1-Methylisophthalsäure, durch Red. 1-Methyl-2-isobutyl-4-isopropylbenzol, Kp. 228—230°, D<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0,921. — V, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O, aus 270 g I, 60 g Isovaleriansäurechlorid u. 67 g AlCl<sub>3</sub>, Kp. 268—270°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,500, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9410, [MR]<sub>D</sub> = 67,05; Ausbeute 28,4%. Oxim als Öl erhalten, bei Oxydation 1-Methylisophthalsäure, F. 231°, durch Red. 1-Methyl-2-isoamyl-4-isopropylbenzol, Kp. 244—245°, D<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0,8920. — VI, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>OCl, aus 170 g I, 30 g Chloracetylchlorid u. 34 g AlCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>8</sub> 153—155°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,520, D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,075, [MR]<sub>D</sub> = 59,40; Ausbeute



30,2%. Oxim als Öl. — VII, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O, aus 110 g I, 23 g Benzoylchlorid u. 22 g AlCl<sub>3</sub> bei 50–60° (sonst Verharzung), Kr<sub>5</sub> 183–185°, D<sub>15</sub><sup>15</sup> = 1,0251, n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,534, [MR]<sub>D</sub> = 72,52; Ausbeute 25,5%. Oxim, zähes Öl. Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> 1-Methylisophthalsäure, F. 231–232°. (Журнал Обществ Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 2088–93. Nov. 1949. Gorki, Univ., Organ.-chem. Labor.) OEHRN. 1060

David J. Drain und Walter Wilson, Die Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Nitroparaffinen. Vff. stellen 1-Nitro-2-(4'-dimethylaminophenyl)-äthylen (I), C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, durch 5 tägige Einw. von Nitromethan (II) auf p-Dimethylaminobenzaldehyd (III) in CH<sub>3</sub>OH bei Ggw. von 22% ig. wss. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, dar: rote Kristalle aus II, F. 181°; 91% Ausbeute. Ebenso 2-Nitro-1-(4'-dimethylaminophenyl)-propylen (IV), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Nitroäthan u. III; rote Nadeln aus Bzl.-Petroleum, F. 123–124°. IV wird auch bei 4½std. Kochen in Ggw. von n-Butylamin wie vorst. erhalten; 30% Ausbeute. — Die UV-Absorptionsspektren von I u. IV sind ähnlich, zeigen jedoch in A. ein anderes Aussehen

als in 5n HCl, da vermutlich in saurer Lsg. das Ion (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>+</sup>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—CH:CRN:O,

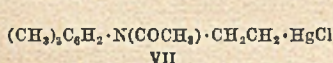
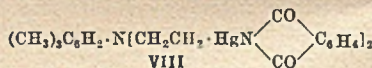
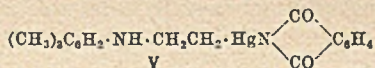
(I: R = H; IV: R = CH<sub>3</sub>), in neutraler Lsg. die Verb. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>:C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:CH·CR:O<sup>−</sup>

vorliegt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 767–68. März. Nottingham, u. District Techn. Coll.) REISNER. 1210

Enrico Cingolani, Die Oxydation von Sulfanilamid und einigen seiner bromierten Derivate. Die Oxydation von Sulfanilamid u. seinem 2-Brom- u. 2,6-Dibromderiv. mit alkal. oder saurer KMnO<sub>4</sub>-Lsg. führt zu den entsprechenden Azobenzol-4,4'-disulfamiden.

Versuche (Ausbeuten in Klammern): Azobenzol-4,4'-disulfamid, aus Sulfanilamid mit alkal. oder saurer KMnO<sub>4</sub>-Lsg. bei 50° in 1 Stde., Kristalle aus Eisessig, F. 163° (30,3–38,6%). — Analog: Azobenzol-2,2'-dibrom-4,4'-disulfamid, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Kristalle aus 60% ig. Pyridin, F. über 310° (20,2–36,3%). — Azobenzol-2,2'.6.6'-tetrabrom-4,4'-disulfamid, C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Kristalle aus Eisessig, F. 237° (10–40,2%). (Gazz. chim. ital. 79. 186–91. Febr./März 1949. Rom, Univ., Ist. di Chim. u. Centro di Chim. gen. del C. N. R.) K. FABER. 1210

Georg Sachs, Reaktion zwischen Mercuriacetal, Äthylen und Aminen. Vf. untersucht die Bldg. organ. Hg-Verbb. aus Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> (I) u. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (II). Bei Ggw. von Mesidin (III)



u. Na-Phthalimid (IV) werden N-[2-Phthalimidomercuriäthyl]-mesidin (V), das mit CH<sub>3</sub>COCl (VI) Aceto-[2-chlormercuriäthyl]-mesidid (VII) liefert, sowie N,N-Bis-[2-phthalimidomercuriäthyl]-mesidin (VIII) isoliert; bei Ggw. von Pyridin (IX) entstehen Salze des [Hg·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N]<sup>++</sup>-Ions (X).

Versuche: V, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Hg, beim 2tägigen Schütteln von III u. I mit II unter Druck, Verdünnen mit Aceton u. Versetzen mit IV-Lsg. (aus Phthalimid [XI] u. n. NaOH in 90% ig. A.); gelbliche Kristalle aus Essigester, F. 188–190°; 40% Ausbeute. — VIII, C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>, bleibt unlösl. beim Umkristallisieren von V aus Essigester, Kristalle aus Amylalkohol, F. ca. 200° (Zers.). — VII, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ONClHg, aus V u. VI in Essigester nach späterem Aufnehmen in Chlf.; aus Bzl. beim Fällen mit PAe., F. 161–165°; daneben XI, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N, Kristalle aus Benzol. Acetomesidid, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON, beim Erhitzen von VII mit konz. HCl u. Versetzen mit W., Kristalle aus Benzol. — X-Salze bei Std. Schütteln von I, IX u. CH<sub>3</sub>COOH mit II unter Druck, Verdünnen mit 50% ig. CH<sub>3</sub>COOH u. Entfernen von Hg<sup>+</sup> mit NaCl-Lsg.: Mercuribromid, (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NHg)HgBr<sub>4</sub>, beim Versetzen des Filtrats der NaCl-Fällung mit NaBr-Lsg., Nadeln, F. 150–152° (Zers.), Sinterpunkt ca. 140°; Mercurijodid, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NJ<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>, aus dem Filtrat der NaBr-Fällung beim Versetzen mit 50% ig. CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H u. KJ-Lsg., cremefarbene Nadeln, F. 105–109° (Zers.); Thiocyanat, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Hg, aus dem Filtrat der NaCl-Fällung beim Versetzen mit KSCN-Lsg., Nadeln, F. 75–84°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 733–35. März. Glasgow, Univ.) REISNER. 1300

F. Christen, B. Prijs und H. Lehr, Über Kondensationen von Diacetyl mit primären aromatischen Aminen unter Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure. 1. Mitt. Die Kondensation von Diacetyl mit prim. aromat. Aminen in konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 60% ig. H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> oder (bei schlechterer Ausbeute) in 80% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt nicht zu den n. Dianilen, sondern zu Kondensationsprodd. der Formel C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>R<sub>2</sub>, worin R der Kernsubstituent des angewandten Amins ist. Titration der COOH-Gruppe von II u. Mol.-Gew.-Best. von I stimmen mit der Summenformel gut überein. Die Kondensationsprodd. sind leicht



zersetzlich, weder mit Säuren noch Laugen in die Komponenten spaltbar, bilden Mono- hydrochloride, mit Acetylchlorid oder 3.5-Dinitrobenzoylchlorid Monoacylderiv., haben 2 akt. H-Atome u. 2 Doppelbindungen; Keto- u. Aminogruppen sind nicht nachweisbar, nehmen in Äthylätherlsg. bei Einw. von UV-Licht 2 O-Atome auf. Erwärmen mit Säuren gibt irreversibel blaue bis grüne Farbstoffe, die in alkal. Lsg. nach rot umschlagen, FeCl<sub>3</sub> gibt keine Färbung, hingegen Fichtenspan-Rk. Färbungen verschied. Art.

Versuche: Die Kondensationsprod. wurden alle dargestellt aus 0,1 Mol Amin in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (D. = 1,7), mit 10 g *Diacetyl* versetzt u. 24 Stdn. auf 70° gehalten; der mit W. gewaschene u. getrocknete Nd. wurde 3 mal aus A. umkristallisiert. *Kondensationsprod. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> (II) aus Diacetyl u. p-Aminobenzoesäure*, Ausbeute 3,8 g, F. 288 bis 289,5° (Zers.); lösl. in heißem A., Dioxan, Eisessig u. Pyridin, unlösl. in W.; elektrometr. Titration mit 0,01n NaOH gibt Äquivalentgewicht 193 u. 199,2. — *Kondensationsprod. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> (I) aus Diacetyl u. p-Toluidin*, Ausbeute 3,1 g, kurze gelbe Prismen, F. 147,5° (korr.); Mol.-Gew.-Best. nach RAST 325. Vers. zur Spaltung: 100 mg I wurden 10 Stdn. in der Kälte u. bei Siedetemp. mit 2n-, 6n-, 12nHCl, 10- u. 48% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 2nHClO<sub>4</sub> behandelt, ohne daß Toluidin oder Diacetyl erhalten wurde. Stundenlanges Kochen mit wss. 5- u. 10% ig. methyl- oder äthylalkoh. Lsgg. von NaOH veränderte die Substanz nicht. Anlagerung von O: I wurde in Ae. gelöst u. 5 Stdn. mit UV-Licht bestrahlt; feine citronengelbe Kristallblättchen, schwerlösl. in A. u. Ae., F. 143°. *Monohydrochlorid*, aus I in Bzl. mit HCl-Gas u. Abdstillieren des Bzl. oder durch Lösen von I in konz. HCl in der Kälte u. Eindampfen bei 40—50° im Vakuum, glasige, grauviolette Substanz, die mit W. oder Soda sofort I zurückbildet. *Monoacylderiv.*, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 600 mg I wurden in absol. Bzl. + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit Acetylchlorid 30 Min. zum Sieden erhitzt, mit W. ausgewaschen, getrocknet, Bzl. wurde abdest., aus A. umkrist.; Ausbeute 470 mg; glänzende Nadeln, F. 142,5—143° (korr.). *Mono-3.5-dinitrobenzoylderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, 500 mg I wurden in absol. Bzl. + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid 1 Stde. gekocht, wie vorst. aufgearbeitet; Ausbeute 370 mg, gelbe Kristalle, F. 227° (korr.). — *Kondensationsprod. C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> aus Diacetyl u. p-Anisidin*, Ausbeute 1,64 g schwach grünstichige Blättchen, F. 123,5° (korr.); lösl. in A., Dioxan u. Eisessig, unlösl. in Wasser. — *Kondensationsprod. C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> aus Diacetyl u. p-Phenetidin*, Ausbeute 3,75 g, cremefarbige Blättchen, F. 123,5° (korr.); lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in Wasser. — *Mono-3.5-dinitrobenzoylderiv.*, C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, Darst. wie bei I, citronengelbe Kristalle, F. 176,5°. — *Kondensationsprod. C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus Diacetyl u. p-Chloranilin*, Ausbeute 4,1 g, gelbe Prismen, F. 169° (korr.); lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in Wasser. — *Kondensationsprod. C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> aus Diacetyl u. p-Aminobenzophenon*, Ausbeute 4,6 g, citronengelbe Blättchen, F. 202—203° (korr.); lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in Wasser. — *Kondensationsprod. C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> aus Diacetyl u. p-Aminobenzoesäureäthylester*, Ausbeute 6,8 g, oder aus 1 g *Diacetyl-di-p-tolil* durch 24std. Erwärmen mit konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> auf 80°, Ausfällen in W., umkrist. aus A. gibt 120 mg ident. Prod.; Prismen u. Blättchen, F. 148° (korr.). (Helv. chim. Acta 32, 56—62. 1/2. 1949. Basel, Univ., Anst. für anorgan. Chem.) KELLER, 1640

M. N. Schtschukina und Je. D. Ssasonowa, *Oxy- und Methoxyaminosubstitutionsprodukte von α,α-Diphenyl-β,β,β-trichloräthan*. Vff. untersuchten die Kondensation von o-, m- u. p-Acetaminophenolen u. Acetoanisididen mit Chloral (I) in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei 2.2'-Dimethoxy-5.5'-diacetamino-, 3.3'-Diacetamino-4.4'-dimethoxy-, 3.3'-Diacetamino-4.4'-dioxy-α,α-diphenyl-β,β,β-trichloräthane erhalten wurden. 4-Acetaminophenol gibt mit I 6-Acetamino-2.4-bis-[trichlormethyl]-benzodioxin. m-Acetanisidid kondensiert mit I zu α-[4-Acetamino-2-methoxyphenyl]-α-oxy-β,β,β-trichloräthan. α,α-Bis-[2-acetamino-4-methoxyphenyl]-β,β,β-trichloräthan wurde durch Methylierung der entsprechenden Oxyverb. dargestellt. Durch Verseifung der Acetylverb. wurden entsprechende Amine erhalten.

Versuche: α,α-Bis-[2-methoxy-5-acetaminophenyl]-β,β,β-trichloräthan, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>·N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 16,6 g p-Acetanisidid wird bei -5° zu Mischung aus 75 cm<sup>3</sup> 100% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 7,5 g I zugegeben, 30 Min. bei dieser Temp. u. weitere 30 Min. bei Zimmertemp. gerührt, auf Eis gegossen, abgesaugt, Kristalle mit 1 Mol A., F. 226—227°, fast unlösl. in W., wenig lösl. in Ae. u. Bzl., leicht lösl. in Aceton u. CHCl<sub>3</sub>; Ausbeute 13 g. — α,α-Bis-[2-methoxy-5-aminophenyl]-β,β,β-trichloräthan, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. 6 Stdn. zum Sieden erhitzt u. beim Abkühlen mit NH<sub>3</sub> freie Base ausgeschieden, F. 74°, lösl. in üblichen Lösungsmitteln; *salzsaures Salz*, Kristalle, F. über 230°. — α,α-Bis-[3-acetamino-4-methoxyphenyl]-β,β,β-trichloräthan (II), C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, 11 g o-Acetanisidid zu 35 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 5 g I bei nicht über 2° zugegeben. Nach 1 Stde. auf Eis gegossen, Nd. getrocknet u. aus A. krist., F. 213—214°, krist. mit 1 Mol. A.; Ausbeute 11 g. — α,α-Bis-[3-amino-4-methoxyphenyl]-β,β,β-trichloräthan, aus II 3 Stdn. zum Sieden erhitzt u. nach Abkühlung freie Base mit NH<sub>3</sub> ausgefällt, F. 60—61°, lösl. in üblichen Lösungsmitteln; *Hydrochlorid*,



$C_{16}H_{17}O_2N_2Cl_3 \cdot 2 HCl$ . —  $\alpha,\alpha$ -Bis-[3-acetamino-4-oxyphe $n$ yl]- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan (III),  $C_{18}H_{19}O_4N_2Cl_3$ , bei  $-5^\circ$  werden zu  $35\text{ cm}^3 H_2SO_4$  (100%ig) u. 4 g I während 30 Min. 7,5 g o-Acetaminophenol zugegeben u. während 1 Stde. bei nicht über  $1^\circ$  gerührt, auf Eis gegossen, filtriert, Nd. getrocknet, 10,2 g, F. 226—227° (aus 60%ig. A.). —  $\alpha,\alpha$ -Bis-[3-amino-4-oxyphe $n$ yl]- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan,  $C_{14}H_{13}O_2N_2Cl_3$ , aus 2 g III mit  $20\text{ cm}^3$  konz. HCl 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, beim Abkühlen mit  $NH_3$  freie Base gefällt. Bei  $152^\circ$  findet Zers. statt. — 6-Acetamino-2,4-bis-[trichlormethyl]-benzodioxin, 7,5 g p-Acetaminophenol, 4 g I u.  $40\text{ cm}^3 H_2SO_4$  (D. = 1,84) werden bei  $10^\circ$  zusammengegeben, gerührt, nach 4 Stdn. auf W. gegossen u. filtriert, F. 205°; Ausbeute 7 g. —  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-oxo-5-aminophenyl]- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan, aus 2 g  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-methoxy-5-acetaminophenyl]-trichloräthan 12 Stdn. mit  $10\text{ cm}^3$  Eisessig u. 1 g 92%ig.  $H_2SO_4$  gekocht, nach ca. 4 Stdn. in W. gegossen, filtriert; Ausbeute 1,6 g, unlösl. in W. u. A. bei Kochen mit 20%ig. HCl salzsaures Salz,  $C_{14}H_{13}O_2Cl_3 \cdot 2 HCl \cdot F$ . 242°. Das Amin, aus salzsaurem Salz gewonnen, hat F.  $175^\circ$ . —  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-acetamino-4-oxyphe $n$ yl]- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan,  $C_{18}H_{17}O_4N_2Cl_3$ , 7,5 g m-Acetaminophenol werden zu  $70\text{ cm}^3$  100%ig.  $H_2SO_4$  u. 4 g I bei  $0^\circ$  zugegeben (3 Stdn.), in Eis gegossen, filtriert u. in Ae. gelöst, Ae. im Vakuum entfernt; Ausbeute 4 g, F.  $186^\circ$  (aus Bzl. u. A.). Verharzt leicht mit verd. Säuren. —  $\alpha,\alpha$ -Bis-[2-acetamino-4-methoxyphenyl]- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthan,  $C_{20}H_{21}O_4N_2Cl_3$ , zu Na-Alkoholat werden 0,5 g vorst. Verb. in  $2\text{ cm}^3$  A. u. 1 g  $CH_3J$  zugegeben u. 3 Stdn. auf  $50$ — $60^\circ$  erwärmt, in W. gegossen, filtriert; Ausbeute 0,3 g. In A. gelöst u. mit W. gefällt, F.  $129^\circ$ . — 1.1.1-Trichlor-2-oxo-2-[4'-acetamino-2'-methoxyphenyl]-äthan (IV),  $C_{11}H_{12}O_3NCl_3$ , 4,2 g m-Acetanidid, 25 g 100%ig.  $H_2SO_4$  u. 2 g I 2,5 Stdn. bei  $0^\circ$  geschüttelt, in W. gegossen, filtriert u. Rückstand aus A. krist., F.  $179^\circ$ , leicht lösl. in A., Aceton, Bzl., Essigsäure, wenig lösl. in Ae., unlösl. in Wasser. — 1.1.1-Trichlor-2-oxo-2-[4'-amino-2'-methoxyphenyl]-äthan,  $C_9H_{10}O_2NCl_3$ , aus 0,5 g IV mit  $5\text{ cm}^3$  17%ig. HCl gekocht. Nach Abkühlen scheidet sich das Chlorhydrat desamins ab. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19 (81.) 2094—99. Nov. 1949. Moskau, Allunions-wiss. chem.-pharm. Ordshonikidse-Forschungsinst.) OEHREN. 2400

Horst Luther und Gerda Wächter, Darstellung und physikalische Meßwerte alkylsubstituierter Naphthaline. Vff. stellen alkylsubstituierte Naphthaline mit 1—16 C-Atomen in der Seitenkette dar u. bestimmen deren Kpp., FF., DD., Brechungen, Dispersionen ( $n_D$ — $n_G$ ), Oberflächenspannungen, kinemat. u. dynam. Viscositäten bei 20, 50 u.  $80^\circ$ . Die Reinheit der Ausgangs-, Zwischen- u. Endprodd. wird ramanspektroskop. geprüft, wobei u. a. festgestellt wird, daß die Oxydation des über Tetralinsulfonsäure-(2) gereinigten Tetralins ( $n_D^{20} = 1,5435$ ) zum Tetralinperoxyd bei Ggw. von Dialin bzw. Naphtalin gehemmt ist.

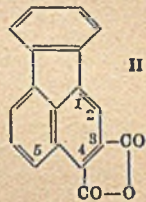
Versuche: Methyl- $\alpha$ -naphthylketon, durch Einw. von  $CH_3COCl$  auf Naphthalin in  $CS_2$  bei Ggw. von  $AlCl_3$  bei  $-50^\circ$ , Zers. der Additionsverb. mit Eiswasser, Dest. des Isomerengemischs bei 12 mm, Trennung durch Chromatographie der Pikrate an  $Al_2O_3$  u. Zers. mit  $NH_3$ -Lsg. (1:1), Kp.,  $167^\circ$ ; Pikrat, F.  $117^\circ$ . —  $\alpha$ -Äthyl-naphthalin, zu 30% durch CLEMENSEN-Red. vorst. Verb., Kp.  $260,0^\circ$ ;  $D_4^{20} = 1,004$ ;  $n_D^{20} = 1,60994$ . —  $\alpha$ -Äthyl-naphthalin, Kp.,  $133^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,61228$ ;  $D_4^{20} = 1,0115$ . —  $\alpha$ -n-Propyl-naphthalin, aus vorst. Verb. durch Hydrieren bei Ggw. von Pt bzw. Pd-Rohr bei 2 at; Kp.  $277,0^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9841$ ;  $n_D^{20} = 1,59879$ . —  $\alpha$ -Tetralin, bei 45 Min. Schütteln von Tetralinperoxyd mit 20%ig.  $FeSO_4$  u. Behandeln der unteren Schicht mit gesätt.  $NaHCO_3$ ; Kp.,  $128^\circ$ ; Ausbeute 76%. —  $\alpha$ -n-Butyldialin-(I), durch Einw. von vorst. Verb. auf Mg u. n- $C_4H_9Br$  in Ae., Wasserabspaltung aus dem gebildeten Carbinol bei  $120^\circ$  u. Entfernen des nicht umgesetzten Tetralons als Semicarbazon; Kp.  $281^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9653$ ;  $n_D^{20} = 1,55067$ . —  $\alpha$ -n-Butyl-naphthalin, durch Dehydrieren vorst. Verb. bei  $250^\circ$  in Ggw. von 3 Gewichts-% Pd-Tierkohle; Kp.,  $121,5^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9738$ ;  $n_D^{20} = 1,58993$ . —  $\alpha$ -Methyl-naphthalin, Kp.  $244,5^\circ$ ; F.  $-30,9^\circ$ ;  $D_4^{20} = 1,0223$ ;  $n_D^{20} = 1,61665$ . —  $\alpha$ -n-Octyl-dialin, Kp.,  $188^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9305$ ;  $n_D^{20} = 1,53116$ . —  $\alpha$ -n-Octyl-naphthalin, Kp.,  $197,0^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9401$ ;  $n_D^{20} = 1,55322$ . —  $\alpha$ -n-Tridecyl-dialin, Kp.,  $245^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,8951$ ;  $n_D^{20} = 1,50592$ . —  $\alpha$ -n-Tridecyl-naphthalin, Kp.,  $248,0^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9049$ ;  $n_D^{20} = 1,52262$ . —  $\alpha$ -n-Hexadecyl-dialin, F.  $31,7$ — $32,3^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,8767$ ;  $n_D^{20} = 1,49263$ . —  $\alpha$ -n-Hexadecyl-naphthalin, F.  $37,0^\circ$ ;  $D_4^{40} = 0,8870$ ;  $n_D^{40} = 1,49891$ . —  $\alpha$ -tert.-Butyldialin, Kp.  $273^\circ$ . —  $\alpha$ -tert.-Butyl-naphthalin, Kp.  $278,0^\circ$ . —  $\beta$ -ar-Tetralylpropylketon, durch Einw. von  $AlCl_3$  auf Tetralin u. Butyrylchlorid in  $CS_2$  bei  $50^\circ$ , Kp.,  $170$ — $172^\circ$ ; Ausbeute 88%. —  $\beta$ -ar-n-Butyl-tetralin, aus vorst. Verb. durch CLEMENSEN-Red., Kp.,  $138$ — $139^\circ$ ; Ausbeute 65%. —  $\beta$ -n-Butyl-naphthalin, durch Dehydrieren vorst. Verb. in Ggw. von 5% Pd-Tierkohle bei  $200$ — $280^\circ$ ; Kp.  $282,0^\circ$ ; F.  $-8,0^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9673$ ;  $n_D^{20} = 1,57774$ . — Entsprechend werden dargestellt:  $\beta$ -ar-Tetralylheptylketon, Kp.,  $195$ — $197^\circ$ .  $\beta$ -n-Octyltetralin, Kp.,  $182^\circ$ .  $\beta$ -n-Octyl-naphthalin, Kp.  $344,0^\circ$ ; F.  $-3,3^\circ$ ;  $D_4^{20} = 0,9390$ ;  $n_D^{20} = 1,55106$ . —  $\beta$ -Äthyl-naphthalin, dargestellt nach BARBOT (C. 1931. I. 939), Kp.  $252,0^\circ$ ; F.  $-7,5^\circ$ ;  $D_4^{20} =$



0,9935;  $n_D^{20} = 1,59761$ . —  $\beta$ -Methylnaphthalin, beim Vers.,  $\beta$ -Isooctylnaphthalin aus  $\beta$ -Brommethylnaphthalin u. Diisopropylketon nach GRIGNARD darzustellen; F. 34,0°;  $n_D^{40} = 1,6026$ ; daneben 1,2-Bis-[ $\beta$ -naphthyl]-äthan u. Polymerisationsprod. des 1,2-Bis-[ $\beta$ -naphthyl]-äthylens. (Chem. Ber. 82. 161—76. März 1949. Braunschweig, TH, Inst. für Chem. Technol., u. Göttingen, Univ., Anorgan.-chem. Inst.)

REISNER. 2700

Neil Campbell und H. Wang, Synthesen in der Fluoranthenreihe. 9-Oxy-9-methylfluoren (I) geht über die 9-Methylenverb. durch Diensynth. mit Maleinsäureanhydrid (IV) in Fluoranthen-3,4-dicarbonensäureanhydrid (II) über, das durch successive CO<sub>2</sub>-Abspaltung die 3-Carbonsäure u. Fluoranthen liefert. 9-Oxy-9-äthylfluoren gibt unter gleichen Bedingungen ein nicht kristallisierendes Polymerisat (F. 281—285°), in Nitrobenzol dagegen 2-Methylfluoranthen-3,4-dicarbonensäureanhydrid, überführbar in 2-Methylfluoranthen. Analoge Kondensation mit 9-Oxy-9-methyl-2-äthylfluoren, aus dem leicht 2-Äthyl-9-methylenfluoren entsteht, gab nur polymere Produkte. Mit p-Benzochinon u.  $\alpha$ -Naphthochinon entstanden 3,4-Benzfluoranthen-1',4'-chinon bzw. Naphtho-(2',3';3,4)-3,4-fluoranthen-1',4'-chinon. Die Konst. des letzteren folgt eindeutig aus der Synth. u. weist dem gelben von v. BRAUNS u. MANZ (vgl. C. 1932. II. 1447) durch Cyclisierung von 4-o-Carboxybenzoylfluoranthen erhaltenen Chinon (F. 328—331°) eine andere Konst. zu, wahrscheinlich die eines 4,5-Phthaloylfluoranthens.



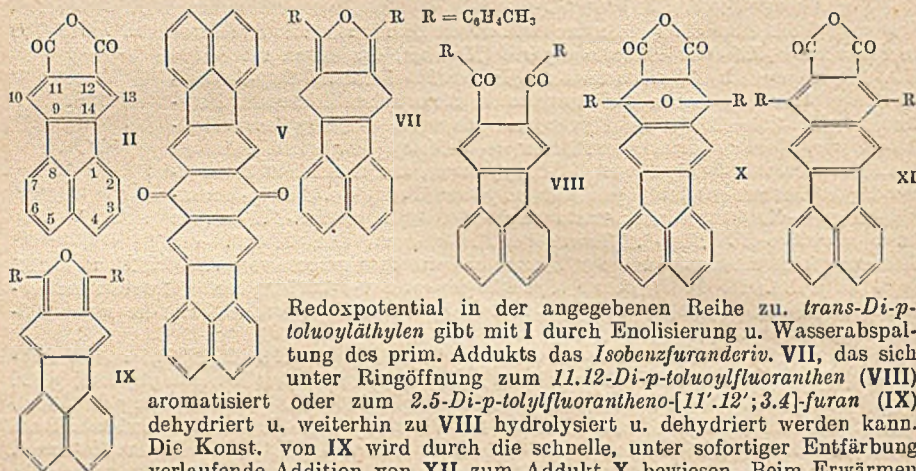
Versuche: Fluoranthen-3,4-dicarbonensäureanhydrid (II), C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, aus 9-Oxy-9-methylfluoren (I) u. Maleinsäureanhydrid (IV) durch Erhitzen in Acetanhydrid, gelbe Nadeln aus Acetanhydrid, orange fluoreszierend, F. 267—268°. Säurefällung der alkal. Lsg. liefert die blaßblau fluoreszierende 3,4-Dicarbonensäure, die beim Umkristallisieren aus organ. Lösungsmitteln II zurückbildet. Dimethylester, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 118—119°. Trockne Dest. von II über CaO gibt Fluoranthen, Erhitzen mit Chinolin u. Cu-Bronze Fluoranthen-3-carbonsäure, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, gelbe, blaßblau fluoreszierende Nadeln aus Bzl., F. 240—243°. — 2-Methylfluoranthen-3,4-dicarbonensäureanhydrid, C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus 9-Oxy-9-äthylfluoren u. IV durch Erhitzen in Nitrobenzol, lange gelbe Nadeln aus Tetralin mit gelber Fluorescenz, F. 275—280°. Beim Erhitzen mit CaO sublimiert 2-Methylfluoranthen, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>, blaßgelbe Nadeln aus Leichtbenzin mit lebhaft blauer Fluorescenz. Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Nadeln, F. 207—208°. — Verss. zur Synth. von 4-Äthylfluoranthen. 2-Acetylfluoren wird in einer Mischung von Toluol u. HCl mit amalgamiertem Zn-Staub erhitzt; der Äthylätherextrakt hinterläßt ein Öl, dessen Fraktion Kp.<sub>15</sub> 170 bis 175° erstarrte u. aus Leichtbenzin Plättchen von 2-Äthylfluoren, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>, F. 81—82°, mit leuchtend blauer Fluorescenz lieferte. Oxydation mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Essigsäure gibt 2-Äthylfluoren (III), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O, nach chromatograph. Reinigung gelbe Plättchen aus Leichtbenzin, F. 127—128°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, rote Nadeln, F. 267 bis 268°. Als Nebenprod. trat 2-Acetylfluoren, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, auf, gelbe Prismen aus Leichtbenzin, F. 156—157°. — 9-Oxy-9-methyl-2-äthylfluoren, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O, aus III u. CH<sub>3</sub>MgJ, Nadeln aus Bzl., F. 124—125°. Durch Erhitzen der Lsg. entsteht 2-Äthyl-9-methylenfluoren, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>, Plättchen aus Bzl., F. 156—157°. — 3,4-Benzfluoranthen-1',4'-chinon, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus I, p-Benzochinon u. Acetanhydrid, orangefarbene Nadeln aus Eisessig, F. 245 bis 246°, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Purpurfärbung, mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> weinrote Küpe. — Naphtho-(2',3';3,4)-fluoranthen-1',4'-chinon, C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, wie vorst. mit  $\alpha$ -Naphthochinon, orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol u. Leichtbenzin, F. 249—251°, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blaugrün, mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> blaviolette Küpe. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1513—15. Juni. Edinburgh, Univ.)

SCHULENBURG. 2900

Neil Campbell und R. S. Gow, Synthesen von Fluoranthen und seinen Derivaten aus 7,8-Dialkylacenaphthen-7,8-diolen. Das 7,8-Dimethylderiv. des Acenaphthen-7,8-diols tritt in cis- u. trans-Form auf. Das aus der ersten durch Wasserabspaltung entstehende 7,8-Dimethylenacenaphthen scheint sich sofort zu polymerisieren (vgl. CRIEGEE, C. 1933. II. 3679). Daraufhin wurde die Wasserabspaltung mit der Diensynth. kombiniert; so ergab trans-7,8-Dimethylacenaphthendiol (I) mit Maleinsäureanhydrid (XII) das 10,11,12,13-Tetrahydroderiv. (XIII) des Fluoranthen-11,12-dicarbonensäureanhydrids (II), das mit verschied. Oxydationsmitteln in II oder Fluoranthen (III) übergeht. Die cis-Form lieferte nur ein rotes Polymeres. Das 7,8-Diäthylacenaphthen-7,8-diol, tritt nur in einer (trans?) Form auf, die analog über die Tetrahydroverb. zu den 10,13-Dimethylderiv. von II u. III führt. 3-Brom-7,8-dimethylacenaphthen-7,8-diol existiert wieder in 2 Formen; die trans-Form reagiert leicht mit XII u. liefert die 4-Bromderiv. von II u. III. Mit p-Benzochinon gibt I Fluorantheno-[11'.12'; 2,3]-p-benzochinon (IV), wobei das Tetrahydrozwisechenprod. sofort durch überschüssiges Chinon dehydriert wird. Dessen dienophiler Charakter gestattet die Anlagerung eines 2. Mols Diol zum Difluorantheno-[11'.12'; 2,3][11''.12''; 5,6]-p-benzochinon (V), ebenfalls ohne Zwischenprod.; Reduktionsverss. zur Darst. der entsprechenden KW-stoffe



mißlingen. 1.4-Naphthochinon führt analog zum *Fluorantheno*-[11'.12';2.3]-*naphtho*-1.4-*chinon* (VI), durch seinen F. identifiziert mit der höherschm. von 2 auf anderem Weg dargestellten strukturisomeren Verb., für die v. BRAUN eine 12'.13';2.3-Anlagerung angenommen hatte (vgl. C. 1932. II. 1447). Durch Red. entsteht *Naphtho*-[2'.3';11.12]-*fluoranthen*. Die Beständigkeit der Küpen von IV, VI, V nimmt entsprechend ihrem



Redoxpotential in der angegebenen Reihe zu. *trans*-*Di-p*-*toluoyläthylen* gibt mit I durch Enolisierung u. Wasserabspaltung des prim. Addukts das *Isobenzfuran*deriv. VII, das sich unter Ringöffnung zum 11.12-*Di-p*-*toluoylfluoranthen* (VIII) aromatisiert oder zum 2.5-*Di-p*-*tolylfluorantheno*-[11'.12';3.4]-*furan* (IX) dehydriert u. weiterhin zu VIII hydrolysiert u. dehydriert werden kann. Die Konst. von IX wird durch die schnelle, unter sofortiger Entfärbung verlaufende Addition von XII zum Addukt X bewiesen. Beim Erwärmen treten Farbe u. Fluoreszenz wieder auf. Wasserabspaltung führt X in 1'.4'-*Di-p*-*tolyl*-11.12-*benzfluoranthen*-2'.3'-*dicarbonsäureanhydrid* (XI) u. anschließende Decarboxylierung in 1'.4'-*Di-p*-*tolyl*-11.12-*benzfluoranthen* über. Der synthet. Wert der Rkk. hängt von der Aktivität der Dirole u. den Dienophilen ab; sie ist groß bei I bzw. bei XII u. den Chinonen, minimal bei dem I entsprechenden Dibenzylidiol bzw. beim Vinylcyanid u. der Crotonsäure.

Versuche: 10.11.12.13-*Tetrahydrofluoranthen*-11.12-*dicarbonsäureanhydrid* (XIII), C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus *trans*-7.8-*Dimethylacenaphthen*-7.8-*diol* (I) mit *Maleinsäureanhydrid* (XII) durch Erhitzen in Acetanhydrid, lange gelbe Prismen aus A. + Essigsäure, F. 209—210°. *Dimethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, gelbe Prismen aus A., F. 153°. — *Fluoranthen*-11.12-*dicarbonsäureanhydrid* (II), C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, durch Kochen vorst. Verb. mit Chloranil in Xylol, Nadeln aus Essigsäure, F. 299—300°, schwach orange u. in Essigsäure blau fluoreszierend. *Dimethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, breite Plättchen aus A., F. 127—128°. — *Fluoranthen* (III), aus II durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung mit CaO oder durch Erhitzen von XIII mit K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> in alkal. Lösung. — 10.13-*Dimethyl*-10.11.12.13-*tetrahydrofluoranthen*-11.12-*dicarbonsäureanhydrid*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, aus 7.8-*Diäthylacenaphthen*-7.8-*diol* wie oben; gelbe Würfel aus Essigsäure, F. 260° (unscharf). *Säure*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, schlecht kristallisierend aus A. oder Essigsäure, F. 218°. *Dimethylester*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 173—174°. — 10.13-*Dimethylfluoranthen*-11.12-*dicarbonsäureanhydrid*, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, wie vorst. mit Chloranil, gelbe Plättchen aus Xylol, F. >300°; in Aceton hellblaue Fluoreszenz. — 10.13-*Dimethylfluoranthen*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>, aus vorst. Verb. mit CaO bei schwacher Rotglut, Plättchen aus Essigsäure, F. 210—211°, mit gelber u. gelöst, hellblaugrüner Fluoreszenz. — *trans*-3-*Brom*-7.8-*dimethylacenaphthen*-7.8-*diol*, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br, aus 3-*Bromacenaphthen*chinon mit CH<sub>3</sub>MgJ, Kristalle aus Bzl., F. 167—168°. — 4-*Brom*-10.11.12.13-*tetrahydrofluoranthen*-11.12-*dicarbonsäureanhydrid*, C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Br, aus vorst. Verb. u. XII, gelbe Plättchen aus Essigsäure, F. 213—216°. *Dimethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Br, gelbe Nadeln aus A., F. 152—154°. — 4-*Bromfluoranthen*, durch Oxydation mit alkal. K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>-Lsg., Isolierung als *Pikrat*, gelbe Nadeln aus A., F. 130 bis 131°, u. Hydrolyse mit verd. NH<sub>4</sub>OH, F. 103—105°. — 4-*Bromfluoranthen*-11.12-*dicarbonsäureanhydrid*, C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Br, aus der Tetrahydroverb. mit Chloranil in Xylol, gelbe Nadeln aus Chlorbenzol, F. >310°. — *Fluorantheno*-[11'.12';2.3]-*p*-*benzochinon* (IV), C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus I, *p*-Benzochinon u. einer Spur Hydrochinon durch Erhitzen mit Acetanhydrid, gelbe Prismen aus Xylol, F. 265° (Zers.); in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau lösl.; fest u. gelöst gelb fluoreszierend. — *Di*fluorantheno-[11'.12';2.3][11''.12'';5.6]-*p*-*benzochinon* (V), C<sub>34</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus IV u. dem Diol wie vorst., braune Kristalle aus o-Dichlorbenzol, F. >300°; Blaufärbung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — *Fluorantheno*-[11'.12';2.3]-*naphtho*-1.4-*chinon* (VI), C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus 1.4-Naphthochinon analog IV, gelbe Nadeln aus o-Dichlorbenzol, F. >310°; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau. — *Naphtho*-[2'.3';11.12]-*fluoranthen*, C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>, aus VI durch Schmelzen mit Zn-Staub, NaCl u. ZnCl<sub>2</sub> bei 210—290°, Auskochen mit verd. HCl u. chromatograph. Reinigung, gelbe Kristalle aus Bzl., F. >310°; fluoresciert in Bzl. gelbbau. — *Isobenz*



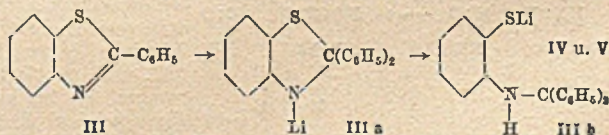
*furanderiv.* VII, C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O, aus I u. *trans*-Di-*p*-toluoyläthylen durch Erhitzen mit Acetanhydrid u. einer Spur Hydrochinon gelbe Prismen aus Chlorbenzol, F. 301—302°; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blau löslich. — 11.12-Di-*p*-toluoylfluoranthen (VIII), C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, durch Kochen von VII mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure, Nadeln aus Essigsäure, F. 260—261°. — 2.5-Di-*p*-tolylfluorantheno-[11'.12';3.4]-furan (IX), C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O, aus VII durch Kochen mit Chloranil in Xylol, orangerote Prismen aus Chlorbenzol, F. 289—290°; im Gegensatz zur Dihydroverb. in Bzl. orangefelbe Fluoreszenz; liefert durch Kochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Essigsäure VIII. — 1'.4'-Di-*p*-tolyl-11.12-benzfluoranthen-2'.3'-dicarbonsäureanhydrid (XI), C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, entsteht aus IX u. XII in Bzl. über das Addukt (X), C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>, Kristalle aus Essigsäure, F. 220—264° (je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit); beim Erhitzen von X mit XII in A. unter Durchleiten von HBr bildet sich XI unter schwach purpurner Fluoreszenz; gelbe Nadeln aus Bzl., in Aceton hellblau fluoescierend, F. >310°. — 1'.4'-Di-*p*-tolyl-11.12-benzfluoranthen, C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>, durch Erhitzen von XI mit CaO zur Rotglut, Lösen in Toluol u. Chromatographieren an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; gelbe Nadeln aus Essigsäure mit blauer Fluoreszenz in Toluol, F. 289°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1555—59. Juni. Edinburgh, Univ.) SCHULENBURG. 2900

Ray Wendland, Charles H. Smith und Raffaele Muraca, *Dibenzofuran-2-sulfonsäure*. 1. Mitt. *Die freie Säure und ihre Alkalisalze*. *Dibenzofuran-2-sulfonsäure* (I) wurde als reine Verb. auf eindeutige Weise dargestellt. Die Eigw. waren nicht die bei Sulfonsäuren üblichen u. andere als früher angegeben (vgl. J. ZEHENTER, J. prakt. Chem. 131. [1931.] 331; H. GILMAN, J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 1412). I ist eine starke Säure u. brauchbar als Fällungsreagens für Kationen.

Versuche: I, aus 2,4 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1 Mol Dibenzofuran während 1—4 Stdn. bei 100°. Nach Zusatz von W. fiel I in der Kälte aus, der Rest aus der Reaktionslg. als Na-Salz bei Neutralisation. Mit entstandene *Disulfonsäure* (II) wurde als Ba-Salz abgeschieden u. durch Löslichkeit in sd. W. von BaSO<sub>4</sub> abgetrennt. I krist. in Blättchen, F. 147° ± 0,5; Ausbeuten bzgl. Reaktionsdauer: 1 Std.: 75% I; 17% II — 2 Stdn.: 54% I; 18% II — 3 Stdn. 52% I; 29% II — 4 Stdn.: 0% I; 42% II — p<sub>H</sub>-Wert einer 0,2n-Lsg. = 0,80; Größenordnung von A<sub>∞</sub> = 350—400 (einzelne Maßwerte vgl. Original). I ist in 0,2n Lsg. zu 79% dissoziiert. Löslichkeit in W. bei 25° = 8,5 g/100 ml, bei 0° = 2,2 g/100 ml. Löslichkeitsprodd. von Salzen in W.: Na = 1,23 · 10<sup>-4</sup>; k = 3,31 · 10<sup>-4</sup>; Ba = 1,29 · 10<sup>-3</sup>; Li = 8,5 · 10<sup>-4</sup>; NH<sub>4</sub> = 49,7 · 10<sup>-4</sup>. Folgende Chloride u. Sulfate ergaben in 1% ig. Lsgg. völlige Fällungen: Ag, Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mg, Ca, Zn, Al, Pb<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1593—95. Mai 1949. Fargo, N. D., State Coll. u. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.) KLEBERG. 3051

Henry Gilman und John A. Beel, *Reaktionen von Organometallverbindungen mit Benzothiazolen*. Nach vergeblichen Reaktionsverss. mit 2-Chlorbenzothiazol u. Mg bzw. Li auch am Cu-Mg-J-Katalysator (vgl. GILMAN u. a., Recueil Trav. chim. Pays-Bas 47. [1928.] 19) erhielten Vff. 2-Benzothiazolyllithium (II) aus Benzothiazol (I) u. CH<sub>3</sub>Li bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li in verschied. Ausbeuten. II zers. sich bei Temp. > -35°, addiert sich an Nitrile Aldehyde, Ketone u. CO<sub>2</sub>. Die Farb-Rk. mit MICHLERS Keton ist n. (vgl. GILMAN u. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 47. [1925.] 2002), mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl wurde nur geringe Ausbeute an Keton erhalten, mit Benzylchlorid dagegen kein 2-Benzylbenzothiazol. II addierte sich nicht an Chinolin. Wenn Rkk. bei Temp. > -35° geführt wurden, entstand 2.2'-Dibenzothiazol. Additionen an die -CH=N-Gruppe bei I verlaufen schwieriger als beim Chinolin, da bei tiefen Temp. keine Rk. u. bei höheren Temp. Zers. eintritt. Nach Hydrolyse mit NH<sub>4</sub>Cl wurde 2-Phenylbenzothiazol (III) aus I u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li in geringer Ausbeute erhalten, die Rk. ging anscheinend weiter, da der größte Teil der Reaktionsprodd. wasserlösl. war. Rk. zwischen III u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li lieferte über die Zwischenstufen III a u. III b *Bis*-[*o*-aminophenyl]-disulfid (IV) u. *Triphenylmethanol* (V) (vgl. untenst. Formel.)

Versuche: II, aus n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li u. I (1:1) in Ae. bei -78°. Die Reaktionslg. wurde auf festes CO<sub>2</sub>-Ae. gegossen, Hydrolyse u. Neutralisation der wss. Schicht ergab *Benzothiazol-2-carbonsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>NS, mit 89,7% (Ausbeute); F. 105° (Zers.). In der Ätherschicht fand sich eine geringe Menge eines gelben Öls. Über -35° verfärbte sich die Lsg. von II, nach Erwärmen u.



Oxydation mit Nitrobenzol wurde 2.2'-Dibenzothiazol isoliert, F. 310°. — *Benzothiazolyphenylketon* (VI), C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>ONS, aus II u. Benzotrinitril (1,58:1,9) bei -75°, nach 40 Min. Hydrolyse mit W.-HCl, aus A., F. 102,5°; 71,1%; *Phenylhydrazon*, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S, F. 149°. — *Di-2-benzothiazolyphenylmethanol*, aus II u. VI in Ae. bei -75°, aus Bzl. u. absol. A. F. 158°; 63,6%. — Analog aus II u. den entsprechenden Aldehyden bzw. Ketonen:

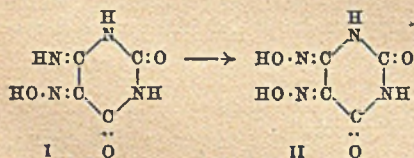


$\alpha$ -Phenyl-2-benzothiazolmethanol, F. 121,5° (A.); 80%. —  $\alpha$ -[*n*-Propyl]-2-benzothiazolmethanol, F. 82° (PAe.); 56%. —  $\alpha$ -[*p*-Dimethylaminophenyl]-2-benzothiazolmethanol, F. 157° (Bzl.); 60%. —  $\alpha$ , $\alpha$ -Diphenyl-2-benzothiazolmethanol, F. 150° (A.); 95%. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -phenyl-2-benzothiazolmethanol, F. 89° (PAe.); 67%. —  $\alpha$ -[*p*-Chlorphenyl]- $\alpha$ -methyl-2-benzothiazolmethanol, F. 134—136° (A.); 72%. —  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[*p*-tolyl]-2-benzothiazolmethanol, F. 100,5° (PAe.); 63%. —  $\alpha$ , $\alpha$ -Di-[*p*-dimethylaminophenyl]-2-benzothiazolmethanol, F. 195° (Bzl.); 64%. — Bei der Rk. von II mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl in Ae. bei -75° wurde aus der Ätherlsg. nach Hydrolyse eine geringe Menge einer nicht identifizierten Substanz isoliert, F. 210°; VI konnte als Phenylhydrazon auch nur in geringer Menge erhalten werden. — Bei der Rk. von I mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li in Ae. bei 0° wurden nach Hydrolyse mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. 26,9% I wiedergewonnen u. W.-Ketonlsg. III, F. 114°, erhalten, 31,7%. — III gab mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Li in Ae. beim Kp. nach Hydrolyse u. Extraktion der Toluollsg. mit HCl IV, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 93—94° (A.); 7,7%, u. V, F. 162° (Toluol, PAe.); 8,36%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2328—31. Juli 1949. Ames, Io., State Coll., Chem. Labor.) KLEEBERG. 3142

Richard Royer, *Einige Guanidin- und Biguaninderivate*. Für das Studium der Beziehungen zwischen chem. Konst. u. antibakterieller Wrkg. wurden einige neue Derivv. des Guanidins u. Biguanidins hergestellt.

Versuche: 2-Anthrylguanidin, C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>, aus 2-Aminoanthracen (I) u. Methylisothioharnstoff durch Erhitzen mit wenig CuSO<sub>4</sub> in *p*-Kresol auf 205°, gelbe Kristalle aus A., F. 215° (Zers.); Mono-Ion farblos, in Lsg. violett fluorescierend. Hydrochlorid, in W. mäßig löslich. — 2-Naphthylguanidin, analog, Kristalle aus Bzl., F. 143,5°. — 3-Acridylguanidin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, aus 3-Aminoacridin (II)-Dihydrochlorid u. Cyanamid durch Druckerehitzen in A. auf 135°; gelbe Kristalle aus A. mit 1/2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; Mono-Ion gelb. Acetat u. Hydrochlorid in W. gut löslich. — *N*<sup>1</sup>-2-Anthrylbiguanid, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>, aus I-HCl u. Dicyandiamid durch Druckerehitzung in A. auf 125—130°, blaßgelbe Kristalle aus A., F. 214° (Zers.). Hydrochlorid, wenig lösl. in kaltem W. — *N*<sup>1</sup>-6-Chinolylbiguanid, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>6</sub>, analog aus 6-Aminoquinolin in 3nHCl, aus A. schwach braungelbe Kristalle, F. 188° (Zers.); wenig lösl. in Ae. oder Bzl.; Lsg. in 3nHCl fluoresciert im UV-Licht hellgelb. — *N*<sup>1</sup>-3-Acridylbiguanid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>, aus II wie vorst.; gelbe Kristalle aus A., F. 202° (Zers.). gelbes Mono-Ion. — Von sämtlichen Verb. wurden die Dissoziationskonstanten bestimmt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1665—66. Juni. Sidney, Univ.) SCHULENBURG. 3221

E. C. Taylor jr. und C. K. Cain, *Die Hydrolyse von Aminogruppen in einigen 2.4.5.6-tetrasubstituierten Pyrimidinen*. Vff. fanden, daß NH<sub>2</sub>-Gruppen in 4- u./oder 6-Stellung einiger 5-Nitrosopyrimidine, die eine OH-Gruppe in 2-Stellung enthalten, leicht durch kurzes Kochen mit 6nHCl in die entsprechenden OH-Verb. überführbar sind. Eine NH<sub>2</sub>-Gruppe in 2-Stellung derartigen Verb. wird unter diesen milden Bedingungen nicht entfernt; längeres Kochen mit Säuren bewirkt Ringspaltung unter Bldg. von Guanidin. Bei der von DAVIDSON u. EPSTEIN (J. org. Chemistry 1. [1936.] 305) beschriebenen Überführung von 5-Amino-2.4.6-trioxyypyrimidin in 2.4.5.6-Tetraoxyypyrimidin (Dialursäure) ist es nötig, das Reaktionsgemisch längere Zeit zu kochen. Dagegen wird 2.5-Diamino-4.6-dioxyypyrimidin durch längeres Kochen mit Säuren gespalten. Im Gegensatz zu diesen Befunden bleiben 5.6-Diamino-2.4-dioxyypyrimidin, 4.5.6-Triamino-2-oxypyrimidin, 2.5.6-Triamino-4-oxypyrimidin u. 2.4.5.6-Tetraminopyrimidin auch bei längerem Kochen mit 6nHCl unverändert. Es scheint daher, daß die Anwesenheit von NH<sub>2</sub>-Gruppen in 5- u. 6-Stellung nicht nur die Hydrolyse anderer NH<sub>2</sub>-Gruppen verhindert, sondern darüber hinaus dem Pyrimidinring eine größere Stabilität verleiht. Obgleich die bisherigen Erkenntnisse keine bestimmten Schlußfolgerungen in bezug auf die Tautomerie der NH<sub>2</sub>-Gruppen zulassen, neigen Verf. zu der Annahme, daß wenigstens die 4- u. 6-Gruppe der 5-Nitrosopyrimidine in der NH-Form vorliegen. So wird 5-Nitroso-6-amino-2.4-dioxyypyrimidin (I) durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. A. glatt in Alloxandioxim-(5.6) (II) übergeführt (vgl. nebenst. Formel). Da 5-Nitroso-2.4.6-trioxyypyrimidin unter denselben Bedingungen nicht in II verwandelt werden kann, darf man folgern, daß die 6-Imino- (oder Amino-)gruppe leichter mit NH<sub>2</sub>·OH reagiert als die Oxo- (oder Oxy-)gruppe. Es ist anzunehmen, daß die 5-NH<sub>2</sub>-Gruppe des 5-Amino-2.4.6-trioxyypyrimidins



wahrscheinlich in der NH<sub>2</sub>-Form reagiert, da sie leicht acetylierbar u. dissozilierbar ist. Der Widerstand einer in 2-Stellung befindlichen NH<sub>2</sub>-Gruppe im Pyrimidinring bei der sauren Hydrolyse läßt vermuten, daß sie vornehmlich in der Amino-Form vorliegt. Möglicherweise läßt sich diese Tatsache dadurch erklären, daß 2-Aminopyrimidine vom Guanidin ableitbar sind, das in saurer Lsg. bekanntlich stabiler ist als Harnstoff, von dem die 2-Oxyypyrimidine hergeleitet werden können.



Versuche: Folgende Prodd. wurden erhalten beim Kochen der Aminopyrimidine mit 6n HCl: 5-Nitro-2.4.6-trioxypprimidin, aus 5-Nitroso-6-amino-2.4-dioxypprimidin (I) (10–30 Min.); 86% (Ausbeute), oder aus 5-Nitroso-4.6-diamino-2-oxypyrimidin (10 bis 30 Min.); 59%. — 5-Nitroso-2-amino-4.6-dioxypprimidin, aus 5-Nitroso-2.6-diamino-4-oxypyrimidin (10 Min.); 66%, oder aus 5-Nitroso-2.4.6-triaminopyrimidin (10 Min.); 67%. — Guanidin, aus den beiden letztgenannten Nitrosoverb., aus 5-Nitroso-2-amino-4.6-dioxypprimidin, aus 2.5-Diamino-4.6-dioxypprimidin u. aus 2-Amino-5-acetamino-4.6-dioxypprimidin (30 Min.). — 2.4.5.6-Tetraoxypprimidin, aus 5-Amino-2.4.6-trioxypprimidin (30 Min.) (Ausbeute 55%). — Nicht verändert wurden folgende Aminopyrimidine bei 60–120 std. Kochen mit 6nHCl: 5-Nitroso-2.4.6-trioxypprimidin, 5.6-Diamino-2.4-dioxypprimidin, 4.5.6-Triamino-2-oxypyrimidin, 2.5.6-Triamino-4-oxypyrimidin u. 2.4.5.6-Tetraminopyrimidin. — 2.5-Diamino-4.6-dioxypprimidin, beim Kochen des NH<sub>2</sub>-Salzes des 5-Nitroso-2-amino-4.6-dioxypprimidins mit Natriumhydrosulfid in W.; 97%, oder aus 2-Amino-5-acetamino-4.6-dioxypprimidin (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus W., Zers. oberhalb 300°), beim Kochen mit 6nHCl (2 Min.); 86,5%. — Allocazoxim-(5.6) (II), beim Kochen von I mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. A.; 71%, gelbe Mikrokristalle, F. 242°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2282–84. Juli. 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Baker Labor. of Chem.)

HILLGER. 3252

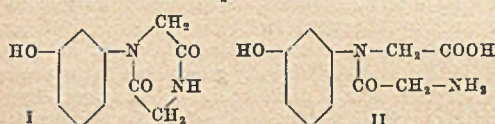
E. C. Taylor jr. und C. K. Cain, *Pteridine*. 5. Mitt. *Entaminierungsstudien an einigen Aminopteridinen*. (4. vgl. C. 1949. II. 418; vgl. auch vorst. Ref.) Das unterschiedliche Verh. der in 2- u. 4-Stellung befindlichen NH<sub>2</sub>-Gruppen von Pyrimidinderivv. bei der sauren Hydrolyse u. bei der Rk. mit HNO<sub>3</sub> (Literatur s. Original) gab Veranlassung zur Prüfung der Frage, ob dieses Verh. auf Pteridine vom Xanthopterin-Leuko-pterin-Typ beschränkt oder auch bei anderen substituierten Pteridinen zu beobachten ist. Es wurde gefunden, daß im allg. 4-Aminopteridine leicht von Mineralsäuren hydrolysiert, aber nicht von HNO<sub>3</sub> angegriffen werden. 2-Aminopteridine erfordern stärkere Bedingungen bei der Hydrolyse, reagieren aber leichter mit HNO<sub>3</sub> unter Bldg. der entsprechenden Oxyverb., wenn nicht eine weitere NH<sub>2</sub>-Gruppe in 4-Stellung steht. 2.4-Diaminopteridin, 2.4-Diamino-6.7-dimethyl- u. 2.4-Diamino-6.7-diphenylpteridin liefern beim kurzen Kochen mit 6nHCl in guter Ausbeute die entsprechenden 2-Amino-4-oxyp-teridine. Die Hydrolyse der 4-NH<sub>2</sub>-Gruppe ist nicht abhängig von der Anwesenheit einer 2-NH<sub>2</sub>-Gruppe, denn 4-Amino-2-oxyp-teridin u. 4-Amino-2-ox-6.7-diphenylpteridin werden leicht zu den entsprechenden 2.4-Dioxypteridinen hydrolysiert. Durch längeres Kochen mit 6nHCl kann auch die NH<sub>2</sub>-Gruppe in 2-Stellung durch die OH-Gruppe ersetzt werden. 2-Amino-4-ox-6.7-diphenylpteridin ist schwer lösl. in wss. HCl, daher erfolgt keine Hydrolyse bei der Einw. von heißem konz. HCl; teilweise ist die Verb. hydrolysierbar durch 20std. Kochen mit einer Mischung aus 60% Äthylenglykol u. 40% konz. HCl. Es hat den Anschein, daß die Verb. bei den beschriebenen Rkk. nur eine tautomere Form ausbilden derart, daß in saurer Lsg. eine NH<sub>2</sub>-Gruppe in 2-Stellung steht, die durch HNO<sub>3</sub> entfernbar, aber bei milder Hydrolyse beständig ist, neben einer NH-Gruppe in 4-Stellung, die beständig gegen HNO<sub>3</sub> aber empfindlich bei der Hydrolyse gegen Mineralsäuren ist. Da ferner eine NH<sub>2</sub>-Gruppe als Teilstück einer Guanidinstruktur aufzufassen ist, während eine NH<sub>3</sub>-Gruppe in 4-Stellung als Teil einer Aminstruktur betrachtet werden kann u. da bekanntlich Guanidin bei der Hydrolyse in saurer Lsg. beständiger ist als ein Amidin, ist zu erwarten, daß eine 2-NH<sub>2</sub>-Gruppe bei der sauren Hydrolyse stärkere Bedingungen erfordert als eine 4-NH<sub>2</sub>-Gruppe. In 2-Aminopteridin können beide N-Atome des Pyrimidinringes in saurer Lsg. eine positive Ladung aufnehmen u. als Elektronen anziehende Gruppen wirken, wodurch die Diazotierung erschwert wird. Die Anwesenheit einer weiteren salzbildenden Gruppe in 4-Stellung, wie in 2.4-Diaminopteridin, dürfte für das Unvermögen, nicht mit HNO<sub>3</sub> zu reagieren, die Ursache sein. Beschrieben wird die Synth. u. die Absorptionsspektren einiger bisher nicht bekannter 4-Amino-2-oxyp-teridine. Bei Verss. diese Verb. aus 4.5.6-Triamino-2-oxypyrimidin in saurer Lsg. zu gewinnen, konnten nur die entsprechenden 2.4-Dioxypteridine isoliert werden, so daß es notwendig war, die Kondensation in neutraler oder schwach alkal. Lsg. vorzunehmen.

Versuche: Folgende Verb. wurden erhalten beim Kochen von Aminopteridinen mit 6nHCl: 2-Amino-4-oxyp-teridin, aus 2.4-Diaminopteridin (30 Min.); 56% (Ausbeute). — 2.4-Dioxypteridin, aus 2.4-Diaminopteridin (30 Stdn.); 62%; oder aus 4-Amino-2-oxyp-teridin (20 Min.); 89,5%. — 2-Amino-4-ox-6.7-dimethylpteridin, aus 2.4-Diamino-6.7-dimethylpteridin (30 Min.); 93%. — 2.4-Dioxy-6.7-dimethylpteridin (30 Stdn.); 55%. — 2-Amino-4-ox-6.7-diphenylpteridin, aus 2.4-Diamino-6.7-diphenylpteridin (4 bis 30 Stdn.); 94,5% bzw. 92%, oder bei 180° (8 Stdn.); 90% oder beim Kochen mit 60% Äthylenglykol + 40% HCl (20 Stdn.); 80%. — 2.4-Dioxy-6.7-diphenylpteridin, als Nebenprod. bei vorst. Rk. (12%) oder aus 4-Amino-2-ox-6.7-diphenylpteridin (1,5 Std.); 98%. — 2.4-Dioxypteridin, beim Diazotieren von 2-Amino-4-oxyp-teridin in sd. verd.



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 49,2%. — 2,4-Dioxy-6,7-dimethylpteridin, beim Diazotieren von 2-Amino-4-oxy-6,7-dimethylpteridin in sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 43,8%. — Verss. zur Diazotierung von 2-Amino-4-oxy-6,7-diphenylpteridin, 2,4-Diaminopteridin, 2,4-Diamino-6,7-dimethylpteridin, 2,4-Diamino-6,7-diphenylpteridin, 4-Amino-2-oxypteridin u. 4-Amino-2-oxy-6,7-diphenylpteridin mit NaNO<sub>2</sub> in heißer verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder mit Nitrosylschwefelsäure bei 50° verliefen negativ. Die genannten Pteridine werden beim Lösen in sd. 7nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht hydrolysiert; die 4-NH<sub>2</sub>-Gruppe ist hydrolysierbar beim Kochen (30 Min.) der Pteridine mit 7nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 4-Amino-2-oxypteridin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, beim Kochen einer durch Zugabe von verd. NaOH auf p<sub>H</sub> 5 gestellten Lsg. von 4,5,6-Triamino-2-oxy-pyrimidinsulfat in W. mit Glyoxalbisulfid, Versetzen mit verd. NaOH bis p<sub>H</sub> 9 u. abermaligem Kochen, Prismen aus 0,5n Essigsäure; ist bei 360° noch nicht geschmolzen; Absorptionsspektren s. Original — 4-Amino-2-oxy-6,7-diphenylpteridin, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, beim Kochen einer Suspension von 4,5,6-Triamino-2-oxy-pyrimidinsulfat (p<sub>H</sub> 7) in W. mit Benzil, Methyläthylketon u. A., Prismen aus 50%ig. wss. Dimethylformamid, zers. sich bei 320—325°; Absorptionsspektren s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2538—41. Juli 1949.) HILLGER. 3252

N. Lichtenstein, J. Dobkin und Eva Heimann-Hollaender, *Eine Reaktion zwischen Resorcin und Glycin*. Beim Erhitzen in geschmolzenem Resorcin löst sich Aminoessigsäure unter Entw. von CO<sub>2</sub> u. liefert eine krist. Substanz, deren Eigg. u. Zus. dem erwarteten



*N*-[*m*-Oxyphenyl]-glycinanhydrid (I) entsprechen. Sie ist unlösl. in NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., löst sich aber in verd. NaOH u. bildet ein Monobenzoylderiv., welches auch in NaOH unlösl. ist. Durch HCl wird sie vollständig hydrolysiert, während

von NaOH nur eine der beiden CO—NH-Bindungen des Diketopiperazinrings unter Bldg. von II geöffnet wird. I entsteht auch beim Erhitzen von Glycylglycin mit Resorcin; *Glycinanhydrid* jedoch setzt sich nicht um.

Versuche: *N*-[*m*-Oxyphenyl]-glycinanhydrid (I), C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, durch Eintragen von Glycin oder Glycylglycin in überschüssiges geschmolzenes Resorcin bei 175°. 1std. Erhitzen, Ausziehen der erkalteten u. zerkleinerten Schmelze mit Ae., Umkristallisieren zuerst aus absol. A. durch wiederholtes Auskochen des Rückstandes u. starkes Einengen der Lsg., dann aus der 40fachen Menge heißem W. (+ Tierkohle) u. zum Schluß aus 70%ig. A., glänzende Nadeln ohne eigentlichen F., Zers. bei 265—270° unter Dunkel-färbung. — *N*-[*m*-Benzoyloxyphenyl]-glycinanhydrid, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Lösen von I in der berechneten Menge 0,1nNaOH, tropfenweises Versetzen mit Benzoylchlorid unter Eiskühlung, Filtrieren, Waschen u. Umkristallisieren aus absol. A., F. 171°. — *Glycyl-N*-[*m*-oxyphenyl]-glycin (II), C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Lösen von I in überschüssigem 1nNaOH, 3tägiges Stehenlassen bei 30°, Neutralisieren mit 1nHCl, Verdampfen im Vakuum bis zur Trockne, Ausziehen mit absol. A. u. Umkristallisieren aus heißem W., rötliche Kristalle ohne scharfen Schmelzpunkt. (J. Amer. chem. Soc. 71, 287—89. Jan. 1949. Jerusalem, The Hebrew Univ.) NAFZIGER. 3252

W. H. Linnell und F. Said, *Synthetische, den Herzglucosiden verwandte Verbindungen*. 1. Mitt. *p*-Oxyphenyl- $\Delta\alpha,\beta$ -butenolidglucosid. Bei den natürlichen Herzglucosiden ist der ungesätt. Lactonring in der Seitenkette ihrer Aglucone unentbehrlich für die spezif. Herzwirkung. Von anderen Autoren hergestellte, den natürlichen Agluconen verwandte ungesätt. Lactone zeigten keine Herzwirksamkeit. Dasselbe gilt für substituierte

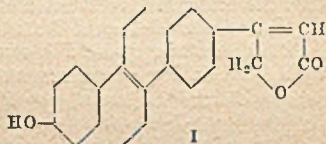
Butenolide I, worin R = Methyl, Äthyl, Propyl, *p*-Oxyphenyl,  $\alpha$ -Naphthyl usw. bedeuten soll. Auf Grund der Tatsache, daß die Wirksamkeit natürlichen Aglucone durch Glucosidierung fast verzehnfacht werden kann, wurde durch Einw. von Acetobromglucose auf 4-Oxyphenyl- $\Delta\alpha,\beta$ -butenolid (I, R = *p*-Oxyphenyl) u. anschließende Entacetylierung das entsprechende Glucosid aufgebaut. Eine Herzwirksamkeit konnte nicht festgestellt werden.

Versuche: *Acetobromglucose*, aus Glucosepentaacetat mit 50%ig. HBr-Eisessig-Lsg. bei 0°. Nach 24std. Stehen bei gewöhnlicher Temp. u. Einrühren in Eis, aus Methanol u. Isopropyläther, lange Nadeln, F. 91°; Ausbeute 95—98%. — 4-[*O*-Tetraacetylglucosid-oxyphenyl]- $\Delta\alpha,\beta$ -butenolid, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub>, durch Schütteln von I (R = *p*-Oxyphenyl) in 2%ig. NaOH mit Acetobromglucose in Aceton. Aus A. nach Waschen mit 10%ig. NaOH Plättchen, F. 195—195,5°; Ausbeute 36%. — *p*-Oxyphenyl- $\Delta\alpha,\beta$ -butenolidglucosid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>, aus dem Glucosidtetraacetat, in Methanol suspendiert, u. 2n Ba-Methylatlg. bei gewöhnlicher Temp. über 5 Tage. Nach genauer Neutralisation mit 0,5nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abtrennung des ausgeschiedenen BaSO<sub>4</sub> wird das Filtrat zur Trockne gedampft u. der Rückstand in Methanol gelöst. Durch Zusatz von Ae. fällt, mit PAe. gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Weißes, mikrokristallines Pulver, F. 203—209°; Ausbeute 90%. — Verss., das



Glucosidacetat durch Schütteln von I (R = p-Oxyphenyl) mit Acetobromglucose in Ggw. von akt. Ag<sub>2</sub>O allein u. in Lösungsm. in Ggw. von Pyridin durchzuführen, verliefen ergebnislos. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 148—50. März 1949. London, Univ.) PÖHLS. 3400

W. H. Linnell und F. Saïd, *Synthetische, den Herzglucosiden verwandte Verbindungen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Ausgangssubstanz für die versuchte Synth. von 4-Oxy-4'-Δ<sup>α</sup>.β-butenolid-α.β-diäthylstilben (I), war die 4-Methoxy-α.β-diäthylstilben-4'-carbonsäure (II), von JAEGER u. ROBINSON (C. 1942. II. 1239) u. NEHER u. MIESCHER (C. 1946. I. 748) bereits in geringer Ausbeute hergestellt. Durch Hydrolyse von 4-Methoxy-4'-cyandesoxybenzoin mit einem Gemisch von Eisessig u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde in guter Ausbeute 4-Methoxy-4'-carboxydesoxybenzoin erhalten. Der entsprechende Ester wurde in Ggw. von Na-Äthylat in A. mit Jod-äthyl äthylert u. das erhaltene 4-Methoxy-4'-carbäthoxy-α-äthylidesoxybenzoin mit Äthyl-MgJ zu entsprechenden tert. Alkohol umgesetzt. Dieser spaltete bei der Dest.



W. ab unter Bldg. der 4-Methoxy-α.β-diäthylstilben-4'-carbonsäureäthylester, der zu II verseift wurde. II gab ohne Schwierigkeit über das Säurechlorid mit Diazomethan das Diazoketon, das mit Eisessig erwärmt, zum 4-Methoxy-4'-[ω-acetoxyacetyl]-α.β-diäthylstilben (III) führte. Mit Bromessigester in Ggw. von Zn-behandelt, resultierte das gewünschte Lacton, das 4-Methoxy-α.β-diäthylstilben-Δ<sup>α</sup>.β-butenolid (IV), da jedoch nicht zu I entmethyliert werden konnte. Die Dosis letalis beträgt 200 mg/kg Meerschweinchen. IV besitzt wahrscheinlich  $\frac{1}{1000}$  der Wirksamkeit von Strophanthin.

Versuche: 4-Methoxy-4'-carboxydesoxybenzoin, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus 4-Methoxy-4'-cyandesoxybenzoin in sd. Gemisch aus Eisessig, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. W. (1:1:1) während 4 Stunden. Aus 60% ig. Essigsäure Nadeln, F. 223—224°; Ausbeute 82—85%. Leicht lösl. in A., Ae., Benzol. — 4-Methoxy-4'-carbäthoxydesoxybenzoin, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, durch Einleiten von HCl in eine sd. alkoh. Lsg. der Säure während 4 Tage. Nach Einengen im Vakuum aus 90% ig. A. feine weiße Nadeln, F. 136—137°; Ausbeute 85%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, aus Bzl.-PAe., rote Schuppen, F. 165—166°. — 4-Methoxy-4'-carbäthoxy-α-äthylidesoxybenzoin, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, durch portionsweises Eintragen einer alkoh. Na-Äthylatlg. u. Äthyljodid in eine sd. alkoh. Lsg. des Desoxybenzoin. Nach 6std. Sieden wird die neutrale Lsg. verd., angesäuert u. ausgeäthert. Schwach gelbes Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 220—223°; Ausbeute 90%. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon krist. nicht. — 4'-Carboxy-4-methoxy-α-äthylidesoxybenzoin, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, durch Verseifen des Esters mit sd. 10% ig. NaOH (1 Stde.), aus Bzl.-PAe. in Büscheln von dicken Nadeln, F. 125—126°. — 4'-Carbäthoxy-4-methoxy-α.β-diäthylstilben, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, aus 4'-Carbäthoxy-4-methoxy-α-äthylidesoxybenzoin in Ae. mit einer äther. Lsg. von Äthyl-MgJ. Nach 12 Stdn. Stehen u. anschließend 2 Stdn. Sieden mit Eis u. HCl zerlegt; abgedehenes Öl in Ae. aufgenommen, Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 180—188°. Eine CCl<sub>4</sub>-Lsg. entfärbt Brom. — 4-Methoxy-4'-carboxy-α.β-diäthylstilben (II) durch Verseifen des Esters mit sd. 10% ig. alkoh. NaOH (1 Stunde). Das Na-Salz krist. beim Erkalten aus. Aus sd. Eisessig Nadeln, F. 175—176°; Ausbeute 96%. — 4-Methoxy-4'-[ω-acetoxyacetyl]-α.β-diäthylstilben (III), C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, aus II (2 Stdn. bei 90° im Vakuum getrocknet), über das Säurechlorid (aus II u. sd. Thionylchlorid (4 Stdn.) u. Abdampfen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum) u. das Diazoketon (aus dem Säurechlorid mit äther. Diazomethanlg. bei 0° (1 Stde.) u. bei gewöhnlicher Temp. (16 Stdn.) u. Abdest. des Ae. im Vakuum durch Erwärmen mit Eisessig bei 90° (2 Stdn.) bis zur Beendigung der N<sub>2</sub>-Entwicklung. Mit Ae. verd. u. mit W. u. Sodalg. ausgeschüttelt, Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 208 bis 211°; Ausbeute 70%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, orange gefärbtes mikrokrist. Pulver, F. 233—234°. — 4-Methoxy-α.β-diäthylstilben-4'-Δ<sup>α</sup>.β-butenolid (IV), C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus III, Zn u. Bromessigester in sd. Bzl. (2 Stunden). Mit Eis u. konz. HCl zerlegt, Bzl. nach Waschen mit W. u. Sodalg. u. Trocknen im Vakuum abgedampft. Rückstand nach Erhitzen im Vakuum bei 90° (½ Stde.) mit 50% ig. HBr-Eisessig-Lsg. auf 90° (½ Stde.) erhitzt. In Eiswasser eingerührt. Aus Bzl. schwach gelbe Kristalle, F. 94—95°; Ausbeute 24%. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 151—55. März 1949.) PÖHLS. 3400

L. Velluz und G. Amiard, *Synthesen in der Reihe des Äsculetin*. 3. Mitt. 4-Methyl-äsculosid, ein Vitamin der P-Gruppe. (2. vgl. AMIARD u. NOMINE, C. 1949. II. 72.) In Fortsetzung der Arbeiten von MERZ u. HAGEMANN (C. 1942. II. 2038) über das Äsculosid (β-d-6-Glucopyranosidoxy-7-oxycumarin) (I), dessen Vitamin P-Eigg. von LAVOLLAY u. SEVESTRE (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 218. [1944.] 979; C. R. Séances Soc. biol. 139. [1945.] 270) aufgefunden wurden, stellen Vff. das 4-Methyläsculosid (β-d-6-Glucopyranosidoxy-7-oxo-4-methylcumarin) (II) dar. Seine Vitamin P-Wrkg. ist prakt. mit der des I identisch. Seine Synth. aus dem 4-Methyläsculetin (III) geschieht auf folgendem Wege: III, nach VLIET (Org. Syntheses 1. [1932.] 352), F. 278°;



*Diacylderiv.*, F. 149—151° (alle FF. sind im MAQUENNE-Block bestimmt). — *6-Oxy-7-benzyloxy-4-methylcumarin* (IV), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus III, F. 201—202° (Dichloräthan); 46% (Ausbeute); *Acetylderiv.*, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus Äthylacetat Nadeln, F. 148—149°. — *4-Methyl-dibenzyläsculetin* (*6,7-Dibenzyl-4-methylcumarin*) (V), C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, durch Konz. von IV unter Rückfluß. Aus Methyläthylketon werden Nadeln u. massive Prismen erhalten, die mit der Pinzette getrennt werden. Die Nadeln besitzen aus A. oder Methyläthylketon einen F. 154—155° u. stellen V dar. Die Prismen, gleichfalls C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, schm. aus Methyläthylketon umkrüst., bei 199°. Sie stellen vermutlich einen 6- oder 7-Benzylnonäther dar, der außerdem in 5- oder 8-Stellung im Kern benzyliert ist. *Monoacetylderiv.* daraus, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>, aus Methanol Nadeln vom F. 184—185°. — *6-Tetraacetylglucosido-7-benzyl-4-methyläsculetin* (*β-d-6-Tetraacetylglucopyranosidoxy-7-benzyloxy-4-methylcumarin*) (VI), C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>, analog I nach AMIARD u. NOMINE (l. c.), aus Äthylacetat, F. 196—197°; 43%; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 19,5 ± 1° (Pyridin, c = 3%). — *4-Methyl-6-glucosido-7-benzyläsculetin* (*β-d-6-Glucopyranosidoxy-7-benzyloxy-4-methylcumarin*) (VII), C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>, aus VI durch Desacetylierung in kochendem Methanol; quantitative Ausbeute. Aus A. Nadeln, F. 205—206°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -10 ± 1° (Pyridin). — II, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>, aus VII durch Hydrierung mit Pd-Schwarz in Methanol. Aus W. Nadeln mit 1 Mol. Kristallwasser, F. 160° (unscharf). Bei 135° Konvertierung des Mol. W., welches II bei 175° unter Schmelzen verliert; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -35 ± 1,5° (Pyridin, c = 2% hydratisiertes Prod.). Alkal. Lsgg. besitzen blaue Fluoreszenz. — *4-Methyl-pentaacetyläsculosid* (*6-Tetraacetylglucosidoxy-7-acetoxy-4-methylcumarin*), C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>, aus II in Eisessig + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus A., F. 178°; 75%. — *4,6-Dimethyl-7-benzyläsculetin* (*6-Methoxy-7-benzyloxy-4-methylcumarin*) (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus IV, NaOH in Methanol u. Methylsulfat. Aus Äthylacetat Blättchen, F. 175—176°; 94%; verd. Lsgg. fluorescieren. — *4-Methylscopoletin* (*6-Methoxy-7-oxy-4-methylcumarin*), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, durch Hydrierung von VIII mit Pd bei 80° in Essigsäure. Aus 75%ig. A. Nadeln, F. 214—215°; 95%. Alkal. Lsgg. sehr starke blaue Fluoreszenz. *Acetylderiv.*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, F. 189—190°. — *2,4-Dioxy-anisol*, nach MOORE (1911) aus *Scopoletin*, Blättchen, F. 67—68°; 63%. *Diacetat*, F. 63 bis 64°. — *2-Methoxyhydrochinon*, nach DAKIN (1909), F. 88—89°; *Diacetat* (IX), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, nach MOORE, F. 94—95°. — *4,7-Dimethyläsculetol* (*6-Oxy-7-methoxy-4-methylcumarin*), C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, wurde nach der Meth. von BAKER u. EVANS für *4-Methylscopoletin* (C. 1938. I. 3910) durch Kondensation von Äthylacetylacetat mit IX oder durch Monomethylierung von III mit Dimethylsulfat bei 60° erhalten, Nadeln aus A., F. 208—209°. *Acetylderiv.*, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, F. 200—201°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1109—12. Nov./Dez. 1948. Paris, Services scientif., Roussel-Uclaf.) ROTTER. 3400

G. Amiard und V. Torelli, *Synthesen in der Reihe des Äsculetins*. 4. Mitt. *Neue osidische Derivate*. (3. vgl. vorst. Ref.) Wie in der 3. Mitt. (l. c.) gezeigt wurde, besitzt das *Glucosid 4-Methyläsculetins* die gleichen Vitamin P-Eigg. wie das *β-d-Glucopyranosid des Äsculetins*. Zur Feststellung des Einfl. des Zuckers auf die physiol. Aktivität dieser beiden Moll. werden die entsprechenden *Galaktoside* hergestellt. Der Weg zu diesen neuen osid. Verbb. ist der gleiche wie bei den Glucodiden. Die Konstitutionen sind analog; im Gegensatz zu den Glucosiden zeigen *Äsculetingalaktosid* (I) u. *4-Methyläsculetingalaktosid* (II) prakt. keine Vitamin P-Aktivität, was auf den maßgebenden Einfl. des osid. Restes des Mol. zurückzuführen ist.

Versuche (FF. im MAQUENNE-Block bestimmt): *β-d-Tetraacetyl-6-galaktopyranosidoxy-7-benzyloxy-cumarin*, C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>13</sub>, aus *6-Oxy-7-benzyloxy-cumarin* (C. 1949. II. 72) in 2nNaOH u. *α-Acetobromgalaktose* (nach OHLE u. Mitarbeitern, Ber. dtsh. chem. Ges. 62. [1929.] 833) in Aceton, aus Methanol Nadeln, F. 150°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -31 ± 1° (Dioxan; c = 3%); 65% (Ausbeute). — *β-d-6-Galaktopyranosidoxy-7-benzyloxy-cumarin*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>, durch Desacetylierung in sd. Methanol mit wenig NaOH, F. 210°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -34 ± 1° (Dioxan-W. 1:1; c = 1% an wasserfreiem Prod.). — *β-d-6-Galaktopyranosidoxy-7-oxy-cumarin* (I), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>, F. 237—238°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -61 ± 1° (Pyridin [blaue Fluoreszenz]; c = 2% an wasserfreiem Prod.). — *β-d-Tetraacetyl-6-galaktopyranosidoxy-7-benzyloxy-4-methylcumarin*, C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>13</sub>, aus *6-Oxy-7-benzyloxy-4-methylcumarin*, aus A. Nadeln, F. 154—155°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -19 ± 1° (Dioxan; c = 2%); 45—50%. — *β-d-6-Galaktopyranosidoxy-7-benzyloxy-4-methylcumarin*, C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>, aus A. Nadeln, F. 229°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -7 ± 1° (Pyridin; c = 2% an Prod. mit 1 H<sub>2</sub>O). — *β-d-6-Galaktopyranosidoxy-7-oxy-4-methylcumarin* (II), C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>9</sub>, F. 273—275°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -71,5 ± 1° (Dioxan-W. 1:1; c = 1,6% an wasserfreiem Prod.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -69 ± 1° (Pyridin [blaue Fluoreszenz]; c = 2% an wasserfreiem Prod.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 49—50. Jan./Febr. 1949.) ROTTER. 3400

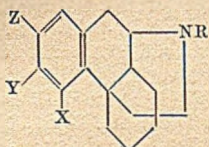
Augustin Boutarie und Cécile Maraux, *Untersuchung der Fluoreszenz von Äsculosid-lösungen*. Mit Hilfe des Elektrofluorimeters von MENNIER wurde von Vff. die Fluoreszenz von *Äsculosid*lsgg. (I) in Abhängigkeit von Konz. u. p<sub>H</sub>-Wert untersucht u. die Aktivität verschied. Inhibitoren festgestellt. Die für die Konzentrationsabhängigkeit gefundenen



Werte wurden nach der Formel  $\log_{10} F/F_0$  berechnet, worin  $F_0$  die Streuung durch reines  $W$ ,  $F$  diejenige der  $I$  bei der Konz.  $c$  bedeuten;  $c$  ist die Konz. in g pro Liter. Die Fluoreszenz steigt zuerst mit der Konz., durchschreitet ein Maximum bei einer Konz.  $c_m = 0,25$  g/Liter, um dann wieder zu fallen. Für  $pH$  4—9 ist die Fluoreszenz annähernd konstant, wird kleiner in stark saurem u. wächst in bas. Milieu. Die Intensität der 12 untersuchten Inhibitoren, ausgedrückt durch den Wert  $h$ , ändert sich bei  $I$  von 0,25 g/Liter etwa in der gleichen Reihenfolge, wie sie beim *Uranin* festgestellt wurde. Er ist bei *Novocain* mit 0,505 am größten, beim *Na-Benzozat* mit 0,015 am kleinsten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 261—62. März/April 1949. Dijon, Fac. des Sci., Labor. de Chimie physique.)

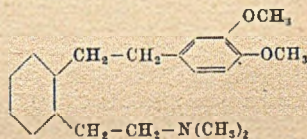
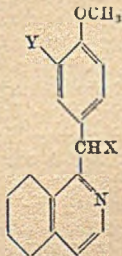
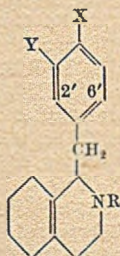
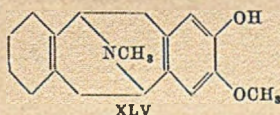
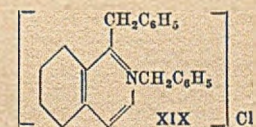
ROTTER. 3450

Rudolf Grewe, Albert Mondon und Elisabeth Nolte, *Die Totalsynthese des Tetrahydrodesoxycodeins*. Zur Synth. von 1-Benzyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin, die durch Cyclisierung in Morphinanderivv. übergeführt werden können (vgl. GREWE u. MONDON, C. 1950. I. 69), wird eine neue Meth. beschrieben, die für die Grundbasis über die Stufen VIII  $\rightarrow$  IX  $\rightarrow$  X  $\rightarrow$  XVI  $\rightarrow$  XVIII  $\rightarrow$  XIX  $\rightarrow$  XXI  $\rightarrow$  XXII verläuft. XXII liefert bei der Cyclisierung mit  $H_3PO_4$  *Morphinan* (XXIII). Die Synth. des 3-Oxy-N-methylmorphinans (XXXI) gelingt auf dem ähnlichen Wege X  $\rightarrow$  XXV  $\rightarrow$  XXVII  $\rightarrow$  XXIX  $\rightarrow$  XXX  $\rightarrow$  XXXI. 2-Oxy-3-methoxy-N-methylmorphinan (XXXVIII) wird aus XXXI durch Einführung von Jod (XXXVI), Methylierung (XXXVII) u. Austausch des J gegen OH über die Li-Verb. gewonnen u. kann durch Methylierung in die 2.3-Dimethoxyverb., durch Entmethylierung in die 2.3-Dioxyverb. umgewandelt werden. Vers. zur Darst. von 4-Oxy-3-methoxy-N-methylmorphinan (IV), welches mit Tetrahydrodesoxycodein struktident. ist, durch Cyclisierung einer Verb. III scheitern daran, daß das Jodmethylat der Verb. XLIII (analog dargestellt XVIII u. XXVII) bei der Hydrierung an Stelle der Oktahydroisochinolinbase eine Phenolbase der wahrscheinlichen Konst. XLV liefert. Diese Komplikation entfällt, wenn man von der Veratrylbase L ausgeht, deren Brom- oder Jodmethylat zu LII hydriert u. das letztere mit konz. HCl erhitzt, wobei unter gleichzeitiger partieller Ent-



VIII	R = H
IX	R = NH <sub>2</sub>
X	R = Br
XVI	R = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHOH-
XVII	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-
XVIII	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -

IV	X = OH, Y = OCH <sub>3</sub> , Z = H, R = CH <sub>3</sub>
XXIII	X = Y = Z = R = H
XXXI	X = Z = H, Y = OH, R = CH <sub>3</sub>
XXXII	X = H, Y = OH, Z = Br, R = CH <sub>3</sub>
XXXIII	X = H, Y = OCH <sub>3</sub> , Z = Br, R = CH <sub>3</sub>
XXXIV	X = Z = Br, Y = OH, R = CH <sub>3</sub>
XXXV	X = Z = Br, Y = OCH <sub>3</sub> , R = CH <sub>3</sub>
XXXVI	X = H, Y = OH, Z = J, R = CH <sub>3</sub>
XXXVIII	X = H, Y = OCH <sub>3</sub> , Z = OH, R = CH <sub>3</sub>
XXXIX	X = H, Y = Z = OCH <sub>3</sub> , R = CH <sub>3</sub>



I	X = Y = H, R = CH <sub>3</sub>	XXV	X = OH, Y = H
III	X = OCH <sub>3</sub> , Y = OH, R = CH <sub>3</sub>	XXVII	X = Y = H
XXI	X = Y = H, R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -	XL	X = OH, Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O-
XXII	X = Y = R = H	XLI	X = Y = OH
XXX	X = OCH <sub>3</sub> , Y = H, R = CH <sub>3</sub>	XLII	X = H, Y = OH
XLVIII	X = Y = OCH <sub>3</sub> , R = H	XLIII	X = H, Y = CH <sub>2</sub> COO-
LII	X = Y = OCH <sub>3</sub> , R = CH <sub>3</sub>	XLVII	X = OH, Y = OCH <sub>3</sub>
		L	X = H, Y = OCH <sub>3</sub>



methylierung u. Cyclisierung IV entsteht. IV erweist sich als ident. mit dl-Tetrahydrodesoxycodein (vgl. KONDO u. OCHIAI, Liebigs Ann. Chem. 470, [1929.] 227) u. kann mittels Weinsäure in die opt. Antipoden gespalten werden. Durch diese Synth. wird nicht nur die Morphinformel von ROBINSON endgültig bewiesen, sondern auch die Theorie einer Biogenese des Morphingerüsts nach dem Prinzip des Morphinanringschlusses gestützt, zumal bei der Cyclisierung die 2'-Stellung (u. nicht die 6'-Stellung) von LII in Rk. tritt u. die gleiche ster. Anordnung (cis-Verknüpfung) der nichtaromat. Kohlenstoffringe erhalten wird, wie sie im Naturstoff vorliegt.

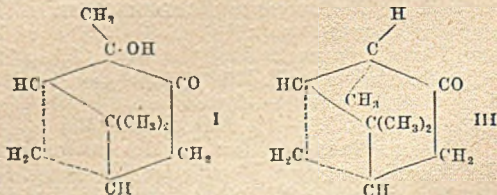
Versuche: 1-Amino-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (IX), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, aus Bz-Tetrahydroisochinolin (VIII) in Dimethylamin u. NaNH<sub>2</sub> (140—150°), F. 81°; Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, hellgelb, F. 269°; Hydrochlorid, F. 228°; Hydrobromid, F. 182°. — 1-Brom-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (X), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>NBr, aus vorst. Verb. in HBr u. Br<sub>2</sub> u. Umsetzung mit NaNO<sub>2</sub>, F. 48°; Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Br, grünlichgelb, F. 105°. — 1.4-Dibrom-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NBr<sub>2</sub>, aus der Mutterlauge von X, F. 87°. — 1-Amino-4-brom-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Br, neben X bei Verwendung von NaNO<sub>2</sub>-Lsg., F. 140°, Kp.<sub>0,8</sub> 152°; Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>Br, hellgelb, F. 272°. — 1-Oxy-4-brom-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>ONBr, ebenfalls Nebenprod., F. 196°. — 1.3-Dibrom-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XIV), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>NBr<sub>2</sub>, aus 1.3-Dioxy-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (vgl. GREWE u. MONDON, l. c.) u. PBr<sub>3</sub> (200°), F. 100°. — 1-Brom-3-oxy-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin, aus dem Filtrat von XIV neben Isochinolin u. VIII; Pikrat, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Br, F. 131°. — 1-( $\alpha$ -Oxybenzyl)-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XVI), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON, aus X u. Butyl-Li in Ae. u. Zufügen von Benzaldehyd in Ae., F. 63°; Hydrochlorid, F. 234°; Sulfat, F. 213°; Jodmethylat, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ONJ, F. 201—203°. — 1-Benzoyl-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XVII), aus XVI u. KMnO<sub>4</sub> in Aceton, Öl; Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 160°; Sulfat, F. 166°; liefert bei der Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH XVI zurück. — 1-Benzyl-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XVIII), a) aus XVI durch Rückflußkochen mit HJ (D. = 1,7) u. P, b) aus XVI durch Disproportionierung mit Pd-C in Tetralin (210°) u. CLEMENSEN-Red. des erhaltenen XVII-XVIII-Gemisches, Öl, Kp.<sub>0,25</sub> 150°; Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 131,5°; Jodmethylat, hygroskop.; Brommethylat, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>NBr · H<sub>2</sub>O, F. 92°, u. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>NBr · 5 H<sub>2</sub>O, F. 230°; Chlorbenzylat (XIX), C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NCl, F. 98°. — 1.2-Dibenzyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin (XXI), aus XIX durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH + NaOH, Öl; Pikrat, C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 159°. — 1-Benzyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin (XXII), a) aus XXI durch Hydrierung mit Pd-C in CH<sub>3</sub>OH, b) aus XVI durch Red. mit Na in A., Kp.<sub>0,3</sub> 114°; Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>, F. 152°; N-Methyljodmethylat, F. 177—178°, ident mit I-Jodmethylat (s. u.). — Morphinan (XXIII), aus XXII u. konz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (120°), F. 186°. — 2-Methyl-1-benzyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin (I), a) aus XVIII-Brommethylat durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH + NaOH, b) aus XVIII-Jodmethylat durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH + NaOH + Jodlsg.; Pikrat, F. 133°; Nitrat, F. 161,5°; Hydrobromid, F. 194,5—195,5°; Jodmethylat, F. 178°. — 1-( $\alpha$ -Oxyanisyl)-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XXV), C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus X, n-Butyl-Li in Ae. u. Anisaldehyd, F. 69°, 2. Form, F. 89—90°; Sulfat, F. 199°; Jodmethylat, F. 146°. — 1-Anisoyl-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XXVIII), C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, aus XXV u. KMnO<sub>4</sub> in Aceton, F. 67,5°; Pikrat, F. 186°. — 1-(4'-Oxybenzyl)-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XXVI), C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON, aus XXV, durch Rückflußkochen mit HJ (D. = 1,7) u. P, F. 168°; Hydrochlorid, F. 236°; Brommethylat, F. 208°; Jodmethylat, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ONJ, F. 204°. — 1-Anisyl-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin (XXVII), a) aus XXV u. Zn-Staub in HBr-Eisessig, b) aus XXV durch Disproportionierung mit Pd-C in Tetralin (230°) u. anschließende CLEMENSEN-Red., c) aus XXVI u. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 39°; Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 147°; 2. Pikrat (Dihydrat), F. 154°; Jodmethylat (XXIX), C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ONJ, F. 167,5°. — 2-Methyl-1-anisyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin (XXX), a) aus XXIX durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH + NaOH + Jod, b) aus XXVII-Chlormethylat durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH mit oder ohne NaOH-Zusatz, Öl; Pikrat, C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 173 bis 174°; Hydrochlorid, F. 151°; nach b wird als Hauptprod. ein Pikrat, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, F. 205°, erhalten. — 3-Oxy-N-methylmorphinan (XXXI), aus XXX durch Erhitzen mit 48% ig. HBr auf 135°, F. 252°, ident. mit der von SCHNIDER u. GRÜSSNER (C. 1950. I. 70) erhaltenen Verb.; Hydrobromid, F. 200°; Methyläther, F. 83°; Methylätherpikrat, F. 168°. — 2-Brom-3-oxy-N-methylmorphinan (XXXII), aus XXXI-Hydrobromid in Eisessig u. Pyridinhydrobromidperbromid, F. 190°; Hydrobromid, F. 236—243°; Pikrat, F. 145°. — 2-Brom-3-methoxy-N-methylmorphinan (XXXIII), C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>ONBr, aus XXXII in CH<sub>3</sub>OH u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 152,5°; Pikrat, F. 238—239°. — 2.4-Dibrom-3-oxy-N-methylmorphinan (XXXIV), C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ONBr<sub>2</sub>, a) aus XXXI-Hydrobromid u. wss. Br<sub>2</sub>-KBr-Lsg. u. Zerlegung des Perbromids mit Bisulfid, b) aus XXXVI in HBr-Lsg. analog, F. 223—224°, 2. Form, F. 152—153°; Hydrobromid, F. 215—217°; Pikrat, F. 193°. — 2.4-Dibrom-3-methoxy-N-methylmorphinan (XXXV), aus XXXIV in CH<sub>3</sub>OH + HCl u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Öl; Pikrat, F. 190°. — 2-Jod-3-oxy-N-methylmorphinan (XXXVI), C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>ONJ, aus XXXI in NaOH



u. J<sub>2</sub>-KJ-Lsg., F. 196<sup>o</sup>, liefert beim Erhitzen mit Ba(OH)<sub>2</sub> + Cu-Bromid im Autoklaven (200<sup>o</sup>) XXXI; *Hydrochlorid*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ONClJ, F. 223—224<sup>o</sup>; *Hydrobromid*, F. 223<sup>o</sup>; *Pikrat*, F. 162—168<sup>o</sup>. — 2-*Jod-3-methoxy-N-methylmorphinan* (XXXVII), C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>ONJ, aus XXXVI in CH<sub>3</sub>OH u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 178,5<sup>o</sup>; *Pikrat*, F. 238<sup>o</sup>; als Nebenprod. werden ein dunkelgelbes *Pikrat*, F. 176<sup>o</sup>, u. ein rubinrotes *Pikrat*, F. 187<sup>o</sup>, erhalten. — 2-*Oxy-3-methoxy-N-methylmorphinan* (XXXVIII), C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, aus XXXVII u. n-Butyl-Li in Ae. u. anschließendes Durchleiten von O<sub>2</sub>, F. 189<sup>o</sup>. — 2-3-*Dimethoxy-N-methylmorphinan* (XXXIX), aus XXXVIII in CH<sub>3</sub>OH u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Öl; *Pikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 211<sup>o</sup>, 2. Form, F. 185<sup>o</sup>; *Jodmethylat*, F. 237<sup>o</sup>. — 2-3-*Dioxy-N-methylmorphinan*, aus XXXIX u. konz. HBr (130<sup>o</sup>), F. 139<sup>o</sup>; *Hydrobromid*, C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NBr, F. 246<sup>o</sup>. — 1-[*α-Oxy-3'-benzoxy-4'-methoxybenzyl*]-5.6.7.8-*tetrahydroisochinolin* (XL), C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N, aus X, n-Butyl-Li in Ae. u. Benzylisovanillin, F. 85—87<sup>o</sup>; *Hydrochlorid*, C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>NCl, F. 177,5<sup>o</sup>. — 1-[*α-Oxyisovanillyl*]-5.6.7.8-*tetrahydroisochinolin* (XLI), aus XL-*Hydrochlorid* durch Hydrierung mit Pd-C in CH<sub>3</sub>OH, F. 179<sup>o</sup>. — 1-*Isovanillyl-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin* (XLII), C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus XL durch Red. mit Zn-Staub in HBr-Eisessig, F. 205<sup>o</sup>; *Methylätherpikrat*, F. 174<sup>o</sup>. — 1-3'-*Acetoxy-4'-methoxybenzyl*-5.6.7.8-*tetrahydroisochinolin* (XLIII), C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus XLII u. Acetamidhydrid in Pyridin, F. 74<sup>o</sup>; *Pikrat*, F. 118<sup>o</sup>; *Jodmethylat*, hygroskopisch. — „*Pavinkörper*“ XLV, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N, aus XLIII-*Jodmethylat* durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH + NaOH + Jod, F. 202<sup>o</sup>; *Methylätherpikrat*, C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 219,5<sup>o</sup>; *Methylätherjodmethylat*, C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 268<sup>o</sup>. — XLV-*Methylätherjodmethylat* liefert beim Hofmann'schen Abbau (Ag<sub>2</sub>O) eine ölige des-Base, die beim Erwärmen mit CH<sub>3</sub>J in CH<sub>3</sub>OH Tetramethylammoniumjodid abspaltet. — 1-[*α-Oxyveratryl*]-5.6.7.8-*tetrahydroisochinolin* (XLVII), C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, aus X, äther. n-Butyl-Li u. Veratrumaldehyd, F. 91<sup>o</sup>; *Sulfat*, F. 185<sup>o</sup>; *Jodmethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>NJ, F. 163<sup>o</sup>. — 1-*Veratryl-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin* (XLIX), C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, aus XLVII u. KMnO<sub>4</sub> in Aceton, F. 131<sup>o</sup>; *Pikrat*, hellgelb, F. 105<sup>o</sup>, am Licht in orangefarbene Modifikation, F. 155<sup>o</sup>, übergehend. — 1-*Veratryl-5.6.7.8-tetrahydroisochinolin* (L), C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, a) aus XLVII durch Red. mit Zn-Staub in HBr-Eisessig, b) aus XLVII durch Disproportionierung mit Pd-C + Tetralin (220<sup>o</sup>) u. anschließende CLEMENSEN-Red., c) aus XLVII durch Red. mit Zn u. HCl, F. 66<sup>o</sup>; *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, orangefarben, F. 174<sup>o</sup>; hellgelbe, instabile Modifikation, F. 143<sup>o</sup>; *Hydrochlorid*, F. 203<sup>o</sup>; *Jodmethylat*, zerflüchtig; *Brommethylat*, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>NBr, F. 55<sup>o</sup> (Trihydrat) bzw. 107<sup>o</sup> (Monohydrat). — 1-[3'.4'-*Dioxybenzyl*]-5.6.7.8-*tetrahydroisochinolin*, aus L u. 48% ig. HBr (130<sup>o</sup>); *Hydrobromid*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NBr, F. 145<sup>o</sup>. — 1-*Veratryl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin* (XLVIII), aus XLVII durch Red. mit Na in A., Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 165<sup>o</sup>; *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 214—216<sup>o</sup>. — *N-Äthyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin*, aus XLVII durch Hydrierung mit Cu-Chromit in A. (200<sup>o</sup>, 230 at); *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 133<sup>o</sup>. — 2-*Methyl-1-veratryl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydroisochinolin* (LII), a) aus L-*Brommethylat* durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH + NaOH, b) aus L durch Umsetzung mit CH<sub>3</sub>J u. anschließende Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH + NaOH + Jod, Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 166<sup>o</sup>; *Pikrat*, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, orangefarben, F. 143,5 bis 145<sup>o</sup>; aus der Mutterlage wird 2-*Methyl-1-veratryl-1.2.3.4.5.6.7.8.9.10-dekahydroisochinolinpikrat* (LIII-*Pikrat*), C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 182<sup>o</sup>, gelb, isoliert; *Jodmethylat*, C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>NJ, F. 202<sup>o</sup>. — *Tetrahydrodesbase* XLI, aus LII-*Jodmethylat* (F. 185<sup>o</sup>) oder aus LIII-*Jodmethylat* durch Hofmann'schen Abbau (KOH bzw. Ag<sub>2</sub>O) u. nachfolgende Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in CH<sub>3</sub>OH; *Pikrat*, C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 130<sup>o</sup>. — 4-*Oxy-3-methoxy-N-methylmorphinan* (IV), C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N · ½ H<sub>2</sub>O, a) aus LII durch Erhitzen mit konz. HCl auf 120<sup>o</sup> unter Einleiten von HCl, b) aus LII durch Erhitzen mit 48% ig. HBr auf 130<sup>o</sup> u. nachfolgende Behandlung der gebildeten Phenolbasen mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, wobei als Nebenprod. XXXIX (*Pikrat*, F. 211<sup>o</sup>) auftritt, F. 127—130<sup>o</sup>, ident. mit dl-Tetrahydrodesoxycodoin, liefert mit der äquivalenten Menge d-Weinsäure l-Tetrahydrodesoxycodointartrat, C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N (mit 1 Mol. Dioxan), F. 110<sup>o</sup>. (Liebigs Ann. Chem. 564. 161—98. 30/9. 1949. Kiel, Univ., Inst. für organ. Chem.)

BOIT. 3500

Marcel Delépine und Marius Badoche, *Über ein vom 2-Oxypinanon-3 abgeleitetes Pinocamphon* (Abkömmling des d-Pinens). Bei dem Vers., durch Einw. von Organo-Mg-Verbb. auf 2-Oxypinanon-3 oder 2-Oxypinocamphon (I) (DELÉPINE, HOREAU u. GRANDPERRIN-HARISPE, C. 1944. I. 1181) das 2,3-Dioxypinan (II) herzustellen, wird ein rechtsdrehendes Keton, das ein rechtsdrehendes Semicarbazon gibt, erhalten. Es wird von dem linksdrehenden Ketoalkohol ausgegangen, der aus dem d-Pinen (aus Aleppo-Terpentin) hergestellt war. Das d-Keton der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O ist ein Pinocamphon, dessen Struktur dem stabilsten der möglichen Pinocamphone, dem d-trans-Pinocamphon



das d-Keton der Formel C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O ist ein Pinocamphon, dessen Struktur dem stabilsten der möglichen Pinocamphone, dem d-trans-Pinocamphon



(III) nach SCHMIDT (C. 1934. II. 2077; 1942. I. 2531) entspricht. — Als weiteres Identifizierungscharakteristikum für III geben Vff. das Verh. der Semicarbazone an: Das eine ist in Essigsäure stabil, das andere instabil u. wandelt sich in das erstere um; die Hydrolyse beider Semicarbazone ergibt das Ausgangsketon. Die Zusammenstellung der opt. Aktivitäten, die etwas niedriger als die von SCHMIDT angegeben sind, ergibt gleichzeitig die Genese: *d*-*Pinen*,  $[\alpha]_D = +41^\circ$  (10 cm, ohne Lösungsm.); I,  $[\alpha]_D = -22,1^\circ$  (A.); II,  $[\alpha]_D = +50^\circ$  (A.); *Rohpinocamphon*, *Semicarbazone* daraus: *stabiles*, F. 265°,  $[\alpha]_D = +125^\circ$  (Essigsäure); *instabiles*, F. 242°,  $[\alpha]_D = +76,8^\circ$  (Essigsäure); III,  $[\alpha]_D = +23^\circ$  ohne Lösungsm.); *Dibromid*,  $[\alpha]_D = +52,6^\circ$  (A.); *d-trans-Pinocamphol* (IV),  $[\alpha]_D = +67,4^\circ$  (Bzl.).

Versuche: Darst. von *Rohpinocamphon*, aus 34 g des krist. Ketoalkohols, der Mg-Verb. aus 12 g Mg, 55 g Äthylbromid u. Ae., 1std. Kochen, u. 35 g Acetylchlorid, 12 g mit Kp. unter 100° (neben Fraktionen über 100°), die nach mehreren Fraktionierungen ein stark nach Campher riechendes Prod. vom Kp.<sub>15</sub> 87° ergeben. Analyse C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Das *Rohsemicarbazone* besitzt einen F. 229° in Übereinstimmung mit den Literaturangaben. Trennung der Semicarbazone durch Rekristallisation aus sd. Methanol. *Semicarbazone*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>, F. 265° u. F. 242° mit den gleichen Löslichkeiten. Angabe der verschied. opt. Aktivitäten. Die Hydrolyse beider führt zu dem gleichen Keton: Kp.<sub>11</sub> 82° (Kp.<sub>13</sub> 85°), Kp.<sub>7,65</sub> 203°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9762; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9611;  $[\alpha]_D = +21,97^\circ$  ( $[\alpha]_D = +23,4^\circ$ );  $n_D^{17} = 1,4740$  ( $n_D^{17} = 1,4732$ ); Mol.-Refr. 44,38. Die gewonnenen Ketone geben wieder Semicarbazone vom F. 248 bzw. 241°, u. 244°, die nach mehreren Kristallisationen einen F. 265° haben. Zur Identifizierung von III werden dargestellt: das *Oxim*, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON, F. 65°, das *Dibrompinocamphon*, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>OBr<sub>2</sub>, F. 99°;  $[\alpha]_D = +52,6^\circ$  (A., c = 0,022). Die Hydrierung mit Na u. A. gab IV mit F. 67,5–68,5°;  $[\alpha]_D = +62,2^\circ$  (A., c = 0,094), +67,4° (Bzl., c = 0,10). Der Rest wird in *Phthalat* mit F. (aus PAe.) 110–110,5° umgewandelt;  $[\alpha]_D = -5,5^\circ$  (A., c = 0,10); *Ba-Salz*, dünne Blättchen aus Alkohol. (Ann. Chimie [12] 3. 573–84. Sept./Okt. 1948.)

ROTTER. 3550

Marcel Delépine und Marius Badoche, *Über das d-Is- (oder Cis)-pinocamphon*. Sein *Semicarbazone*. Neben dem im vorst. Ref. erwähnten *trans-Pinocamphon* existiert noch ein *d-cis-* oder *d-Isopinocamphon* (I) (nach SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. 77. [1944.] 544,  $[\alpha]_D = +10,5^\circ$ ; *Semicarbazone*, F. 219°). Nach Vff. ist I u. seine Derivv. weniger stabil als die *trans*-Form u. besitzt etwas andere physikal. Daten, als von SCHMIDT angegeben.

Versuche: Darst. von *l-Isopinocamphol* (II), C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, nach KUWATA (C. 1938. I. 3633) aus dem linksdrehenden Ketoalkohol, Abkömmling des *d-Pinens*. Das erhaltene II vom F. 53°,  $[\alpha]_D = -29,2^\circ$  (Bzl., c = 0,1), ist von einem Öl begleitet, Kp.<sub>17</sub> 107–110°;  $[\alpha]_D = -7$  bis  $-9,7^\circ$  (Bzl.). Das *Phthalat* dieses Öls, F. 120°,  $[\alpha]_D = -19,4^\circ$  (A.), ergibt ein *Ba-Salz*, das aus A. in feinen langen Nadeln krist., im Gegensatz zum *Ba-Salz* der *d-trans*-Form. Die Verseifung des Esters gibt ein II vom F. 52°,  $[\alpha]_D = -28,7^\circ$  (Bzl.). — Aus II wird I durch Oxidation mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> erhalten u. besitzt einen Kp.<sub>18</sub> 93–94°;  $n_D^{20} = 1,474$ ;  $[\alpha]_D = +11,6^\circ$ . Die Red. mit Na in absol. A. gibt einen Alkohol, Kristalle,  $[\alpha]_D = +65^\circ$  (Bzl., c = 0,08), der *d-trans-Pinocamphol* (III) darstellt u. ein Öl,  $[\alpha]_D = +21,5^\circ$  (Bzl.), eine Mischung aus II u. III. — *Semicarbazone* des I, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>, mit 97,5% ein *Semicarbazone*, das aus kochendem Methanol einen F. 281–282° gibt,  $[\alpha]_D = -108^\circ$  (Essigsäure, c = 0,03); aus der Mutterlauge zwei weitere, F. 250°,  $[\alpha]_D = +55^\circ$  (Essigsäure), in Essigsäure stabil, u. F. 200°,  $[\alpha]_D = +56^\circ$  (Essigsäure), in Essigsäure instabil. Einw. von Essigsäure u. HCl auf *Semicarbazone*, F. 281–282°, u. Änderung der opt. Eigg. (Tabellen). Die Hydrolyse in der Hitze führt zum Gemisch *d-trans-d-cis-Pinocamphon* mit 97,5% Ausbeute: Kp.<sub>13</sub> 85°,  $n_D^{17} = 1,474$ ,  $[\alpha]_D = +18,1^\circ$ ; *Semicarbazone*, F. 243°. Genese: *d-Pinen*,  $[\alpha]_D = +41^\circ$ ; *2-Oxy-pinocamphon*,  $[\alpha]_D = -22,1^\circ$  (A.); II,  $[\alpha]_D = -29^\circ$  (Bzl.); I,  $[\alpha]_D = +11,6^\circ$ ; *Semicarbazone*, F. 282°,  $[\alpha]_D = -108^\circ$  (Essigsäure); regenerierte Mischung II u. III,  $[\alpha]_D = +18^\circ$ . (Ann. Chimie [12] 3. 585–90. Sept./Okt. 1948.)

ROTTER. 3550

Marcel Delépine und Marius Badoche, *Über das Pinocamphon aus Ysopöl*. (Vgl. vorst. Reff.) Vff. prüfen die Frage, ob *Ysopöl* (I) *trans-* (II) oder *cis-* (*iso*)-*Pinocamphon* (III) enthält. In Ergänzung zu GILDEMEISTER u. KÖHLER, sowie DULOU wird festgestellt, daß der Hauptbestandteil des I das *l*-III u. nicht das *l*-II ist. — Die bei Fraktionierung von I erhaltene zweite Fraktion (50%, Kp.<sub>11</sub> 75–90°) ergibt mit 72% ig. Ausbeute das reine *Semicarbazone*, F. 281° (A.);  $[\alpha]_D = +108^\circ$  (Essigsäure), erhalten. Aus den Mutterlauge wird ein zweites *Semicarbazone*, F. 251°,  $[\alpha]_D = -54^\circ$  (Essigsäure), erhalten. (Ann. Chimie [12] 3. 591–93. Sept./Okt. 1948.)

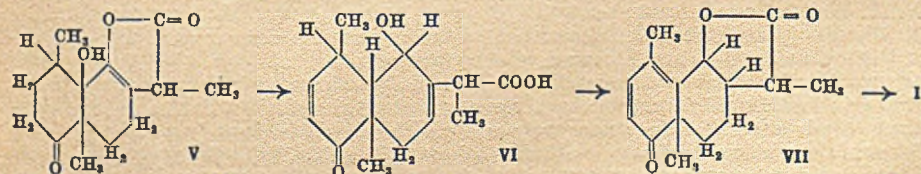
ROTTER. 3550

Marius Badoche, *Über die Semicarbazone des l-Menthons und des d-Isomenthons*. Die Verwendung von Eisessig als Lösungsm. hatte bei der Unters. der *Semicarbazone* des *Pinocamphons* Vorteile gebracht (vgl. vorst. Reff.). Unters. der Mutarotation von *l-Menthonsemicarbazone* (I) in Eisessig ergab, daß das Drehvermögen  $[\alpha]_D$  während der ersten Stdn. von  $-37,5$  auf  $-45^\circ$  abnimmt u. dann innerhalb einiger Tage auf  $+48,5^\circ$



ansteigt, um danach konstant zu bleiben. Das aus der Lsg. konstanter Drehung wiedergewonnene Semicarbazon besitzt einen F. von 125° (F. von I = 193°) u. ist zum Teil in Ae. löslich. Der in Ae. unlösl. Teil erweist sich als I, der äthylätherlösl. Anteil (85%) als *d*-Isomenthonsemicarbazon (II), C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, F. 136°; [α]<sub>D</sub> = +79°. [α]<sub>D</sub> von II in Eisessig ist ebenfalls nicht konstant, sondern fällt im Verlauf einiger Tage auf +52°, um dann konstant zu bleiben. Das aus der Lsg. wiedergewonnene Semicarbazon hat einen F. von 130° u. besteht — nach dem Ergebnis der Äthylätherextraktion — zu 85% aus II u. zu 15% aus I. Zwischen beiden stellt sich also in Eisessigsig. ein Gleichgewicht ein. — Eine Mischung von 16% I u. 84% II weist ein [α]<sub>D</sub> von +53° auf, 6° mehr als nach der Mischungsregel berechnet. — Bei der Hydrolyse von I mit n-HCl wird ein Gemisch von überwiegend l-Menthon mit wenig d-Isomenthon erhalten (verd. HCl wirkt auf l-Menthon unter den Bedingungen der Hydrolyse nur wenig isomerisierend, bei der Hydrolyse von II wird ein Gemisch von überwiegend d-Isomenthon u. wenig l-Menthon erhalten. (Ann. Chimie [12] 4. 449—58. Juli/Aug. 1949. Paris, Coll. de France, Organ. Chem. Labor.) L. LORENZ. 3550

Wesley Cocker, B. E. Cross und Cyril Lipman, *Die Konstitution von Pseudosantonin*. 5. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Chemie des Desmotropopseudosantonins*. (4. vgl. C. 1948. II. 402.) Vff. bringen neue Beweise für ihre Annahme, daß das *Desmotropopseudosantonin*, jetzt als (+)-β-Desmotropopseudosantonin (I) bezeichnet, die Konst. eines gesätt. Lactons besitzt. Das Absorptionsspekt. von I ähnelt dem des *Phenols* u. der γ-[6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-1-naphthyl]-buttersäure, es ist verschied. von dem Spekt. von *Eugenol*, *Isoeugenol* oder von dem eines α.β-Butenolids, dem *Lacton der 1-Keto-5-methoxy-6.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-2-α-propionsäure*. Ist I gesätt., so sollten infolge verschied. Konfiguration an der C<sub>8</sub>—C<sub>9</sub>-Bindung oder am C<sub>11</sub> Möglichkeiten zum Auftreten von stereoisomeren Verb. bestehen. Vff. konnten auch die danach möglichen 3 zu I isomeren Verb. isolieren. So entsteht beim Erwärmen von *Pseudosantonin* (V) mit 55% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine rote Lsg., aus der neben I durch Kristallisation aus verd. A. u. Bzl. α-(+)-*Isodesmotropopseudosantonin* (II), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, F. 251—253°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +68,5° (c = 0,71, A.); *Acetat*, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 244,5 bis 245,5°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +64,1° (c = 0,4, Chlf.), gewonnen werden kann. Die rote Mutterlauge enthält wahrscheinlich die opt. Antipoden von I u. II. Eine weitere Desmotropoverb., α-(+)-*Desmotropopseudosantonin* (III), Nadeln aus verd. A., F. 171—172°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +155° (c = 0,7, Chlf.); *Acetat*, F. 214° (A.), [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +121° (c = 0,55, Chlf.); *Methyläther*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Platten aus verd. A., F. 150°, entsteht aus I durch Erhitzen mit wasserfreiem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Xylol u. Behandlung mit HCl neben einer festen Lsg. von I u. III. Ähnlich bildet sich aus II β-(+)-*Isodesmotropopseudosantonin* (IV), F. 268—270°, [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> = +165° (c = 0,4, Chlf.); *Acetat*, Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 223—224°, [α]<sub>D</sub><sup>14</sup> = +135° (c = 0,3, Chlf.), es kann auch durch Erhitzen von II auf 250—270° erhalten werden. — Vgl. der Werte für die opt. Rotation von I, II, III u. IV unter Berücksichtigung der Bldg. der Verb. zeigt, daß bei I u. II die Konfiguration am C<sub>11</sub> die gleiche wie bei V ist, während bei der Bldg. von III u. IV hier Inversion eintritt, das C<sub>11</sub>-Zentrum in V ist danach linksdrehend, seine genaue Stärke kann wegen der Vicinaleffekte von C<sub>5</sub> u. C<sub>9</sub> nicht bestimmt werden. Wegen der fast gleichen Drehung in I u. II muß jedoch eines dieser beiden Zentren nur einen kleinen Beitrag zur Drehung der Verb. liefern. — Die Bldg. der Desmotropoverb. erfolgt über die Zwischenstufe der *Pseudosantoninsäure* (VI), die aus V mit kalter konz. HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht u. über deren Konstitutionsbeweis Vff. später berichten wollen, bei dieser Rk. erfolgt Verseifung des Lactons, Wasserabspaltung aus C<sub>1</sub>—C<sub>10</sub> u. Wanderung der entstehenden Doppelbindung in Konjugation zur Carbonylgruppe, falls man für V die angegebene Formel annimmt. VI soll dann nach Ansicht der Vff. zunächst unter erneuter Lactonisierung u. Wanderung auch der 2. Doppelbindung in VII, dieses unter Umlagerung (Wanderung des Methyls vom C<sub>5</sub> zum C<sub>3</sub> u. Aromatisierung) schließlich in I übergehen:



Daß die Methylgruppe in I sich wirklich in 3-Stellung befindet u. nicht erst beim Schmelzen mit KOH aus der 2-Stellung dorthin wandert, konnte durch einen Kontrollvers. nachgewiesen werden: *3.4-Dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-1-naphthol* u. *3.4-Dimethyl-*



*I-naphthol* bleiben bei dieser Rk. unverändert. — Aus I u. Phenylhydrazin entsteht bei 140—150° das *Phenylhydrazid* der  $\beta$ -(+)-*Desmotropopseudosantoninsäure*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus verd. A., F. 228—229°, der *Methyläther* dieser Verb., C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 212—213°, analog aus dem Methyläther von I. — *Carbanilat* von I, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, Platten aus A., F. 222 bis 223°; *Acetat* von I, aus V in Acetanhydrid mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50°, aus A., F. 230 bis 231°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 959—64. April. Dublin, Techn. Coll.) KRESSE. 3900

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

A. Fredrik v. Eriksson, *Über die Veränderung der Teilchengrößenverteilung beim Polymethacrylsäuremethylester während der Polymerisation*. Es wird die Veränderung des Umsatzes u. der Grundviscosität mit der Zeit bei der Blockpolymerisation von Methacrylsäuremethylester mit Benzoylperoxyd als Katalysator untersucht. Es werden Verteilungs- u. Häufigkeitskurven bei verschied. Katalysatormengen u. verschied. Umsätzen aufgestellt. Die Kurven zeigen mehrere Maxima. — Einteilung der Polymerisations-Rk. in 3 Phasen. Während der ersten, der stationären Phase, sind Geschwindigkeit der Keimbildg. u. des Kettenwachstums konstant. Kettenabbruch erfolgt durch Kettenübertragung oder bimol. Rk. zweier wachsender Ketten. Während der zweiten Phase (bei 10—20% Umsatz beginnend) ist die Mischung so viscos, daß die Inaktivierung zwischen wachsenden Radikalen immer mehr nachläßt. Dieselbe kinet. Kette kann für mehr stabile Moll. als in der ersten Phase Anlaß geben. Die Polymerisationsgeschwindigkeit u. das Mol.-Gew. der Polymeren nehmen zu. Die dritte Phase ist durch allmähliches Nachlassen der Rk. charakterisiert. Bei 92—96% Umsatz hört die Rk. auf, je nach der Anfangskonz. des Katalysators. (Acta chem. scand. 3. 1—12. 1949. Upsala, Univ., Physikal.-chem. Inst.) LANTZSCH. 4010

P. P. Kobeko, G. P. Michailow und S. I. Nowikowa, *Die Bestimmung des Dipolmomentes gemischter Polymerer*. Aus den Messungen von  $\tan \delta$  (Verlustwinkel) u. der DE.  $\epsilon$  als Funktion von  $t^0 C$  sowie von  $\lg \tau$  ( $\tau$  Relaxationszeit) u. der Molekularpolarisation  $P$  als Funktion von  $1/T$  ergab sich für die gemischten Polymeren von *Methylvinylketon* (I) u. *Methylmethacrylat* (II) mit *Styrol* die Werte  $\mu_I = 1,16 \cdot 10^{-18}$  u.  $\mu_{II} = 2,16 \cdot 10^{-18}$  egs, die gut mit der nach der DEBYESchen Meth. der polaren Lsgg. gewonnenen übereinstimmen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 111—15. Jan. 1949. Leningrad, Physik.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Polytechn. Kalinin-Inst.)

AMBERGER. 4010

P. P. Kobeko, G. P. Michailow und S. I. Nowikowa, *Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von gemischten Polymeren* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. geben im wesentlichen die Kapazitätsänderungen ( $\Delta C/C$ ) % im Temperaturbereich -100 bis +100° für verschied. Konz. von Mischpolymeren von *Methylvinylketon* u. *Methylmethacrylat* in *Styrol*. Es ergibt sich ein monotoner, meist sogar ein linearer Verlauf. Es zeigte sich, daß es möglich ist, durch die Auswahl geeigneter Konz. in einem großen Temperaturgebiet eine vollständige Kompensation des Temperaturganges der Kapazität zu erreichen. Das weist darauf hin, daß die Elektronen- u. die Dipolpolarisation in Makromoll. im äußeren elektr. Feld unabhängig voneinander sind. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 116—19. Jan. 1949.)

AMBERGER. 4010

L. K. J. Tong und W. O. Kenyon, *Polymerisationswärmen*. 4. Mitt. *Mischpolymerisation*. (3. vgl. J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1402.) Es werden Mischpolymerisate von *Vinylacetat* (I) mit *Maleinsäureanhydrid* (II), *Maleinsäure*- (III) u. *Fumarsäurediäthylester* (IV) u. von *Isopropenylacetat* (V) mit II u. Benzoylperoxyd als Katalysator hergestellt. I polymerisiert vorzugsweise im äquimol. Verhältnis mit der 2. Komponente, bis diese aufgebraucht ist, u. dann polymerisiert es allein weiter. Die Polymerisationswärme für äquimol. Mischpolymerisation in kcal pro Mol sind: I + II = 20,2 ± 0,4; I + III = 20,0 ± 0,2; I + IV = 18,6 ± 0,3 u. V + II = 17,8 ± 0,4. Unterschied in den Mischpolymerisationswärmen von I + III u. I + IV beträgt 1,4 kcal. Isomerisationswärme  $\frac{1}{2}$  III  $\rightarrow$   $\frac{1}{2}$  IV = 2,1 kcal. Hieraus schließen Vff., daß Mischpolymerisate von I + III nicht strukturell ident. mit denen von I + IV sind. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1925—29. Juni 1949. Rochester 4, N. Y., Kodak-Forschungs-Labor.)

LANTZSCH. 4010

Paul Doty und Robert F. Steiner, *Lichtzerstreuung von Lösungen von geladenen Makromolekülen*. In der üblichen Theorie der Lichtstreuung von verd. Lsgg. wird die Annahme gemacht, daß die Schwankungen in der Konz. in benachbarten Volumenelementen unabhängig sind. Im Hinblick jedoch auf die langweiligen abstoßenden Kräfte, die zwischen ähnlich geladenen Proteinen oder polymeren Elektrolyten in Lsgg. von sehr geringer Ionenstärke wirksam sind, ist die obige Annahme nicht gültig. Vff. betrachteten daher die Theorie solcher Lsgg. vom Standpunkt der Verminderung der Streuung pro Mol. als ein Ergebnis der intermol. Interferenz. Es läßt sich leicht ein Ausdruck ableiten, bei welchem die Berechnungen analog der Lsg. des Problems der Röntgenbeugung in monoatomaren Gasen sind. Für die Intensität des pro Volumeneinheit der bestrahlten Lsg. gestreuten Lichtes,



wenn der einfallende Strahl vertikal polarisiert u. das gestreute Licht in der Ebene senkrecht zum elektr. Vektor beobachtet wird, erhält man  $i = K M c P \{1 - (\Psi/V) \Phi(KS d)\}$ . Die Konstante K hat den Wert  $K = 2 n_0^2 J_0 (d n/d c)^2 (N_0 \lambda^4 r^2)$ ; in diesem Ausdruck bedeuten  $n_0$  den Brechungsindex des Lösungsm.,  $J_0$  die Intensität des einfallenden Lichtes mit der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $d n/d c$  das Inkrement des Brechungsindex, das auf der Gewichtskonz.  $c$  basiert,  $N_0$  die AVOGADROsche Zahl,  $r$  den Abstand von der streuenden Lsg. zum Detektor. Das Mol.-Gew. des gelösten Stoffes ist durch  $M$  dargestellt u. die innere Interferenzfunktion, die der Einheit entspricht, wenn die gelösten Moll. klein sind relativ zur Wellenlänge, durch  $P$ . Wenn  $\alpha$  in der Größenordnung von einigen Hundert Å ist, dann fällt  $i/c$  sehr schnell von seinem Wert für unendliche Verdünnung u. wird angenähert konstant bei Konz. von ca. 1 g/Liter. Wenn  $P$  gleich eins sind, dann wird die Intensität des nach rückwärts gestreuten Lichtes die des nach vorwärts gestreuten Lichtes übertreffen. Das Verhältnis der Intensitäten des nach vorwärts u. rückwärts gestreuten Lichtes sollte sich mit steigender Konz. vermindern von der Einheit bei unendlicher Verdünnung, sollte durch ein Minimum gehen u. dann wieder dem Wert der Einheit zustreben, wenn sich  $d$  vernachlässigbaren Werten nähert. Vff. untersuchten dieses Verh. für Lsgg. von mehreren makromol. Elektrolyten u. für salzfreie Lsgg. von *Rinderserumalbumin*. (J. chem. Physics 17. 743—44. Aug. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Gibbs Memorial Labor.)

GOTTFRIED. 4070

J. M. Creeth, D. O. Jordan und J. Masson Gulland, *Desoxyptentose-Nucleinsäuren*. 4. Mitt. *Die Elektrophorese der Desoxyptentosenucleinsäure des Kälberthymus*. (3. vgl. C. 1948. I. 822.) Frühere Unterss. haben gezeigt, daß die Nucleinsäure des Kälberthymus elektrophoret. mit großer Beweglichkeit nach der Anode wandert. Diese Beobachtungen konnten bei allen verwendeten Ionisierungsgraden u.  $p_H$ -Werten bestätigt werden. Die Diffusion erfolgt entsprechend dem bekannten hohen Mol.-Gew. u. dem monodispersen Charakter langsam. Die Gleichmäßigkeit der elektrophoret. Wanderung beweist eindeutig den hohen Grad einer mol. Homogenität. Die Konstanz der Beweglichkeit bei wachsender Konz. des Desoxyptentosenucleations wird bestimmt durch die Viscosität des Lösungsmittels. Die Ähnlichkeit der Beweglichkeit- $p_H$ -u. der elektrometr. Titrationskurven der Desoxyptentosenucleationen ist weitgehend abhängig von dem Säure-Basen-Charakter. Der kleine Anstieg der Beweglichkeit über dem  $p_H$ -Bereich von 7—10 ist in Übereinstimmung mit der nicht vorhandenen Pufferwrkg. oberhalb dieses Bereiches. Bei  $p_H$  11—12 werden plötzlich dissoziierte Gruppen von an einem akt.  $H_2$  gebundenen Aggregat frei. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1406—09. Juni. Nottingham, Univ., Courtauld Inst. of Biochem.)

J. FISCHER. 4070

J. M. Creeth und D. O. Jordan, *Desoxyptentose-Nucleinsäuren*. 5. Mitt. *Ein Versuch zur Aufklärung der elektrophoretischen Beweglichkeiten der Desoxyptentosenucleinsäure des Kälberthymus*. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Ladung eines *Desoxyptentosenucleations* wird bei den verschied. Ionisierungsgraden mit Hilfe der Membranpotentiale bestimmt. Die Werte liegen beträchtlich niedriger als sie aus analyt. u. Molekulargewichtangaben errechnet worden sind. Für die Berechnung der Beweglichkeit wurde die Gleichung von GOBIN verwendet:

$$u = \frac{2Q}{(1+2a) \cdot F'(\alpha) \cdot \pi \eta} \cdot \left[ \frac{K_0 (\alpha a + \nu_1)}{(\alpha a + \nu_1) K_1 (\alpha a + \nu_1)} \right] + \ln \frac{(a + \nu_1)}{a}$$

( $u$  = Beweglichkeit,  $Q$  = Ladung,  $l$  u.  $a$  = Länge u. Radius der zylindr. Kolloidteilchen,  $\nu_1$  = der ungefähre Ionenradius,  $\kappa$  = DEBYE-HÜCKEL-Ionisierungsfunktion,  $F'(\alpha)$  = Randorientierung der Teilchen,  $\eta$  = Viscositätskoeff. des Lösungsm.,  $K_0$  u.  $K_1$  = Besselfunktionen). Die Teilchenladung variiert sehr mit dem Ionisierungsgrad; außerdem ist sie stets viel kleiner als 2,664, der errechnete Wert. Dagegen besteht gute Übereinstimmung der elektrophoret. Beweglichkeiten bei niedrigen Ionisierungsgraden zwischen den gefundenen u. den errechneten Werten, bei den höheren sind dagegen beträchtliche Unterschiede vorhanden. Es wird eine mögliche Erklärung gegeben. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1409—13. Juni.)

J. FISCHER. 4070

D. J. Cosgrove und D. O. Jordan, *Desoxyptentose-Nucleinsäuren*. 6. Mitt. *Die elektrometrische Titration der sauren und basischen Gruppen der Desoxyptentosenucleinsäuren von Lämmerthymus und Heringssperma*. (5. vgl. vorst. Ref.) Die sauren u. bas. Gruppen der *Tetra-Na-Salze der Desoxyptentosenucleinsäuren* von Lämmerthymus u. Heringssperma werden bei Verwendung von  $H_2$ -Elektroden elektrometr. titriert. Die Ergebnisse decken sich mit denen der 2. Mitt. (C. 1948. I. 821). Die bei  $p_H$  2,0—5,0 titrierten Gruppen sind  $-NH_3^+$ -Gruppen, die bei  $p_H$  8,0—12,0 titrierten sind  $-NH-CO$ -Gruppen. Zwischen der Struktur der Nucleinsäuren des Lämmerthymus u. denen des Heringsspermas besteht kein Unterschied. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1413—15. Juni.)

J. FISCHER. 4070

Bernard Angla, *Les Complexes de la thio-urée avec les composés organiques*. Paris: Masson. 1949. (63 S.)  
V. Grignard, G. Dupont et R. Loequin, *Traité de chimie organique*. T. V. Nouveau tirage. Paris: Masson et Cie. 1949. (1020 S.) fr. 2900.—.



Jean Guy, Contribution à l'étude du polymorphisme des acides cinnamiques et des chalcones. Paris: Masson. 1949. (59 S.)

Charles Prevost, Leçons de chimie organique. T. I. Chimie organique générale. Hydrocarbures. Paris: Société d'édition d'enseignement supérieur. 1950. (293 S.) fr. 1000,—.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Richard Kuhn, *Über einige Probleme der biochemischen Genetik*. Übersicht. Die Zelle als aufzuklärendes chem. Industrierwerk. — *Tryptophan-Synth.* durch *Neurospora* — *Arginin-Synthese*. — Leistungsfaktoren bei *Mais*. — Resistenzfaktoren bei *Kartoffeln*. — Probleme der *Pigment-Bildung*. — *Gen-* u. *Carcinom-Probleme* der Sexualität. — Entwicklungsgeschichte einer mutierten Zelle. (*Angew. Chem.* 61. 1—6. Jan. 1949.) JUNG. 4101

Chomse, *Deuterium und seine Bedeutung für Probleme der Chemie und Biologie*. Vf. schildert zusammenfassend Darst. von D<sub>2</sub> u. D<sub>2</sub>-Verbb.; charakterist. Beispiele zeigen deren Bedeutung für strukturellem. stoffwechselfysiolog. u. genet. Fragen. (*Mh. Veterinärmed.* 4. 191—93. Okt. 1949.) U. JAHN. 4102

Jerome Cornfield, *Speicherung von Radon durch die Maus*. 2. Mitt. *Methode zur Schätzung des Rn-Zerfalls aus experimentellen Angaben*. (1. vgl. C. 1950. I. 989.) In Fortsetzung der Verss. von HOLLICROFT u. LORENZ (vgl. 1. Mitt., 1. c.) wird ein Verf. zur Schätzung des Rn-Zerfalls aus experimentellen Angaben abgeleitet. Die Fehlergrenzen der Meth. werden diskutiert, so daß sich die Gültigkeit der Meth. nicht nur allein für Rn angeben läßt. (*Nucleonics* 5. Nr. 4. 68—75. Okt. 1949. Bethesda, Md., National Cancer Inst.) G. SCHMIDT. 4102

Bugard, *Die Ultraschallwellen. Ihre biologischen Wirkungen*. (Vgl. C. 1950. I. 250.) Zusammenfassende Darst. über die biol. Wrkg. von Ultraschallwellen unter Berücksichtigung der Ultraschalltherapie. (*Atomes* 5. 3—6. Jan. 1950.) KLEVER. 4102

Th. Hüter, *Messung der Ultraschallabsorption in tierischen Geweben und ihre Abhängigkeit von der Frequenz*. Nach einer noch nicht veröffentlichten opt. Meth. unter photometr. Auswertung der nach DEBYE-SEARS auftretenden Lichtbeugung an Ultraschallwellen wurde bei den Frequenzen  $f = 1,5, 2,4$  u.  $4,5$  MHz an frischen Gewebeproben verschied. Dicke  $d$  von *Niere* (I), *Leber* (II), *Herz* (III) u. *Zunge* (IV) des Rindes der Ultraschallabsorptionskoeff.  $\alpha$  gemessen. Dabei wurden für kleines  $d$  größere  $\alpha$ -Werte erhalten als für größeres infolge der im Interferenzfeld auftretenden zusätzlichen Scherungswirkungen (erhöhter Energieumsatz in den oberen Gewebeschichten). Für  $\alpha/f \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}/\text{Sek.}$  wurden so die von  $f$  unabhängigen Werte gefunden: 2,35 (I), 1,8 (II), 3,75 (III), 5,75 (IV quer) u. 2,8 (IV längs). (*Naturwiss.* 35. 285—87. 1948 ausg. Febr. 1949. Erlangen, Siemens-Reiniger-Werke.) FUCHS. 4102

A. Frey-Wyssling, *Submicroscopic Morphology of Protoplasm and its Derivatives*. New York, Amsterdam, London: Elsevier Pbl. Co. 1948. (VIII + 255 S. m. 161 Abb.) § 6,—.

B. Rajewsky und M. Schön, *Biophysik*, Teil II. Bd. 22 der „Flat-Berichte, Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946“. Wiesbaden: Dieterich'sche Verlagsbuchh. 1948. (411 S.) DM 10,—

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

W. F. Kuprewitsch, *Außenzellige Fermente der Leitgewebe von Hölzern*. An 4—6-jährigen Zweigen verschied. Bäume werden die auf die Umgebung wirksamen Fermente im Cambium (C), Bast (B) u. Holzstoff (H) bestimmt. Hochakt. u. am weitesten verbreitet sind *Amylase* (I), *Urease* (II), *Invertase* (III) u. *Katalase* (IV). In C u. H ist  $\beta$ -Amylase, in B  $\alpha$ -Amylase vorherrschend. Die H-Fermente der Laubbäume sind aktiver als die der Nadelhölzer, C u. B enthalten: I, II, III, IV, Tyrosinase (V), Phenolase (VI), Asparaginase, Cellulase, Protease u. Lipase. Laubbaum-H enthält I, II, III u. wenig akt. V u. VI. Der Fermentapp. von B u. H ermöglicht die Beteiligung des Leitgewebes an den Anpassungs-Rkk. an die Umgebung. Durch Fremdstoffinjektion können einige physiolog. Prozesse, darunter der Kohlenhydrataustausch, verändert werden. (*Ботанический Журнал [Bot. J.]* 34. 613—17. Nov./Dez. 1949.) LEBTAG. 4210

Sanae Mee, *Studien über die Carboxylase der Soja-Keimlinge*. Der bereits für Würzelchen von Erbsen durch HOROWITZ u. HEGARD (C. 1941. II. 2213) geführte Nachw. von Carboxylase (I) wird jetzt auch für die Keimlinge von Sojabohnen erbracht (Messung der Bldg. von CO<sub>2</sub> aus Brenztraubensäure; WARBURG-Apparat). Die Aktivität der I erreicht ein Maximum im ersten Stadium des Keimens (etwa am dritten Tage nach vorangehendem eintägigem Weichen) u. fällt dann mit dem Wachsen der Würzelchen. Sie kann aber durch Cocarboxylase + Mn wieder hergestellt werden, jedoch nicht über das beim Keimen erreichte Maximum hinaus. Der Geh. an *Thiaminpyrophosphat* (= Cocarboxylase) ändert sich parallel mit der nachweisbaren I-Wrkg. unter gleichzeitiger entsprechender Änderung



des Geh. an freiem *Thiamin*. — Die Bldg. von *Acetoin* wird als Maßstab für die Verwertung der Kohlenhydrate angesehen. — Verss. zur Aufspaltung der I in Coferment u. Apherment waren ohne Erfolg. — Es werden Werte für den Einfl. der Konz. an Apherment, Coferment u. Mn gegeben. (Arch. Biochemistry 22. 139—48. Mai 1949. Osaka, Japan, Univ., Labor. of Biochem.) HESSE. 4210

L. K. Osstrowskaja, *Über Besonderheiten der Peroxydasereaktion bei Kok-Saghyz*, Unters. der Oxydations-Reduktions-Prozesse, bes. der Aktivität von oxydierenden Fermenten beim *Kok-Saghyz* (K-S) im Zusammenhang mit dem Kautschukbildungsvermögen bei dieser Pflanze ergab verschied. Besonderheiten der *Peroxydase*-Rk. bei K-S im Vgl. mit Zuckerrübe, Mohrrübe u. Meerrettich. Die *Peroxydase*aktivität wurde in Auszügen aus dem pflanzlichen Material (Filterrien führt zur Schädigung der Aktivität!) mittels *Guaiajol* (I) u. *Pyrogallol* (II) bestimmt. Unters. des Einfl. von  $\text{NaNO}_3$  in mol. Lsg. auf letztere Rkk. ergab, daß die *Peroxydase*-Rk. mit I bei K-S geschwächt, bei den übrigen untersuchten Pflanzen hingegen verstärkt wird. Augenscheinlich liegen in den Geweben des K-S leichtlös. Stoffe vor, die durch Rk. mit  $\text{NaNO}_3$  die Oxydations-Rk. abbremsen oder schon gebildete Oxydationsprod. reduzieren. Die *Peroxydase*oxydations-Rkk. von I u. II unterscheiden sich durch die entgegengesetzte Wrkg. von  $\text{NaNO}_3$  u. Phosphaten. Die Rk. mit I wird durch  $\text{NaNO}_3$  verstärkt (Ausnahme K-S), durch Phosphate geschwächt. Bei II findet man umgekehrte Verhältnisse. Bei Herst. von Auszügen aus pflanzlichen Materialien in Ggw. von Phosphaten geht viel mehr *Peroxydase* in Lsg., als bei rein wss. Auszügen. Anwendung von mol.  $\text{NaNO}_3$  erlaubt, in einem Arbeitsgang die Gesamtmenge der *Peroxydase* zu extrahieren. (Биохимия [Biochimia] 15. 14—24. Jan./Febr. 1950. Inst. für Pflanzenphysiol. u. Agrochem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) ULMANN. 4210

Norbert Henning, Ludwig Demling und Ursula Härtlein, *Die Serumperoxydase, ein Gradmesser des pathologisch gesteigerten Granulocytenzerfalls. Leukocyten- bzw. Serumperoxydase unterscheidet sich durch ihre Wirksamkeit im nichtsauren Milieu u. Hitzelabilität von den „Hämoglobinperoxydase“*. Bei Durchunters. aller erreichbaren menschlichen Organe fand sich Leukocytenperoxydase nur in Granulocyten, Monocyten sowie in Endothelzellen seröser Häute, welche das Ferment mit Leukocyten phagocytiert haben dürften. Fermentpositiv waren ferner Mundspeichel, Milch u. anacider Magensaft. Im Blutserum vorhandene Peroxydase hängt mit dem Leukocytenzerfall zusammen. (Klin. Wschr. 27. 222—23. 1/4. 1949. Fürth, Med. Klinik des Stadtkrankenhauses.) JUNG. 4210

B. Ek, H. v. Euler und L. Hahn, *Zur Kenntnis tierischer Phosphatasen*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1950. I. 303.) Vff. untersuchen an einer aus Kalbsdarmschleimhaut dargestellten *Phosphatase* mit *Ribonucleinsäure* (nach BRACHET gereinigtes Handelsprod.) u. *N-β-Glycerophosphat* als Substrat die Spaltung dieser alkal. Phosphatase in prosthet. Gruppe u. Apenzym u. fanden, daß das dialysierbare, niedrigmol. Coenzym wirksam bei Verwendung beider Substrate ist. Auch Aminosäuren (*Alanin*) sind gegenüber beiden Substraten als Aktivatoren wirksam. Mitt. von Verss., wonach die *Ribonucleophosphatase* durch Dialyse inaktiviert, durch Kochsaft, *Alanin* u. Dialysat reaktiviert werden kann. (Ark. Kem. Mineral. Geol., Ser. B 26. Nr. 10. 1—6. 1949. Stockholm, Univ., Inst. für organ.-chem. Forsch.) SCHORMÜLLER. 4210

Bernard Becker und Jonas S. Friedenwald, *Die Hemmung der Glucuronidase durch Ascorbinsäure und durch Heparin*. Der von FISHMAN u. ALTMAN (Fed. Proc. 7. [1948.] 154) beschriebene, nichtdialysierbare, hitzestabile Inhibitor der Glucuronidase (I) im Serum von Säugetieren wird näher untersucht. Das Kammerwasser von Rinderaugen enthält einen Hemmkörper für die mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gefüllte I der Rattenleber. Dieser wird durch Kochen bei  $\text{pH}$  4 zerstört u. ist dialysierbar. Nach seiner Entfernung durch Dialyse findet sich im Kammerwasser sogar ein Aktivator für I. Auch die im Kammerwasser nachgewiesene *Ascorbinsäure* wirkt als Hemmkörper (80—90% Hemmung bei Konz., die denen des Kammerwassers entsprechen; 20—30% Hemmung bei Konz., die denen des Blutes entsprechen). *Heparin* hemmt die ausgefällte I zu 50%, unabhängig von der zugesetzten Menge (auch bei 100facher Erhöhung der Konzentration). In Homogenaten von Leber, Niere, Submaxillaris u. Samenblase der Ratte ist dagegen die I durch *Heparin* zu 70—85% gehemmt. Hiernach wird angenommen, daß mindestens zwei Glucuronidasen vorhanden sind. — Ähnlich wirkt auch ungereinigte *Hyaluronsäure*. — Die Hemmwrkg. beider wird durch vorangehende Behandlung mit Präpp. aus Testes aufgehoben. Es scheint, daß dies nicht auf Ggw. eines Aktivators, sondern auf einer Gegenwrkg. gegen den Inhibitor beruht. (Arch. Biochemistry 22. 101—07. Mai 1949. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ., Wilmer Ophthalmolog. Inst.) HESSE. 4210

Otto Warburg, Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten. Freiburg i. Br.: Editio Cantor. 1949. (195 S.)

Otto Warburg, Heavy metal prosthetic groups and enzyme action. London: Oxford Univ. Press (Geoffrey Cumberlege). 1949. (XII + 230 S. m. Fig.) s 18,—.



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

A. Je. Libinson, *Vergleichende Charakteristik verschiedener bei der bakteriologischen Diagnostik der Ruhr verwendbaren Nährböden*. Verminderung des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> u. des Fuchsin um 60% u. Ersatz des Natriumdesoxycholats durch trockene Galle verbesserte den LEIFSONSCHEN Nährboden. Man erhält mit dieser Modifikation häufiger positive Resultate. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949. Nr. 7. 57—58. Juli. Rostow, Med. Inst., Lehrstuhl für Mikrobiol.) DU MANS. 4310

Jean Solomidès und E. Bourland, *Über die Selbstverstärkung der Wirkung von Na-p-Aminosalicylat in konzentrierter Lösung*. Konz. Lsgg. von Na-p-Aminosalicylat wirken 300mal stärker tuberkulostat. als verd., was auf Polymerisation der Moll. zurückgeführt wird. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 143. 181—83. Febr. 1949.) MARSSON. 4320

Je. B. Ginsburg und N. P. Petrowa, *Serologische Bestimmung des Typus der typhösen Vi- und O-Bakteriophagen*. Die gegen Vi-Phagen eingestellten Seren verminderten nicht die Aktivität der O-Phagen u. umgekehrt waren die O-Phagenseren unwirksam gegen die Vi-Phagen. Damit wäre die Verschiedenheit der Antigenstruktur beider Phagen beim Typhus erwiesen. Vff. konnten in Moskau einen neuen serolog. Typus des Vi-Phagus isolieren. Sie konnten die isolierten Vi- u. O-Phagen in eine Reihe von Untertypen trennen. Sie bedienen sich dabei der serolog. Meth. u. der Prüfung der Phagenwrkg. auf verschied. Typen der Stämme. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949. Nr. 7. 28—33. Juli. Moskau, Gebiets-Metschnikow-Inst. für Epidemiol., Mikrobiol. u. Infektionskrankheiten.) DU MANS. 4321

G. B. Forbes, *Penicillinresistente Staphylokokken*. Bisher publizierte Angaben über die Penicillin (I)-Resistenz von Staphylokokken schwanken je nach Art der Erregerquelle in beträchtlichem Maße: Nach VOUREKA u. HUGHES waren 7,6% der (von nicht akut mit Staphylokokken infizierten Versuchspersonen) isolierten Staph. I-resistent; nach BARBER stieg der Prozentsatz der durch resistente Staph. verursachten akuten u. resistenten Infektionen von 14% im Jahr 1946 auf 59% im Jahr 1948. Nachprüfungen des Vf. ergaben, daß von den ambulant behandelten Patienten 10%, von den klin. behandelten 68% Träger von I-resistenten Staph. waren. (Brit. med. J. 1949. I. 591—92. 2/4. England, Canterbury, Kent.) LAUBSCHAT. 4340

E. Augustus Swart, *Die Verwendung der Gegenstromverteilung für die Charakterisierung von Streptomyces-Antibiotizis*. Es wird nachgewiesen, daß Streptothricin (S) u. „SVI“ (HUTCHISON, SWART u. WAKSMANN, Arch. Biochem., im Druck) ident. sind. Als Phasen der Gegenstromverteilung wurden Boratpuffer von verschied. pH u. „Pentazol“ zusammen mit Stearinsäure als Träger verwendet. Im Vgl. mit Bicarbonatpuffer werden bei den S dieselben Verteilungskoeffizienten erhalten, während für Streptomycin, möglicherweise infolge Rk. des Borats mit dessen Zuckeranteil, andersartige Verteilungen erfolgen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2942—44. 16/8. 1949. New Brunswick, N. J., State Univ. of New Jersey.) GIBIAN. 4340

W. W. Umbreit, *Ein Grund für die Wirkung von Streptomycin*. Ähnlich wie GEIGER (Arch. Biochem. 15. [1947.] 227) für Serin bei einem bestimmten Escherichia coli-Stamm gezeigt hat, stimuliert auch bei einem Gratia-Stamm von E. coli eine vorangehende Oxydation von Fumarat (I), die nachfolgende von Threonin (II). Bei Anwesenheit von Streptomycin (III) unterbleibt die Stimulation. Hierbei ist die Desaminierung von II unabhängig von III. Bei Ggw. von I oder gleichzeitiger Ggw. von I u. III wird daran anschließend nur 1/2 O<sub>2</sub> unter Freisetzung von 1 CO<sub>2</sub> aufgenommen. Bei vorangegangener Oxydation von I ohne III dagegen, geht die Oxydation weiter infolge Ggw. eines Oxydationsprod. (IV) von I, dessen Bldg. (nicht Wirksamkeit!) offensichtlich durch Anwesenheit von III gehemmt wird. Studien an I u. Pyruvat machen es wahrscheinlich, daß IV Oxalacetat ist. Die Wirksamkeit von III beruht also offenbar auf einem Eingriff in den aus einer Pyruvat/Oxalacetatkondensation bestehenden Endprozeß der Atmung. (J. biol. Chemistry 177. 703—14. Febr. 1949. Rahway, N. J., Merck Inst. for Therapeutic Res.) GIBIAN. 4340

D. W. Chadwick, H. Smith, E. F. Annison und W. T. J. Morgan, *Serologische Eigenschaften des Magen-Mucins von Schweinen*. Neben dem menschlichen Blutgruppencharakter A, der in Schweine-Mucin festgestellt wurde, gibt es noch eine andere Mucoid-Komponente mit der Eig. „O“. MORGAN u. WATKINS werten diese nicht als ein Produkt des O-Gens, sondern als ein Grundmaterial von heterogenem Charakter, das sie als „H-Substanz“ bezeichnen. — Vff. untersuchten die Verteilung der serolog. Charaktere A u. H an 120 Schweine-Magenschleimhäuten. Die Schleimhäute wurden bei der 1. Meth. einer Autolyse im sauren Milieu (pH 3) überlassen; anschließend wurde mit A. von —18° gefällt. Die serolog. Prüfung des Mucoidmaterials erfolgte nach der Technik von MORGAN



u. KING (vgl. C. 1944. II. 857). Die H-Aktivität wurde an der Hemmung der Agglutinationswrkg. von Aalserum auf Zellen der Gruppe O bestimmt. Menschliche Substanz aus Speichel oder pseudomucinhaltiger Fl. von Ovarialcysten vermag diese Agglutinationswrkg. vollkommen zu verhindern. 58% der untersuchten Magenschleimhäute zeigten A-Aktivität, daneben auch schwächere H-Wrkg., während 42% nur reine H-Aktivität aufwiesen. Die Menge an H-Substanz in Magenpräpp. mit A-Aktivität ist klein (3—6%) im Vgl. zu Mucoidmaterial mit reiner H-Aktivität. Eine 2. Darstellungs meth. geht von der Extraktion fein zerteilter Magenschleimhaut mit verd. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (p<sub>H</sub> 9—10) bei Zimmertemp. aus; anschließend Fällung mit Alkohol. Obwohl Alkali die serolog. Eigg. der Blutgruppenmucocide zu zerstören vermag, wurden entsprechende Analysen angestellt. Nur 26% der Mucocide zeigten reine H-Aktivität, der Rest A- u. H-Eigenschaften. Allg. fand man eine niedrigere Gruppenaktivität im Vgl. zu den Mucoidprodd., die nach der 1. Meth. gewonnen wurden. Vff. vermögen noch nicht zu entscheiden, ob dieser Befund auf unvollkommener Extraktion der akt. Substanz, Zerstörung des serolog. Charakters durch Alkali oder auf größeren Verunreinigungen der Präpp. beruht. (Nature [London] 164. 61—62. 9/7. 1949. London SW 1, Lister Inst.) U. JAHN. 4370

E. L. Hess und H. F. Deutsch, *Biophysikalische Untersuchungen der Blutplasma-Proteine*. 9 Mitt. *Trennung und Eigenschaften der Immunglobuline des Serums immunisierter Kühe*. [Die von den Vff. früher (8. vgl. C. 1948. II. 1098) angegebene fraktionierte Fällung der Antikörper (I) im n. Rinderserum mit A. verschied. Konz. wurde zur Gewinnung I-reicher Fraktionen aus dem Serum von Rindern benutzt, die mit *Brucella abortus* (II) u. NEWCASTLE-Virus (III) geimpft waren. Mehr als 90% der  $\gamma$ -Globuline fielen aus verd. Serum bei p<sub>H</sub> 7,6 u. 18% Äthylalkoholkonzentration. Die bei der weiteren Fraktionierung erhaltenen beiden Hauptanteile mit dem I. P. bei p<sub>H</sub> 5,85 ( $\gamma_1$ ) u. p<sub>H</sub> 7,35 ( $\gamma_2$ ) in 0,1 mol. Puffer waren nicht homogen, wie Elektrophorese- u. Löslichkeitsunters. ergaben. Die Sedimentationskonstante S<sub>20w</sub> war jedoch für beide gleich (7,45 S). In der  $\gamma_1$ -Globulinfraktion (IV) fanden sich allerdings Spuren einer Komponente S<sub>20w</sub> = 18 S, die in n. Serum nicht beobachtet wird. Die Hauptmenge der I war an die IV gebunden. Durch Behandeln mit A. wechselnder Konz. bei verschied. p<sub>H</sub> konnte daraus eine bes. I-reiche Fraktion abgetrennt werden. Die neutralisierenden I des III fanden sich zwar sowohl in der IV als auch in der  $\gamma_2$ -Globulinfraktion, zum überwiegenden Teil aber in dem leichtlös. Pseudoglobulinanteil der IV, während die I der Blutgerinnungshemmung ausschließlich an die IV geknüpft waren. Die Baktericide von II konnten durch ihre Leichtlöslichkeit von den Agglutininen abgetrennt werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1376—81. April 1949. Wisconsin, Univ., Labor. f. Physikal. Chem. u. Physiol. Chemie.) HANSON. 4370

H. U. Sauerbrei, *Polyradiculitis (Syndrom Gillain-Barré) im Kindesalter*. Die heutige Auffassung über das Wesen der Polyradiculitis ist die eines allerg. Vorgangs mit einer auf das Nervensyst. lokalisierten Antigen-Antikörper-Reaktion. Allerdings ist die Entstehung durch eine Virusinfektion noch nicht ganz ausgeschlossen. 3 Erkrankungsfälle werden mitgeteilt; bei einem von ihnen wird die Möglichkeit einer Vergiftung mit Triorthokresylphosphat erwogen. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 645—47. 30/7. 1949. Essen, Städt. Kinderklin.) NECKEL. 4371

J. W. Bigger, *Handbook of bacteriology*. 6th ed. London: Baillière, Tindall and Cox. 1949. (XV + 547 S.) 1949. s 20, —.

Walter Hartenbach, *Entwicklung und praktische Bedeutung der Penicilline*. München: Müller & Steinicke. 1949. (46 S.) gr. 8°. DM 3,50.

S. M. Marshall, L. Newton and A. P. Orr, *British Seaweeds and Agar*. Published for the Ministry of Health and the Ministry of Supply by H. M. S. O. 1949. (VIII + 184 S. m. Taf.) 27 s. 6 d.

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

W. A. Jablokowa und P. A. Jakimow, *Anatomische und mikrochemische Untersuchung von *Cotinus coccygia* Scop.* Vff. beschreiben ihre Fällungsmethoden zum Nachw. von Tannin (I), Catechintanninen u. Myricetin (II), Pyrogallol-I neben Brenzcatechin-I mittels Coffein oder Chininsulfat mit FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (III) u. von I neben II u. Fisetin (IV) mittels Brechweinstein mit III, Rhodamin oder Methylblau. I kommt fast nur in Pyrogallolform vor. Es tritt ohne u. zusammen mit II u. IV in der Zelle auf. Die Verteilung von I, II u. IV wird ausführlich beschrieben. Die Entw. des für den I-Geh. wichtigen Blattnerengerüstes ist unabhängig von Alter u. Größe des Blattes u. stark abhängig von der Belichtung. Undichter Sträucherbestand begünstigt die I-Speicherung. (Ботанический Журнал [Bot. J.] 34. 593—612. Nov./Dez. 1949. Leningrad, Allunions-Pflanzenbau-Inst., Abt. für Biochemie.) LEBTAG. 4420

E. G. C. Clarke, D. E. Kidder und W. D. Robertson, *Die Isolierung des toxischen Prinzips aus *Oenanthe crocata**. Aus den frischen Wurzeln der Umbellifere *Oenanthe*



crocata wurde ein hoch tox., krist. Wirkstoff isoliert. 6 kg frisch zerkleinerte Wurzeln wurden mit 11 Liter Ae. unter Rückflußkühlung 12 Stdn. extrahiert, der Rückstand wird mit 6 Liter Ae. gewaschen, der Ae. dem Extrakt hinzugefügt u. die gesamte Ätherlsg. über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach der Abdest. des Ae. verblieben 25 g eines braunen, öligen Rückstandes, der in 30 cm<sup>3</sup> Ae. gelöst u. mit 600 cm<sup>3</sup> PAe. versetzt 17,5 g eines tox. Harzes ergab. Der harzige Nd. wurde in 300 cm<sup>3</sup> Ae. gelöst u. mit 300 cm<sup>3</sup> 40%ig. NaOH, dann mit 300 cm<sup>3</sup> 8%ig. NaOH u. schließlich mit gesätt. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. bis zur neutralen Rk. gewaschen. Nach der Trocknung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab die Ätherlsg. nach dem Vertreiben des Ae. 8 g eines hellbraunen, viscosen Öles, das beim Stehen einige Kristalle lieferte. Durch Chromatographie an Aluminiumoxyd aus Bzl.-A. (99:1) kann das Öl gereinigt werden u. liefert Kristalle, die aus Chlf. umkrist. werden können. Das „Oenanthotoxin“ (I) bildet kleine, farblose, unregelmäßige Kristalle, F. 80—81°, unlösl. in W., PAe., Alkali u. verd. Mineralsäuren, lösl. in Chlf., A., u. Ae.; C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>. I ist sehr instabil unter Verlust der Wirkung. Unter N<sub>2</sub> bei 4° ist I stabiler. Die mittlere D. l. für Mäuse beträgt 0,83 mg/kg Körpergewicht. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 377—81. Juni 1949. London, Royal Veterinary Coll.)  
NEUWALD. 4420

I. Je. Rogalew, *Die Wirkung von Kalium auf den Gehalt des gebundenen und freien Wassers und die Wasserretentionsfähigkeit der Pflanzen*. Nach der verbesserten colorimetr. ROBINSON-Meth. wird der Geh. der Blätter an freiem u. gebundenem W. bei Winterweizen 02411 u. Besentschuk-Mais bestimmt, die in W. oder Sand auf KNOPScher Nährlsg. mit verschied. K-Geh. (oder Na) gezüchtet wurden. Bei fehlendem oder mangelndem K tritt bei Weizen u. Mais eine Verringerung des Geh. an freiem W. u. ein Anstieg des Geh. an osmot. gebundenem, die Stabilität der Biokolloide nicht beeinflussendem W. ein. Infolge der verringerten Stabilität der Biokolloide wird bei K-Mangel das Wasserhaltevermögen der Blätter stark gesenkt. K-Überschuß bewirkt keine Erhöhung. Bei Ersatz von K durch Na wird in den Wurzeln viel Ca gespeichert, das Wasserhaltevermögen wird nicht erhöht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. 981—84. 11/6. 1949. Moskau, Timirjasew-Inst. für Pflanzenphysiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Lomonossow-Univ.)  
LEBTAG. 4460

Alvin Nason, *Existenz einer Tryptophan-Niacin-Beziehung im Mais*. Im Anschluß an Unters. anderer Autoren, wonach Tryptophan (I) als Vorstufe für Niacin (II) u. dessen Stoffwechselprod., bes. bei Ggw. von Vitamin B<sub>6</sub> (III), im Tierkörper u. bei Neurospora eine Rolle spielt, wurden diese Beziehungen an isolierten Maisembryonen, die auf synthet. Kulturmedien gezüchtet waren, untersucht. Die Unters. ergaben Beziehungen zwischen I u. II, die unabhängig von zugegebenem III sind. Eine Klärung der Rolle von I bei diesen Vers. sowie im Stoffwechsel des intakten Kornes, wird im Hinblick auf den charakterist. niedrigen I-Geh. des Mais angekündigt. (Science [New York] 109. 170—71. 18/2. 1949. Columbia Univ., Dep. of Bot.)  
SCHORMÜLLER. 4460

A. F. Flerow und Je. I. Kowalenko, *Gewinnung von Stecklingen mit einem kräftigen Wurzelansatz*. Auch im Weinbau lassen sich zur Verstärkung der Wurzelbldg. von Stecklingen der Weinreben wachstumstimulierende Verbb. anwenden. Im Weinbau sind diese Methoden neu. Vff. untersuchen die Wrkg. von Coffein,  $\alpha$ -Naphthyllessigsäure (I) u. Nicotinsäure (II). Mit I u. II wurden gute Erfolge erzielt. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 9. Nr. 4. 27—29. April 1949. Allruss. wiss. Forschungs-Inst. für Weingew. u. Rebenzucht.)  
ECKE. 4485

Th. Weavers, Fifty years of plant physiology. Waltham, Mass.: Chronica Botanica. 1949. (308 S. m. Abb.) \$ 5.—

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

Walter Schulze, *Unsere Erfahrungen mit Perandren-Kristallsuspensionen bei der Behandlung der Prostatahypertrophie*. Bei Hormonbehandlung mit Kristallsuspensionen kommt man mit Injektionen im Abstand von 14 Tagen aus. Perandren-Kristallsuspension zeigte günstige Ergebnisse bei Prostatahypertrophie. (Dtsch. med. Wschr. 74. 438—39. 8/4. 1949. Z. Urol. 1949. Sonderheft. 140—42. Hamburg-Eppendorf, Chirurg. Univ.-Klin.)  
KUNZMANN. 4559

J. Plotz und E. Darup, *Die Bedeutung des Progesterons und der Östrogene bei der Entstehung und Behandlung der Fehlgeburten*. Der Nachw., daß ein endogener Progesteron-(I)-Mangel die Ursache drohender Aborte ist, kann nicht einwandfrei geführt werden. Doch scheint die I-Behandlung des drohenden Abortes in jedem Fall angebracht zu sein, wenn sie auch nur zu einem geringen %-Satz eine kausale Therapie darstellt. Die Verwendung der Östrogene zur prophylakt. Therapie bei habituellem Abort zeigte keine Erfolge. (Zbl. Gynäkol. 71. 867—78. 1949. Hamburg-Eppendorf, Univ.-Frauenklinik.) KOTHE. 4559



Bernhard Hölcher, *Über den Bildungsort des uteruswirksamen Prinzips und seine Formalinstabilität*. Entsprechend dem Unterschied im Bau des Gliasyncytiums der Neurohypophyse u. dem des Zentralnervensyst. wurde eine nur der Neurohypophyse zukommende Bldg. von Hinterlappenwirkstoffen angenommen. Das uteruswirksame Prinzip konnte nur in Extrakten aus Neurohypophysengewebe, sowie in einer Aufschwemmung von formalinkonservierten Hypophysenhinterlappen u. einem wahrscheinlich von der Neurohypophyse ausgehenden Tumor gefunden werden. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 191—96. 1949. Heidelberg, Univ., Physiol. Inst.) MARSSON. 4560

Peter Adler und Paul Végh, *Über Zähne und Gebiß von Jugendlichen mit hypophysären Störungen*. Durch den Ausfall des Hypophysenvorderlappenhormons wird nicht Zahngröße, wohl aber Zahntw. u. Zahndurchbruch nachteilig beeinflusst. Dies ist durch die Verzögerung des Knochenwachstums bei hypophysären Störungen bedingt. Jedoch ist die Zahntw. weniger gehemmt als die des Knochens. Klin. Beobachtungen bei 2 Fällen von Dystrophia adiposogenitalis, 1 Fall von Nanosomia pituitaria u. 1 von Diabetes insipidus. (Dtsch. zahnärztl. Z. 5. 67—80. 15/1. 1950. Debrecen/Ungarn, Univ., Stomatolog. Klin.) MEYER-DÖRING. 4560

F. Eichholtz, R. Hotovy, P. Collischonn und H. Knauer, *Beeinflussung der Entgiftungszeiten von Avertin und Pentothal-Natrium an der nebennierenlosen Ratte durch Nebennieren-Rindenhormon (Pentothal-Natriumtest)*. Die Entgiftungszeiten für Avertin (I) u. Pentothal-Na (1-äthyl-1-methylbutylthioarbitursäures Na) (II) (Ratten intravenös injiziert), steigen bei zunehmender Nebennieren(NN)-Insuffizienz an, bei I bis zum 100-fachen, bei II bis zum 360-fachen u. sind ein Maß für die Insuffizienz. Darauf gründet sich eine neue Meth. zur Testung von NN-Rindenhormon. NN-lose Ratten können durch Desoxycoorticosteronacetat (Percorten öllösl.) (III) bei gleichzeitiger intraperitonealer Zufuhr von TYRODE-Lsg. gerettet werden. Die für schwerste Insuffizienz notwendige tägliche Aufbrauchdosis ist ca. 2—3mal so hoch wie die gewöhnliche Erhaltungsdosis. Bei Anwendung natürlicher Extrakte (Eschatin) erhält man etwas raschere Effekte. III wird fraktioniert dosiert, da NN-lose Tiere gegen dessen tox. Nebenwrgg., wie verlängerte Entgiftungszeit für Schlafmittel, ca. 10mal empfindlicher als n. Tiere sein können. II hat als das bisher beste Mittel zur Testung der NN-Rindenfunktion zu gelten. Mögliche klin. Folgerungen werden gestreift. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 207. 576—85. 5/12. 1949. Heidelberg, Univ., Pharmacol. Inst.) FREESE. 4561

R. Marx, H. Bayerle und I. Skibbe, *Über ein Komplement und Prothrombin mit besonderer Berücksichtigung der Antithrombolica 3.3'-Methylen-di-[4-oxycumarin] und Heparin*. Prothrombin (I) u. Komplement haben stofflich nichts miteinander zu tun, da Dicumarol (II) den I-Spiegel von Kaninchen u. Meerschweinchen stark senkt, ohne die Komplementaktivität des Serums entsprechend zu vermindern. Im anaphylakt. Schock am Meerschweinchen ist die Komplementaktivität ebenso wie die I-Zeit verlängert, doch schwächt Vorbehandlung mit II den Schock nicht ab. Heparin (III) vor Reinjektion des Antigens intracardial gegeben, schützt dagegen vor den Schocksymptomen; auch in vitro hemmt III in hoher Dosis die Komplementfunktionen der Plasmen verschied. Tiere. Das Adsorptionsverh. gegenüber  $Al(OH)_3$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  u.  $Mg(OH)_2$  ist bei I u. Komplement verschieden. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 206. 334—45. 1949.) JUNG. 4573

Th. Halse und H. G. Natusch, *Die Gerinnungsaktivität der Thrombokinase in ihrer Bedeutung und ihrem Gebrauchswert für die Prothrombinzeitbestimmung*. Mit Hilfe der nach LEHMANN (Svensk Läkartidning 16. 1942) modifizierten QUICKSchen Meth. der Prothrombinzeitbest. gelangten Vff. auf Grund eines Erfahrungsmaterials von 50000 Einzelbestimmungen zu einigen krit. Erwägungen. Bisher wurde der quantitativen Gerinnungsaktivität der Thrombokinasepräp. wenig Beachtung geschenkt. Auf Grund von Gerinnungsverss. mit dem Ätherextrakt u. der verbleibenden wss. Phase eines Thrombokinasepräp. bestätigen Vff. die Vorstellungen von HOWELL über die Thrombokinase als Holoferment, mit einem Protein als Apo- u. einem Lipoid als Coferment: Ätherextrakt u. wss. Phase wirken nach Durchmischung wieder gerinnungsfördernd. Die zuverlässigste Thrombokinase läßt sich aus der Corticalis des Menschenhirns (optimales Lebensalter: 25—45 Jahre) gewinnen; bei  $-2^\circ$  sind die Präp. ca. 6 Wochen gut haltbar. Die Gerinnungsaktivität der Thrombokinasepräp. läßt sich am besten mit Kaninchenplasma testen (Tagesschwankungen gering); die Testtiere sollen 8—10 Monate alt sein (Prothrombinzeit bei jüngeren wesentlich kürzer). Ohne Angabe des Testwertes ist eine Bewertung der Prothrombinzeit erschwert, u. jede Ampulle muß bes. getestet werden. Eine weit bessere Vergleichsbasis als die Prothrombinzeit bietet der Prothrombinindex:  $2 \times \text{Testwert} \times 100 / \text{Prothrombinzeit}$ . (Pharmazie 4. 20—24. Jan. 1949. Freiburg/Br., Univ., Chirurg. Klinik.) U. JAHN. 4573



Jörn Gleiss, *Der Kollidonzusatz als Mittel zur rationellen Plasmagewinnung*. Zur Vermeidung der Nachteile der Plasmagewinnung durch Zentrifugieren wird *Kollidon*zusatz zum Citratblut empfohlen: 20 cm<sup>3</sup> 10%ig. Na-Citrat-Lsg. (rein) u. 20 cm<sup>3</sup> 20%ig. Kollidonlsg. (erhitzt, filtriert, sterilisiert) werden eingeführt, 400 cm<sup>3</sup> Blut unter gleichmäßigem, gelindem Schütteln des Gefäßes entnommen. Für Frischplasmatransfusionen kann nach 2 Stdn. Plasma entnommen werden; Plasmakonserven erfordern 6 Stdn. Sedimentationszeit. Die Lsg. zur (unmittelbar vor der Transfusion vorzunehmenden) Verdünnung des Plasmas darf keine Ca-Ionen enthalten (Ringerlsg.). (Klin. Wschr. 27. 177. 1/3. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Kinderklinik.) MARSSON. 4574

R. Ammon und W. Müller, *Der Einfluß hoher Peristongaben auf den Kaninchenorganismus unter besonderer Berücksichtigung der Speicherorgane*. Hohe intravenöse *Kollidon* (*Periston*)-Gaben führen beim Kaninchen zu irreversiblen Veränderungen in Milz, Lymphknoten, Fettgewebe, Leber usw., die mit den histolog. Bildern, die von den Lipoidspeicherkrankheiten her bekannt sind, vergleichbar sind, jedoch unterbleiben, wenn das reticulo-endotheliale Syst. vorher durch Tuscheinjektion blockiert wurde. Ob die Ablagerung aus *Kollidon* oder einer anderen Substanz besteht, war nicht zu entscheiden. (Dtsch. med. Wschr. 74. 465—67. 15/4. 1949. Illertissen u. Essen, patholog. Inst. der Städt. Krankenanstalten.) MARSSON. 4574

Ernst Günther, *Vitamin-C-Bestimmungen im Harn mit und ohne Belastung*. Selbstverss. zeigen, daß oral verabreichte *Ascorbinsäure* (I) vom Körper schnell resorbiert wird; ein Überschuß an I wird relativ schnell im Harn ausgeschieden, da vom Körper nur soviel I aufgenommen wird, wie zur Sättigung des Organismus erforderlich ist. Die unter den obwaltenden Ernährungsbedingungen dem Körper zugeführten I-Mengen reichen nicht aus, um den Bedarf zu decken; eine tägliche Zusatzmenge von 30 mg I wird vorgeschlagen. (Aerztl. Wschr. 4. 100—04. 28/2. 1949. Leipzig, Anst. für Vitaminforsch. u. Vitaminprüfung.) FIEDLER. 4587

A. Hildebrandt, *Das Vitamin C in der Frauenheilkunde*. Übersichtsbericht. (Hippokrat. 20. 65—69. 15/2. 1949. Großauheim a. M.) KUNZMANN. 4587

A. Hildebrandt, *Die Entstehung der Hypovitaminosen in der Schwangerschaft*. (Vortragsref.) Die Hypovitaminosen der Graviden werden außer durch ungenügende Vitaminzufuhr auch durch Fettmangel (Zerstörung des Vitamin C durch Wegfall des Oxydationsschutzes), hypacide u. anacide Zustände, welche die Fe-Aufnahme stören u. das Vitamin C unwirksam machen, u. durch ungeeignete Lebensweise verursacht. (Dtsch. med. Wschr. 74. 766—68. 17/6. 1949. Großauheim a. M.) MARSSON. 4587

H. Moers und G. Schlienz, *Über die Wirkung des Vitamins C bei der experimentellen Glomerulonephritis*. Die Wrkg. von Vitamin C (I) auf das nephrit. Symptomenbild, das bei Kaninchen mit akuter u. subakuter Masuginephritis zu beobachten ist, u. das klin. u. patholog.-anatom. Ähnlichkeit mit einer akuten diffusen Glomerulonephritis des Menschen aufweist, wurde untersucht. Ein Einfl. auf die Schwere des Krankheitsbildes war nicht festzustellen. Bei wiederholten Behandlungsperioden ließ sich ein Rückgang der Hämaturie u. Albuminurie beobachten. Eiweißantigenwrkg. wie die des Casocan, die sich nach Abklingen der Symptome bei der Masuginephritis in Wiederauftreten der nephrit. Symptome äußert, läßt sich durch gleichzeitige I-Gaben hemmen. Dieser Einfl. wird einer antiallerg. Eig. des I zugeschrieben. (Dtsch. Arch. klin. Med. 196. 221—32. 1949. Bonn, Univ., Med. Klin.) ROHLICH. 4587

Erich Letterer und Wolfgang Gössner, *Untersuchungen über den Einfluß von Vitamin C auf die experimentelle Amyloidose*. Bei Mäusen, die während eines amyloidkrankmachenden Vers. täglich 5 u. 10 mg *l-Ascorbinsäure* parenteral erhielten, trat keine Senkung der Amyloidrate ein. Ein Unterschied hinsichtlich des Vitamin C-Geh. der Organe bei erkrankten u. gesunden Tieren war nicht festzustellen. (Aerztl. Forsch. 3. 274—77. 10/6. 1949. Tübingen, Univ., Patholog. Inst.) EBERLE. 4587

G. Mouriquand, M. Dauvergne und V. Edel, *Über die osteophytogene Wirkung des Citronensaftes in Karenzzuständen (Antivitaminose oder Diätotoxine?)*. Durch Verss. zur Klärung der Pathogenese von Osteophyten wurde festgestellt, daß zu deren Entstehung die Zufuhr von Citronensaft bei gleichzeitigem Fehlen von *Vitamin C* notwendig ist. Es bleibt noch aufzuklären, welche Stoffe des Citronensaftes für diese Wrkg. in Frage kommen. (Int. Z. Vitaminforsch. 20. 386—92. 1949. Lyon, Clinique Méd. Infantile.) EBERLE. 4587

W. N. Bukin und N. A. Wodolasskaja, *Eine Methode zur Bestimmung und einige Angaben über die Eigenschaften des Eiweißes von Nahrungsmitteln im Zusammenhang mit ihrer Vitaminisierung*. Bekanntlich können verschied. Vitamine ihre Cofermentfunktionen bei Vorliegen von ungeeigneten *Eiweißen* (I) nicht entfalten, andererseits können Vitamine die Güte von I der Nahrungsmittel erhöhen, so daß diese vom Organismus besser aus-



genutzt werden. Wie weit I biol. wertvoll sind, läßt sich nicht so ohne weiteres angeben. Zur Charakterisierung des biol. Wertes von I dienen im allg. Angaben über den Geh. an bestimmten Aminosäuren, ein Verf., auf dessen Unzulänglichkeit Vff. eingehend hinweisen. Aber auch die üblichen biol. Methoden unter Verwendung von Ratten werden abgelehnt u. eine modifizierte Arbeitsweise in Anlehnung an die Meth. von CANNEN u. Mitarbeitern wird beschrieben. Verfütterung der zu untersuchenden I an Ratten unter ganz bestimmten Bedingungen. Nach dieser vorgeschlagenen biol. Meth. bestimmten Vff. den biol. Wert von I verschied. Prodd., die in nachfolgender Reihe an Wert abnehmen: *ganze Eier, Casein, getrocknete Mollusken, Weizen, Buchweizen, Kartoffeleiweiß, Hafersuppe, Roggenmehl, Roggenbrot, Hirse, Mais*. In dem im Verlaufe von 14 Tagen verfütterten Rationen befanden sich jeweils 9% I; 1 g verfütterte I ergaben einen Gewichtszuwachs von 3,17 g bei Eiern u. von 0,5 g bei Mais. Wird zu den obigen pflanzlichen Prodd. *Nicotinsäure (II)* (20 mg auf 1 kg Futter) hinzugefügt, so verbessert sich der biol. Wert um 30% u. mehr, bei Mais sogar um 73%, was auf die große Bedeutung einer II-Zugabe zu diesen Prodd. hinweist. (Биохимия [Biochimia] 15. 44—51. Jan./Febr. 1950. Moskau, Allunions-Wiss. Vitamin-Forschungsinst.) ULMANN. 4589

**K. Täufel, Eiweißmangel und Eiweißergänzung.** Lebensmittel mit biol. nicht komplettem Protein sind durch Kombination mit solchen Prodd. aufzuwerten, die gerade die den ersteren fehlenden Aminosäuren reichlich enthalten. Diese Ergänzungswrkg. ist auch mit ausgewählten pflanzlichen Prodd. realisierbar. Die bisherige Anschauung, daß der Eiweißbedarf unbedingt mit der Zufuhr von tier. Protein zu entsprechenden Anteilen verknüpft ist, muß also, wenigstens teilweise, revidiert werden. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß die Proteine verschied. Herkunft sich in ihrem Ernährungseffekt unterscheiden, je nachdem ob sie bevorzugt in den Bau- (Wachstums-) u. Betriebsstoffwechsel oder in den Regenerations-(Restitutions-)stoffwechsel einbezogen werden. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 219—21. Sept. 1949. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswiss.) TÄUFEL. 4589

**Hans Ewerbeck, Der latente Eiweißmangelschaden des Kindes.** Die Serum-Eiweißverhältnisse bei von der Schulfürsorge betreuten Kindern, die trotz Gewichtes einen schlechten Gesamteindruck machten, u. von denen bekannt war, daß sie nur von der Kartenzuteilung lebten, wurden untersucht. Es wurden tiefgreifende Schädigungen bei den Kindern beobachtet, die alle Symptome der „trocknen Inanition“ aufwiesen mit Verminderung der kreisenden Plasmamenge. Außerdem wurde ein Absinken des kreisenden Globulins, vor allem des  $\gamma$ -Globulins der Antikörperträger festgestellt. (Z. Kinderheilkunde 67. 85—94. 1949. Köln, Univ.-Kinderklinik.) ROHLICH. 4589

**W. Friemann und R. Magun, Ernährungsschäden des Nervensystems bei Kriegsgefangenen (unter besonderer Berücksichtigung der Sehstörungen).** Bericht über Nährschäden bei Kriegsgefangenen in Ägypten, die sich vorwiegend im Nervensyst. manifestierten. Im Vordergrund stehen: Hochgradige Sehverschlechterung („Lageramblyopie“), quälendes Brennen der Fußsohlen, Beeinträchtigung des Hörvermögens, Schwäche der Beine, pellagröse Hautveränderungen. In allen Fällen war langandauernde einseitige, jedoch calor. ausreichende Ernährung vorausgegangen. Auf Grund einer Reihe von Literaturberichten wird angenommen, daß die Schäden durch Vitamin B<sub>2</sub>-Mangel entstanden sind. Dabei sei bemerkenswert, daß in Mittel- u. Osteuropa bei ebenfalls einseitiger u. z. T. calor. ungenügender Ernährung keine derart enorm. auftretenden Nervenschäden beobachtet worden sind wie in Ägypten u. dem mittleren Osten, was auf Mitbeteiligung klimat. Faktoren hinweist. (Graefes Arch. Ophthalmol. ver. Arch. Augenheilkunde 149. 437—48. 1949. Hamburg-Eppendorf, Univ. Augenklin.) KRONEBERG. 4589

**H. Overkamp, Spareinstellung des Blutumsatzes bei Eiweißmangel.** Die Gegenüberstellung von Serum-Eiweiß- u. Hämoglobinbefunden zeigt, daß Parallelität zwischen quantitativem u. qualitativem Eiweißmangel u. der Entstehung von Anämie beim Menschen nicht besteht. Bei Unterernährung auftretende Anämie wird als Ausdruck einer Spareinstellung des Blutumsatzes erklärt u. in Analogie zu den Stoffwechselsenkungen bei Mangelernährten gebracht. (Dtsch. med. Wschr. 74. 172—74. 11/2. 1949. Solingen, Städt. Krankenhaus, Med. Abt.) KUNZMANN. 4589

**Martin Gülzow und Heinz Pickert, Plasmaeiweißkörperregulation.** 5. Mitt. *Akuter Blutverlust bei Fehlernährung. (Tierexperimentelle Untersuchungen.)* (4. vgl. Klin. Wschr. 26. [1948.] 400.) Die Einschränkung der Regulationsbreite des eiweißarm ernährten Tieres erweist sich nach einem erheblichen Blutverlust darin, daß die hämodynam. Kompensationsvorgänge unvollkommen u. verzögert ablaufen. Die unter dem Einfl. eines erhöhten Sympathicotonus eintretende Mobilisierung der Blutdepots u. Einschwemmung von Gewebswasser in die Blutbahn mit dem Ziel, die zirkulierende Blutmenge wieder herzustellen, die 2. Phase nach dem Blutverlust, ist gestört. Eine Verminderung der Blut-



depots, der Vagotonus Unterernährter u. der Mangel an mobilisierbaren, für das Verbleiben von Plasma im Gefäßraum erforderlichen Plasmaeiweißkörpern sind die Ursache dieser hämodynam. Fehlregulation. Auftreten von Ödemen in der posthämorrhag. Phase nach Salz-W.-Zufuhr bei verminderter Gesamtblutmenge ist die Folge des Gewebeschadens. Die Regeneration erfolgt in der Reihenfolge: Plasma, zirkulierendes Eiweiß, Gesamtblutmenge, Erythrocytenvol.; eine Hyperproteinämie u. Hypervolämie lösen die Hypoproteinämie u. Hypovolämie ab. Einem in dieser Phase auftretenden Wiedernährungsödem liegen nicht Störungen der Onkie, sondern eigene, dem Fettsatz vorausgehende Gewebstoffwechselveränderungen zugrunde. Verfüttertes Blut regt die Plasmaeiweiß-, bes. die Albuminregeneration energ. an, das Verh. der Hauptfraktionen des Plasmaeiweißes paßt sich in die zentral gesteuerten Vorgänge nach einem Blutverlust ein. Neben den kurvenmäßig dargestellten groben Schwankungen finden sich in der Regenerationsphase bei den wiederholten Unters. kleine Abweichungen, die Eindickungs- u. Verdünnungsphasen entsprechen. Deren Rhythmus ist im Tiervers. wie beim Menschen schwer übersehbar. Es bestätigt sich, daß alle Stoffwechselfvorgänge in Wellen regulator. u. gegenregulator. ablaufen. (Klin. Wschr. 27. 50—53. 15/1. 1949. Greifswald, Univ., Med. Klin.) BAERTICH. 4596

Martin Gölzow und Heinz Pickert, *Plasmaeiweißkörperregulation*. 6. Mitt. *Regeneration des Plasmaeiweiß und Stoffwechseluntersuchungen nach Plasmaentzug (Plasmapheresen)*. (5. vgl. vorst. Ref.) Plasmapheresen (5—6 venöse Entblutungen u. Reinjektionen der Erythrocyten) an 16 Hunden erbrachten folgende Ergebnisse: 1. Während der Behandlung Grundumsatzverminderung, hypoglykäm.-diabet. Kohlenhydratstoffwechselstörung bei starker Glykogenverarmung der Leber, Absinken der Blutdiastase, des Cholesterins, des Blutzuckers, des Ca, K, anorgan. P, Anstieg des Cl im Blut. 2. Nach Erschöpfung der leicht mobilisierbaren Eiweißdepots 1. Ordnung (mengenmäßig etwas mehr als das zirkulierende Eiweiß) erfolgt rasch eine Plasmaeiweiß-Neubldg. aus Depots 2. Ordnung, so daß das Eiweißdefizit ohne Zufuhr vollwertigen Nahrungseiweißes in wenigen Tagen ausgeglichen wird. Sind auch diese Reserven aufgebraucht, so tritt eine Dauerhypoproteinämie mit Ödemblgd. usw. ein. Die hypoglykäm. Dysregulation während der Plasmaentnahme läßt sich durch große Dosen von Percorten (in Öl intramuskulär) weitgehend verhindern. Die durch Plasmapherese erzielten Stoffwechselveränderungen stimmen durchweg überein mit den Unterernährungsschäden des Menschen. (Z. ges. exp. Med. 115. 40—51. 1949. Greifswald, Univ., Med. Klin.) SCHLOTTMANN. 4596

Martin Gölzow und Heinz Pickert, *Plasmaeiweißkörperregulation*. 7. Mitt. *Plasmaeiweißregeneration nach bestimmten schädigenden Eingriffen. Untersuchungen an Hunden nach Plasmaentzug (Plasmapheresen)*. (6. vgl. vorst. Ref.) Schädigung des Reticuloendothelialsyst. (RES) durch Injektion von Tusche (I) bzw. Trypanblau (II) u. Leberschädigung durch massive Röntgenbestrahlung (III) (4—5000 r) vor der Plasmapherese verursachen (bei insgesamt 11 Hunden) in der Serumeiweiß-Regenerationskurve zwischen dem 5. u. 12. Tag nach der Plasmaentnahme einen vorübergehenden sattelförmigen Abfall. Diese Hemmung der Eiweißneubldg. aus Reserven 2. Ordnung betrifft nach I das Globulin, nach III das Albumin, nach II die eine oder die andere Fraktion. Offenbar sind zahlreiche Eiweiß-Umbildungsstätten an das RES gebunden; es können je nach Bedarf Proteine verschied. Dispersitätsgrade gebildet werden. Die Leber dient als Depotorgan der leicht mobilisierbaren Reserven 1. Ordnung. Auffallend ist die Parallelität zwischen Serumeiweiß u. Serumkalium während der Eiweißregeneration. — In großen Dosen injizierter Rinderknochenmarkextrakt verursachte bei einem lebergeschädigten Hund Lymphocyten- u. Globulinausschwemmung. Bei einem Tier wurde nach II kurz vor dem Tode eine hyperglykäm.-diabet. Stoffwechsellaage festgestellt. (Z. ges. exp. Med. 115. 52—65. 1949.) SCHLOTTMANN. 4596

Carl v. Haller, *Über die Veränderung im Eiweiß-, Wasser- und Salzhaushalt nach akuten Schäden des Bauchfells*. Nach Bauchhöhlentraumen tritt Azoturie mit gleichzeitiger Hypochlorurie auf. Es wird angenommen, daß das Exsudat aus der Bauchhöhle wieder resorbiert wird u. Eiweiß-N im Urin als Harnstoff erscheint. — Lobäre Pneumonien zeigen den gleichen Harnbefund; nur letal verlaufende Fälle zeigen den Eiweißabbau nicht. (Dtsch. med. Wschr. 74. 333—34. 18/3. 1949. Frankfurt a. M., St. Markus-Krankenhaus.) MARSSON. 4596

D. Gebers und H. J. Deuticke, *Über die Löslichkeit der Proteine des Kaltblütermuskels in verschiedenen Extraktionsgemischen*. Die Löslichkeitsverhältnisse von Muskelproteinen von Fröschen werden an lebensfrischen, „gealterten“ u. durch Arbeit ermüdeten Gastrocnemien u. Oberschenkelmuskeln geprüft. Die „Alterung“ erfolgte in der Weise, daß die Muskeln nach Herausnahme aus dem Organismus mit der Schere zerkleinert u. ½—1 Stde. bei Zimmertemp. in feuchter Kammer aufbewahrt wurden. Erst dann schloß sich nach Gefrieren in fl. Luft die Pulverisierung im Mörser u. die 12—15std. Extraktion



im Eisschrank an in einer mol./10 Kaliumphosphatpufferlsg. pH 7,2 (0,3—0,5g Muskel/30ml Pufferlsg.). Die Arbeitsermüdung erfolgte durch Einzelinduktionsschläge (40/Min.) bei meist mit 10 g belasteten Muskeln. Die Best. des gelösten Proteins erfolgte nach Filtration im Filtrat nach der Mikro-KJELDAHL-Methode. Der Extraktionsfl. (Kaliumphosphatpuffer) wurden je nach Versuchsbedingungen die anderen Substanzen zugesetzt. Zusatz von 1 Vol. mol./5 Kaliumjodid zu 5—6 Teilen PO<sub>4</sub>-Puffer führte im frischen Muskel (I) zu einer Erhöhung der Proteinlöslichkeit um 18%, im gealterten Muskel (II) um 10,7% gegenüber dem reinen PO<sub>4</sub>-Wert, Mol./2,5 Jodid steigert die absol. Proteinlöslichkeit noch mehr, bei mol./10 Kaliumjodid war die Löslichkeitssteigerung nicht mehr feststellbar. Bromid- u. Chloridzusatz waren qualitativ gleich, jedoch quantitativ von Bromid zu Chlorid schwächer, Fluorid ist meist ohne Effekt. In II ist entsprechend der geringeren Löslichkeitssteigerung des Jodids beim Bromid u. Chlorid kaum noch eine Wrkg. bemerkbar. Rhodanidzusatz (1 Vol. mol./4—mol./5 KSCN auf 5—6 Voll. PO<sub>4</sub>-Puffer) erhöht die Löslichkeit der I-, vermindert die der II-Proteine. Kaliumsulfosalicylatzugabe (mol/2 bis mol./100) steigert die Löslichkeit sowohl von frischen wie von gealterten Proteinen viel stärker als Jodidzusatz entsprechender Konzentration. Wurden die oben genannten Substanzen in ihrem Einfl. auf die Proteinlöslichkeit auf der sauren Seite vom isoelekt. Punkt der Muskelproteine durch Zusatz von mol./10 Natriumacetatpuffer (pH 4,2) untersucht, so ergab sich ebenfalls wieder eine Einordnung der Halogene auf Grund ihrer Stellung in der lyotropen Reihe, jedoch in umgekehrter Reihenfolge, d. h. das Jodid setzte die Löslichkeit am stärksten herab, Fluorid am wenigsten. Die Wrkg. auf die gealterten Proteine ist stärker als die auf die frischen. Rhodanid u. Sulfosalicylat hemmen bei pH 4,2 die Löslichkeit. Das Verh. der Proteine arbeits-ermüdeten Muskel war prinzipiell ident. mit dem der Proteine der gealterten Muskulatur. Die Unterschiede der Extrakte bei saurer oder bas. Rk. an I, bzw. II u. Arbeitsmuskeln deuten auf die Bldg. eines stärkeren bas. Eiweißkörpers bei der Muskelarbeit hin. Dem Phosphatpuffer (pH 7,2) zugesetzte Adenosintriphosphorsäure, Adenylsäure oder Inosinsäure erhöhen die Löslichkeit gealterter oder „in Arbeit befindlicher“ Proteine nicht so stark wie die der frischen. Der Effekt ist viel stärker ausgeprägt als bei Jodidzusatz; am intensivsten wirkt das Adenosintriphosphat in Konz., die im physiol. Wirkungsbereich liegen (135 mg % organ. Phosphat). (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 55—78. Dez. 1949.) HANSON. 4597

James L. Gamble, Constitution chimique, physiologie et pathologie du liquide extra-cellulaire. Paris: Doin & Cie. 1948. (182 S. m. 52 Taf.)

M. I. Pevsner, Grundlagen der Diätetik. Moskau, Medgis. 1949. (572 S.) 30 Rbl. 75 Kop. [russ.].

A. Vannotti and A. Delachaux, Iron metabolism and its clinical significance. New York: Grune & Stratton. 1949. (267 S.) \$ 6,50.

## E<sub>0</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Erich Borwitzky, *Bestrahlungstherapie in der Zahnheilkunde*. Besprechung der Verwendungsmöglichkeiten von Wärme-, UV-, Infrarotstrahlen, von Diathermie-, Kurzwellen- u. Ultraschallbehandlung in der dentalen Therapie. (Dtsch. dentist. Z. 3. 143—48. 20/4. 1949. Hamburg.) KLESSE. 4604

W. Schlodtmann, *Ultraschall in der Zahnheilkunde*. Es wird über die Anwendung von Ultraschall zur zahnärztlichen Therapie sowie zur Diagnose des Zustandes nervtoter Zähne als Ergänzung der Röntgendiagnose berichtet. Vf. entwickelt dazu ein Testverfahren. Bei den Verss. wurde neben *Thyrvonin I u. II* zum 1. Mal *Diplomycin* verwendet (Stoffwechselprod. von *Diplococcus „X 5“*, einem Symbionten des menschlichen Organismus) mit antibiot. Wrkg. gegen Streptokokken, Staphylokokken u. a. (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 301—04. 20/8. Hamburg.) KLESSE. 4604

Wilhelm Schlodtmann, *Das Ultraschallgerät und die Gebiete seiner Anwendungsmöglichkeit in der Zahnheilkunde*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. präzisiert die Anforderungen, die an ein für die Zahnheilkunde bestimmtes Ultraschallgerät gestellt werden müssen, u. zählt die verschied. Anwendungsmöglichkeiten auf. Durch die Beschallung wird u. a. eine verbesserte Eindringtiefe der Medikamente in das periapikale Gewebe erreicht. (Zahnärztl. Rdsch. 1950. 14—15. 5/8. Hamburg 1, Langereihe 29.) KLESSE. 4604

H. Warning, *Therapeutische Erfahrungen. Das Silicium in der praktischen Heilkunde*. Literaturübersicht über die Verwendung des Si in der Heilkunde. Si wurde bisher fast nur in der Volksmedizin angewendet. Seine leicht entzündungswidrige Eig. sowie seine Wrkg. auf Bindegewebsneubldg., Phagocytose u. Leukocytose haben es zu einem Heilmittel bei Lungen-Tbc. u. Typhus abdominalis gemacht. (Hippokrat. 20. 522—26. 15/10. 1949.) MASSMANN. 4606

Hans Friedrich Zipf und Georg Stephan, *Untersuchungen über die Wirkung von Borsäure mit aliphatischen Polyoxyverbindungen*. Borsäure bildet mit Polyoxyverbb. Kom-



plexe. Von den untersuchten Verbb. Glycerin, Glucose, Galaktose, Sorbit, Mannit, bewirkten die beiden letztgenannten die stärkste  $pH$ -Steigerung. — Die Wrkg. der Komplexe auf niedere Organismen wurde untersucht. Bei der Kaulquappe u. bei Ciliaten stieg die Toxizität mit dem  $pH$ . Aber auch nach Neutralisation mit NaOH blieb noch eine erhöhte Toxizität zurück. An Bakterien, Hefe u. pathogenen Pilzen wurde kein spezif. Anstieg der Wirksamkeit festgestellt. Glycerin-Borsäure-Mischungen hatten jedoch bei diesen Organismen eine stärkeren antisept. Effekt als die Komponenten allein. Die Möglichkeit der Komplexbldg. in vivo u. die daraus resultierende Toxizität der Borsäure wird kurz erörtert. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 207. 55—66. 1949. Bonn, Univ., Pharmakol. Inst.) MASSMANN. 4608

H. Mauer und F. K. Kapp, *Die Einwirkung des Synthobilins auf den Eiweißumsatz*. Bei Verss. mit Synthobilin (CHEMIEWERK „HOMBURG“) ergibt sich bei Belastung ein Anstieg des Serumeiweißes, der Albumine u. Globuline. Der Rest-N ist unverändert. Die Verminderung der hydrolyt. Spaltung des Serumeiweißes ergibt sich aus verringerter Stickstoffausscheidung; Schwefel wird vermehrt ausgeschieden u. rührt wahrscheinlich von einer vermehrten Ausscheidung anorgan. Schwefels her. Die Harnausscheidung ist nur geringfügig vermehrt. Blutbild u. Blutvol. werden nicht verändert. (Med. Mschr. 3. 361—63. Mai 1949. Würzburg, Univ., Med. Klinik.) KUNZMANN. 4608

J. Vonkennel und A. Schöberl, *BAL und die Behandlung der Syphilis und Psoriasis mit thiolopriiven Substanzen*. Das ursprünglich als Gasabwehrstoff hergestellte „BAL“ (= British Anti-Lewisite), 2,3-Dimercaptopropanol hat in vieler Hinsicht Bedeutung gewonnen. Es verbindet sich mit thiolopriiven Substanzen u. hebt deren tox. Verb. mit den biol. wichtigen SH-Gruppen der Haut auf. Die BAL-Verb. wird dann leicht ausgeschieden. — Mit Mapharsen vergiftete Trypanosomen lassen sich durch BAL wieder beleben, ein Beweis dafür, daß bei Salvarsan-, Bi-, Hg-, J-Behandlung der Syphilis ein direkter, thiolopriiver Effekt erzielt wird. — Bei Intoxikationen durch As, Au, Hg, Bi, Sb, Co, Zn u. Pb ist BAL-Behandlung angebracht. 5%ig. Lsgg. in Erdaußöl (wegen der Nicht-haltbarkeit in wss. Lsg.) werden intramuskulär injiziert. Nebenerscheinungen: 1. Wrkg. auf die metallhaltigen Fermente (Hemmung der „Polyphenoloxydase“ ist allerdings durch überschüssiges Cu<sup>++</sup> rückgängig zu machen); 2. Hemmung der Prothrombinzeit; 3. Unangenehme Rkk. am Injektionsort; heute vermieden durch Anwendung der wasserlös., 100mal weniger tox., BAL-Glucose-Verb., BAL-Intrav.; 4. Beachtenwert: Inhibition des Insulineffekts. — Nach FRAZIER u. FRIEDEN ist die antisyphilit. Wrkg. des Penicillins wie die der Schwermetalle durch Rk. mit lebenswichtigen SH-Gruppen der Spirochäten zu erklären. Vff. halten dagegen eine Wrkg. als „Disulfidknacker“ für möglich. — Psoriasis, eine Verhornungsanomalie der Haut, Störung des Überganges: 2 SH → -SS-, ließ sich nach Verss. der Vff. durch Alloxansalbe beeinflussen, in Einklang mit dem Befund ABDERHALDENS, daß Alloxan mit Cystein in Alloxanthin u. Cystin überführt wird. (Med. Mschr. 3. 561—64. Aug. 1949. Düsseldorf.) NECKEL. 4608

Marcel Grapier Doyeux, Antonio Sanabria und Siebert Holz, *Einige Beobachtungen zur pharmakodynamischen Wirkung des Cysteins*. Vff. untersuchen am isolierten u. durchströmten Herzen von Bufo marinus die Wrkg. von Cystein (I). Mit 0,033%ig. Lsg. von I-Hydrochlorid zeigt sich in der 1. Phase ein negativer isotroper u. ein negativer chronotroper Effekt, der etwa 20 Sek. anhält; in der 2. Phase wird die Amplitude der Kontraktionen von selbst wieder größer u. der Rhythmus beschleunigt. Bei erneuter Zugabe von I-Lsg. wiederholen sich die Erscheinungen. Bei 0,05%ig. Lsgg. hört nach einigen Sek. die Herztätigkeit auf, die nach Auswaschen, zuerst unregelmäßig, wieder einsetzt. Zugabe von Digitalis unterdrückt den I-Effekt, Zugabe von Atropin unterdrückt die erste Phase; bei Zugabe von NaJ erscheint nur die 1. Phase andeutungsweise. — Weiter wird berichtet, daß 0,005 g I in 100 cm<sup>3</sup> modifizierter RINGER-Lsg. die Inhibitorwrkg. von Curare-Substanzen auf die ersten beiden Phasen der durch Nicotin an der isolierten rechten Herzkammer des Kaninchens ausgelösten Erscheinungen vollkommen aufheben. (Prod. pharmac. 4. 255—61. Juni 1949. Caracas/Venezuela, Zentral-Univ.) L. LOBENZ. 4608

Kurt Rehnelt, *Die Wirkung von Nerium Oleander gegenüber Daphnien*. Die Wrkg. von wss. Oleanderausgüssen zeigt gegenüber Daphnien Digitalisähnlichkeit, allerdings erst nach ca. vierfacher Konzentrationserhöhung. Der ähnliche Kurvenverlauf findet seine Erklärung dadurch, daß sowohl in Nerium Oleander wie in Digitalis purpurea Gitoxingeninglykoside enthalten sind. Die Halbwertszeit (nach CHEMODUR) für Daphnien liegt bei der nach Angabe des Vf. aufgearbeiteten frischen Droge für 8,4%ig. Aufgüsse bei 7 Min., für 4,2%ig. Aufgüsse bei ca. 40—45 Minuten. (Süddtsch. Apotheker-Ztg. 89. 10—11. 7/1. 1949. Bayreuth, „Polypharm-Bayreuth“.) DANN. 4610

Karl Daniel, *Weitere Mitteilungen über die Wirkung des photodynamischen Körpers Hypericin*. Hypericin (I) kommt im Johanniskraut vor u. wurde erstmalig von BROCKMANN (C. 1943. I. 1168) rein dargestellt. I wirkt photosensibilisierend. Bei geeigneter



Dosierung kann seine „unspezifische“ Wrkg. als Therapeuticum für verschied. Depressionszustände ausgenutzt werden. Von 219 exogenen Depressionen wurden 73%, von 146 endogenen 60% psychisch gebessert. I hat günstigen|Einfl. auf das rote Blutbild, senkt den Blutzuckerspiegel, senkt den Ca- u. hebt den K-Spiegel des Blutes. Es besteht eine Relation zwischen Vitamin D und I. Außerdem kann I bei Migräne, Amenorrhöe, vegetativer Dystonie u. Rekonvaleszenz angewendet werden (Vgl. DANIEL, Hippokrates 10. [1939.] 929.) (Hippokrates 20. 526—30. 15/10. 1949. Merzig/Saarland, Landesnervenklinik.)

MASSMANN. 4610

Ralf A. Mayer und Marguerite Mayer, *Biologische Salicyltherapie mit Cortex Salicis (Weidenrinde)*. Vff. haben mit dem „Vollauszug“-Präp. *Salizit* (CURTA, Berlin) gute Erfahrungen bei rheumat., neuralg. u. grippeartigen Erkrankungen gemacht. (Pharmazie 4. 77—81. Febr. 1949. Mühlhausen/Thür., Städt. Poliklin.)

L. LOBENZ. 4610

Monroe D. Eaton, *Fortschritte in der Chemotherapie*. Zusammenstellung moderner Erkenntnisse über die Chemotherapie der durch *Viren*, *Rickettsien* u. Vertreter der *Psittacosis-Lymphogranulomagruppe (Chlamydozoaceae)* hervorgerufenen Erkrankungen. Grundsätzlich scheint es so, als ob die durch die bakterienähnlichen Rickettsien u. Chlamydozoaceae ausgelösten Erkrankungen z. T. wenigstens mit den üblichen baktericiden Substanzen, *Sulfonamiden* (I), *Penicillin* (II), *Streptomycin* (III) u. den neuen Antibiotica *Aureomycin* u. *Chloromycetin* sowie gewissen *Acridin*farbstoffen, wie *Nitroacridin 3582* (IV), u. *Thionin*farbstoffen, wie *Methylenblau* u. *Toluidinblau*, angegangen werden können. Bezeichnenderweise liegen die therapeut. Dosen für I, II u. III weit über den baktericiden. Die Rickettsienwrkg. u. die allg. den O<sub>2</sub>-Umsatz steigende Wrkg. der *p-Aminobenzoensäure* u. der letztgenannten Redoxsubstanzen berechtigt anzunehmen, daß der erhöhte O<sub>2</sub>-Umsatz entweder für die Erreger ungünstige Milieueränderungen hervorruft oder aber den betroffenen Zellen die Möglichkeit eines durch die Erreger nicht mehr störenden geänderten Auswechselfwechsels bietet. Wenig wirksam sind das *Hexamidin* u. gewisse *Acridin*farbstoffe, u. a. das IV. Ein neues Blickfeld auf therapeut. Möglichkeiten eröffnet die Wrkg. gewisser, nicht näher bezeichneter *Polysaccharide*, komplexer *Zucker*, *Pektine* u. gewisser aus roten Blutkörperchen u. Bakterien gewonnener Extrakte. In verschied. Weise vermögen diese entweder die für die Haftung der Erreger an ihren Substraten verantwortlichen Rezeptoren enzymat. zu zerstören, ohne jedoch ihr Wachstum nebst Vermehrung zu beeinflussen, oder aber sie vermögen die Erreger zu hemmen u. zu töten, ohne die Haftung zu verhindern. Generell erscheint das Angehen kleinster Viren dadurch erschwert, daß sie jedes individuellen Enzymsyst. entbehren u. weitgehend mit dem Zellgeschehen verbunden u. von ihm abhängig sind, so daß die Erregerschädigung der Zellschädigung gleichkommt. Möglicherweise können diese kleinsten Viren als genet. Abart der betroffenen Zelle selbst angesehen werden. (Sci. Monthly 68. 27—30. Jan. 1949.)

LAUBSCHAT. 4619

Karl Irrgang, *Zur Frage der quantitativen Beurteilung der chemotherapeutischen Penicillinwirkung im Tierversuch*. Bei der chemotherapeut. *Penicillin* (I)-Auswertung an der mit *Strept. Aronson* infizierten weißen Maus ist nicht nur der Geh. der untersuchten I-Typen für den Ausfall des Vers. maßgebend. Die gleiche I-Probe kann, zu verschied. Zeitpunkten chemotherapeut. ausgewertet, Resultate ergeben, die über 100% voneinander abweichen. Durch Verwendung eines chemotherapeut. Vergleichspräp. („Chemotherapeut. Hausstandard“) können derartige Versuchsschwankungen weitgehend ausgeschaltet werden. Der Quotient: Summe aller überlebenden Tiere  $\times$  100/Summe aller angewandten Dosierungen wird als „Chemotherapeut. Wirkungsindex“ (CWI) bezeichnet. Der Quotient aus den gleichzeitig u. unter gleichen Bedingungen gewonnenen CWI-Werten von untersuchter I-Probe u. chemotherapeut. Hausstandard wird als „Chemotherapeut. Wirkungseffekt“ (CWE) bezeichnet. Die erhaltenen CWE-Zahlen sind ein von den Versuchsschwankungen unabhängiger Ausdruck für die chemotherapeut. Wrkg. eines I-Präp. gegenüber dem als Vergleichsbasis angenommenen „Chemotherapeut. Hausstandard“. (Zbl. Bakteriologie. Parasitenkunde, Infektionskrankh., Hyg., Abt. I. Orig. 154. 126—30. 20/7. 1949. Bronnzell b. Fulda, Lessopharm G. m. b. H., Wissenschaftl. Abt.)

IRRGANG. 4619

Gustav van de Loo, *Heilung einer akuten Herdnephritis durch Penicillin*. Ein Fall von akuter Herdnephritis bei Furunkulose u. chron. Tonsillitis wurde durch eine *Penicillin*-Injektion (40000 E.) schlagartig geheilt. (Dtsch. med. Wschr. 74. 343. 18/3. 1949. Witten/Ruhr, Ev. Diakonissenhaus, Inn. Abt.)

MARSSON. 4619

Franz Josef Misdeld, *Indikationen und Ergebnisse der Penicillinbehandlung bei Erkrankungen des Ohres und deren Komplikationen*. Kurze Zusammenstellung der in 1½ Jahren an verschied. Berliner Krankenhäusern gesammelten Erfahrungen. (Klin. Wschr. 27. 223—24. 1/4. 1949. Berlin-Schöneberg, Auguste-Viktoria-Krankenh.)

LAUBSCHAT. 4619

R. Schoen und E. Fritze, *Erfahrungen über die Endocarditis lenta und ihre Behandlung mit Penicillin*. 68 weit fortgeschrittene Fälle von Endocarditis lenta wurden 28 Tage lang mit *Penicillin*, nicht weniger als 500000 E. täglich, behandelt. Nur in 31 Fällen gelang



ein Erregernachw.: 11 mal Strept. viridans, 8 mal Enterokokken, 10 mal hämolyt. u. nicht-hämolyt. Staphylokokken, 2 mal hämolyt. Streptokokken. Bezogen auf die Zahl der Gesamtfälle wurden 20% geheilt, bezogen auf bakteriell gesicherte 40%. Am besten waren die Erfolge bei der Viridansgruppe, wovon unter 11 Fällen 5 geheilt u. 3 gebessert wurden. Die Gesamterfolge bleiben hinter den von CHRISTIE (vgl. C. 1948. I. 1037) mit 65% angegebenen Heilungsziffern zurück, was wohl darauf beruht, daß es sich in der engl. Sammelstatistik von 269 Erkrankungen zur Hauptsache um Viridansfälle handelte u. überhaupt nur 1 Fall ohne Erregernachw. blieb. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1060—67. 2/9. 1949. Göttingen, Univ., Med. Klin.) A. HEUSNER. 4619

Theodor Karl Pütz, *Zur Therapie der Mastitis puerperalis mit Penicillin*. 20 Fälle von ausgedehnter Mastitis, als deren prim. Erreger Vf. den *Staphylococcus pyogenes aureus* ansieht, wurden mit intramuskulären Penicillininjektionen behandelt. Bei einer Dosierung von durchschnittlich 600000—800000 OE. (täglich 120000 OE.) wurden gute Erfolge erzielt. (Zbl. Gynäkol. 71. 492—96. 1949. Essen, Städt. Frauenklinik.) EBERLE. 4619

Karl Blanke, *Erfahrungen mit der Penicillinbehandlung der akuten hämatogenen Osteomyelitis an der Marburger Chirurgischen Klinik*. Es werden 5 Fälle von akuter hämatogener Osteomyelitis bei Jugendlichen beschrieben, die durch eine intramuskuläre Gesamtdosis von 3 Millionen O.E. Penicillin in 7½ Wochen geheilt wurden. (Dtsch. med. Wschr. 74. 460—63. 15/4. 1949. Marburg/Lahn, Univ., Chirurg. Klinik.) MARSSON. 4619

F. K. Friederiszick, *Penicillinbehandlung bei den multiplen Schweißdrüsenabscessen der Säuglinge*. Dreistündlich 20000 O.E. Penicillin (I) intramuskulär bei einer Totaldosis von 600000—1 Million O.E. u. einer Behandlungsdauer von 4—9 Tagen. In zwei Fällen auftretende Rezidive wurden mit einer zusätzlichen Behandlung mit 580000, bzw. 1 Million O.E. geheilt. Im allg. werden 1 Million O.E. als notwendig u. auch ausreichend erachtet. Die I-Therapie bewirkt nicht Abheilung vorhandener, sondern Ausschließung neuer Abscesse, verlangt also zusätzlich chirurg. Eröffnung u. Entleerung der vorhandenen Abscesse. Alle 9 zitierten Fälle wurden bei gleichzeitiger Gewichtserhöhung geheilt. (Aerztl. Wschr. 4. 305—06. 30/5. 1949. Würzburg, Univ.-Kinderklinik.) LAUBSCHAT. 4619

M. Seelemann und H. J. Neumann, *Einführung der Behandlung des Gelben Gaites mit Penicillin auch in Deutschland*. Der gelbe Galt, eine durch Streptokokken hervorgerufene Euterkrankung der Kühe, war bisher schwer therapeut. zu beeinflussen. Gewisse Wirkungen ließen sich durch Infusion von größeren Mengen einer Farbstofflg. in das Euter erzielen. Erfahrungen des Auslandes zeigten, daß Penicillin (I) zur Behandlung galtkranker Kühe geeignet ist. Vff. behandelten mit deutschem I, zur Verzögerung der Ausscheidung in dem Präp. Depomulgan (GIENOW) emulgiert oder später in Öl suspendiert. Pro Euter viertel werden 25000 IE. I benötigt. Wiederholung der Behandlung an zwei folgenden Tagen ist ratsam. Die Kosten sind z. Z. noch hoch, aber die Möglichkeit ganze Rinderbestände zu sanieren ist im Hinblick auf die Verwertung der Milch so wichtig, daß sich ein derartig kostspieliger Eingriff lohnt. Es wird auf die Unterschiede der wenig sauren Milch von Galtkühen u. der n. sauren Milch gesunder Kühe für die Käseerei hingewiesen. Vff. glauben, daß penicillinsanierte Rinderbestände auch galtfrei bleiben, falls nicht durch Neueinstellung streptokokkenkranker Kühe eine Wiedereinschleppung erfolgt. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 738—39. 7/7. 1949. Kiel, Inst. für Milchhygiene der Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft.) MULHENS. 4619

Paul Eggers und Günter Wilde, *Die Behandlung der Oxyuriasis mit Hexachlorcyclohexan*. Das Kontaktgift Hexachlorcyclohexan (Hexaverm) bewährte sich als neuartiges vermicide Mittel an bisher 57 von 59 damit behandelten Oxyurenträgern. Es bietet den Vorteil einfacher Applikationsweise (als Zäpfchen), der raschen Beseitigung des Analpruritus u. dadurch der Durchbrechung des anoperoralen Infektionscyclus. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 649—52. 30/7. 1949. Hamburg-Wandsbeck, Allg. Krankenh. „Barmbeck“, Med. Abt. Fraenkelstr.) NECKEL. 4620

Joachim Ullrich, *Die Behandlung der Oxyuriasis mit Farbstoffen der Triphenylmethanreihe*. 2. Mitt. *Klinische Prüfung eines Gentianaviolettpräparates*. (I. vgl. C. 1949. II. 1320.) Das Präp. „Pyoverm“ (RAVENSBERG CHEMIE, Löhne-Ostscheid), Pillen zu 0,06 g Gentianaviolett, zeigte gute Wrkg. bei Oxyuriasis. Unter 29 Fällen wurden 2 Versager festgestellt. Im allg. wurde in wenigen Tagen Wurmfreiheit erzielt. Gute Verträglichkeit auch bei 10 Pillen/Tag. Dosierung: 3×2 Pillen/Tag ½—1 Stde. vor dem Essen über 7 Tage. (Therap. Gegenwart 1949. 239—42. Bad Pyrmont, Landeskrankenanstalt.) SCHLOTTMANN. 4620

F. Brecke, *Zur Tuberkulosebehandlung der Gegenwart*. Übersichtsbericht über die neueren Behandlungsweisen der verschied. Formen der Tuberkulose. (Hippokrat. 20. 432—35. 15/31. 8. 1949. Lindenberg/Allgäu, Tuberkuloseheilstätte des H.V.A. in Ried.) KUNZMANN. 4626

Werner Schmidt und Hellmut Hahn, *Über die Behandlung der kindlichen Tuberkulose mit Thiosemicarbazon (T. B. I 698/E)*. 1. Mitt. *Über biologische Reaktionen und toxische*



**Wirkungen.** Bei extrapulmonalen Formen der Tuberkulose waren mit dem genannten Präp. gute Erfolge zu beobachten. Die immunbiol. Situation besserte sich in 38% der Fälle, während bei 51% eine erhebliche Gewichtszunahme festzustellen war. Zu beachten ist die hohe Wirksamkeit des Mittels am menschlichen Körper, die zu Schädigungen u. unter ungünstigen Umständen zu tödlichen Vergiftungen führen kann. Bei auftretender Übelkeit, Mattigkeit, Schläfrigkeit u. Erbrechen muß das Mittel sofort abgesetzt werden. (Dtsch. med. Wschr. 74, 118–21. 28/1. 1949. Kronberg (Taunus), Landeskinderheilstätte Mammolshöhe.) EBERLE. 4626

**Gerhard Korb, Über die Wirkungsweise des Thiosemicarbazons.** Dem bakteriostat. Effekt des *Thiosemicarbazons* gegenüber Tuberkelbacillen im Plattenversuch entspricht klin. (wie bei Streptomycin u. p-Aminosalicylsäure) gute Wirksamkeit bei Tuberkulosekranken in jenen frischen Stadien, bei denen die Keimvermehrung der Bacillen im Vordergrund steht. Ein Angriff auf die Struktur des Tuberkelbacillus ist im Plattenvers. nicht nachweisbar, scheint also an den Organismus gebunden. Die intensive Phagocytiertbarkeit der Tuberkelbacillen (durch DOMAGK im Tiervers. nach 3 tägiger Behandlung nachgewiesen, vor dem Auftreten morpholog. Degenerationserscheinungen) wird als Folge einer prim. Schädigung durch das Mittel angesehen. Die Bedeutung der Permeabilitätsverhältnisse des tuberkulösen Granulationsgewebes u. die Frage der Resistenzsteigerung bzw. prim. Resistenzunterschiede der Bacillen gegenüber Chemotherapeutica werden diskutiert. Über unspezif., anscheinend allg. antiallerg. Eigg., wird berichtet. Auftretende Nebenwirkungen sind zu Beginn der Behandlung vorwiegend tuberkulotox., später resorptive Effekte. (Med. Mschr. 3. 564–67. Aug. 1949. Lautrach, Kreis Memmingen/Bayern, Heilstätte.) NECKEL. 4626

**H. Eggers-Lura, Ist die perorale Verabreichung von Calciumlactat noch angezeigt? Ein kasuistischer Beitrag zur Cariespathogenese.** Vf. wendet sich gegen eine Ca-Medikation zur Verhütung von Zahncaries, da Ca den P-Stoffwechsel ungünstig beeinflusst u. die F-Resorption herabsetzt. Die Ursachen der Caries liegen wahrscheinlich in einer Störung des P- u. F-Stoffwechsels. Allg. Betrachtungen über den Ca-P-Stoffwechsel. (Dtsch. zahnärztl. Z. 5, 113–19. 1/2. 1950. Holbäk/Dänemark, St. Elisabeth's Hosp.) MASSMANN. 4628

**J. M. Fletcher, Fluoride und Zahncaries.** Vf. bezieht sich auf A. MACGREGOR (vgl. C. 1950. I. 1120) u. findet seine Ablehnung von *Fluorid*präpp. etwas zu weitgehend, da Trinkwasser- u. Nahrungsmittelunterss. zeigen, daß eine Aufnahme von 1 mg *Fluorid* je Tag als n. anzusehen u. ungefährlich ist. In fluorarmen Gegenden ist eine derartige Medikation mindestens unschädlich. Hinsichtlich der Wirksamkeit sind allerdings Unterss. erwünscht. (Brit. med. J. 1949. I. 285–86. 12/2. 1949. Didcot, Berks.) JUNKMANN. 4628

**T. A. Danilowa und A. Sch. Gubaidullina, Mikroflora der Wurzelkanäle nach Versilberung.** 37 Kranke mit verschied. Formen der Pulpitis standen unter Beobachtung. Die Kanäle wurden zweimal mit alkoh. Lsg. von AgNO<sub>3</sub> bearbeitet. Bei einem Teil der Patienten wurde die Prozedur 1–2 Tage später wiederholt. Man fand vor der Versilberung Streptokokken, Diplokokken, Staphylokokken u. grampositive Stäbchen. In einem Fall fanden sich Spirochäten u. fusiforme Stäbchen. Eine Sterilität der Kanäle konnte mit Versilberung nicht erreicht werden. Nur bei zehn Kranken ging die Zahl der Bakterien erheblich zurück. Bei 9 trat eine merkliche Vermehrung der Mikroben ein. In vitro wirkte 3%ig. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. sowie 4%ig. Pyrogallolsäure baktericid. (Стоматология [Stomatologie] 1949. Nr. 2. 15–21. Kasan, Stomatol. Inst., Lehrst. für therapaut. Stomatol. u. für Mikrobiol.) DU MANS. 4628

**Rosemarie Quandt, Leo-Kaffettpaste, ein Ersatzpräparat für Kaffeekohle und ihre Anwendung bei Parodontitiden.** Die Paste, die geröstete, pulverisierte Kofylledonon von Eichenl, koll. Aluminiumhydroxyd, Ascorbinsäure, Glycerin u. W. enthält, hat sich bei der Behandlung von entzündlichen Erscheinungen der Gingiva bewährt. Bei Parodontitiden war in nicht zu weit fortgeschrittenen Fällen eine günstige Wrkg. zu beobachten. (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 261–62. 20/7. Leipzig, Univ.-Klinik für Zahn- u. Kieferkrankheiten.) EBERLE. 4628

**G. A. Litinski, Erfahrungen bei Behandlung der skrophulösen Keratitiden mit Höllensteinlösungen.** 200 Kranke mit skrophulöser Keratitis, vorwiegend Kinder, wurden (in den Jahren 1944/45) täglich bzw. jeden zweiten Tag durch Ätzung der Bindehaut mit 2%ig. AgNO<sub>3</sub> (I)-Lsg. behandelt. Die Keratitiden waren verschied. schwer, mit u. ohne Pannus. Es wurden 2–10 Ätzungen durchgeführt. Der Gesamteindruck dieser Behandlung war günstig. Die Infektion schwand, die Hornhaut wurde durchsichtiger, die Infiltrate gingen zurück, auch die Lichtscheu. Die Ausdehnung der Behandlung auf die Cornea bot keine Vorteile. Bei 20 von 30 weiteren Fällen konnte vollständige Heilung erzielt werden. Vf. führt die heilende Wrkg. von I auf die Ätzung u. nicht etwa auf die baktericide Wrkg. zurück. Die nur baktericiden Lsgg. bleiben wirkungslos. Die Ätzung ruft eine reaktive



Hyperämie u. damit die verstärkte Zufuhr der Schutzstoffe hervor. Eine allg. Behandlung unterstützt die lokale. Rückfallen wird durch I-Ätzung nicht vorgebeugt. (Вестник Офтальмологии [Nachr. Ophthalmol.] 28. Nr. 4. 39—40. Juli/Aug. 1949. Winniza, Med. Inst., Augenklinik.)  
DU MANS. 4628

W. Brednow, *Zur Urethanbehandlung der Leukämien*. Bericht über 15 Fälle. Urethan (I) ist bei chron. Myelosen u. lymphat. Leukämien, sowie bei den sub- bzw. aleukäm. Formen, etwa gleichwertig der Röntgenbestrahlung; auch Dauererfolge scheinen nicht sicherer. Da die Dosierung aber sorgf. beim einzelnen Patienten schwankt, u. da unerwartet Leukozytenstürze noch vorkommen, wenn das Mittel schon längst abgesetzt ist, wird dringend vor kritikloser Anwendung gewarnt. I sollte klin. Behandlung vorbehalten bleiben; es wird vorgeschlagen, auf diesem Wege nach möglicher Weise besseren Verb. zu suchen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 65—69. Febr. 1949. Jena, Univ., Med. Klin.)  
KLINGMÜLLER. 4628

Paul Eckey, *Aplastische Anämie auf dem Boden myeloblastischer Knochenmarksumwandlung*. Eine konsequente Urethantherapie (in Kombination mit Röntgenbestrahlungen), die Myeloblastenwucherungen des Knochenmarks bei einem akut beginnenden Fall zum Verschwinden brachte u. eine völlige hämatol. u. klin. Gesundung von nunmehr schon 1½ Jahren ermöglichte, kann theoret. die Auffassung stützen, daß manche „aplast. Anämien“ in Wirklichkeit Hämatoblastosen darstellen, bei denen die Behandlung mit Cytostaticis aussichtsreich sein kann, zumal ja die unreifsten u. am wenigsten differenzierten Zellen bes. empfindlich gegenüber Urethan sind. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 397—401. Juli 1949. Forst/Lausitz, Städt. Krankenhaus.)  
U. JAHN. 4628

F. Jaeger, *Über Entstehung und Behandlung von Krampfadern und Hämorrhoiden*. Ausführliche Darlegungen über Wesen u. Entstehung von Krampfadern u. Hämorrhoiden. Vorstufen der Krampfadern sind durch Infrarotphotographie (BESENREISER) gut darzustellen. Die Injektionstherapie ist der operativen Beseitigung der Varizen vorzuziehen. Die Verödung erfolgt durch langsame Injektion von 2—4 cm<sup>3</sup> 20%ig. NaCl-Lsg., *Varicophtin*, *Varicocid* 5—10%ig oder 60%ig. *Glucose*-Lsg. (Med. Mschr. 3. 574—80. Aug. 1949. Ludwigshafen/Rh., Städt. Krankenhaus, Chirurg. Klin.)  
NECKEL. 4628

Robert Schwendemann, *Ein Beitrag zur Therapie des Pruritus*. Es wird über eine erfolgreiche Behandlung des Pruritus mit i. v. Injektionen von *M 2 Woelm* (Injectio mellis sterilisata 20%) an Hand von 15 Fällen berichtet. (Med. Mschr. 3. 595—96. Aug. 1949. München, Univ., I. Med. Klin.)  
NECKEL. 4628

Josef Schmitt, *Über ein neues Mittel zur Behandlung der Scabies*. Vf. berichtet über die günstigen klin. Heilerfolge bei der stationären Scabies-Behandlung mit einem neuen *γ-Hexachlorcyclohexan*-Präp. („Jacutin“-Emulsion der Fa. E. MERCK, Darmstadt). Vf. betrachtet das Mittel sowohl wegen seiner intensiven u. sicheren therapeut. Wirksamkeit sowie wegen des Fehlens von Nebenerscheinungen bei angenehmen Gebrauchseigg. als den anderen gebräuchlichen Scabies-Mitteln überlegen. (S. auch R. SCHÄFER, Med. Klin. 44. 988. 5/8. 1949). (Med. Klin. 44. 990—91. 5/8. 1949. Frankfurt/M., Univ., Dermatol. Klin.)  
V. OSTEN. 4628

R. Schaefer, *Erfahrungen mit Hexachlorcyclohexan in der Dermatologie*. Vf. weist auf die von KWOCZEK festgestellte überlegene Wirksamkeit des Präp. „Pultox“ (mit *γ-Hexachlorcyclohexan* (I) als wirksamer Substanz) gegenüber den bisher mit Erfolg in der Dermatologie verwendeten DDT-haltigen Mitteln, hin. I wird als das einzige (außer „Cuprex“) mit Sicherheit auch ovidic wirkende Mittel beschrieben. Weiter berichtet Vf. über die 1jährige klin. Erprobung eines von der Fa. E. MERCK (Darmstadt) zur Verfügung gestellten Emulsions-Präp. von I (im Handel als „Jacutin“-Emulsion) zur Behandlung der Scabies mit Angabe des stationären u. ambulanten Behandlungsganges. Bei 95% von 200 Patienten war nach der ersten Einreibung der Juckreiz bereits nach 24 Std. völlig verschwunden u. nach 3 Tagen in jedem Falle die anticabiöse Behandlung beendet. Bei guter Verträglichkeit wurden auch die häufigen Begleitpyodermien sehr günstig beeinflußt. Anwendung der Emulsion zur Bekämpfung der *Pediculosis capitis* bzw. *Phthiriasis* zeigte in vitro keine Erfolge. Nach vorläufiger Feststellung scheint dem I auch eine stark antimykot. Wrkg. zuzukommen. (Med. Klin. 44. 988—90. 5/8. 1949. Mannheim, Städt. Krankenanst., Dermatol. Abt.)  
V. OSTEN. 4628

Julius Martinus, *Über Triorthokresylphosphat*. Überblick über die Geschichte der Triorthokresylphosphatvergiftung, Beschreibung des Vergiftungsbildes u. Hinweis auf den Nachw. in Weichgelit. (Pharmazie 4. 67—70. Febr. 1949. Schmölln/Thür., Wissenschaftl. Abt. der Chem.-pharm. Fabrik H. Starke.)  
OETTEL. 4650



## F. Pharmazie. Desinfektion.

Herbert Schindler, *Agaricus muscarius*. Vf. beschreibt Stammpflanze, Vork., Wrkg. u. Anwendung des Fliegenpilzes (*Amanita muscaria*). An Inhaltsstoffen sind enthalten: *Muscarin*,  $C_8H_{19}O_3N$ , *Pilzotropin* (= *Muscaridin*), *Cholin*, *Trimethylamin*, *Putrescin*, *Betain*, ein Pilztoxin, roter Farbstoff *Muscarufin*,  $C_{25}H_{18}O_9$ . Ein Testverf. (KÖGEL u. Mitarbeiter) für Muscarin wird angegeben. (Pharmazie 4. 178—81. April 1949. Karlsruhe, Labor. Dr. Schwabe, Zweigbetr. Wiesau/Oberpfalz.)  
HERRMANN. 4782

Herbert Neugebauer, *Zur Kenntnis der sedativ wirkenden Inhaltsstoffe von Passiflora*. Die sedativ wirkende Substanz konnte aus dem mit Bleiacetat behandelten Alkoholauszug über die Fällung mit Quecksilberchlorid erhalten werden. Sie ist eine in W., A., Chlf. lösl., in Ac. unlösl., schwach bas. Substanz (vermutlich *Maracugin* der älteren Literatur). Das in verschied. Arten vorkommende Blausäureglykosid ist nicht der gesuchte Wirkstoff. (Pharmazie 4. 176—78. April 1949. Leipzig, Labor. Dr. W. Schwabe.)

HERRMANN. 4782

M. W. Lindner, *Lappa spec., die Klettenarten*. Vf. beschreibt ausführlich 7 Klettenarten, geht auf Verwertbarkeit der gezielten „U.L.“-Klette („Usta Lamin“) ein. Die Früchte enthalten ca. 15—20% speisefähiges fettes Öl (Jz. ca. 150), einen glucosid. Bitterstoff *Arctiin*,  $C_{27}H_{44}O_{11} + H_2O$  u. einen gelben Farbstoff *Lapparin*. Die arzneiliche Anwendung der Klette wird gestreift (Vgl. C. 1949. I. 1276.) (Pharmazie 4. 231—42. Mai 1949. Berlin.)

HERRMANN. 4782

J. Opavský, *Chemie und Isolierung des Rutins*. Die Gewinnung von *Rutin* (Flavonol-glucosid) aus den Blättern von *Fagopyrum esculentum* wird beschrieben. Ausbeute 1%. Identifizierung durch F. (192—194°), Rkk. u. Hydrolyse zu Quercetin, das durch die Boroflavonolrk. von WILSON-WEATHERBY-BOCK (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 14. [1942.] 426) identifiziert wurde. (Časopis českého Léknictva. Vědecka priloha. 62. 84—86. 1949. Olmütz, pharmakol. Inst. der Palackyuniversität.)

STEINER. 4782

K. Mohr und T. Reichstein, *Glykoside und Aglykone*. 46. Mitt. *Isolierung von Digitalinum verum aus den Samen von Digitalis purpurea L. und Digitalis lanata Ehrh.* (45. vgl. RANGASWAMI u. REICHSTEIN, Helv. chim. Acta 32. [1949.] 939.) Es wurde eine neue zweckmäßige Vorschrift zur Isolierung von *Digitalinum verum* aus den Samen von *Digitalis purpurea L.* ausgearbeitet. Die fein gemahlene u. mit PAe. entfetteten Samen werden heiß mit 50%g. A. erschöpfend extrahiert. Die mit  $Pb(OH)_2$  gereinigten Extrakte werden im Vakuum vom A. befreit u. die wss. Extrakte mit Ac. u. möglichst auch mit Chlf. durch Ausschütteln von Ballaststoffen befreit. Die Rohglykoside werden nun mit Chlf.-A. (2:1) ausgeschüttelt. Da das so gewonnene Konzentrat reichlich *Digitonin* enthält, wird dieses durch Cholesterinfällung entfernt u. das Rohglykosidkonzentrat acetyliert. Das Hexacetat des *Digitalis* läßt sich aus Bzl.-Ae. direkt in Kristallen abscheiden. Aus 500 g Samen erhielten die Vff. 1,5 g Acetat. Durch Umkristallisieren läßt es sich leicht reinigen. Vorsichtige Verseifung des Hexacetats mit  $KHCO_3$  in wss. Methanol ergibt freies *Digitalinum verum*, das im Gegensatz zu älteren Literaturangaben aus Methanol-W. leicht kristallisiert. Bei der Isolierung von *Digitalinum verum* aus den Samen von *Digitalis lanata Ehrh.* wurde vor dem Ausschütteln mit Chlf.-A. schon das reichlicher als in *D. purpurea* enthaltene *Digitonin* entfernt u. im übrigen der gleiche Aufarbeitungsgang eingehalten. Die Ausbeute war etwas geringer, aus 900 g Samen wurden 0,564 g reines Hexacetat erhalten. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 246—54. 30/7. 1949. Basel. Univ., Pharmaz. Anst.)

NEUWALD. 4782

Heinz Schlegel, *Kurzer Hinweis für die Verordnung von Podophyllin*. Durch Alkoholextraktion aus *Podophyllum*wurzel gewonnenes rohes *Podophyllin* (I) ist nur zu 10% in A. löslich. Zur Bereitung der therapeut. erforderlichen 25%ig. Lsg. wird nach HAGER wie folgt vorgefahren: *Podophyllum*wurzel oder rohes I wird mit Chf. extrahiert, der Auszug eingedampft, der verbleibende Extrakt mit Bzl. ausgekocht. Das nach Erkalten aus dem Bzl. ausfallende reine I ist ohne weiteres zu 25% in A. löslich. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 8. 544—45. 15/6. 1949. Bederkesa, Kreis Wesermünde.)

LAUBSCHAT. 4790

K. Haas, *Der Einfluß der Adsorption auf die Konzentration der nach verschiedenen Verfahren hergestellten homöopathischen Verdünnungen*. In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur ergaben die Verss. des Vf., daß die Adsorption auf die Konz. der nach den Methh. der homöopath. Verdünnungstechnik hergestellten Lsg. einen Einfl. ausübt. Dieser Einfl. zeigt beim „Potenzieren“ nach der Einglasmeth. eine relative Konzentrationszunahme bei fortschreitender Verdünnung u. nach der Mehrglasmeth. eine relative Konzentrationsabnahme. Ferner übt der Wechsel des Lösungsm. auf die Konz. laufend verd. Lsgg. einen wesentlichen Einfl. aus. Die Ursachen werden diskutiert. Als



Ergebnis ist die HAHNEMANNsche Mehrglaspotenzierung der späteren Einglaspotenzierung vorzuziehen, da die Adsorption u. Adhäsion bei der Einglasmeth. einen relativ stärkeren Einfl. auf die Konz. der Lsgg. zeigen. Die Mehrglasmeth. läßt sich besser reproduzieren. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 263—310. 31/8. 1949.) NEUWALD. 4790

J. E. Page und J. G. Waller, *Polarographische Bestimmung von „Thiomersalat“*. Der Hg-Komplex „Thiomersalat“ (Na-Athylmercurithiosalicylat; Antisepticum in Vaccinen u. pharmaceut. Präpp.) ergab in n. HCl nach einer unbrauchbaren eine zweite Stufe bei  $-0,48$  V (gegen gesätt. Kalomelelektrode), deren Höhe seiner Konz. zwischen  $0,05$  u.  $0,005\%$  proportional ist. In ammoniakal. Co-Pufferlsg. zeigt es ein katalyt. Maximum ähnlich Cystein, aber von viel kleinerer Höhe. — Von anderen Hg-Komplexen bildet Phenylmercuriacetat u. -nitrat (nicht aber  $Hg(NO_3)_2$ , Stufe bei  $+0,42$  V u.  $HgCl_2$ ) in n. HCl ähnliche Stufen bei negativem Potential. (Analyst 74. 292—96. Mai 1949. Greenford Middlesex, Glaxo Labor. Ltd., Res. Div.) BLUMBICH. 4880

R. V. Swann, *Die spektrophotometrische Bestimmung von Rutin und Quercetin in Gemischen*. Vf. untersucht die UV-Absorption von Rutin u. Quercetin u. bestimmt ihre Extinktionskoeff. (E) bei  $362,5$   $m\mu$  u.  $375$   $m\mu$ . Bestimmt man den E eines Gemisches von Rutin u. Quercetin bei den gleichen Wellenlängen, so läßt sich mit den vom Vf. angegebenen Formeln die Zusammensetzung des Gemisches berechnen. % Rutin =  $1,4224 E_{362,5} - 1,2802 E_{375}$ ; % Quercetin =  $-0,5161 E_{362,5} + 0,5927 E_{375}$ . Vf. vergleicht seine Meth. mit den von amerikan. Autoren beschriebenen Methoden. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 323—29. Mai 1949. Allen and Hanburys, Ltd.) FRETZDORFF. 4880

O. Tomiček und J. Zyka, *Über die bromometrische Bestimmung einiger Heilmittel*. Es wurden folgende chem. Verb., teils in reinem Zustande, teils in arzneilichen Zubereitungen analysiert: Salicylsäure, Resorcin,  $\beta$ -Naphthol, Salol, Thymol, Benzocain, Vanillin, Novocainchlorhydrat, Chininchlorhydrat, Strychninnitrat, Codeinphosphat, Piccarpinchlorhydrat, Dial u. Somniphén. Hier wurden von  $1/100$  mol. Lsgg. in Eisessig mit u. ohne Zusatz von W. u. Na-Acetat u. mit  $0,1$  n. Br in Eisessig titriert; der Einfl. der Zeit, der Verdünnung u. eines Überschusses der n. Fl. wurde festgestellt. (Časopis českého Lékárnictva. Vědecká příloha. 62. 49—60. 1949. Prag, Karls-Univ., Analyt. chem. Inst. STEINER. 4880

A. Jindra, *Alkaloidbestimmung durch Ionenaustausch*. Es wird eine Meth. zur Best. von Alkaloidsalzen durch Ionenaustausch an Amberlite IR-4 B beschrieben. Zur Unters. gelangen Lsgg. von Strychninnitrat, Atropinsulfat, Morphinhydrochlorid, Brucinhydrochlorid, Ephedrinsulfat, Chinin- u. Cinchoninhydrochlorid, ferner Extrakte bzw. Tinkturen von Ipecacuanha, Cinchona, Opium u. Nux vomica. Die Best. wird in der Weise durchgeführt, daß man das Alkaloidsalz in A. löst, durch die Säule schiekt u. die danach in der alkoh. Lsg. befindliche Base mit HCl titriert. Bei den Tinkturen wird gegebenenfalls elektrometr. titriert. Die gefundenen Werte stimmen mit den nach der Vorschrift der Dänischen Pharmacopöe erhaltenen überein. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 87—94. Febr. 1949.) MENGELBERG. 4880

A. M. Pryde und F. R. Smith, *Die Bestimmung von d-Tubocurarinchlorid*. Die weinrote Farbkr. von d-Tubocurarinchlorid (I) mit MILLONS Reagens bildet die Grundlage für eine colorimetr. Best. der Alkaloide. Die Meth. mit Fehlergrenzen von  $\pm 2\%$  ist einfacher als die von FOSTER (Analyst 72. [1947.] 62) vorgeschlagene. Zur Herst. der Standardfarblsgg. werden 1, 2, 3, 4 u. 5 cm einer  $0,1\%$ ig. Standardlsg. von I mit W. auf  $10$   $cm^3$  verd. u.  $5$   $cm^3$  MILLONS Reagens hinzugefügt. Eine Leerlsg. wird aus  $10$   $cm^3$  W. u.  $5$   $cm^3$  Reagenslsg. hergestellt. Nach 2 Std. Stehen bei gewöhnlicher Temp. ist das Maximum der Farbentw. erreicht. Längeres Stehen bewirkt bei den konzentrierteren Lsgg. Abscheidung der Farbstoffe. Die Lichtdurchlässigkeit wird wie üblich mit einem photoelektr. Absorptionsgerät gemessen u. die Werte werden logarithm. auf einer Geraden in Abhängigkeit von der Konz. aufgetragen. Eine wss. Lsg., die am zweckmäßigsten  $2$  mg I enthält, wird mit W. auf  $10$   $cm^3$  verd. mit  $5$   $cm^3$  MILLONS Reagens versetzt u. nach 2 Stdn. gegen eine Leerlsg. verglichen. A., Benzylalkohol, Glycerin u. Na-Metabisulfid beeinträchtigen die Farbe nicht; ebenso anorgan. Salze, die als Puffer oder zur Herst. isoton. Lsgg. dienen. Nur Phenol u. Chlorkresol, die mit MILLONS Reagens eine ähnliche Farbkr. wie I zeigen, müssen vorher durch Extraktion mit Chlf. entfernt werden. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 192. März 1949. Edinburgh.) PÖHLS. 4880

Centre National de la Recherche Scientifique (Erfinder: Charles Rivière), Frankreich, *Herabsetzung der Toxizität von Verbindungen mit Antihistaminwirkung*, die der allg. Formel  $(R_1)(R_2):N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:(R_1)(R_2)$  entsprechen ( $R_1$ ,  $R_2$  bedeutet z. B.  $CH_3$ ;  $R_1$ ,  $CH_3$ ;  $R_2$ ,  $C_6H_5CH_2$ ;  $R_1$ ,  $C_6H_5$ ). Man oxydiert die tert. Amine zu Aminoxyden, die die Gruppierung  $-CH_2-N:(R_1)(R_2)$  oder  $-CH_2-N:(R_1)(R_2)$  aufweisen. Diese können in

O

HOÖH



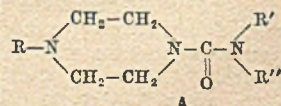
das Camphosulfonat, Hydrochlorid  $\left[ \begin{array}{c} -N: (R_1) (R_2) \\ | \\ Cl \\ | \\ OH \end{array} \right]$  usw. übergeführt werden. Als Oxydationsmittel benützt man vorher neutralisiertes  $H_2O_2$ , das in heterogenem oder homogenem Medium eingesetzt werden kann, oder CARO'sche Säure. Reaktionstemp.  $30-75^{\circ}$  bzw.  $< 0^{\circ}$ . Reinigung über die Pikrate. — Im einzelnen genannt: *N,N*-Dimethyl-*N',N'*-phenylbenzyläthylendiamin u. sein Aminoxyd. (F. P. 943 101 vom 7/2. 1947, ausg. 28/2. 1949.) DONLE. 4807

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Robert B. Angier, Pearl River, N. Y., V. St. A., *Herstellung von 2,3-Dioxy-2-propenylaminobenzoessäureamiden* aus Amiden der o-, m-, bes. p-Aminobenzoessäure mit Aminosäuren, wie Glutaminsäure, Glykokoll, Asparaginsäure, Leucin, Cystin u. dgl., natürlicher oder synthet. Herkunft, auch Polypeptiden, wie Glutamylglutaminsäure u. Glutamylglycylglutaminsäure, bzw. deren Estern u. *Redukton* (2,3-Dioxyallylaldehyd) (I). Einige der neuen Verbb. sind Zwischenprod. zur Herst. *biolog. wirksamer*, bes. *stimulierend* wirkender Stoffe. Die Bldg. der SCHIFF'schen Basen erfolgt bei Temp. zwischen 2 u.  $80^{\circ}$  im wesentlichen innerhalb von 5 Min., ist aber bisweilen erst nach 36 Stdn. beendet. — Zn 0,2 (g) I, in 25 cm<sup>3</sup> W. 15 Min. auf  $50-60^{\circ}$  erwärmt, werden nach Abkühlen auf Raumtemp. u. Zugabe von 3 Tropfen konz. HCl 0,5 p-Aminobenzoylglutaminsäure gegeben, dann wird 10 Min. lang gerührt. Im Kühlschrank scheidet sich *2,3-Dioxy-2-propenyl-p-aminobenzoylglutaminsäure* (II) langsam als Öl ab, das sich nach einigen Wochen zu einer roten M. verfestigt. Nach Waschen mit  $CH_3OH$  u. Ae. getrocknet, als Zwischenprod. ausreichend rein, F.  $190-195^{\circ}$  (Zers.), sehr wenig lösl. in heißem W., lösl. in heißem Äthylenglykol (III), unlösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. — Analog: II-*Diäthylester*, aus Chlf. u. PAe. gelbe Kristalle, F.  $119-123^{\circ}$  (Zers.), unlösl. in W. u. PAe., wenig lösl. in Ae., lösl. in heißem III, gut lösl. in kaltem A. u. Chlf.; *2,3-Dioxy-2-propenyl-p-aminobenzamid*, orangefarbene Kristalle, Zers. (ohne zu schm.) bei  $200^{\circ}$ , sehr wenig lösl. in heißem A., lösl. in heißem W. u. III, unlösl. in Bzl., Chlf. u. Ae.; *2,3-Dioxy-2-propenyl-p-aminobenzoylglycin*, orangegelbe Kristalle, Zers. bei  $220^{\circ}$ , wenig lösl. in heißem III, sehr wenig lösl. in heißem W., in anderen organ. Lösungsmitteln unlösl.; der entsprechende *Aethylester*, umgelöst aus A., mit Noritkohle entfärbt, gibt tief gelbe Kristalle, unlösl. in W., PAe., Chlf., Ae. wenig lösl. in heißem Bzl., mäßig lösl. in  $CH_3OH$ , A. u. Dioxan. (A. P. 2 466 670 vom 29/11. 1945, ausg. 12/4. 1949.) GANZLIN. 4807

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von Salzen eines p-Aminobenzolsulfonamid-derivats*. *N<sup>1</sup>-2'-3'-Dimethylbuten-(2')-oxy-(1')-p-aminobenzolsulfonamid* (I) wird mit NaOH,  $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ , KOH,  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$ , Dimethyl-, Diäthylamin, Piperidin, Morpholin, Aminoäthanol, Diäthylaminoäthanol, Äthylendiamin, asymm. Diäthyläthylendiamin, Pyridin, Anilin, 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylaminopyrazolon-(5), Chinin usw. in wasserlösl., neutrale oder fast neutrale u. für *Injektionen* brauchbare Salze übergeführt. — Z. B. gibt man zu einer Lsg. von 268 (Teilen) I in 1000  $CH_3OH$  23 Na (in 300  $CH_3OH$ ) u. dampft die Lsg. ein. *Na-Salz*, weißes Pulver, F.  $258-260^{\circ}$ ; das  $pH$  seiner 30%ig. wss. Lsg. beträgt 7,85. — *Ca-Salz*, F.  $305-307^{\circ}$ . — *Diäthylaminsalz*, F. 140 bis  $142^{\circ}$ . — *Äthylendiaminsalz*, F.  $143-144^{\circ}$ . (F. P. 946 227 vom 13/9. 1946, ausg. 27/5. 1949.) DONLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Norbert Steiger und Oscar Keller, Schweiz, *Herstellung von aromatischen Stibinsäuren, die am Kern durch eine Gruppe der Zusammensetzung -SCH<sub>2</sub>COOH substituiert sind*. Man diazotiert ein *Anilin*, das den gleichen Substituenten aufweist, z. B. S-(2-Aminophenyl)-thioglykolsäure (I), u. läßt auf die Diazoverb. ein Salz der *antimonigen Säure* einwirken. — Z. B. werden 39 g S-(2-Aminophenyl)-thioglykolsäurelactam durch 18std. Erhitzen mit 175 cm<sup>3</sup> 2n NaOH hydrolysiert, die klare bräunliche Lsg. (von I) wird zu 2-(Carboxymethylmercapto)-phenyldiazoniumchlorid diazotiert u. die Diazotierungslsg. mit 30 g  $Sb_2O_3$  in Ggw. von 90 cm<sup>3</sup> 40%ig. NaOH, 85 g Glycerin u. 3 g Cu-Pulver behandelt; dann macht man mit HCl phenolphthaleinalkal., sättigt mit  $CO_2$ , filtriert, macht mit konz. HCl kongosauer u. isoliert die *2-(Carboxymethylmercapto)-phenylstibinsäure*. *Na-, Cu-Salz*. — Die wss. Lsg. des Na-Salzes wird zur subcutanen oder intravenösen Injektion bei *Trypanosomen- oder Spirochäteninfektionen* verwendet. (F. P. 946 090 vom 5/5. 1947, ausg. 23/5. 1949. A. Prior. 14/6. 1946.) DONLE. 4807

American Cyanamid Co., Samuel Kushner und Luois Maria Brancone, V. St. A., *Herstellung von Carbaminsäurepiperaziden* der allg. Formel A ( $R = H$  oder Alkyl;  $R' = R'$  u.  $R' = H$ , Alkyl, Aryl oder zusammen der Rest einer gesätt., cycl., N-haltigen Kette [Piperazin oder dgl.]). Piperazin (I) oder ein N-alkyliertes I wird mit einem Carbaminsäurechlorid bei  $0-40^{\circ}$  in Chlf.,  $CCl_4$ , Äthylacetat, W. u. dgl. umgesetzt. Monosubstituierte Carbaminsäurepiperazide ( $R'$  oder  $R' = H$ ) entstehen auch bei der Rk. von *Isocyanaten* wie Phenylisocyanat, mit I oder





einem N-alkylierten I. — Verb. mit NR'R'' = gesätt., heterocycl. Rest werden durch Rk. der heterocycl. N-Verb. mit  $\text{COCl}_2$  u. des dabei entstehenden Carbaminsäurechlorids mit I usw. erhalten. — Die farblosen bis blaßgelben Öle lösen sich in den meisten organ. Lösungsmitteln u. auch in W. u. werden als *Wurmmittel* verwendet. — Z. B. gibt man zu 43,5 g 1-Methylpiperazindihydrochlorid 81,4 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , vermischt innig, dest. usw.; versetzt 9 g des erhaltenen u. in Chlf. gelösten 1-Methylpiperazins (II) tropfenweise unter Rühren in  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit einer Lsg. von 6,12 g Diäthylcarbaminsäurechlorid (III) in 25 cm<sup>3</sup> Chlf., sättigt das Gemisch mit HCl, filtriert, engt das Filtrat ein u. gewinnt durch Kristallisation *N,N-Diäthylcarbaminsäure-p-methylpiperazididihydrochlorid*. — Aus II u. Dimethylcarbaminsäurechlorid (IV) *N,N-Dimethylcarbaminsäure-p-methylpiperazidhydrochlorid*, F. 180—181°. — Aus  $\text{COCl}_2$  u. Diisopropylamin Diisopropylcarbaminsäurechlorid; hieraus mit II *N,N-Diisopropylcarbaminsäure-p-methylpiperazidhydrochlorid*, F. 200—203°. — Aus II u. Äthylcarbaminsäurechlorid *N-Äthylcarbaminsäure-p-methylpiperazidhydrochlorid*. — Aus 1-Carbäthoxypiperazin u. p-Toluolsulfonsäureisopropylester beim Erhitzen in Ggw. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. Isopropanol *1-Isopropyl-4-carbäthoxypiperazin*. Das bei mehrtägiger Erhitzung mit konz. HCl entstehende 1-Isopropylpiperazindihydrochlorid wird in die freie Base übergeführt u. diese mit III zu *N,N-Diäthylcarbaminsäure-p-isopropylpiperazidhydrochlorid*, F. 198—208°, umgesetzt. — Man gibt 5 g II zu einer Lsg. von 2,8 g KOH in 25 cm<sup>3</sup> W., leitet  $\text{COCl}_2$  bis zum pH 6 ein, fügt weitere 2,8 g KOH in 25 cm<sup>3</sup> W. zu, behandelt mit  $\text{COCl}_2$  bis pH 2, sättigt die Lsg. mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , extrahiert das Öl mit Chlf., trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ , fällt unverändertes II mit HCl aus, filtriert, dampft das Filtrat zur Trockne ein, krist. den Rückstand. *N-[p-Methylpiperazin]-ameisensäure-p'-methylpiperazid*, Zers. ca. 293°. — Aus I u. III *N,N-Diäthylcarbaminsäurepiperazid*, Kp.<sub>2</sub> 175—180°. — Aus I u. IV *N,N-Dimethylcarbaminsäurepiperazid*, Kp.<sub>15</sub> 144—146°. — Weiter sind genannt: *N,N-Dipropylcarbaminsäurepiperazid*; *N,N-Dipropylcarbaminsäure-p-methylpiperazid*; *N,N-Diäthylcarbaminsäure-p-äthylpiperazid*; *N,N-Dibutylcarbaminsäure-p-methylpiperazid*; *N,N-Di-tert.-butylcarbaminsäure-p-methylpiperazid*; *N,N-Diisopropylcarbaminsäure-p-isopropylpiperazid*; *N,N-Diamylcarbaminsäure-p-äthylpiperazid*; *N-Hexylcarbaminsäure-p-isopropylpiperazid*; *N-Phenylcarbaminsäure-p-methylpiperazid*; *N-Naphthylcarbaminsäure-p-methylpiperazid*; *N-[p-Methylpiperazino]-ameisensäuremorpholid*; *N-[p-Methylpiperazino]-ameisensäurepiperidid*. (F. P. 945 024 vom 11/4. 1947, ausg. 22/4. 1949. A. Prior 12/4. 1946.) DONLE. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Schweiz, Max Frank Furter und Max Hoffer, V. St. A., *Herstellung haltbarer wässriger Lösungen von Vitaminen*. Man verwendet als Lösungsvermittler *2,5-Dioxybenzoesäure* (*Genitinsäure*, I) u. ihre wasserlösl. Salze u. stellt das pH der Lsgg. auf einen Wert von 4—5, z. B. mittels Alkalien,  $\text{NH}_3$  oder organ. Basen. Um die Oxydation von I zu verhindern, fügt man eine kleine Menge eines reduzierend wirkenden Stoffes, wie Vitamin C oder Isoascorbinsäure, zu. — Z. B. löst man 2 g I u. 0,926 g  $\text{NaHCO}_3$  in 75 cm<sup>3</sup> W., setzt unter Erwärmung 0,12 g *Lactoflavin* zu, kühlt ab u. löst 1 g *Vitamin C*, 0,2 g *Vitamin B<sub>1</sub>*, 0,2 g *Nicotinsäureamid*, 0,5 g *Chlorbutanol* u. 3 g *Benzylalkohol* in dieser Lösung. Dann füllt man mit W. auf 100 cm<sup>3</sup> auf. — Zu einer Lsg. von 6,8 g I u. 3,78 g  $\text{NaHCO}_3$  in 150 cm<sup>3</sup> W. werden unter Erwärmung 0,6 g *Lactoflavin*, nach Abkühlung 3 g *Ascorbinsäure*, 2 g *Vitamin B<sub>1</sub>*, 0,6 g *Vitamin B<sub>2</sub>*, 4 g *Nicotinsäureamid*, 0,6 g *pantothensaures Na*, 1 g *Chlorbutanol*, 6 g *Benzylalkohol* gegeben u. das Gemisch mit W. auf 200 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. — Man arbeitet stets in  $\text{CO}_2$ - oder  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. (F. P. 942 199 vom 17/2. 1947, ausg. 1/2. 1949. A. Prior. 19/3. 1946.) DONLE. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von 2-Amino-6-oxy-8-(tetraoxybutyl)-pteridin* (I) durch Einw. von Ketoheosen, wie Fructose oder Sorbose, bei Ggw. von Hydrazin in schwach saurer Lsg. auf 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin (II), vorteilhaft unter Zusatz von Borsäure. — 18,8 (Gewichtsteile) II (Hydrochlorid), 14,6 Na-Acetat ( $3\text{H}_2\text{O}$ ), 7 Eisessig, 19,2 d-Fructose, 6 Hydrazinhydrat, 12 Borsäure u. 180 W. werden unter Luftausschluß ( $\text{CO}_2$  oder  $\text{N}_2$ ) 7 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt. Das sich in fester Form abscheidende Kondensationsprod. wird nach dem Abkühlen abgesaugt, mit W., A. u. Ae. gewaschen, bei 80° getrocknet; Ausbeute 16,3. Reines I wird durch Auflösen in 100%ig.  $\text{HCOOH}$ , Behandeln mit Tierkohle u. Ausfällen mit W. als hellbraunes amorphes Pulver erhalten, das sich ab 280° zers., ohne zu schmelzen. Maxima im UV bei 253 u. 363  $\mu$ . — Zwischenprod. für die Herst. von *Arzneimitteln*. (Schwz. P. 254 801 vom 13/3. 1947, ausg. 3/1. 1949.) GANZLIN. 4809

American Cyanamid Co. und Brian L. Hutchings, V. St. A., *Isolierung von synthetischer Folsäure*. Man trennt die bei der Umsetzung von 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidin, einem Aminosäurederiv. von p-Aminobenzoesäure, z. B. p-Aminobenzoylglutaminsäure, u. einer 3 C-Atome enthaltenden, eine Aldehyd- u./oder Halogenfunktion aufweisenden Verb., wie  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionaldehyd, entstehende biol. bes. wirksame N-[4- $\epsilon$ -(2-Amino-



4-oxy-6-pyrimido-(4.5- $\beta$ )-pyrazyl]-methyl]-amino- $\epsilon$ -benzoylglutaminsäure u. verwandte Aminosäureamide, die unter dem Namen der synthet. Folsäure zusammengefaßt werden, von den Nebenprodd. der Synth., bes. den pterinartigen Verbb., dad., daß man Erdalkalisalze all dieser Verbb. herstellt u. die folsäuren Salze mittels ihrer besseren Löslichkeit in W. u. in mit W. mischbaren Alkoholen isoliert. Man stellt eine Lsg. des rohen Reaktionsgemisches bei  $p_H > 8$  her, behandelt sie mit einer Erdalkalilsg., filtriert die Erdalkalisalze der Pterine ab, usw. — Z. B. löst man 500 mg Rohprod., das 109,8 mg Folsäure enthält, in 300 cm<sup>3</sup> 0,2 n-NaOH, gibt festes BaCl<sub>2</sub> bis zur Konz. 0,2 n zu, filtriert, versetzt das Filtrat mit A. bis zu einer Konz. von 20%, filtriert wieder, behandelt das Filtrat mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (wobei man mit NaOH das  $p_H$  oberhalb 8 hält), filtriert, verd. auf 1200 cm<sup>3</sup>, stellt auf  $p_H$  7, filtriert, extrahiert mit 10 Voll. Butanol viermal, gibt zu der wss. Lsg. etwas Aktivkohle u. filtriert. Das Filtrat kann im Vakuum bis zu einer Konz. von 200—400  $\gamma$  Folsäure/cm<sup>3</sup> eingedampft werden. Bildet sich eine unlösl. Abscheidung, so wird sie durch Erwärmen u. Einstellen auf  $p_H$  3 in Lsg. gebracht. Die Folsäure fällt leicht wieder aus u. kann aus W. umkrist. werden. (F. P. 945 182 vom 15/4. 1947, ausg. 27/4. 1949. A. Prior. 11/5. 1946.) DONLE. 4809

Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: Stanton A. Harris, Westfield, u. Glen E. Arth, Rahway, N. J., V. St. A., 2-(4'-Carboxybutyl)-3,4-di-(acylamido)-4,5-dihydrothiophen und seine Ester erhält man aus dem bei der Umsetzung von 2-(4'-Carboalkoxybutyliden)-3-keto-4-acylamidotetrahydrothiophen mit Hydroxylamin erhältlichen 2-(4'-Carboalkoxybutyliden)-3-isonitroso-4-acylamidotetrahydrothiophen durch Behandeln mit Zinkstaub in einer Lsg. von gleichen Teilen einer wasserfreien niedrigmol. aliphat. Säure u. ihres Anhydrids, Anlagerung von H<sub>2</sub> in Ggw. eines Katalysators an das dabei entstehende Gemisch aus 2-(4-Carboalkoxybutyliden)-u. 2-(4'-Carboalkoxybutyl)-3,4-di-(acylamido)-4,5-dihydrothiophenester, wobei ein 2-(4-Carboalkoxybutyl)-3,4-di-(acylamido)-tetrahydrothiophenester erhalten wird. Durch Verseifen mit Alkali in wss. Lsg. gelangt man von diesem zum 2-(4'-Carboxybutyl)-3,4-diaminotetrahydrothiophen u. aus diesem durch Einw. von Phosgen zu einem Gemisch von Stereoisomeren des 2-(4'-Carboxybutyl)-3,4-ureidotetrahydrothiophen, aus welchem rac. Biotin u. schließlich das d-drehende Isomere, das Biotin, nach bekannter Meth. gewonnen werden kann. — 32,2 g 2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-isonitroso-4-benzamidotetrahydrothiophen, gelöst in einem Gemisch von 50 cm<sup>3</sup> kaltem Essigsäureanhydrid u. 50 cm<sup>3</sup> Eisessig, werden nach u. nach unter Rühren mit 10 Zinkstaub versetzt u. 16 Stdn. weitergerührt, wobei man die Temp. langsam auf Raumtemp. ansteigen läßt. Nach Beseitigung der Zn-Reste u. Einengen der Lsg. unter vermindertem Druck, erhält man einen weißen Rückstand, der in W. suspendiert u. auf 50° erwärmt wird, um die Anhydridreste zu zersetzen. Nach Abkühlen u. Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich ein Gemisch von 2 stereoisomeren Racematen von 2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-acetamido-4-benzamidotetrahydrothiophen (I) u. 2-(4'-Carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamido-4,5-dihydrothiophen (II) ab. Das Rohprod. wird nach bekannter Meth. gereinigt u. durch fractionierte Kristallisation aus CH<sub>3</sub>OH getrennt; Racemat I, F. 162—163°, Racemat II, F. 185—186°. 4'-Carboxy-Verb. von I, F. 177°, von II 207°. (A. P. 2 459 817 vom 16/9. 1944, ausg. 25/1. 1949.) GANZLIN. 4809

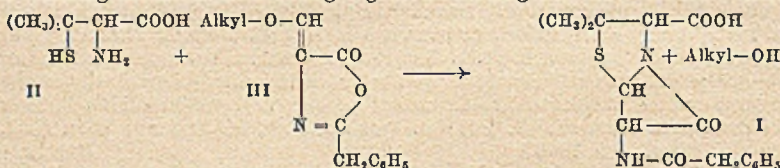
Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: Stanton A. Harris, Westfield, Glen E. Arth, Rahway, N. J., u. Karl Folkers, Plainfield, N. J., V. St. A., Zwischenprodukte für die Biotinsynthese erhält man aus 2-( $\omega$ -Carboxyalkyliden)-3-keto-4-acylamidotetrahydrothiophenen (-tetrahydrothiophen-I) durch Überführen in an sich bekannter Weise in Oxime, Semicarbazone u. Arylhydrazone. Beispielse benennen: 2-(3'-Carbomethoxypropyliden)-3-isonitroso-4-benzamido-I, aus CH<sub>3</sub>OH u. Ae., F. 166—167°; 2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-isonitroso-4-benzamido-I, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 159—160°, die entsprechende 4'-Carboxy-Verb., F. 203—204°; 2-(5'-Carboäthoxypropyliden)-3-isonitroso-4-benzamido-I, F. 140—142°; 2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-(p-nitrophenylhydrazino)-4-benzamido-I, F. 154—156°; 2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-(2,4-dinitrophenylhydrazino)-4-benzamido-I, F. 181—185°. — Durch Behandeln dieser Verbb. in einem Gemisch aus einer niedrigmol. aliphat. Säure u. ihrem Anhydrid (Essigsäure u. Essigsäureanhydrid) mit Zinkstaub gelangt man durch Red. u. gleichzeitige Acylierung zu den entsprechenden 3-Acylamido-Verbb. (vgl. vorst. Ref., A. P. 2 459 817). — Aus 2-(4'-Carbomethoxybutyliden)-3-(p-nitrophenylhydrazino)-4-benzamido-I erhält man auf analoge Weise 2-(4'-Carbomethoxybutyl)-3-acetamido-4-benzamido-4,5-dihydrothiophen, aus A., F. 185°. (A. P. P. 2 460 224 vom 16/9. 1944, 2 460 225 u. 2 460 226 vom 15/12. 1945, alle ausg. 21/1. 1949.) GANZLIN. 4809

Merck & Co., Inc., Rahway N. J., übert. von Earl Pierson, Harrisonburg, Va., u. Max Tishler, Rahway, N. J., V. St. A., Zwischenprodukt zur Biotinsynthese. 2-Amino-3-carboxymethylmercaptopropansäure (I) läßt sich mit einer Ausbeute von 90% u. mehr aus Cystin (II) durch Red. in wss. alkal. Lsg. bei gleichzeitigem Umsatz mit einer Halogenessigsäure herstellen. — Zu 50 (g) II, 50 Chloressigsäure u. 500 cm<sup>3</sup> W. werden unter ständigem

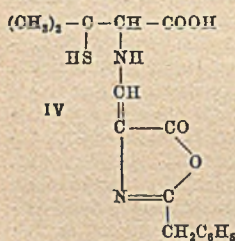


Rühren bei 0—30° 135 cm<sup>3</sup> 30% ig. NaOH-Lsg. u. 100 Zn-Staub zugesetzt. Nach 45 Min. weiteren Rührens bei gleicher Temp. wird überschüssiger Zn-Staub entfernt, das Filtrat mit 30 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf ein p<sub>H</sub> von 2 gebracht u. nochmals 1 Stde. lang gerührt. Der entstandene Nd. von I wird in üblicher Weise aufgearbeitet, F. 188—191° (Zers.). (A. P. 2 460 785 vom 14/3. 1946, ausg. 1/2. 1949.) GANZLIN. 4809

Merck & Co., Inc., Stanton Avery Harris und Karl Folkers, V. St. A., *Synthese von Penicillin G (I) und anderen Stoffen mit Penicillinwirkung*. Man kondensiert *d*-Penicillamin (II) oder eines seiner Hydrohalogenide mit einem 4-Alkoxy-methylen-5(4)-oxazolone, das in 2-Stellung durch einen einwertigen gesätt. oder ungesätt. KW-stoffrest substituiert



ist, in Ggw. eines fl., N-haltigen Kondensationsmittels u. isoliert das wirksame Kondensationsprod.; vgl. Formelschema. Bei dieser Rk. entstehen auch andere Prodd., bes.



wesentliche Mengen *Penicillin-G-Säure* (IV). Die Entstehung von Verb. ohne penicillinartige Wrkg. erklärt sich wenigstens teilweise dadurch, daß jeder der Ausgangsstoffe in mehreren isomeren Formen existiert u. I selbst drei Asymmetriezentren besitzt. So muß also Penicillamin als *d*-Form (in der es bei der Spaltung von I auftritt) eingesetzt werden, wenn ein wirksames Prod. entstehen soll. Die *l*-Form erzeugt keine u. die *dl*-Form nur eine geringe Wrkg.; diese ist auf die Anwesenheit der *d*-Form zurückzuführen. — II wird bei der Behandlung von I mit verd. Mineralsäure gewonnen; seine Synth. gelingt von *dl*-Valin (über ein neues Zwischenprod.), von *2-Methyl-4-isopropyliden-5(4)-oxazolone* u. von *racem. Penicillamin* aus. — *2-Benzyl-4-alkoxymethylen-5(4)-oxazolone* erhält man aus dem *Methylester* von *α-Formyl-α-phenacetamidoessigsäure*. — Man setzt die Ausgangsstoffe z. B. 2—3 Stdn. bei ca. 75° in Ggw. von viel überschüssigem Pyridin um. Katalyt. wirksame Mengen von Ascaridol, Benzoylperoxyd u. dgl. können die Rk. begünstigen. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschieht nach üblichen Methoden. — Befindet sich in 2-Stellung der Oxazoloneverb. ein anderer als ein Benzylrest, so kann man zu anderen Penicillinsorten gelangen. — Z. B. erhitzt man eine Lsg. von 1 g II-Hydrochlorid u. 1,3 g *2-Benzyl-4-methoxymethylen-5(4)-oxazolone* in 100 cm<sup>3</sup> Pyridin 1 Stde. auf 75°, verjagt das Pyridin unter vermindertem Druck, löst den Rückstand in Chlf., wäscht ihn mit kalter HCl, dann mit W., trocknet ihn, verdampft Chlf. im Vakuum. Bei weiterer Reinigung fällt ein Prod. an, das eine Verb. C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S zu sein scheint u. *in vitro* u. *in vivo* Penicillinwrkg. zeigt. — Weitere Beispiele, auch für die Umsetzung von II mit *2-Benzyl-4-äthoxymethylen-5(4)-oxazolone*. (F. P. 944 395 vom 24/3. 1947, ausg. 4/4. 1949. A. Prior. 23/3. 1946.) DONLE. 4811

Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: Richard F. Phillips, Westfield, N. J., V. A. St., *Herstellung von Estern von N-Acylaminosäuren* aus den N-Acylaminosäuren durch Rk. mit der mol. Menge eines Dialkylsulfits in Ggw. der entsprechenden Menge Alkohol u. eines sauren Katalysators. — 14,5 (g) *N-n-Butyryl-glycin*, 12 Dimethylsulfid, 11 Methanol u. 0,5 cm<sup>3</sup> einer 20% ig. HCl-Lsg. in Methanol werden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei entsteht der *N-n-Butyryl-glycinmethylester*, Kp<sub>0,05</sub> 118°. — Ebenso werden der *N-n-Caproyl-glycinmethylester*, Kp<sub>0,25</sub> 127—130°, u. der *N-Isovaleryl-glycinmethylester*, Kp<sub>0,65</sub> 108—110°, hergestellt. — Die Ester besitzen *penicillinähnliche Eigenschaften*. (A. P. 2 460 191 vom 13/7. 1946, ausg. 25/1. 1949.) F. MÜLLER. 4811

E. R. Squibb & Sons, New York, N. Y., übert. von: Geoffrey W. Rake, Milton, und Walter L. Koeber, Kingston, N. J., und Richard Donovick, New York, N. Y., V. St. A., *Extraktion einer antibiotischen Substanz aus den festen Bestandteilen einer Kultur von Actinomyces griseus*. Man erhält eine antibiot. Substanz durch Kultivieren von *Actinomyces griseus* zur Gewinnung von Streptomycin, Extrahieren der festen Bestandteile der Kultur mit einer wss. Säure, z. B. mit wss. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durch Ansäuern u. inniges Inberührungbringen der festen u. fl. Komponenten der Kultur u. Abtrennen der festen Bestandteile von der Fl. u. Gewinnung der in dem Extrakt enthaltenen antibiot. Substanz. Man kann auch zunächst die festen Bestandteile aus der Kultur abtrennen u. dann mit einer wss. Säure bzw. mit W., das z. B. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu einem p<sub>H</sub> von ca. 1—3, bes. mit ca. 1,5—2, angesäuert wurde, extrahieren, was zweckmäßig bei ca. 45—55° während ca. 1/2—3 Stdn.



erfolgt. Vor der Extraktion mit der wss. Säure wäscht man die festen Bestandteile aus der Kultur gegebenenfalls noch mit W. aus. Die so erhältliche streptomycinähnliche antibiot. Substanz ist in Ae. unlösl. u. hochwirksam. — 7 Beispiele. (A. P. 2 461 922 vom 5/4. 1945, ausg. 15/2. 1949.)

RAETZ. 4811

Commerical Solvents Corp., Terre Haute, Ind., übert. von: Winifred R. Mitchell, Lynbrook, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Tyrothricin* aus einer Nährlsg. mit Hilfe einer akt. Kultur von *Bacillus brevis*. Die Nährlsg. enthält neben Traubenzucker als wesentlichsten Bestandteil die fl. Rückstände von der Äthylalkoholdest. aus den mit Hefe vergorenen Maischen von Getreide, bes. von Mais. Die Entw. der Bakterienkultur in der Nährlsg. geschieht unter Rühren bei 30—40° u. unter Zuführung von O<sub>2</sub>. Das dabei gebildete Tyrothricin ist antibiot. wirksam u. enthält wenigstens die beiden Antibiotica *Gramicidin u. Tyrocidin*. (A. P. 2 465 338 vom 26/9. 1945, ausg. 29/3. 1949.)

F. MÜLLER. 4811

James Arthur Reavell, England, *Eindampfen oder Konzentrieren von Flüssigkeiten*. Die Fl. befindet sich in einer offenen Schale oder einem Trog, die in einem zylindr. Behälter oder dgl. untergebracht sind. Infrarotes Licht von 10000—50000 oder 20000 bis 50000 Å wird durch Reflektoren direkt auf die Oberfläche der Fl. gerichtet, während ein Luftstrom über sie hinstreicht. Man kann die Fl. kontinuierlich umlaufen lassen u. ihren Weg durch Hindernisse zickzackförmig gestalten. — Verwendung für die Eindampfung von *Blut, Blutsrum, Blutplasma, Lsgg. von Vitaminen oder Enzymen usw.* — Zeichnungen. (F. P. 941 185 vom 21/3. 1946, ausg. 4/1. 1949. E. Priorr. 8/3. 1943 u. 6/3. 1944.)

DONLE. 4813

Jaques Edwin Brandenberger, Neuilly-sur-Seine, und François Jean Bossard, Paris, *Zahnpaste*, bestehend aus einer stabilen u. homogenen Emulsion, die ein Putz- u. Schleifmittel, z. B. gefälltes CaCO<sub>3</sub> oder MgCO<sub>3</sub>, ferner koll. Kaolin, einen Fettstoff, z. B. ein Öl, wie Olivenöl, u. eine wss. NaCl-Lsg. enthält. Die Paste ist frei von Alkalien. (Schwz. P. 254 670 vom 22/9. 1945, ausg. 3/1. 1949. F. Priorr. 20/4. 1944.)

F. MÜLLER. 4823

Théodore Raoul Rhein, Paris, Frankreich, *Pulverförmige Zahnreinigungsmittel*, gek. durch Zusatz eines elast., pulverförmigen Stoffes, auf dem sich ein getrocknetes Gel verteilen kann. — Beispiele: 10 g feines Korkpulver (Sieb 400) u. 90 g getrocknetes Silicagel; oder: 13 g Chlorkautschuk (Sieb 300) u. 87 g getrocknetes Al-Hydratgel (I); oder: 15 g Chromleder (Sieb 300), 20 g Zn(OH)<sub>2</sub> u. 65 g I. — Seifen u. sonstige übliche Zusätze können mitverwendet werden. (F. P. 945 268 vom 17/4. 1947, ausg. 29/4. 1949.)

DONLE. 4823

Théodore Raoul Rhein, Paris, Frankreich, *Zahnsteinentfernungsmittel*, gek. durch die Anwesenheit neutraler Salze aus aliphat. oder cycl. Aminen u. anorgan. oder organ. Säuren. Diese Salze wirken lösend auf die Mucine des Zahnsteins ein (wahrscheinlich unter Änderung der prosth. Gruppe) u. zerstören damit sein festes Schichtgefüge. Netz-, Reinigungsmittel, Farb-, Riech-, Geschmackstoffe können außerdem zugesetzt werden. Außer den Aminen eignen sich auch Harnstoff u. Amide als Ausgangsmaterial. — Beispiele: 45 g *Milchsäure*, 50 g gereinigtes, techn. *Triäthanolamin* (I), 650 g dest. W.; oder: 22 g *Essigsäure*, 50 g I, 600 g W.; oder: 35 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 50 g I, 700 g Wasser. (F. P. 945 269 vom 17/4. 1947, ausg. 29/4. 1949.)

DONLE. 4823

Théodore Raoul Rhein, Paris, Frankreich, *Mittel zur Entfernung von Zahnstein und Verfärbungen von Zähnen*, gek. durch den Geh. an anorgan. Alkalien oder organ. N-Basen, wie Mono-, Di oder Triäthanolamin, Mono-, Di- oder Trialkylaminen, ein-, zwei- u. dreikernigen Aminen (Derivv. der Furan-, Bzl-, Naphthalin-, Anthracenreihe). Die Alkalität der Lsgg. kann durch Puffergemische aus anorgan. Salzen so modifiziert werden, daß sie nicht höher als die von Seifenslgg. ist. — Beispiel: eine 3% Monoäthanolamin u. 10% Triäthanolaminlactat enthaltende Lsg. vom pH 9,5. (F. P. 943 987 vom 27/3. 1947, ausg. 23/3. 1949.)

DONLE. 4823

A. Astruc et J. Giroux. Les médicaments galéniques officinaux. Etude pharmacologique. Tome II de la quatrième édition du Traité de pharmacie galénique de A. Astruc. Paris: Maloine. 1950. (608 S.)

Bennett's Materia Medica and Pharmacy. Rev. by H. G. Rolfe. 5th ed. London: H. K. Lewis & Co. 1950. (XXVI + 276 S.) s 16,—.

M. Gross and L. A. Greenberg, The Sallcyates: A Critical Bibliographic Review. New Haven, USA.: Hillhouse Press. 1949. (XVII + 380 S.) s 48,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

Ekkehard Kleiss, *Heißfiltergeräte*. An Stelle kostspieliger Thermostaten empfiehlt Vf. für Heißfiltrationen dampfbeheizte Trichter, die in zwei einfachen Ausführungen beschrieben werden. (Mikrokosmos 38. 180—82. Mai 1949.)

BLUMBICH. 5024

Johs. Krutzsch, *Die Messung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten*. Die in manchen Fällen vorhandene Notwendigkeit, die D. von Fl. schnell u. genauestens zu



bestimmen, auch wenn nur sehr geringe Flüssigkeitsmengen zur Verfügung stehen, was mit den bisher gebräuchlichen Verff. nicht möglich war, veranlaßten den Vf. eine neue Meth. auszuarbeiten, auf die er erstmalig 1943 hinwies, die aber anscheinend nur wenig bekannt geworden ist, weshalb er heute diese Meth. u. die dabei verwendete App. an Hand einer Zeichnung u. eines Lichtbildes nochmals beschreibt. Diese setzt sich zusammen aus einer unten offenen, oben trichterförmig erweiterten u. dort mit Kautschukstöpsel verschlossenen Glascapillare von ca. 2 mm Innendurchmesser, die an ihrem oberen Ende mit einem U-Rohr in Verb. steht, in welchem sich gefärbtes W. befindet. Durch einen diesem Rohr mittels Gummischlauch verbundenen u. mit Quetschhahn versehenen Absaugstutzen kann das Syst. unter schwachen Unterdruck gebracht werden, wodurch dann in der Capillare die zu messende Fl. in die Höhe steigt; sobald diese eine bestimmte Höhe erreicht hat, wird der Quetschhahn geschlossen. Aus der Höhe der zu untersuchenden Fl. in der Capillare u. dem im U-Rohr abzulesenden Unterdruck kann dann leicht die D. berechnet werden. Mit dieser App. können beliebige hohe u. beliebige niedrige DD. mit ca. 2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Meßgenauigkeit bestimmt werden. (Med. Klin. 44. 1093—94. 26/8. 1949.) DIETL. 5042

**E. Steingroever**, *Magnetometrische Messung der Entmagnetisierungskurve von Dauermagneten*. Mit einem einfachen Magnetometer mit astat. Nadelpaar zur schnellen Messung von Magnetisierungswerten läßt sich sehr leicht auch die Entmagnetisierungskurve von Dauermagneten durch vier Meßpunkte bestimmen. Für die Dimensionsverhältnisse: Länge/Durchmesser = 0,1—10 von Stäben werden magnetometr. Entmagnetisierungsfaktoren angegeben. Die magnetometr. Messung der Entmagnetisierungskurve liefert unmittelbar die J(H)-Kurve. Meistens interessiert prakt. die B(H)-Kurve. Zur Vermeidung von Umrechnungen wird ein gemeinsames Diagramm J(H) u. B(H) konstruiert. (Arch. Elektrotechn. 39. 391—94. April 1949. Bonn, Poppendorfer Allee 92.) FAHLENBRACH. 5052

**W. S. Fraser**, *Das Mikroskop. Neuere Entwicklung*. Im Rahmen eines Überblicks werden die in den letzten 10 Jahren zur Erforschung des Feinbaues der Materie entwickelten neuartigen Mikroskope in Prinzip u. Anwendung in großen Zügen beschrieben. Der Hauptteil ist dem Elektronenmikroskop gewidmet. Verff. der Röntgenmikroskopie werden kurz umrissen. Das in den ersten Anfängen der Entw. befindliche Protonenmikroskop bleibt nicht unerwähnt. Unter den fortschrittlichen Instrumenten der Lichtoptik wird das Phasenkonstrastmikroskop mit einsch. hervorgehoben. (Manufact. Chemist. pharmac. fine chem. Trade J. 20. 63—69. Febr. 1949.) HUNGER. 5056

**Francis W. Bishop**, *Eine Anordnung zur leichten Auffindung eines bestimmten Bereichs des Objektschirms im Elektronenmikroskop*. Manchmal ist es notwendig, ein Objekt sowohl im Elektronenmikroskop als auch im Lichtmikroskop zu betrachten. Hierzu ist es dann zweckmäßig, eine bequeme Meth. zu haben, um eine bestimmte Stelle des Objekts wiederzufinden. In der Arbeit wird eine mechan. Anordnung eingehend beschrieben u. in Skizzen gezeigt, mit der in das übliche Maschennetz ein geringfügiges Loch gestochen werden kann, das die Wiederauffindung ermöglicht. (Rev. sci. Instruments 20. 324—25. April 1949.) C. REUBER. 5056

**Ralph H. Müller und Doris L. Clegg**, *Automatische Papierchromatographie*. Da die Papierchromatographie ein wichtiges Hilfsmittel zur Analyse z. B. von Eiweißhydrolysaten u. anderen schwer trennbaren Gemischen geworden ist, entwickeln Vf. eine spezielle App. zur kontinuierlichen Beobachtung des Diffusionsvorganges, wobei auch zugleich quantitative Ergebnisse erhalten werden. Mit Hilfe einer opt. Meth. werden stark verd. Farbstofflsg. chromatograph. getrennt; die Versuchsanordnung wird genau beschrieben; quantitative Angaben werden durch Messung des Lichtstromes mit dem BROWNSchen Elektronenpotentiometer gemacht. In 45 Sek. wird eine vollständige Trennung von geringen Mengen eines Gemisches zweier Farbstoffe erreicht. (Analytic. Chem. 21. 192. Jan. 1949. New York, N. Y., Univ.) JÄGER. 5062

**Robert C. Brimley**, *Quantitative Reagenspapier-Chromatographie*. Für die von FISHER u. Mitarbeitern (C. 1949. I. 1279) gefundene lineare Beziehung zwischen der Flächengröße eines Fleckes, den die Prüflsg. auf dem Reagenspapier ergeben hat, u. dem Logarithmus der Konz. dieser Prüflsg. wird eine theoret. Ableitung gegeben. — Es wird die Ausbreitung des Fleckes durch Diffusion nach der Theorie der Ausbreitung der Wärme betrachtet (CARSLAW-JAEGER, 1947). (Nature [London] 163. 215—16. 5/2. 1949. Cambridge, Low Temp. Res. Station.) V. WILPERT. 5062

**W. Rollwagen**, *Neuartige Geräte für emissionsspektrographische Einzelanalysen*. Der beschriebene Aufnahmezustand mit Leucht-, Anregungs- u. Spektralteil (7000—3600 Å) gestattet außer photograph. Aufnahmen auch visuelle Durchmusterungen der Spektren in vergrößertem, verschiebbarem Ausschnitt durch eine Beobachtungskassette, in die kennzeichnende Testspektren (positive Kopien) eingeschoben werden können. — Der



kombinierte Auswertstand ermöglicht Nachw. u. Best. von Elementen durch Lupenbeobachtung (letzte Linien), Projektion (Vgl. mit Auswerttafeln) u. lichtelekt. Photometrierung der Spektrogramme, (Optik [Stuttgart] 5. 395—405. Okt. 1949. München, Opt. Werke Steinheil Söhne, Physikal. Labor.) BLUMRICH. 5063

E. Preuss, *Die visuelle Spektralanalyse mit dem Testspektrum und der Beobachtungskassette*. Zur Kennzeichnung auszuwertender Spektren werden in der von ROLLWAGEN (vgl. vorst. Ref.) vorgeschlagenen Beobachtungskassette Testspektren (negative Originalaufnahmen) mit verbesserter Beleuchtung, besonderer Anordnung u. Beschriftung verwendet. Der Nachw. von Haupt- u. Nebenbestandteilen in linienarmen Legierungen (Al), von Spuren (Ti in Kohlebogenaufnahmen), die Sortierung von Stahllegierungen, quantitative Bestimmungen u. die Beobachtung von Anregungsvorgängen werden als Beispiele angeführt. (Optik [Stuttgart] 5. 406—13. Okt. 1949. München, Opt. Werke Steinheil Söhne, Physikal. Labor.) BLUMRICH. 5063

W. E. Allsopp, *Halter für die Quecksilberelektrode*. Beschreibung u. Abb. einer leicht herzustellenden u. bequem zu handhabenden Vorr., die eine vertikale Stellung der Hg-Tropfelektrode bei polarograph. Messungen gewährleistet. (Analytic. Chem. 21. 428. März 1949. Cleveland, O., Cleveland Twist Drill Co.) FORCHE. 5066

E. W. Comings und R. C. Johnson, *Ein Durchflussmesser für heiße Gase*. Zur unmittelbaren Mengemessung der von pyrotechn. Mischungen entwickelten Gase wird ein Gerät beschrieben, bei dem die Reaktionsgase nach Passieren eines Thermoelements durch eine scharfrandige Blende in die Atmosphäre strömen. Ein Schutzschild verhindert die direkte Anstrahlung des Thermoelements durch die glühende pyrotechn. Mischung, wodurch die genauere Messung der Gastemp. gewährleistet ist. Aus der gemessenen Temp. u. dem Druckunterschied an der Blende wird die Gasmenge errechnet. Die Genauigkeit beträgt,  $\pm 5\%$ , was im Hinblick auf die hohe Temp. u. die inkonstante Strömungsgeschwindigkeit als befriedigend bezeichnet werden kann. (Analytic. Chem. 21. 290—92. 14/2. 1949. Urbana, Ill., Univ.) SCHÜTZA. 5086

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Ju. A. Tschernichow und B. M. Dobkina, *Die Anwendung von Natriumdiäthyläthiocarbamat in der analytischen Chemie*. Vff. besprechen die Rk. verschied. Elemente mit obigem Carbamat (I) sowie die quantitative Extraktion der Elemente als Carbamate mit organ. Lösungsmitteln (*Äthylacetat*, II) u. die selektive Rückextraktion in die wss. Phase. In W. unlösl. Carbamate bilden diejenigen Elemente, die in wss. Lsg. beständige Sulfide bilden. Die Bedingungen zur Bldg. der Carbamate u. ihre Beständigkeit sind in der Regel die gleichen wie bei den entsprechenden Sulfiden. Erstmalig wird gezeigt, daß *Ga*, *Te* u. *Re* beständige Carbamate bilden. Mit II werden prakt. vollständig extrahiert bei  $p_{\text{H}} 3$  die Carbamate von *Ag*, *Hg*, *Pb*, *Bi*, *Cu*, *Cd*, *Mo*, *Se*, *Te*, *Fe*, *Mn*, *Ni*, *Co*, *Zn*, *In*, *Ga*, *Tl* u. *V*; Verss. mit *Bi*, *Pb* u. *Ni* zeigten, daß die Carbamate sogar aus sehr stark saurer Lsg. extrahiert werden; *W*-Carbamat wird nur bei  $p_{\text{H}} 1-1,5$  u. *Re*-Carbamat nur aus konz. *HCl*-Lsg. extrahiert. Carbamate einzelner Elemente werden in II verschied. stark durch Säuren zers., wodurch eine Möglichkeit ihrer Trennung gegeben wird. Carbamate von *Cu* u. *Cd* werden durch  $\text{HNO}_3$  (1/10) zers., wobei *Co*-Carbamat dabei unverändert bleibt u. seinerseits durch das Gemisch  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 2:1:1$  zers. wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1143—49. Okt. 1949.) v. FÜNER. 5100

F. W. Vox, *Die Bestimmung von Selen in Bleilegierungen*. 3 g Legierung werden mit  $30 \text{ cm}^3 \text{ HClO}_4$  erwärmt, bis sich alle schwarzen Teilchen gelöst haben. Nach Zusatz von  $400 \text{ cm}^3$  verd. *HCl* wird gekocht, bis die Lsg. völlig klar ist. In die noch heiße Lsg. wird 3—4 Min. lang ein schneller  $\text{SO}_2$ -Strom eingeleitet. Nach halbst. Stehenlassen auf der Heizplatte wird das ausgefallene *Se* (+ *Te*) abfiltriert u. mit sd. heißer verd. *HCl* (1:20) *Pb*-frei gewaschen. Der Nd. wird mit einer Mischung aus 5  $\text{cm}^3$  gesätt.  $\text{Br}_2$ -Lsg. in konz. *HCl* u.  $10 \text{ cm}^3$  W. vom Filter gelöst u. das Filter mit 5% ig. *HCl* nachgewaschen. Aus der Lsg. wird das überschüssige  $\text{Br}_2$  durch Einleiten eines Luftstromes vertrieben. Die schwach citronengelbe Lsg. wird mit  $20 \text{ cm}^3$  4% ig. *KJ*-Lsg. versetzt, 1—1½ Std. lang unter gelegentlichem Schütteln stehengelassen, der scharlachrote Nd. über Papierbrei abfiltriert u. zuerst mit  $100 \text{ cm}^3$  5% ig. *HCl*-, 5% ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., dann zweimal mit 5% ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. u. schließlich 5—6 mal mit 5% ig.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lsg. ausgewaschen. Der Papierbrei mit dem *Se* wird in ein Becherglas gegeben, der Trichter mit  $10 \text{ cm}^3$  10% ig. *KCN*-Lsg. u. dann mit heißem W. nachgewaschen. Der Brei wird mit 0,4 g  $\text{NaNO}_2$  u. nach Auflösung des *Se* mit  $25 \text{ cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (D. = 1,2) versetzt u. zum Sieden erhitzt. Die Lsg. wird filtriert, auf ca.  $40 \text{ cm}^3$  eingedampft, mit 1 g Harnstoff versetzt, auf  $100 \text{ cm}^3$  verd. u.  $2 \text{ cm}^3$  10% ig. *K*-Cobaltcyanidlg. zugegeben. Nach ca. 1 Min. werden  $10 \text{ cm}^3$  4% ig. *KJ*-Lsg. u.  $5 \text{ cm}^3$  *Chlf.* zugesetzt u. umgeschüttelt. Nach 5 Min. wird das frei gewordene  $\text{J}_2$  mit  $0,01 \text{ n Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. titriert. Für Legierungen mit



mehr als 3% Sn ist das Verf. wegen Abscheidung von Metazinnsäure bei der Auflösung in  $\text{HClO}_4$  nicht anwendbar. (Analyst 74. 120. Febr. 1949.) FORCHE. 5110

A. I. Bussew, *Die Trennung des Wismuts vom Blei*. Zusammenfassende krit. Übersicht. — 78 Literaturzitate. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 347—59. Mai/Juni 1949. Wladiwostok.) KIRSCHSTEIN. 5110

B. N. Afanassjew und A. W. Uralskaja, *Neue Farbreaktion auf das Wismut*. Zur Durchführung der neuen Farb-Rk. werden zur schwach sauren Lsg. 1—2 Tropfen Methylrot u. tropfenweise 0,1 n. Chloraminslg. (Na-Salz des p-Toluolsulfochloramids) zugegeben. Zuerst wird eine Entfärbung der roten Fl. beobachtet u. weiter bei Ggw. von Bi tritt eine charakterist. flieder-violette Färbung auf. Die Kationen  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ,  $\text{Cd}^{++}$ ,  $\text{Hg}^{++}$ ,  $\text{Hg}^+$  stören die Rk. nicht. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei einer Konz. von  $\frac{1}{10000}$ . (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1177. Okt. 1949. Swerdlowsk, Landwirtschaftl. Inst.) V. FÜNER. 5110

William D. Cooke, Fred Hazel und Wallace M. McNabb, *Massanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen. Chromochlorid als Reduktionsmittel*. 5—25  $\text{cm}^3$  (= 0,1—9 mg) Ferrislg. werden nach Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\text{CrCl}_2$ -Lsg. red. (Indicator Phenosafranin). Nach Zugabe einiger Tropfen diphenylaminsulfonathaltiger  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lsg. werden die Ferroionen mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  titriert. — Bei Anwesenheit von  $>1$  mg Fe wird mit  $0,007n\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  titriert, bei Fe-Mengen  $<1$  mg mit 0,003 normal. Durchschnittliche Fehler: 1—10 mg = 0,25%,  $<1$  mg Fe = 0,9%. (Analytic. Chem. 21. 1011. 13/8. 1949. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) BALLSCHMETER. 5110

S. D. Steele und L. Russell, *Die Bestimmung von Kupfer in nickelhaltigen Stählen und Gußeisen. Eine photometrische Methode*. Es wurde ein Verf. zur photometr. Best. von Cu mittels Na-Diäthylthiocarbamat (I) in Ggw. von Ni u. Fe ohne vorherige Abtrennung dieser Elemente ausgearbeitet, das sich zur Cu-Best. in unlegierten Kohlenstoffstählen, Gußeisen, schwachlegierten Stählen u. hochlegierten Stählen vom 18/8-Typ eignet. Störungen durch Ni werden durch überschüssiges  $\text{NH}_4\text{OH}$  beseitigt, in dessen Ggw. Ni-Diäthylthiocarbamat lösl. ist. In  $\text{NH}_4\text{OH}$  unlösl. Substanzen werden durch Zusatz von  $\text{NH}_4$ -Citrat in Lsg. gehalten. — 1,0 g Probematerial mit bis zu 1% Cu (bei höherem Cu-Geh. entsprechend weniger) wird in 20  $\text{cm}^3$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung (150  $\text{cm}^3$  konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 150  $\text{cm}^3$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  [1,75] auf 1000  $\text{cm}^3$  verd.) unter Erwärmen gelöst, mit 5  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  (1,20) oxydiert u. die Lsg. auf 200  $\text{cm}^3$  verdünnt. Bei Ni-Geh. bis zu 4% werden 10  $\text{cm}^3$  dieser Lsg. mit 10  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4$ -Citratlsg. (eine Lsg. von 500 g Citronensäure in 200  $\text{cm}^3$  W. wird mit 500  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,880) versetzt u. auf 1000  $\text{cm}^3$  verd.), 20  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,880) u. 10  $\text{cm}^3$  Akaziengummilsg. (12,5 g in 300  $\text{cm}^3$  heißem W. gelöst u. auf 500  $\text{cm}^3$  verd.) versetzt u. auf ca. 80  $\text{cm}^3$  verdünnt. Nach Umschütteln werden 10  $\text{cm}^3$  0,2% ig. I-Lsg. zugegeben u. mit W. auf 100  $\text{cm}^3$  aufgefüllt. Weitere 10  $\text{cm}^3$  der Ausgangslsg. werden mit 10  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4$ -Citratlsg., 20  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$  u. 10  $\text{cm}^3$  Akaziengummilsg. versetzt u. auf 100  $\text{cm}^3$  aufgefüllt. Die Lichtabsorption dieser beiden Lsgg. wird innerhalb 30 Min. photometr. gemessen, wobei die zweite Lsg. als Vergleichslsg. zur Ermittlung des Nullwertes dient. Wenn das Probematerial 4—10% Ni enthält, wird mit 30  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$  statt 20  $\text{cm}^3$  gearbeitet. Zur Aufstellung der Eichkurve wird 1,0 g spektrograph. reines Fe wie vorst. beschrieben in Lsg. gebracht u. oxydiert. Jeweils 10  $\text{cm}^3$  der Lsg. werden mit verschied. Zusätzen von 0—20  $\text{cm}^3$  einer bekannten Cu-Lsg. versetzt u. genau so wie für die Probelsg. beschrieben behandelt. Man stellt je eine Eichkurve für 20 u. für 30  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4\text{OH}$  auf. — Beleganalysen von verschied. Stahl- u. Gußeisensorten im Original. (Analyst 74. 105—12. Febr. 1949. Renfrew, Schottland, Babcock & Wilcox Limited.) FORCHE. 5110

K. A. Schissterman und O. A. Jakowlewa, *Photocolorimetrische Analyse von nichtrostenden Stählen*. Die photocolorimetr. Verff. der Best. von Si, Ni, Ti u. Mo in nichtrostenden Stählen haben gegenüber den n. Analysenverff. eine Reihe von Vorzügen (Einsparung von Reagenzien, Fortfall eines Pt-Tiegels u. verkürzter Analysendauer). Die Si-Best. erfolgt nach der Molybdänblau-Rk., das sich bei der Red. der gelben Silicomolybdänsäure mit  $\text{SnCl}_2$  bildet. Bei der Ni-Best. werden 0,25 g Stahl in einem Gemisch aus 25 ml W. u. 12 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1,84) gelöst. Nach beendigter Lsg. erfolgt tropfenweise Zusatz von  $\text{HNO}_3$  (1:3) bis zur Beendigung des Schäumens, worauf die Lsg. zur Entfernung der Stickoxyde gekocht wird. Nach Abkühlung wird die Lsg. mit W. aufgefüllt. Aus dieser Lsg. entnimmt man 2 gleiche Mengen (5 ml), füllt sie in einen Meßkolben u. setzt je 10 ml Bromwasser zu. Hierauf führt man in die zu analysierende Lsg. 5 ml Dimethylglyoximlsg. u. in die Vergleichslsg. 5 ml einer 5% ig. Ätznatronlsg. ein. Nach Auffüllung u. Durchmischung wird nach 5 Min. die Messung der Lichtabsorption durch die zu analysierende u. die Kontroll-Lsg. durchgeführt u. der Ni-Geh. auf graph. Wege ermittelt. Die photocolorimetr. Ti-Best. in nichtrostenden Stählen beruht auf der Bldg. einer gelb gefärbten Lsg. bei der Umsetzung des Ti in einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Fe, Ni u. Co üben bei dieser Ti-Best. keinen störenden Einfl. aus. Die photocolorimetr. Mo-Best. wurde für einen Stahl mit bis zu 5% Mo, 16–19% Cr u. 12–14% Ni ausgearbeitet. Die Mo-Best. erfolgt mit Rhodankalium. Die Messung erfolgt in einem Photocolorimeter unter Verwendung eines blaugrünen Farbfilters. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 782–85. Juli 1949. Kusnez, Metallurg. Kombinat.) HOCHSTEIN. 5110

### b) Organische Verbindungen.

L. A. Potolowski, *Über die Wirkung der Schwefelsäure auf die gasförmigen Methanhomologen*. Vf. untersucht die Löslichkeit von Methan, Äthan, Propan, n-Butan u. Isobutan in 84% ig., 100% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Oleum mit 12,5% freiem SO<sub>2</sub> bei 20, 50 u. 75°. Die Verss. ergeben, daß in 84% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Methanhomologen nur physikal. gelöst werden, bei konz. Säure u. Oleum aber noch eine chem. Einw. dazukommt. Bei der Best. der ungesätt. KW-stoffe mit 84% ig. Säure muß diese zuerst mit Methanhomologen gesätt. werden. CH<sub>4</sub> wird von der 100% ig. Säure u. Oleum unter den Versuchsbedingungen nicht angegriffen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1152–57. Okt. 1949. Aserbeidshaner wiss. Erdöl-Forschungsinst.) V. FUNER. 5400

H. J. Nijkamp, *Über die chromatographische Bestimmung der niederen flüchtigen Fettsäuren*. Die chromatograph. Meth. von ELSDEN (Biochemic. J. 40. [1946.] 252) zur Best. niederer flüchtiger Fettsäuren wurde modifiziert u. an der völligen Trennung von Essig-, Propion- u. Buttersäure erprobt. Auch Capronsäure kann noch quantitativ erfaßt werden. Zu 100–200 ml Ausgangsfl. gibt man 10 g wasserfreies MgSO<sub>4</sub> u. dann, je nach Art des Materials, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zu pH 3,0. Hierauf dest. man die Säuren bei 30–35° im Vakuum u. fängt sie in verd. Lauge auf. Das Destillat dampft man auf 15–20 ml ein, fügt bis zur deutlich sauren Rk. gegen Methylorange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu, dann 0,5 g Hg(II)-Sulfat u. setzt 30 Min. lang in kochendes Wasser. Verdampfung der Säuren verhindert man durch Verkorken. Nach Dampfdest., kurzem Aufkochen unter Rückfluß u. Abkühlen wird titriert. Ein aliquoter Teil des neutralisierten Destillats, ca. 2 ml 0,1n Säure entsprechend, wird in einem Kölbchen unter Durchblasen von Luft vollkommen zur Trockne eingedampft. Zum Rückstand gibt man 0,01 ml W., einige Glasperlen u. 100 mg wasserfreies KHSO<sub>4</sub> u. verschließt das Kölbchen. Nach innigem Vermischen werden genau 3 ml eines Gemisches von gereinigtem CCl<sub>4</sub> mit 2% gereinigtem Butanol durch eine Korköffnung, die dann sofort verschlossen wird, zupipettiert. Nach 3minütigem Stehen unter leichtem Schütteln sind ca. 95% der Säuren in diesem Lösungsm. gelöst. Die Fettsäurelsg. wird mittels Capillarkölbchen abgezogen. In einem Teil der Lsg. titriert man den Gesamtfettsäuregeh. mit 0,01–0,005n NaOH. Auf die mit 400 g Silicagel (bereitet nach GORDON, MARTIN u. SYNGE, Biochemic. J. 37. [1938.] 79, aus Wasser Glas; in der Schale verrieben mit 1,5 ml 0,1n NaOH u. 0,08 ml 0,4% ig. Bromkresolgrünlsg. in 0,08 ml 0,2n NaOH) gefüllte Säule bringt man so viel der Lsg., wie 4 ml 0,005 n. Länge entspricht. Eluiert wird mit CCl<sub>4</sub> + 6% Butanol. Infolge der verschied. Verteilungskoeffizienten der Fettsäuren hinsichtlich Wasser- u. Lösungsmittelphase werden diese verschieden rasch durch die Säule getrieben. Die relative Geschwindigkeit der Banden ist kennzeichnend für die einzelnen Säuren, die daher identifiziert werden können. Die in den verschied. Banden enthaltenen Säuren werden getrennt in mit 25 ml W. u. einigen Tropfen Phenolphthalein beschickte Kölbchen gebracht. Nach Durchleiten von CO<sub>2</sub>- u. NH<sub>3</sub>-freier Luft wird gegen eine Blindprobe mit 0,005n NaOH titriert. (Chem. Weekbl. 45. 480–82. 23/7. 1949. Wageningen, Landbouwhogeschool, Labor. voor Physiologie der Dieren.) FREYTAG. 5400

G. Charrier, *Guida all'analisi chimica quantitativa*. Turin: Chiantore. 1949. (201 S.)

Robert Flatt, *Précis d'Analyse Qualitative. Guide de laboratoire à l'usage des étudiants chimistes, ingénieurs-chimistes, pharmaciens, médecins et des étudiants en sciences naturelles*. Lausanne: Libr. de l'Université F. Rouge & Cie. 1949. (237 S.)

M. B. Jacobs, *The analytical chemistry of industrial poisons, hazards, and solvents*. 2nd ed. Vol. I. 2nd ed. New York—London: Interscience Publishers. 1949. (XVIII + 788 S. m. 120 Fig.) \$ 12,—.

J. A. Radley and J. Grant, *Fluorescence analysis in ultra-violet light*. London: Chapman & Hall. 1948. (XVI + 424 S. m. 31 Taf. u. 20 Fig.) s 25,—.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

Robert Kunin, *Ionenaustausch*. (Vgl. C. 1950. I. 762.) Literaturübersicht 1947/48 über Theorie u. Anwendung von Ionenaustauschprozessen. — 130 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 55–59. Jan. 1949. Philadelphia, Pa., Röhm u. Haas Co., Resinous Prod. Div.) GERHARD GÜNTHER. 5828



Leo Walter, *Methoden der Strömungsmessung bei einigen chemischen Prozessen*. Grundlagen der automat. Strömungsmessung bei Gasen u. Flüssigkeiten. Prakt. Ausführung der Meßeinrichtung u. ihres Einbaues in den techn. Prozeß. (Chem. Age 60. 926—29. 25/6. 1949.) F. SCHUSTER. 5832

Harrison C. Carlson, *Absorption und Befeuchtung*. Im Anschluß an die C. 1949. II. 1434 referierte Literaturübersicht gibt Vf. eine Übersicht über Veröffentlichungen im Zeitraum 1947/48 auf dem Gebiet der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten. Größeren Raum nimmt hierbei die Literatur über Absorption unter gleichzeitiger chem. Rk. ein. — 35 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 12—15. Jan. 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours Co.) GERHARD GÜNTHER. 5846

R. T. Hancock, *Die physikalische Grundlage der technischen Schwereaktionen*. Aufstellung der physikal. Grundgleichung für die Bewegung der festen Schwereeteilchen im strömenden gasförmigen Medium. Wichtig für die techn. Anwendung chem. Rkk., wie die Vergasung fester Brennstoffe u. Rkk. zwischen gasförmigen Komponenten in Ggw. fester Katalysatoren. (Coke and Gas 11. 386—88. Nov. 1949.) F. SCHUSTER. 5890

—, *Verbesserter Hydrierungskatalysator*. Man stellt durch vorsichtige Zugabe einer wss. Lsg. eines Zr-Salzes (Sulfat oder Chlorid) zu einer überschüssigen Lsg. von Alkalicarbonat oder -bicarbonat ein wasserlösl. komplexes Carbonat her u. mischt die ca. 70° warme 7—15% ig. Lsg. mit einer 65—145° heißen höchstens 4% ig. Lsg. eines Ni-Salzes, wobei das Verhältnis Ni:Zr 3:1 bis 10:1 betragen soll. Das ausgefallene Ni-Zr-Carbonat wird gewaschen, getrocknet u. mit H<sub>2</sub> bei 260—350° reduziert. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 39. 76. Febr. 1949.) NOUVEL. 5896

John Wulff, Cambridge, Mass., V. St. A., *Herstellung korrosionsbeständiger Filler*. Ein Gemisch aus rostbeständigem Stahlpulver u. Kupferpulver wird in einem Gesenk unter Druck in die gewünschte Form gebracht. Durch Sintern in einer reduzierenden Atmosphäre werden die Stahlteilchen aneinandergeschweißt. Durch Herauslösen des Kupfers, z. B. mit Schwefelsäure, wird ein korrosionsbeständiger Filterkörper erhalten, dessen Poren der Größe der verwendeten Kupferteilchen entspricht. Anstatt Kupfer können auch andere Metalle, z. B. Silber u. Blei verwendet werden. (A. P. 2 462 045 vom 4/4. 1942, ausg. 15/2. 1949.) HAHN. 5831

Distillation Products, Inc., Rochester, N. Y., übert. von: Kenneth C. D. Hickman, Rochester, N. Y., V. St. A., *Entwässern gefrorenen Materials unter Vakuum* erfordert bekanntlich ein Vakuum < 4,7 mm Hg (Dampfdruck einer W.-Eis-Mischung), so daß große Voll. Wasserdampf abgesaugt werden müssen. Diese werden daher (zur leichteren Aufrechterhaltung des Vakuums) in einem an den Verdampfungsraum sich anschließenden Raum an tiefgekühlten Flächen (Kühlschlangen) kondensiert. Da die immer dicker werdende Eisschicht ein schlechter Wärmeleiter ist, muß der Betrieb oft unterbrochen werden zum Ausbringen des Eises. Deshalb wird vorgeschlagen, den Wasserdampf in fl. Form aus dem Vakuumsyst. auszutragen. Zu diesem Zweck wird dem Wasserdampf nach Eintritt in den Kondensationsraum ein Hilfsdampf einer mit W. ein tiefschm. Eutektikum bildenden Verb. (z. B. Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol oder Aceton) beigemischt, so daß sich an den Kühlschlangen ein fl. Gemisch abscheidet, das kontinuierlich aus dem Kondensationsraum abgesaugt werden kann. Durch Dest. dieses Gemischs kann die Hilfsverb. zurückgewonnen werden. Das zu entwässernde Gut braucht nicht vorgefroren in den Verdampfungsraum eingebracht zu werden, da es durch die unter Vakuum schnelle Verdampfung von selbst sehr schnell abkühlt. Empfohlen wird ein Vakuumdruck von ca. 1 mm Hg, Temp. —8° (Kühlschlange —12°). — Vorrichtung. (A. P. 2 471 325 vom 18/10. 1944 u. 17/10. 1947, ausg. 24/5. 1949.) SCHREINER. 5851

Paul Kestenbaum, Brooklyn, N. Y., und Manassah Aussenberg, New York, N. Y., V. St. A., *Schmelzen (Aufstauen) von Eis auf Straßen, Schienen, Weichen usw. durch Bestreuen mit gepulvertem, wasserfreiem Al-Halogenid*. Bes. geeignet ist AlCl<sub>3</sub>, das zum Teil oder ganz ersetzt sein kann durch (die weniger wirksamen) AlBr<sub>3</sub> oder u. AlJ<sub>3</sub>. (A. P. 2 466 773 vom 19/12. 1946, ausg. 12/4. 1949.) SCHREINER. 5853

George François Jaubert, Frankreich, *Eindampfen oder Konzentrieren wäßriger Lösungen*, z. B. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Triäthanolamin, dad. gek., daß die Lsgg. in den gewundenen Capillaren eines porösen, inerten Trägerstoffes, wie Asbest, Bimsstein, Kohle, Infusorienerde, Kieselgur, verteilt werden u. das Ganze dann mit einem Luftstrom, dessen Kp. wenig oberhalb des Kp. von W. liegt, behandelt wird. Mit W. oder Wasserdampf kann der adsorbierte Stoff wieder herausgelöst werden. — Vorrichtung. (F. P. 942 343 vom 30/1. 1947, ausg. 4/2. 1949.) DONLE. 5865

Radio Corp. of America, Del., übert. von: Rudolph A. Bierwirth, Kingston, N. J., V. St. A., *Entwässern von beim Erhitzen oder/und unter Vakuum schäumenden Flüssig-*



keiten, bes. von hitzeempfindlichen *pharmazeut.* u. *biol. Lösungen*. In dem unteren von zwei durch ein senkrecht, kurzes, weites Rohr miteinander verbundenen kugelförmigen Gefäßen befindet sich die einzuengende Fl., die aber nur einen Teil des Gefäßes füllen soll. Vom höchsten Punkte des oberen Gefäßes führt ein Absaugrohr über einen (das abdest. W. kondensierenden) Kühler zur (ein Teilvakuum aufrechterhaltenden) Luftpumpe. Durch den Boden des unteren Gefäßes kann Fl. nachgesaugt werden. Die Heizschlange wird in das Verbindungsrohr zwischen den beiden Gefäßen eingeführt, bildet dort eine waagerechte Spirale u. wird (innerhalb oder außerhalb des unteren Gefäßes) nach unten in die Fl. am Boden des unteren Gefäßes u. von dort direkt (oder innerhalb des unteren Gefäßes bis in die Höhe der Spirale u. von dort) nach außen geführt. Erreichen die durch Erwärmen u. Teilvakuum erzeugten Schaumblasen der Fl. die engen Zwischenräume der Spirale im Verbindungsrohr, so werden sie stark entwässert u. zerspringen. Dabei wird dem Heizmedium in der Heizschlange (Spirale) viel Wärme entzogen, so daß die Erwärmung der Fl. im unteren Gefäß u. damit die Schaumbldg. verlangsamt wird. Kommt aber weniger Schaum an die Spirale, so wird dieser weniger Wärme entzogen, so daß das Heizmedium heißer nach unten gelangt u. damit die Fl. wieder stärker heizen u. mehr Schaum erzeugen kann. Auf diese Weise regelt sich die Eindampfung selbst. Die Heizschlange kann aber auch nur als Spirale im Verbindungsrohr ausgebildet u. von da sofort wieder nach außen geführt werden. Die Temperaturdifferenz des Heizmediums zwischen Zu- u. Ableitung wird dann zur elektr. Steuerung der gesonderten Beheizung der Fl. (z. B. durch Hochfrequenz) benutzt. — Abbildungen. (A. P. 2 472 562 vom 31/7. 1944, ausg. 7/6. 1949.) SCHREINER. 5865

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

**Georg Baumann**, *Unfallgefahren und ihre Verhütung beim Betrieb von Elektrofiltern.* LURGI-App. nach dem COTRELL-MOELLER-Verf. zur elektrostat. Abscheidung von Teernebeln aus Brenngasen. Einrichtung u. Einordnung der Anlagen in den Gaswerksbetrieb. Vorsichtsmaßnahmen. Sicherheitseinrichtungen. Methoden zur Best. des O<sub>2</sub>-Geh. in dem zu reinigenden Gas. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 42. 1—3. Febr. 1950. Frankfurt/Main.) F. SCHUSTER. 5910

**F. Groeneveld**, *Maximal zulässige Konzentration bei Luftverunreinigungen.* Besprechung des Begriffs der maximal zulässigen Konz. in der Industriehygiene. Beachtet werden müssen folgende Faktoren: Die Möglichkeit einer zuverlässigen quantitativen Analyse, einer systemat. mediz. Unters. an einer großen Zahl von Personen über längere Zeiträume hin, die Angabe des Geh. an schädlichen Stoffen (Vol-% oder mg/m<sup>3</sup>) u. den Weg, auf dem der Körper das Gift aufnimmt, sowie die verschied. Wirkungsweisen der Gifte. (Chem. Weekbl. 45. 684—86. 22/10. 1949. 's-Gravenhage.) FREYTAG. 5916

**Josef Kesper**, *Luftfilterung zur Reinigung und Entkeimung der Luft.* Es werden die mit Viscinol betriebenen Labyrinth- u. Ringgutfilter, sowie Umlauf-, Durchgang-, Zylindergehäuse- u. Rundfilter, sowie die für Spezialzwecke dienenden Kleinluft-, Baktericidol-Keimfilter, sowie Flüssigkeitsbad- u. Trockenschichtfilter beschrieben. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 423—24. 14/9. 1949.) STEINER. 5916

**Jos. Schneider**, *Entnebelungsanlage im modernen Färberei- und Ausrüstungsbetrieb.* (Kunstseide u. Zellwolle 27. 396—99. Nov. 1949.) P. ECKERT. 5916

**Gerhard Lehmann**, *Über den Umgang mit der Benzinsicherheitslampe.* (Glückauf 85. 71—76. 29/1. 1949. Gelsenkirchen.) ROSDORFF. 5932

**Marcel René Armand Chabay**, Frankreich, *Luftfilter* mit zentrifugierend wirkendem Rotationselement. — Zeichnung. (F. P. 944 600 vom 26/1. 1942, ausg. 8/4. 1949.) DONLE. 5917

**American-La France-Foumitte Corp.**, Elmira, übert. von: **Robert C. Mc. Glenn**, Elmira, N. Y., V. St. A., *Feuerlöschmittel.* Ein Gemisch von feinem NaHCO<sub>3</sub> u. einem lufthaltigem Silicagel wird in üblicher Weise aus einem Behälter unter Druck als gleichmäßig dichter Nebel über die brennende Fläche verteilt. Die Löschmasse soll durch ein 200-Maschensieb gehen. Der Geh. an Silicagel beträgt bes. zwischen 5 u. 1,5 Gew.-% des Bicarbonats. (A. P. 2 472 539 vom 18/5. 1946, ausg. 7/6. 1949.) HOLM. 5933

**National Foam System, Inc.**, Philadelphia, Pa., übert. von: **Joseph M. Perri**, West Chester, Pa., V. St. A., *Schaumfeuerlöschmittel*, bestehend im wesentlichen aus der wss. Lsg. eines (Sojabohnen-) Proteinhydrolysats (D. annähernd 1,160) u. der eines Schwermetallsalzes einer anorgan. Säure (z. B. Chlorid, Nitrat u. Sulfat von Fe<sup>III</sup>, Al, Cr, Ni u. Co) in Verb. mit Harnstoff (I) in solchen Mengen, daß das Salz in Lsg. bleibt, z. B. 1 Teil Salz u. 6,5 Teile I. — Aus 300 lbs gelöschtem Kalk mit hohem Ca-Geh., dem man gegebenenfalls noch NaOH zugibt, damit die Gesamtmenge an kaust. Alkalien 350 lbs



beträgt, 1500 gal W. u. 1500 lbs Protein stellt man bei 200—210° F eine Lsg. her u. gibt soviel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 60 Bé zu, bis das p<sub>H</sub> 2,5—3,5 beträgt. Man erhitzt 2 Stdn., bis das Endprod. p<sub>H</sub> 7 hat. Vom abgeschiedenen Gips wird abfiltriert. Zum Filtrat gibt man Inhibitoren, um eine Zers. der Lsg. zu verhindern, nachdem man sie durch Verdampfen auf D. = 1,160 gebracht hat. Zu 1000 (gal) dieses Proteinhydrolysats gibt man 350 einer Lsg. des Elektrolyten u. I (als Lsg. aus 250 lbs Salz oder Salzgemisch, 1670 lbs I u. 200 gal W. bei 70—150° F) zu. Sinkt das p<sub>H</sub>, so setzt man NaOH zu, so daß das p<sub>H</sub> auf 6,4—6,5 bleibt. Bei höheren p<sub>H</sub>-Werten ist der Schaum nicht stabil. Das Mittel verschneidet man mit 15% Glykolen oder ihren Äthern, Alkoholen, wasserlös. Estern, wie Äthylacetat, oder wasserlös. Ketonen, wie Aceton. Beim Löschen setzt man dem Löschwasser 3—9% des Schaummittels zu u. erhält einen stabilen Schaum. (A. P. 2 470 719 vom 26/5. 1945, ausg. 17/5. 1949.)

KONARSKY. 5933

Irvin Baker, Baltimore, Md., V. St. A., *Entfernung von Ölen oder ölartigen Stoffen von der Oberfläche von festen oder flüssigen Stoffen durch Adsorption mit einem festen oleophilen und hydrophoben, festen Kohlenstoff enthaltenden Pulver*. Als ölartige Stoffe kommen in Betracht Heizöle, Schmieröle, Gasolin, Verdünnungsmittel u. a. brennbare Fl., die mit W. nicht mischbar u. leichter als W. sind. Als Adsorptionsmittel dienen z. B. Ruß oder Graphit, die gegebenenfalls auf einen inerten mineral. Stoff, z. B. SiO<sub>2</sub>, Ton, Bimsstein oder Infusorienerde, aufgebracht sind. Das Adsorptionsmittel wird in Pulverform aufgebracht u. adsorbiert die ölartigen Stoffe, z. B. von einer wss. Oberfläche. Dieses Verf. u. Mittel wird z. B. zum *Feuerlöschen* von Ölbränden oder von auf W. schwimmenden Ölen angewandt. (A. P. 2 464 204 vom 28/6. 1946, ausg. 15/3. 1949.)

F. MÜLLER. 5933

### III. Elektrotechnik.

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: **Paul L. Schmidt**, Perryville, Pa., und **John A. Campbell**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Isolierende Film auf blatt- oder streifenförmigen, magnetischen Körpern*. Der sehr dünne Film besteht aus hitzegehärtetem Melaminformaldehydharz (I), in das (höchstens 35% des Harzgewichts) feinstpulvriges Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Asbest, Glimmerstaub oder Betonit gleichmäßig verteilt ist. Zur Herst. der filmbildenden M. werden 10 (Gewichtsteile) eines unfertigen I, 10 95% ig. A. u. 80 W. homogen vermischt. Zur Erhöhung der Viscosität u. der Benetzungskraft werden noch 0,5% Na-Salz des Sulfobernsteinsäuredioctylesters u. 0,5% Methylcellulose zugemischt. Nach Einmischen des anorgan. Pulvers wird die M. mit Gummivalzen auf die Blätter oder Streifen gleichmäßig aufgetragen. Sofort nach diesem Überziehen werden die Blätter oder Streifen durch einen gasgeheizten Ofen (5 Sek. bei ca. 150°) geführt. Diese Behandlung wird noch zweimal wiederholt, wonach der Überzug im Ofen endgültig ausgehärtet wird. Die so erzeugten isolierenden Filme sind widerstandsfähig gegen die meisten äußeren Einfl. u. Beanspruchungen u. zeigen günstige elektr. Eigenschaften. (A. P. 2 465 284 vom 8/6. 1946, ausg. 22/3. 1949.)

SCHREINER. 5977

Centro Research Laboratories, Inc., Scarborough on Hudson, N. Y., übert. von: **Howard E. Smith** und **Donald M. O'Halloran**, Briarcliff Manor, N. Y., V. St. A., *Elektrisch isolierende Schichten mit großer dielektrischer Festigkeit*. Aus 50 (Teilen) *Melaminaledehydharz*, 2—20 durch Fettsäure modifiziertem *Alkydharz* u. 2—30 *Äthylcellulose*, bes. durch Mischen von 100 einer Lsg. aus 50 Melamin-CH<sub>2</sub>O-Harz, 25 Xylol u. 25 Butanol mit 5 Äthylcellulose, 15 mit Ricinusöl modifiziertem Phthalsäureglycerinharz u. 30 Xylol, stellt man ein *Überzugsmittel* her zum Aufbringen, bes. 0,2 mm starker Überzüge (gegebenenfalls durch mehrmaliges Auftragen u. Härten bei 70—482°), die eine große dielektr. Festigkeit besitzen (1000—1500 V/mm in der Praxis erzielter Durchschnitt), gegen Hitze (verwendbar von —55 bis 175°) u. gegen Feuchtigkeit widerstandsfähig sind u. im Betriebe ihre ursprüngliche Isolierfähigkeit u. Zugfestigkeit dauernd behalten, auf *elektr. App.*, bes. Widerstandsdraht. (A. P. 2 462 912 vom 22/12. 1945, ausg. 1/3. 1949.)

ASMUS. 5977

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien (Erfinder: **A. A. Drummond**, **B. Jacob** und **B. J. Habgood**), *Isolierter elektrischer Leiter*. Man verwendet als Isolierstoff hochpolymere lineare Ester aus *Glykolen* der Formel HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n ist eine Zahl zwischen 2 u. 10) u. *Terephthalsäure* oder ihren Halbestern, sauren Salzen oder sauren Halogeniden). Die Isolierstoffe werden als Film, als Lsg., Dispersion oder Schmelze aufgetragen u. können daneben noch andere Polymerisate als weitere Filmbildner enthalten. Die Überzüge weisen hohe Isolierfähigkeit, auch bei dünnen Überzügen von ca. 0,0025 mm, auf u. sind außerordentlich biegsam. Man kann die Leiter auch mit Polyäthylenglykolerphthalat-Garn umspinnen. — Beispiele. (Schwed. P. 124 364 vom 12/9. 1946, ausg. 22/3. 1949. E. Priorr. 13/9. 1945 u. 28/3. 1946.)

J. SCHMIDT. 5977



**General Electric Co.,** New York, übert. von: **Frank M. Clark,** Pittsfield, Mass., V. St. A., *Dielektrische organische Flüssigkeiten.* In Transformatoren als dielektr., fl. Kühlmittel verwendete halogenierte Aryl-KW-stoffe oder Mischungen davon (z. B. aus chloriertem Diphenyl u. Trichlorbenzol mit einer Viscosität von 58 SAYBOLT-Sek. bei 100° F) werden, damit Funkenbildg. oder stille elektr. Entladung nicht zur Bldg. von die Celluloseisolation (z. B. aus Manilapapier, Baumwolle oder Preßspan) gefährdendem Halogenwasserstoff führt, mit 0,25—1% Zn-, Sn-, Na-, Pb-, auch von Cu-, Al-, Li-, NH<sub>4</sub>-Salzen einer aromat., Fett-, Oxyfett- oder cycloparaffin. Säure, z. B. von Na-, Pb- oder Cu-Oleat, Na-, Al- oder Ca-Stearat, Zn- oder Sn-Naphthenat oder Zn-, Na- oder NH<sub>4</sub>-Benzoat, versetzt. Der Zusatz, z. B. 1%, soll im Kühlmittel lösl. sein u. dessen Viscosität u. Stockpunkt möglichst wenig ändern, z. B. von 37 auf 38 SAYBOLT-Sek. bzw. von —38 auf —36°. Mit einem im Kühlmittel unlösl. Zusatz kann auch der Celluloseisolator, bes. bei Transformatoren mit durch Ablassen der Fl. auswechselbarem Kühlmittel, getränkt sein, damit der Isolator bes. bei Ggw. von feuchter Luft vor dem Angriff z. B. durch etwaige HCl geschützt ist. (A. P. 2 480 126 vom 23/10. 1945, ausg. 25/1. 1949.) **B. SCHMIDT. 5977**

**Aktiebolaget Svenska Aluminiumkompaniet,** Stockholm, Schweden (Erfinder: **S. E. Sieurin**), *Herstellung von Massen, die Körner verschiedener Größen und Bindemittel enthalten.* Man mahlt die Ausgangsstoffe satzweise u. vermischt jeden Satz gesondert mit der erforderlichen Menge Bindemittel. Die Massen dienen bes. zur Herst. von selbstbrennenden Elektroden (Bestandteile: Kohle, Koks u. bituminöse Bindemittel) u. von Straßenbelägen. Man erhält Massen, die eine bes. günstige Verteilung von festen Körnern u. Bindemittel aufweisen, u. sich durch sehr geringe Hohlräume auszeichnen. (Schwed. P. 125 595 vom 15/12. 1944, ausg. 9/7. 1949.) **J. SCHMIDT. 5983**

**United States of America,** vertreten durch: **Secretary of the Navy,** übert. von: **Herbert E. Lawson,** Cheve Chase, Md., V. St. A., *Galvanische Elemente,* die erst unter bestimmten Bedingungen (nach Zertrümmern der Elektrolytampulle) Spannung entwickeln, z. B. zur Verwendung in *Geschossen.* Üblich sind Elemente mit Zn- (oder für niedrigere Spannung Fe-) Anode u. Pb-Kathode mit PbO<sub>2</sub> als Depolarisator (auf der Pb-Elektrode durch Oxydation in einem Elektrolyten mit 350—550 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Liter u. einer Spur eines lösl. Nitrats als Aktivator erzeugt.) In der Nähe der eng nebeneinander angeordneten Elektroden befindet sich die mit dem Elektrolyten (HCl oder HBr oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gefüllte Ampulle. Nach deren Zertrümmern wird aber Pb gelöst, das sich leicht auf der Anode als Pb-Baum niederschlägt, der beim Berühren der Kathode Kurzschluß verursacht. Der Pb-Nd. soll nun verhindert werden durch die Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, wodurch auch der Unterschied zwischen den bei hohen u. bei tiefen Temp. entwickelten Spannungen vermindert wird. Zu viel H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> steigert jedoch die Viscosität des Elektrolyten u. verzögert dadurch (bes. bei tiefen Temp.) die Spannungsbildung. Empfohlene Elektrolytzuss. (in %): a) 33—65 (44) 85% ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,8—9 (6,7) 37% ig. HCl oder HBr, 66,2—26. (49,3) W., gegebenenfalls noch 1,0 HgCl<sub>2</sub>; Verhältnis HCl:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = (2—15):100; b) 10—30 (27) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10—30 (17) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 80—40 (56) Wasser. (A. P. 2 472 379 vom 20/9. 1943, aus. 7/6. 1949.) **SCHREINER. 5985**

**M-O Valve Co., Ltd.,** London, Großbritannien (Erfinder: **N. L. Harris**), *Gas- oder dampfgefüllte Entladungsröhre, die in Verbindung mit einem Metallkörper in Schaltungen für elektromagnetische Wellensteuerungen eingebaut werden soll.* Derartige, z. B. mit Ne-He-Gemischen mit geringem Ar-Geh. gefüllte Röhren enthalten einen Resonanzhohlraum, der den Metallkörper enthält, der den hochfrequenten elektr. Resonanzkreis bildet. Hierbei soll z. B. für Radiosender u. -empfänger der Entladungsraum schnell entionisiert werden können, während im Steuerungsraum das hochfrequente Energieniveau aufrechterhalten bleiben muß. Für diese Entionisierung ist in die Entladungsbahn ein Sperrorgan eingebaut. Dieses soll nun erfindungsgemäß aus Kugeln, Perlen oder ähnlichen geformten Teilchen aus Glas oder anderem Isolierstoff bestehen, statt wie bisher aus Glasfritten. Es kann hierdurch eine sicherere u. gleichmäßigere Entionisierung als bisher erreicht werden. — 2 Zeichnungen. (Schwed. P. 125 374 vom 30/11. 1946, ausg. 5/7. 1949.) **E. Prior. 30/11. 1945.) J. SCHMIDT. 5989**

**M-O Valve Co., Ltd.,** London, Großbritannien (Erfinder: **R. L. Breadner** und **C. H. Simms**), *Herstellung von Thermoionenröhren.* Zum Einschmelzen der elektr. Zuführung in das Bodenstück versteht man letzteres mit der erforderlichen Anzahl Durchführungen, führt die elektr. Leiter hindurch u. erwärmt das Ganze in einem Formblock, so daß das Glas beim Weichwerden durch den Atmosphärendruck dicht um die elektr. Leiter herumgelegt wird. Gleichzeitig kann es mit den übrigen Teilen der Röhre verschmolzen werden. — Zeichnung. (Schwed. P. 125 211 vom 10/4. 1946, ausg. 21/6. 1949.) **E. Prior. 10/4. 1945.) J. SCHMIDT. 5989**

**W. G. Chomjakow, W. P. Maschewetz** und **L. L. Kusmin,** Die Technologie elektrochemischer Erzeugnisse. Moskau—Leningrad. 1949. (676 S.) 25 Rbl. [russ.].



## IV. Wasser. Abwasser.

John S. Trevor, *Organische Wasserenthärtungsmittel*. Hinweis auf Bedeutung der Äthylendiamintetraessigsäure oder Äthylendisiminodiessigsäure (Trilon) zur Bindung störender Kationen (Cu, Fe, Metallsuren) sowie der Härtebildner des W. in der Nahrungsmittelindustrie. (Food 18. 345. Nov. 1949.) FREYTAG. 6012

Bausch, *Verhütung des Kesselsteinansatzes durch Elektronenwirkung ohne laufende Unkosten?* Elektronenstrahlen sollen die im W. gelösten Salze so beeinflussen, daß sie beim Ausfallen in Form kleinster Kristalle oder Kolloide auftreten, die als lockerer Schlamm leicht zu entfernen sind. Die Erzeugung der Elektronenstrahlen geschieht in gläsernen Birnen, „Bojen“ genannt, die einen Tropfen Hg u. Edelgase unter vermindertem Druck enthalten. Die Gase werden beim Bewegen der Birne durch die Reibung des Hg am Glas zu elektr. Entladungen von hoher Spannung erregt. Die Birnen sind in einem drehbaren Gestell untergebracht. Die Wrkg. auf das behandelte W. hält einige Tage an. (Brauerzi, wiss. Beilage 2. 78. Okt. 1949.) SALM. 6020

H. Schroeder, *Zur Frage der Wurmeier im Abwasser Berlins*. Nach eingehenden Unterss. über Vork., Nachw. u. Verbreitung von Wurmeiern im Abwasser Berlins wurden niemals Eier von Saugwürmern u. nur gelegentlich Eier von Bandwürmern (Taenia) in sehr geringer Zahl im Abwasser, nicht in Abläufen gefunden. Von Spulwürmern wurden Ascaris-Eier im Abwasser wiederholt in Mengen von 1—15 je Liter, Enterobius-Eier fast regelmäßig in Mengen von 20—200 je Liter angetroffen. Die Kläranlagen der Rieselfelder, auch behelfsmäßige Klärteiche, u. die mechan. Reinigung der Kläranlagen halten Ascaris-Eier infolge ihrer guten Absetzfähigkeit bei 95—98% Kläreffekt zurück; bei 70% Effekt jedoch sind im Ablauf Enterobius-Eier in ziemlicher Menge vorhanden. Im Schlamm der Emscherbecken, der Langbecken sind lebensfähige Eier stets in großer Zahl, nicht aber im Faulschlamm nach 2monatiger Fauldauer vorhanden. Im Ablauf einer biol. Kläranlage finden sich keine Wurmeier. 2tägiger Aufenthalt im W. vernichtet die Entwicklungsfähigkeit der Enterobius-Eier, dagegen bleiben die im Schlamm angereicherten Ascaris-Eier unter allen Bedingungen auf Monate lebensfähig. Daraus folgt: Es darf nur mechan. bei gutem Kläreffekt geklärtes, d. h. wurmeierfreies Abwasser verrieselt oder verregnet werden. Schlamm aus Faulkammern guter Kläranlagen kann unbedenklich für Düngung verwendet werden. Schlamm von offenen Rieselfeldbecken u. damit gedüngter Boden enthält Ascaris-Eier in erheblicher Menge. Daher soll Rieselfeldgemüse nur nach Erhitzen auf über 60° genossen werden. Abwasser ist laufend auf Ascaris zu untersuchen; 10—20 Eier je Liter ist noch als n. anzusehen. Enterobius-Eier verlieren im Abwasser ihre Infektionsfähigkeit, Enterobiuskrankungen werden daher durch Abwasser nicht verbreitet. (Gesundheitsing. 70. 410—16. Dez. 1949. Berlin, Stadtentwässerung.) MANZ. 6036

—, *Abwasserreinigung und verwandte Themen*. Würdigung des Jahresberichtes 1948 über die Arbeiten des Water Pollution Research Board. Die zur leichteren Reinigung des Gaswassers erwünschte Umstellung der Gastechnik (schnellere Trennung von Teer u. Gaswasser) hat in der Praxis noch kaum Eingang gefunden. Zur Eindämmung der Fliegenentw. auf Tropfkörpern ohne Störung der Reinigungswrkg. hat sich DDT u. Gammexan bei vorsichtiger Dosierung (Fischgift) bewährt. Die bei wechselweiser Doppelfiltrierung, bei Rücknahme u. Biofiltration ermöglichte höhere Belastbarkeit gegenüber einfachen Körpern wird durch erhöhte Förderkosten u. stärkere Verstopfung der Körper erkauft. (Munic. Engng., sanit. Rec. munic. Motor 124. 272—73. 25/11. 299—300. 308. 9/12. 1949.) MANZ. 6042

J. P. Hilfiger, *Schnellverfahren zur quantitativen Bestimmung des Gesamtsalzgehaltes von Wässern*. Der in einem Glasrohr befindliche Kationenaustauscher wird durch langsame Filtration von 1 Liter ca. 0,5nHCl je 500 g Austauscher wiederbelebt. Nach Verdängen der HCl mit dest. W. läßt man das zu untersuchende W. mit einer Geschwindigkeit von 1 Tropfen je Sek. in 10 cm<sup>3</sup> 0,1nNaOH u. 5 Tropfen Methylorangelsg. bis zum Farbumschlag fließen, wozu x cm<sup>3</sup> W. gebraucht werden mögen. Dann ist 58,4:x der Salzgeh. des W. in g/Liter NaCl. Liegt der Salzgeh. des W. über 5 g/Liter, so verwendet man n. NaOH. Die genauen Abmessungen des Glasrohres u. einige Versuchswerte werden im einzelnen angegeben. (Chim. analytique [4] 31. 226—27. Okt. 1949. Pechelbronn, Soc. Pechelbronn-SAEM, Labor.) WESLY. 6054

Johannes Müller, *Beitrag zur colorimetrischen Bleibestimmung im Trinkwasser*. Für die Best. des Pb-Geh. in Trinkwasser ist das colorimetr. Verf. in alkal. Lsg. nach GAD wegen der höheren Empfindlichkeit bei kleinen Mengen vorzuziehen. Die höchste Farbintensität tritt unmittelbar nach dem Sulfidzusatz ein u. bleibt bis zu 5 Stdn. bestehen. Glycerinhaltige Sulfidlg., deren Zusatzmenge genau einzuhalten ist, ergibt kontinuierliche, gut reproduzierbare Färbungen; bei ganz geringen Zusätzen treten anfangs stärkere,



aber durch Oxydation rasch verschwindende Färbungen auf, die nur für qualitativen Nachw. benutzbar sind. Der Farbvergleich im HEHNER-Zylinder ist nur bei geringen Unterschieden der Schichthöhe brauchbar. Bei nachträglichem Zusatz von Pb-Lsg. zu sulfidhaltigem W. erhält man zu hohe Werte. Huminsäurelsg. ist nur zur Kompensation von Eigenfärbung des Untersuchungswassers verwendbar. Verringerter Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> 50% ig. SEIGNETTE-Salzlsg. ist bei Fe-Geh. bis zu 2 mg/Liter u. bei Härten bis zu 28° ausreichend. Auf die Farbstärke des Sulfidsols haben auch die Elektrolyte, bes. die zweiwertigen Härtebildner merkwürdigen Einfl., daher ist zur Bereitung der Vergleichslsgg. nach Möglichkeit bleifreies W. der Untersuchungsprobe zu verwenden. (Gesundheitsing. 70. 407—10. Dez. 1949. Dresden.) MANZ. 6060

Theodore C. Jones, Louisville, Ky., V. St. A., *Elektrolytische Wasserreinigung*. Z. B. 43 1/2 inch lange Zylinder von 1 3/4 inch Durchmesser aus Zn oder dessen Legierungen als Kathode werden zwischen 2 z. B. mit Ag oder Cu beschichteten Schienen aus Fe, Stahl oder Fe-Legierung als Anode eingespannt u. so in das zu enthärtende heiße W., z. B. in Dampfkesseln oder Kühlwasserleitungen für Dieselmotoren, hineingehängt. Die sonst Kesselstein bildenden Bestandteile des W. werden unter vollständigem Verbrauch der Zn-Körper als loser Schlamm ausgefällt. — 6 Zeichnungen. (A. P. 2 461 325 vom 9/3. 1944, ausg. 8/2. 1949.) B. SCHMIDT. 6015

United States of America, vertreten durch: Secretary of War, übert. von: Goldsmith Hall Conant jr., Cambridge, und John Carrell Morris, Sudbury, Mass., V. St. A., *Desinfektionsmittel zur Wasserreinigung*. Zur Herst. von *Trinkwasser* aus verunreinigtem W. verwendet man ein Präp., das durch Vermischen von 1 Mol Glycin (I), 1 Mol Diglycinhydrojodid (II) u. 1 Mol J, Anpasten des Gemischs mit >2 (bes. 4) Mol A. u. Trocknen erhältlich ist. Brauchbare Präpp. entstehen z. B. durch Vermischen von 278 (Teilen) II, 254 J u. 75 I, Anpasten des Gemischs mit 200 A. u. Trocknen bei ca. 100° F unter gelegentlichen Durchrühren, wonach das getrocknete Prod. in Pulverform oder in Form von Tabletten, die unter Verwendung saurer Bindemittel u. Dispergiermittel, wie Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Citronen- oder Weinsäure, ferner gegebenenfalls Talk u. Stärke hergestellt werden können, zur Anwendung kommt. Derartige Präpp., die unter Lichteinw. kein J abspalten, sollen in einer Menge verwendet werden, die 8 mg J pro Liter W. entspricht. (A. P. 2 464 198 vom 24/8. 1945, ausg. 15/3. 1949.) STARGARD. 6019

Diamond Alkali Co., Cleveland, O., übert. von: Edward A. Robinson, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Wasserenthärtungsmittel*. Da die üblichen Mischungen von Alkalipolyphosphat (I) u. Alkalimetasilicat (II), sofern in I das Verhältnis Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> unter 3:2 liegt, beim Lagern zusammenbacken infolge Rk. zwischen dem sauer reagierenden I u. dem alkal. reagierenden II unter Bldg. von freiem SiO<sub>2</sub>-Hydrat, soll das I mit einer alkal. Schutzschicht überzogen werden, indem es unter leichtem Umrühren mit höchstens 5 (1—2) Gew.-% (bezogen auf trockenes I) W. besprüht u. im gleichmäßig befeuchteten Zustand mit 10—25 Gew.-% (bezogen auf trockenes I) einer wasserfreien, alkal. Substanz, bes. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Pulver oder Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, vermischt wird. Eine solche Mischung aus dem mit einer alkal. Schutzschicht überzogenen I u. II (bes. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), in der I nicht mit II reagieren kann, ist in geschlossenen Behältern unbegrenzt haltbar u. bückt auch in offenen Behältern bei verhältnismäßig hoher Luftfeuchtigkeit kaum zusammen. Brauchbare I (Verhältnis Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> < 3:2) sind Na-Tetraphosphat Na<sub>4</sub>P<sub>4</sub>O<sub>13</sub>, Na-Heptaphosphat Na<sub>7</sub>P<sub>7</sub>O<sub>22</sub>, Na-Hexametaphosphat (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Na-Hexapolyphosphat Na<sub>6</sub>P<sub>6</sub>O<sub>19</sub> u. Na-Dekaphosphat Na<sub>12</sub>P<sub>10</sub>O<sub>31</sub>. (A. P. 2 473 822 vom 13/11. 1946, ausg. 21/6. 1949.) SCHREINER. 6021

## V. Anorganische Industrie.

J. G. Hoogland, *Anorganische Industrie*. Stand der anorgan.-chem. Industrie im Nachkriegsdeutschland u. Überblick über in Deutschland ausgeführte Arbeiten in der Chloralkalielektrolyse, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Herst. u. Fluorchemie. (Chem. Weekbl. 45. 197—98. 26/3. 1949.) FREE. 6070

K. Büche, *Die neueren Verfahren der Tonerdegewinnung und ihre Anwendungsmöglichkeiten für Österreich*. Es werden die neueren sauren u. therm. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gewinnungsverf. beschrieben. Bei den sauren Verf. wird aus dem Rohstoff das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Säure herausgelöst u. aus der Aufschlußlg. das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgefällt. Als Aufschlußmittel kommen in Betracht: HCl u. HNO<sub>3</sub> (NUVALON-Verf.), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (S.T.-Verf., entwickelt von TH. GOLDSCHMIDT u. den VEREINIGTEN ALUMINIUMWERKEN A.G.). Die therm. Verf. umfassen das LE CHATELIER-Verf. (Aufschluß mit Soda) das PENIAKOFF-Verf. (Aufschluß mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Kohle), das HAGLUND-Verf. (Aufschluß mit Pyrit + Kohle) u. das PEDERSEN-Verf. (Aufschluß mit Kalk). Die Anwendbarkeit dieser Verf. bei Verwendung österreich. Rohstoffe wird erörtert. (Arch. Metallkunde 3. 208—11. Juni 1949.)

GEBAUER. 6134



**Rederiaktiebolaget Nordstjernan**, Stockholm, Schweden (Erfinder: H. W. Lehrecke), *Herstellung von Alkalibicarbonat oder Alkalicarbonat*. Man setzt Alkalisilicofluoride in Ggw. von W. mit zur Bldg. von Bicarbonat hinreichender Menge  $\text{CaCO}_3$  unter Druck, zweckmäßig bei erhöhter Temp., um, worauf gegebenenfalls das Bicarbonat in Carbonat umgewandelt wird. Hierbei fällt das  $\text{CaF}_2$  in gut filtrierbarer Form an. Das Alkalisilicofluorid kann bis zur Hälfte durch die äquivalente Menge  $\text{NaF}$  ersetzt werden. (Schwed. P. 124 199 vom 10/11. 1945, ausg. 15/3. 1949.) J. SCHMIDT. 6171

**Comptoir des Textiles Artificiels**, übert. von: André Bonnet, Vaulx-en-Velin, und Pierre Costet, La Voulte-sur-Rhone, Frankreich, *Reinigen von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$* .  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lsgg., die mit Pb-, Zn-, Cd-, As- oder Erdalkalisalzen verunreinigt sind, bes. gebrauchte Viscosefällbäder (I), führt man in reine, z. B. zur Herst. von Na durch Elektrolyse geeignete Prodd. dadurch über, daß man sie nach Neutralisieren gleichzeitig mit  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{S}$  versetzt, bis sie keine Rk. mehr mit lösl. Ferrocyanid u.  $\text{Na}_2\text{S}$  zeigen, worauf der Nd. aus Schwermetall- u. Erdalkalisalzen abfiltriert u. anschließend das Filtrat mit hoher Drehgeschwindigkeit (30000 Umdrehungen/Min.) zentrifugiert wird. Man kann z. B. I mit 100 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 250 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. 20 g  $\text{ZnSO}_4$  im Liter zur Hälfte eindampfen, das aus dem Konzentrat bei 0° auskristallisierende  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  abzentrifugieren, waschen, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisieren u. danach in W. zu einer Lsg. von 20° Bé lösen. Diese Lsg. wird mit einer Lsg., die pro  $\text{m}^3$  300 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  u. 400 g  $\text{Na}_2\text{S}$  enthält, solange versetzt, bis keine Rk. mehr mit lösl. Ferrocyanid u.  $\text{Na}_2\text{S}$  eintritt, dann bei 40° über Watte filtriert u. das Filtrat wird mit der angegebenen Geschwindigkeit zentrifugiert. (A. P. 2 468 803 vom 28/1. 1947, ausg. 3/5. 1949. F. Prior. 26/9. 1941.) STARGARD. 6125

**Blaw-Knox Co.**, Pittsburgh, Pa., übert. von: James R. Shields, Pittsburgh, Pa., und Herbert L. Barnehey, Oakmont, Pa., V. St. A., *Gewinnung von Alkalinitriten* aus stickoxyd- ( $\text{NO}$ - u.  $\text{NO}_2$ -) haltigen Gasen. Diese Gase werden in Absorptionstürmen mit 15 bis 35% ig. Alkalihydroxydsg. behandelt, bis der Geh. an freiem Alkali unter 5% gesunken ist. Die erschöpfte (dafür alkalinitrithaltig gewordene) Absorptionslg. wird durch Zugabe von frischem Alkalihydroxyd wieder bis auf 15—35% angereichert. Das dadurch ausfallende Alkalinitrit wird durch Filtrieren oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt u. mit einer kleinen Menge Alkalihydroxydsg. gewaschen. Mutterlauge u. Wasch-Fl. werden vereinigt u. erneut zum Absorbieren weiterer Stickoxydmengen verwendet. Auf diese Weise wird das zeit- u. wärmeverbrauchende Einengen (zwecks Auskristallisieren des Nitrits) der erschöpften Absorptionslg. vermieden. — Schemat. Darst. geeigneter Apparatur. (A. P. 2 467 274 vom 23/5. 1945, ausg. 12/4. 1949.)

SCHREINER. 6125

**Manganese Products, Inc.**, übert. von: Ralph W. Moulton, Seattle, Wash., V. St. A., *Herstellung von Manganoxyden*. 70—80% ig.  $\text{MnO}_2$  (Rest: andere Mn-Oxyde) wird in 1—2 Stdn. aus  $\text{MnSO}_4$ -Lsg. mit  $>3\text{nNH}_4\text{OH}$  bei  $<45$  g/Liter  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u.  $<30^\circ$  unter starker Bewegung in Ggw. von  $\text{O}_2$  mit  $>10$  p/sq.in. Partialdruck ausgefällt. — 4 Schaubilder. (A. P. 2 459 714 vom 10/6. 1944, ausg. 18/1. 1949.) B. SCHMIDT. 6141

**Jean Joseph Listrat**, Frankreich, *Gewinnung von Sb, Pb, Zn, Sn als handelsübliche Oxyde aus sulfidischen und/oder oxydischen Rückständen oder geringen Erzen*. Man bringt das Material im Gemisch mit einer bestimmten Menge pulverförmiger Kohle in einen vorgeheizten Drehofen u. bläst dann heiße Luft ein. Die Sulfide verflüchtigen sich dabei, die Oxyde werden zu Metall red., das sich ebenfalls verflüchtigt. Im oberen Teil des Ofens oxydieren sich die Metall- u. Sulfiddämpfe; die von den Gasen mitgerissenen Oxyde werden in Filtern aufgefangen. (F. P. 943 634 vom 30/10. 1946, ausg. 14/3. 1949.)

DONLE. 6141

**United States of America**, vertreten durch **United States Atomic Energy Commission**, übert. von: James M. Carter, Pasadena, Calif., V. St. A., *Herstellung von  $\text{UBr}_4$* . In einem mit Rührer u. Rückflußkühler versehenen Glaskolben wird ein Gemisch aus  $\text{UO}_2$ , S u.  $\text{Br}_2$  auf 60—220 (140—190)° erhitzt, bis (unter Bldg. von  $\text{S}_2\text{Br}_2$  u. Entweichen von  $\text{SO}_2$ ) alles  $\text{UO}_2$  zu  $\text{UBr}_4$  umgesetzt ist, das vom Reaktionsgemisch abgetrennt wird. Beispiel: Ein Gemisch aus 25 (Gewichtsteilen)  $\text{UO}_2$ -Pulver, 35  $\text{Br}_2$  u. 15 S-Pulver wird langsam auf 170° erhitzt. Nach 3 Stn. sind ca. 46% des  $\text{UO}_2$  umgesetzt, nach weiteren 12 Stdn. ist die Umsetzung beendet. Nach Entfernen des Rückflußkühlers werden die  $\text{Br}_2$ -Reste u. das  $\text{S}_2\text{Br}_2$  abdest. u. aus dem Rückstand die S-Reste mittels  $\text{CCl}_4$  extrahiert. Das verbleibende  $\text{UBr}_4$  wird durch Sublimieren gereinigt. (A. P. 2 469 916 vom 4/8. 1944, ausg. 10/5. 1949.)

SCHREINER. 6141



## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**Hans Jebesen-Marwedel**, *Soda und ihre Austauschstoffe zum Glasschmelzen. Die Grenzen ihrer Verdrängung.* Nach Hinweis auf die Nachteile der feinkörnigen Soda gegenüber der grobkörnigen werden folgende als Austauschstoffe für Soda im Gemenge in Betracht kommende Stoffe besprochen: Reines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Schwarzlauge, Sodaschlacke, Zellwoll-sulfat, gewisse Mineralien u. Glasscherben, eine weitere Einsparmöglichkeit ist durch Verringerung des Stückgewichtes gegeben. (Glastechn. Ber. 22. 169—73. April 1949. Gelsenkirchen, Dalog.) HENTSCHEL. 6170

**A. A. Litwakowski**, *Anwendung der Elektrothermie bei der Herstellung von Flachglas.* Es wird die Anwendung der elektr. Heizung bei der Fabrikation von Tafelglas besprochen. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 6. Nr. 4. 8—9. April 1949.) R. RICHTER. 6172

**Gerhard Ruess**, *Raman-Spektrum und Glasstruktur.* Nach Erklärung des Wesens des RAMAN-Effektes u. der Auswertung der RAMAN-Spektren wird über Unters. namentlich von KUJUMZELIS u. LANGENBERG berichtet. Diese stützen die Annahme, daß im Glas keine reine Ionenbindung vorliegen kann, soweit die leichteren Glasbildner ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ) in Betracht kommen. Andererseits erlaubt der RAMAN-Effekt auf Grund der Verschiebung charakterist. Frequenzen Rückschlüsse auf den Grad der Vernetzung der einzelnen Baugruppen. (Glastechn. Ber. 22. 173—77. April 1949. Wien, TH.) HENTSCHEL. 6200

**Adolf Smekal**, *Ultrarot- und Raman-Spektren von Oxydgläsern.* (Vgl. vorst. Ref.) Ergänzende Bemerkungen zu der Veröffentlichung von RUESS. (Glastechn. Ber. 22. 177—79. April 1949.) HENTSCHEL. 6200

**Werner Engelhardt und Elisabeth Knoll**, *Die Vermeidung von Schweißblasen in Email.* An den Schweißnähten emaillierter Eimer befinden sich vielfach Fehlstellen in Form von schwarzen Punkten. Diese Fehlstellen sind Blasen in der Emaille. Als Ursache wird erkannt, daß sich in der Capillarzone zwischen 2 nicht verschweißten Überlappungen Luft befindet. Eingedrungene Beize, W. oder Schlicker werden im Emaillierofen verdampft u. führen zur Blasenbildung. Zur Vermeidung sind deshalb alle Überlappungen metall. miteinander völlig zu verbinden. Bei intermittierend arbeitenden Schweißmaschinen ist deshalb darauf zu achten, daß während der Schweißung der Strom niemals solange aussetzen darf, daß ungeschweißte Nahtstellen entstehen. (Technik 4. 197—200. Mai 1949. Zwickau, Materialprüfstelle des Landesfachunterausschusses Blech- u. Metallwaren der Industrie- u. Handelskammer Sachsen.) J. FISCHER. 6212

**C. A. Landfermann**, *Strahlung feuerfester Stoffe.* Die Strahlungsintensität von reinen feuerfesten Stoffen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Porzellanlehm) liegt bei Wellenlängen von weniger als  $4 \mu$  weit unterhalb der des schwarzen Körpers. Zwischen  $4 \mu$  u.  $5 \mu$  steigt sie stark an. Oberhalb etwa  $5 \mu$  erreicht sie die des schwarzen Körpers. Techn. Strahler sind demnach keine „grauen“ Körper. Ihr Unterschied gegenüber den grauen Körpern nimmt bei steigender Temp. zu, weil das Strahlungsmaximum sich dabei ins Gebiet der kürzeren Wellen verschiebt, wo die Emission schwach ist. Zusätze von Farboxyden, wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  u. bes.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zusätze erhöhen die Strahlung im Gebiet der kürzeren Wellen. Dadurch wird, bei gleicher Wärmebelastung, die Temp. des Strahlers herabgesetzt u. seine therm. Wrkg. verbessert. (Chemie-Ing.-Techn. 21. 295—97. Aug. 1949. Gevelsberg i. W.) TRAUDEL. 6218

**Friedrich Harders und Hubert Grewe**, *Natürlicher und synthetisch gewonnener Magnesit für die Stahl erzeugende Industrie.* Berichtet wird über die Versorgung der Welt-Stahlindustrie mit feuerfesten Erzeugnissen aus natürlichem Magnesit u. über techn. durchgebildete Verf. zur Gewinnung von synthet. Magnesit. In einem Anhang ist eine Auswahl aus den wichtigsten in- u. ausländ. Patenten, welche die Herst. von synthet. Magnesit betreffen, zusammengestellt u. ihr Inhalt kurz erörtert; hierbei handelt es sich um die Gewinnung von Magnesit aus Mg-Salzen (22 Patente), aus Dolomit u. Mg-Salzen (22), aus Dolomit (41) u. von Mg-Salzen aus Meerwasser (2). — Diskussion. (Stahl u. Eisen 70. 134—45. 16/2. 1950. Dortmund-Hörde.) HABEL. 6218

**Louis Chassevent und Paul Stiglitz**, *Die Alkalien in den künstlichen Zementen, ihr Ursprung und ihr Verhalten gegenüber Wasser.* Die Hydratisierung der künstlichen Zemente wird durch die Ggw. kleiner Alkalimengen (0,2—1,5%) in den Zementen beeinflusst. Diese Alkalimengen hängen nicht nur ab von der Zus. der Ton-Rohstoffe, sondern auch von den sehr häufigen u. wichtigen Schwankungen des Aschgech. der augenblicklich in Frankreich zum Brennen des künstlichen Zements verwendeten Kohlen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 212—214. 18/7. 1949.) WESLY. 6222

**J. Cléret de Langavant**, *Die Messung der Hydratationswärme der Zemente mittels der Methode Thermos.* Es wird ein einfaches u. schnell durchführbares thermoelektr. Verf. beschrieben. (Rev. Matér. Construct. Trav. publ. Edit. C 1949. 21. Jan.) STEINER. 6222



Walter Kronsbein, *Zur Kenntnis der „Betonverflüssiger“ und „Air-Entraining-Agents“*. Stellungnahme zu einer Arbeit von VIERHELLER (vgl. C. 1950. I. 220), woraus hervorgeht, daß eine grundsätzliche Klarstellung der Wirkungsweise u. des Wirkungsgrades der Betonverflüssiger noch fehlt u. daher dringend erwünscht ist. (Zement-Kalk-Gips 2. 197—99. Okt. 1949. Stade.) OVERBECK. 6224

Erich Propst, *Auswitterungen bei Betonwaren. Ursachen von Ausschlägen*. Vf. behandelt eingehend die verschied. Arten von Betonausschlägen u. ihre sehr vielfältigen Ursachen. Bei Vorhandensein von W. als Bestandteil des Beton, Mörtel, der deckenden Farbschicht oder als freies Außenwasser werden leichtlösl. Stoffe oder Teile auch schwerlösl. Substanzen gelöst u. zum Auswittern gebracht. Am gefährlichsten sind die Sulfate (Gips, Bittersalz, Glaubersalz u. a.). Auch die Sulfate der Luftfeuchtigkeit müssen als gefährdend angesehen werden. — Bei nur äußerlicher Einw. kann man durch Entfernung der Ausschläge entgegenwirken. Sind aber bereits, z. B. bei nicht genügend dichtem Beton, die zerstörenden Verb. in das Innere eingedrungen, dann wird auch ein längst erhärteter Beton zerstört (das neugebildete Calcium-Sulfo-Aluminat wirkt treibend, scheidet sich äußerlich als Ausblühung ab u. sprengt das innere Gefüge). Die mögliche Herkunft der Sulfate vor allem aus Zuschlagstoffen, wie Schlacken, Aschen, Ziegelbruch, Trümmerschutt usw. wird erörtert. — Weitere, jedoch weniger gefährliche „Ausblühungen“ können herrühren von Kalk (aus dem Zement als Kalkhydrat freierwiegend), von Chlorverbb. (aus Grund-, Brack-, Seewasser, Anmachewasser, aus See- u. Meersanden), von Eisen u. Mangan u. anderen. — Hingewiesen wird weiter auf die oft gefährliche Rolle des Grundwassers, das Gemische verschied. Erreger von Ausschlägen enthalten kann. — Auch die Wahl der Farben ist sorgfältig vorzunehmen, bes. ist der „Verschnitt“ mit Gips, Spat, Kreide u. a. oft Anlaß zu Ausschlägen. (Betonstein-Ztg. 1949. 81—82. Mai; 102—03. Juni. Goslar.) GEAUER. 6224

Josef Gruschka, *Die Verwendung von Kalk im Bauwesen, heute und morgen*. Übersicht über geschichtliche, wirtschaftliche u. techn. Entw. der Anwendung von Baukalk bei den üblichen Baumethoden. (Zement-Kalk-Gips 2. 194—97. Okt. 1949. Wulfrath.) OVERBECK. 6226

Rudolf Frerich, *Verwendung von Teermörtel im Siemens-Martin-Ofen*. Der Teermörtel ist ein zusammengesetzter hochfeuerfester u. für Silica-Gewölbesteine geeigneter Sondermörtel. Seine Verwendung u. Eigg., bes. zur Erhöhung der Haltbarkeit der Gewölbe u. zum Schließen von durch herausgefallene große Steine entstandenen Löchern wird erörtert. (Stahl u. Eisen 70. 153—54. 16/2. 1950.) HABEL. 6226

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

E. A. Colman und T. M. Hendrix, *Faserglasinstrument zur elektrischen Messung der Bodenfeuchtigkeit*. Beschreibung des App.; mit diesem können Bodenfechtigkeiten von Porenraumsättigung an bis unter den Verwelkungspunkt gemessen werden. In Böden, die mehr als Welkfeuchtigkeit enthalten, zeigt das Instrument Gefrieren u. Auftauen an; durch Verwendung einer Eichkurve lassen sich Wasserdampfspannungen in Beziehung zu Widerstandsmessungen setzen. (Soil Sci. 67. 425—38. Juni 1949. California Forest & Range Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6302

Don Kirkham und C. L. Feng, *Einige Prüfungen der Diffusionstheorie und die Gesetze der capillaren Strömung in Böden*. Wenn W. capillar von einer Quelle von freiem W. aus in einen gleichmäßig lufttrockenen Boden eintritt, gilt, wie die Verss. zeigen, die Differentialgleichung der Diffusionstheorie nicht. Die Wassermenge Q, die in der Zeit t von der Flächeneinheit des Bodens senkrecht zur Strömungsrichtung an einer Grenzfläche von Boden u. freiem W. aufgenommen wird, ist  $Q = A \cdot t \frac{1}{2} + a$ , worin A u. a Konstanten sind. Die Entfernung x, bis zu der die angefeuchtete Front vorrückt, läßt sich ausdrücken durch  $x = B \cdot t^{\frac{1}{2}} + b$ , worin B u. b Konstanten sind. Die Konstanten a u. b sind klein. Die Werte A u. B dürften mit dem Strukturzustand der Böden u. ihrer Erodierbarkeit in Beziehung stehen. Eine zutreffende Theorie des Eindringens von W. in den Boden oder des capillaren Aufstiegs von W. müßte sich auf die obengenannten Formeln reduzieren, wenn die darin auftretende Gravitationskonstante  $g = 0$  gesetzt wird. (Soil Sci. 67. 29—40. Jan. 1949. Iowa, Agric. Exp. Stat.) JACOB. 6302

Ir. I. Hudig, *Die Grundlagen der Bodenbehandlung, hundert Jahre nach Liebig's chemischen Auffassungen*. Es wird die Meinung wiederlegt, daß man bei Anwendung lediglich organ. Komposte gute Ernten erzielen kann; diese sind nur zu erzielen, wenn durch den Kompost inakt. Vorräte an mineral. Nährstoffen mobilisiert werden. Wichtig ist dagegen die Bedeutung der organ. Stoffe als Puffersubstanzen, um Mangel- u. Überflußerscheinungen auszugleichen. LIEBIG'S Grundgedanken vom Raubbau bleiben aber bestehen, denn es ist nicht möglich, durch die Abfälle sämtliche Stoffe, welche die neue Ernte in einem



bestimmten Verhältnis benötigt, zu ersetzen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 76—88. 1/7. 1949.) JACOB. 6304

W. A. Tschernow, *Über die Natur der Bodensäure. 2. Mitt. Mechanismus der Reaktion zwischen sauren Böden und neutralen und hydrologisch gespaltenen Alkalisalzen.* (1. vgl. C. 1947. 1694.) Vf. bespricht die Theorien, die zur Deutung der Tatsache, daß bei Einw. neutraler Salze auf Roterde u. Podsolböden die Rk. der neutralen Lsg. nach der sauren Seite verschoben wird, aufgestellt sind, sowie seine zur Klärung dieser Frage durchgeführten Untersuchungen. Es wurde festgestellt, daß der titrierte Säuregeh. des KCl-Auszuges von Podsolböden äquivalent dem Al-Geh. im Auszug ist. Dieser Säuregeh. verringert sich stark mit fallender Konz. der KCl-Lösung. Al tritt in der Lsg. auf als Folge direkten Austausches von K-Kationen gegen Al-Kationen, die in Roterde u. Podsolböden adsorbiert sind. Der Säuregeh. im Boden, ermittelt bei seiner Rk. mit verschied. Salzen, hängt nicht nur vom  $p_H$  der Lsg. u. der Art der Kationen, sondern auch von der Art der Anionen der Salze ab. (Почвоведение [Pedology] 1948. 14—23. Jan. Dokutschajew-Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEUTWEIN. 6304

W. A. Tschernow, *Über die Natur der Bodensäure. 3. Mitt. Der Mechanismus der Reaktion saurer Böden mit Basenlösungen.* (2. vgl. vorst. Ref.) Eingehende, zum Teil potentiometr. Unters. der Vorgänge, die sich bei allmählicher Zugabe von NaOH zu Lsgg. von  $Al_2(SO_4)_3$  abspielen, ergab, daß erst ein schwerlös. bas. Salz der ungefähren Zus.  $Al_2O_3 \cdot 0,5 SO_3$  ausfällt. Diese Rk. spielt sich nur bei einem  $p_H$  bis höchstens 5,0 ab. Bei weiterer Basenzugabe im Gebiet von  $p_H$  7,3—10,4 entsteht durch Austausch von  $SO_4^{--}$  durch  $OH^-$  ein Hydrat des  $Al_2O_3$ . — Potentiometr. Titration von wss. u. auch mit KCl versetzten Suspensionen von Roterde mit KOH-Lsg. ergab, daß sich die  $OH^-$ -Gruppen der Base das an  $Al^{+++}$  anlagern, während die Kationen der Base sich mit den Bodenteilchen verbinden. Diese Vorgänge spielen sich bei  $p_H$  5,4—7,2 ab, im Falle der Ggw. von KCl liegt die Titrationskurve um 2,0—2,5  $p_H$ -Einheiten tiefer. Vf. erklärt das durch das Vorliegen von Al-Ionen im Gesamtverlauf der Titration, so daß die Lsg. sich wie eine stärkere Säure titrieren läßt im Vgl. zur wss. Suspension. Aus den Titrationskurven läßt sich gegebenenfalls der Bedarf des Bodens an bas. Zusätzen ablesen. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949. 256—67. Mai.) ULMANN. 6304

Paul Ehrenberg und Anton Buchner, *Zur Frage der Wirkung von Kieserit auf den Wasserhaushalt von Pflanzen.* Gefäßverss. mit Kieserit ergaben folgendes: Im jungen Stadium der Graspflanzen wurde eine negative Wrkg. erzielt u. die erste Ernte war im lehmigen Boden niedrig u. noch niedriger in sandigem Boden. Während die 2. Ernte schon eine bessere Anpassung an das Kieserit erkennen ließ, trat bei der 3. Ernte bereits ein leichter Ertragsanstieg gegenüber der n. Düngung ein. Der Wasserverbrauch je g Trockensubstanz wurde durch die Ggw. von Kieserit verringert. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 45. 220—25. 1/7. 1949.) RABIOUS. 6308

Berkner, *Der Einfluß der „Bodenstimmung“ auf die Ertragsbildung.* Die regelmäßige Verabreichung einer Stallmistdüngung, bes. in Verb. mit Kalkgaben, konnte die Bodenbest. so beeinflussen, daß selbst bei einer unsachgemäßen Grunddüngung in den Nachfrüchten starke Ertragssteigerungen ermöglicht wurden. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 45. 194—219. 1/7. 1949.) JACOB. 6308

W. H. Walton und W. C. Prewett, *Die Erzeugung von Sprühregen und Nebeln einheitlicher Tropfengröße durch Verspritzen von einer sich drehenden Scheibe.* Bei Verss. zur Zerstäubung von fl. Schädlingsbekämpfungsmitteln (DDT-Lsgg.) machte man die Beobachtung, daß es mit einer schon bekannten rotierenden Scheibenspritze gelingt, Tropfen gleicher Größe herzustellen, die innerhalb eines weiten Bereiches von der pro Zeiteinheit verspritzten Flüssigkeitsmenge unabhängig sind. Es gelang, Tropfen von  $15 \mu$  bis einige mm Durchmesser zu erzeugen. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62. 341—50. 1/6. 1949. Porton, Wilts, Chem. Defence Experimental Stat.) STUDDY. 6312

H. Müller, *Ist noch eine Verbesserung der Schwefelpräparate zur Oidiumbekämpfung möglich?* Histor. Angaben über die Verwendung von S als Pulver u. als koll. Lsg. zur Pilzbekämpfung. Eig. der seit kurzem auch in Deutschland hergestellten „Netzschwefel“-Präpp., d. h. von bes. präpariertem Schwefelpulver, aus welchem eine koll. Lsg. hergestellt werden kann. Vorzüge derselben. (Weinblatt 1949. 508—09. Juli.) KIELHÖFER. 6312

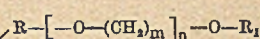
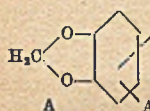
H. Rosesau, *Beobachtungen über Oidium.* Bei der Bekämpfung des Oidiums (I) hat sich am wirksamsten das Stäuben mit pulverisiertem S erwiesen.  $KMnO_4$  u. auch koll. S haben sich nicht bewährt, Schwefelkalkbrühe nur teilweise. Netzschwefel bringt wohl eine Ersparnis an S; in Ermangelung derartiger industrieller Präpp. müssen aber solche Brühen selbst hergestellt werden, was nicht immer gelingt. Die verschied. Rebsorten des in Frage stehenden Weinbaugebietes (Küstengebiet von Novi) sind verschied. anfällig



gegen I u. erfordern eine verschied. Behandlung. Diesbzgl. Ratschläge. (Viticult. Arboricult. 95. 204—06. Juli 1949.)

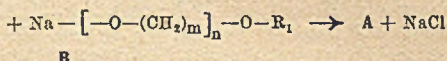
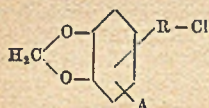
KIELHÖFER. 6312

**U. S. Industrial Chemicals, Inc., und Herman Wachs, V. St. A., Herstellung insektizider Verbindungen**, die im allg. zusammen mit Pyrethrinen angewendet werden. Die



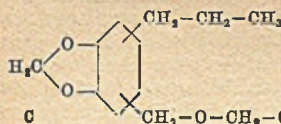
neuen Verb. entsprechen der allg. Formel A, in der A für Wasserstoff oder aliph. Reste, wie Propyl- oder höhere Alkylgruppen; R für eine aliph. Zwischengruppe, z. B. eine Methylengruppe; R<sub>1</sub> für einen Alkyl-, Aryl- oder heterocycl. Rest usw.; m für 2 oder eine größere

Zahl u. n im Falle eines Monoglykoläthers für 1 u. im Falle eines Polyglykoläthers für eine größere Zahl stehen. Die Herst. erfolgt z. B. nach Schema B;



Glykoläther mit den Methylendioxyphenylalkylhalogeniden kann jedoch auch halogenierte Glykoläther mit den Na-Salzen von Methylendioxyphenylalkanolen umsetzen. Methylendioxyphenylalkylhalogenide sind z. B. das Chlor-

methylderiv. von Hydrosafrol, also *Methylendioxypropylbenzylchlorid* (I), das aus Dihydrosafrol mit CH<sub>2</sub>O u. HCl gewonnen wird; Isosafrolhydrochlorid oder *1-(3'-4'-Methylendioxyphenyl)-chlorpropan* (II); *3-(3'-4'-Methylendioxyphenyl)-brompropan* (V); *Piperonylbromid* usw. Die Methylendioxyphenylalkanole werden durch Hydrolyse der Chormethylderiv. oder durch Red. von in der Seitenkette ungesätt. Ketonen gewonnen. Die Ketone, wie *3,4-Methylendioxystryrylhexylketon*, bilden sich bei der Rk. von Piperonal mit einem Methylalkylketon (Alkyl enthält 2 oder mehr C-Atome) in Ggw. von NaOH oder dgl. — Z. B. gibt man 22 (Teile) NaOH zu 162 Diäthylglykolmonobutyläther (III) in 90 Bzl., entfernt durch 18std. Erhitzen unter Rückfluß das Reaktionswasser, gibt zu der Lsg. unter Kühlung 106 I in 45 Bzl., läßt über Nacht stehen, erhitzt 4 Stdn. mit Rückfluß, wäscht das sich abscheidende Salz mit W. aus, verjagt das Bzl. u. dest. das verbleibende



Öl im Vakuum. Verb. C, Kp.<sub>2</sub> 195°, völlig mischbar mit Kerosin u. CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, beständig, geruch- u. reizlos. — Aus I u. Na-Salz von Diäthylglykolmonoäthyläther ein Prod. vom Kp.<sub>2</sub> 162—185°. — Auch

Äthylglykolmonobutyläther (Butylcellosolve), -monobenzyläther (Benzylcellosolve), Diäthylglykolmonomethyläther usw. können mit I umgesetzt werden. — Weitere Beispiele für die Umsetzung von II mit Na-Salz von III zu einem Prod. vom Kp. 210—218°. — Aus II u. Äthylglykolmonomethyläther ein Prod. vom Kp.<sub>1,5</sub> 165—168°. — Aus II u. Benzylcellosolve (Na-Salz) eine Fl. vom Kp.<sub>2</sub> 182—192°. — Aus Methylendioxybenzylbromid (IV) u. Methylcellosolve (Na-Verb.) *Äthylglykolmethyl-(3,4-methylendioxybenzyl)-äther*, Kp.<sub>3,7</sub> 142,5—144,5°. — Aus IV u. III *Diäthylglykolbutyl-(3,4-methylendioxybenzyl)-äther*, Kp.<sub>5</sub> 200—205°. — Aus IV u. Äthylglykolmonophenyläther (Phenylcellosolve) *Äthylglykolphenyl-(3,4-methylendioxybenzyl)-äther*, Kp.<sub>0,1</sub> 167°. — Aus V u. Butylcellosolve *Äthylglykolbutyl-(3,4-methylendioxyphenylpropyl)-äther*, Kp.<sub>0,7</sub> 165 bis 171°. — Aus 3,4-Methylendioxybenzylbromid u. Methylcellosolve-Na oder aus 3,4-Methylendioxybenzylalkohol u. ClCH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·O·CH<sub>3</sub> der *Äthylglykolmethyl-(3,4-methylendioxybenzyl)-äther*. — Ferner genannt: *Diäthylglykolbutyl-(3,4-methylendioxyphenylpropyl)-äther*, Kp.<sub>0,7</sub> 182°. — Beispiele für die Bereitung von zerstäubbaren fl. Zubereitungen u. von Insektpulvern. (F. P. 944 164 vom 29/3. 1947, ausg. 29/3. 1949. A. Priorr. 1/4. u. 7/8. 1946.)

DONLE. 6313

**Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: William A. Simanton, Oakmont, Pa., V. St. A., Durch Sesamextrakt verstärkte insektizide Mittel.** Die neuen Mittel bestehen im wesentlichen aus einem Insektizid, wie Pyrethrin oder Rotenon, in Leichtmineralöl gelöst, u. einer für die Erhöhung der insektiziden Wirksamkeit ausreichenden Menge eines Gemisches aus in der Hitze unzersetztlichen Substanzen, die durch Extrahieren von Sesamöl mit einem niedrigmol. Alkohol, z. B. Methanol, u. Entfernen des Alkohols aus der Extraktphase bei einer Temp. unterhalb der Hitzezersetzungstemp. der extrahierten Ölbestandteile gewonnen wurden. Die Leichtmineralölsg. soll zweckmäßig z. B. ca. 50 mg Pyrethrin in 100 cm<sup>3</sup> Mineralöl u. diese Pyrethrinlg. ca. 0,1 g des Gemisches aus den Sesamölbestandteilen in 100 cm<sup>3</sup> enthalten. — 2 Beispiele. (A. P. 2 463 324 vom 3/1. 1944, ausg. 1/3. 1949.)

RAETZ. 6313



**Socony-Vacuum Oil Co., Inc.**, übert. von: **Myron J. Burkhard**, Ridgewood, N. J., V. St. A., *Lecithinhaltiges Zerstäubungsmittel gegen Insekten*. Man schützt grünes Laub von Obstbäumen u. -pflanzen gegen Insekten durch Besprühen mit einer Emulsion aus einem bei 100° F mäßig gereinigten *Erdöl* (SAYBOLT-Viscosität ca. 50—150 Sek.), das einen unsulfonierbaren Rückstand von höchstens ca. 80% besitzt, u. ca. 0,5—1,0 Gewichts-% Lecithin. (A. P. 2 465 335 vom 29/3. 1944, ausg. 29/3. 1949.) RAETZ. 6313

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**K. Schneider** und **O. Barnickel**, *Technischer Stand und Einsatzfähigkeit von Druckguß*. Für die Verarbeitung nach dem Spritz- u. Preßgußverf. eignen sich Pb-, Sn-, Zn-, Al-, Mg- u. Cu-Legierungen. Die Eigg. der Legierungen, ihre Verarbeitung u. die Anwendungsgebiete der Druckgußverf. werden besprochen. (Metall 3. 409—14. Dez. 1949. Nürnberg.)

HABEL. 6382

**K. S. Meakin**, *Kunstharze in der Gießerei*. Von Phenylformaldehyd-, Melaminformaldehyd- u. Harnstoffharzen werden letztere als beste Austauschstoffe für Leinöl bezeichnet. Kennzeichnend ist: Niedriger Preis; 50% kürzere Trockenzeit gegenüber Leinöl; beste Eignung für Hochfrequenztrocknung; Getreidebinderzusatz notwendig; unangenehmer Geruch beim Gießen, der bisher nicht durch Zusätze gemildert, sondern nur durch Absaugen beherrscht werden kann. Für P-Bronze haben die Binder sich ebenfalls bewährt. Als Rezepturen werden genannt: 100 (Teile) Quarzsand (tonfrei), 1,75 Getreidebinder, 1 *Resolit 288* (50% feste Bestandteile, Rest Lösungsm.) einschließlich 15—20% *Resolit*-Pulver, 2,5 Wasser. Um das Kleben im Kernkasten zu vermeiden, wird 0,5% Paraffin zugesetzt. Für Hochfrequenztrocknung wird der *Resolit*-Anteil auf 2,5, der Getreidebinder auf 2 Teile erhöht. Die Trockenbestandteile werden immer zuerst gemischt, dann die fl. zugesetzt. Phenol- u. Melaminbinderkerne sind beständiger gegen die Luftfeuchtigkeit. Harnstoff- mit Melaminharzen gemischt (50 : 50) sind in der Schweiz für große Kerne in der Eisengießerei verwendet worden. Bei Zusatz eines sauren Härterers genügt 15 Min. Trocknung bei 100°, um die Kerne handhaben zu können. (Foundry Trade J. 87. 307—12. 8/9. 1949.)

KRÄMER. 6382

**J. F. Measures**, **P. A. Russel** und **D. W. Berridge**, *Neue Anschnittmethoden bei Gußstücken*. **J. F. MEASURES** beschreibt den Anschnitt nach **F. J. CONNOR**, bei dem oberhalb des Stücks eine Saugmassel so gesetzt wird, daß an der Kante eine Überlappung von maximal 1,5 mm eintritt. In der Saugmassel wirkt der Atmosphärendruck bei Einsetzen eines Kernes. Beispiele. **P. A. RUSSEL** beschreibt den Ringlauf für runde Stücke. Im Gegensatz zu **CONNOR** soll nicht örtliche Überhitzung der Form das Nachsaugen fl. Metalls ermöglichen, sondern durch gleichmäßige Formfüllung u. gerichtete Erstarrung dichter Guß erzielt werden. Nachteilig ist die höhere Putzarbeit. **D. W. BERRIDGE** behandelt Anschnittsfragen bei Metallguß. — Diskussion. (Foundry Trade J. 87. 169—76. 11/8. 1949.)

KRÄMER. 6382

**Eugen v. Szanθο**, *Über die elektrischen Ladungen feinkörniger Stoffe beim Rieseln*. Eingehender Bericht über Versuchsergebnisse zur Aufladung pulverförmiger *Mineralien* u. *Metalle* beim Rieseln (aus einem trichterförmigen Gefäß oder über eine schräge Ebene) u. die diese Ladung beeinflussenden Faktoren im Zusammenhang mit dem kontaktelekt. Trennverfahren. Es wurde gefunden, daß die Aufladung von Stoffteilchen beim Rieseln sowohl in bezug auf den zu erwartenden Ladungssinn als auch auf die Ladungsmenge lediglich von der Oberflächenbeschaffenheit der Stoffe abhängig ist. Maßgebend ist die DE. der äußersten Oberflächenschicht der Stoffteilchen, so daß deren Änderung auch zu Änderungen der Aufladung führen kann. Während der Ladungssinn von der Korngröße unabhängig ist, ist die Stärke der Aufladung proportional der beim Rieseln zur Berührung kommenden Kernoberfläche u. steigt je Stoffteilchen im Quadrat des Korndurchmessers. Stark ionisierte Luft führt sehr rasch zur Entladung der gerieselten Stoffteilchen. Neben den leichten Ionen sind es bes. Ladungsträger in Form von feinstem Staub, welche die Ladungsmenge der gerieselten Teilchen beeinflussen. Durch Filtern der Luft können daher Ladungsschwankungen großenteils ausgeschaltet u. die Ladungsdauer erhöht werden. — Schrifttum. (Bergbau-Arch. 10. 192—210. 1949. Clausthal-Zellerfeld.) WÜRZ. 6388

**Horst v. Conrady**, *Lichtbogenschweißen an legierten Stahlfeinblechen*. Unterss. an Drahtlichtbogenschweißungen mit umhüllten Elektroden zeigen, daß im allg. beim Ver-schweißen von Sonderstählen nicht unbedingt artgleiche Elektroden verwendet werden müssen. An Gefügebildern wird der Gefügeübergang zwischen Grundwerkstoff u. Elektrodenwerkstoff erörtert. (Technik 4. 384—86. Aug. 1949. Berlin.) HABEL. 6406

**Ss. S. Bokstein**, *Gesetzmäßigkeit der Veränderung des Zerreißwiderstandes beim Anlassen von Stahl*. Ein langanhaltendes Anlassen von Stählen bei 650° führt zu einer Ver-ringerung der Zerreißfestigkeit. Mittels einer röntgenograph. durchgeführten Carbid-



analyse wird festgestellt, daß ein 25std. Anlassen bei 650° eines Stahles mit 0,41% C u. 2,75% Si zu einer Graphitisierung führt. Der Zerfall der Teilchen der Carbidgephase u. die Bldg. von Graphit ist die Hauptursache für die verringerte Festigkeit des bei hoher Temp. angelassenen Si-Stahls nach langer Anlaßzeit. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 651—54. 1/8. 1949.) HOCHSTEIN. 6408

**Walter Jäniche**, *Untersuchungen über Oberbaustoffe und Aufgaben auf diesem Gebiete*. Nach statist. Angaben über Bruchursachen wird ein Bild über den Stand der Erkenntnisse über die Schienenwerkstoffe gegeben. Hierbei wird eingegangen auf die Übereinstimmung des Bruchverlaufs von Schienenstücken nach Dauerschlag-Biege-Beanspruchung mit dem gebrochener Schienen, auf Erfahrungen mit verschleißfesten Schienen, auf das Kaltverfestigungsvermögen des Schienenwerkstoffs u. seine Messung, auf Verff. zur Ermittlung der Zähigkeit von Schienen u. der durch den Schlag verbrauchten Arbeit, auf Schweißverff. für ältere, noch brauchbare Schienenstücke, auf Maßnahmen zur Beseitigung der Riffel u. der an Laschenlöchern auftretenden Risse u. auf den Einfl. eines Cu-Geh. (0,25 bis 0,5%) auf das Rostverh. von Schwellen u. Schienen. (Stahl u. Eisen 70. 174—86. 2/3. 1950. Rheinhausen/Ndrh.) HABEL. 6408

**Fritz Birmann**, *Geschweißte Schienen in Tunneln*. Nach Erörterung der Temperaturverhältnisse u. der Schienenerschweißung in Tunneln werden u. a. die Vorteile geschweißter Schienen u. verschleißfester Schienen ohne Laschenlöcher, der Rostschutz der Schienen u. des Kleineisens u. die Schienenbrüche in geschweißten Langschienen besprochen. (Eisenbahntechnik 4. 1—10. 15/1. 1950. Minden/Westf.) HABEL. 6408

**Anton Pomp und Max Hempel**, *Bruchhäufigkeit und Oberflächengüte von Schraubenfedern*. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 385—93. Nov./Dez. 1949. Max Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABEL. 6408

**Wilhelm Bischof**, *Untersuchungen über die Zwischenstufenvergütung verschieden legierter Stähle*. An einfachlegierten Stählen mit verschied. Cr-, Mn-, V-, Mo-, W-, Cu- u. C-Gehh. wurden die für die Zwischenstufenvergütung (I) grundlegenden S-Kurven für Beginn u. Ende der isothermen Austenitumwandlung durch Gefüge- u. Härteunterss. ermittelt u. damit die Umwandlungszeiten für die I festgelegt. Auf dieser Grundlage wurde für die Stähle die Kerbschlagzähigkeit u. Härte nach I u. nach n. Vergütung ermittelt u. gegenübergestellt. Die I ergab unterhalb eines gewissen Härtebereichs zwischen 300 u. 400 Vickersseinheiten keine höheren, sondern meist sogar niedrigere Zähigkeitswerte als die n. Vergütung bei gleichen Härtewerten. Oberhalb dieses Härtebereichs waren die Kerbschlagzähigkeitswerte der beiden Vergütungsarten entweder gleich, oder die I erwies sich als überlegen. Bei V-Stählen zeigte sich oberhalb von 350 Vickershärte eine ganz ausgesprochene Überlegenheit der I. Für die höhere Kerbschlagzähigkeit nach I bei V-Stählen scheint die Bldg. oder Ausscheidung von V-Carbid in Folge der höheren Anlaßtemp. bei der n. Vergütung Bedeutung zu haben. Die höhere Zähigkeit bei I ist aber nicht alleinige Folge der Ausschaltung der Anlaßsprödigkeit. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 13—18. Jan./Febr. 1949. Dortmund.) HABEL. 6410

**Franz Rapatz und Josef Frehser**, *Einfluß von Sondernitriden auf die Eigenschaften von wolframarmen Schnellarbeitsstählen*. Da Ti- u. Zr-Nitrid die Dauerstandfestigkeit erhöhen, wurden Verss. unternommen, ob nicht gerade bei Schnellarbeitsstählen, für deren Verwendung eine hohe Warmhärte von großer Bedeutung ist, durch Zusatz von Sondernitriden die Leistung verbessert werden kann. Es wurden ein Stahl mit ca. 1 (%) C, 4 Cr, 2,6 Mo, 2,7 V u. 2,8 W u. ein Stahl mit ca. 0,9 C, 4 Cr, 2,6 V u. 11,3 W mit ca. 0,1 N<sub>2</sub> u. 0,1 Ti legiert. Schruppverss. mit Drehmeißeln aus diesen Stählen ergaben eine Erhöhung der Standzeit u. der Stundenschnittgeschwindigkeit. Diese Verbesserung ist im wesentlichen durch Erhöhung der Anlaßbeständigkeit zu erklären. Hiernach scheint die Verwendung von Al-, Zr- oder Ti-Nitriden für die Verbesserung der Leistung von Schnellarbeitsstählen möglich. (Stahl u. Eisen 69. 605—07. 18/8. 1949. Kapfenberg, Steiermark, Edeltahlwerke Gebr. Böhler & Co. A. G.) HABEL. 6410

**Heinrich Arend und Werner Neuhaus**, *Brucherscheinungen bei Kolbenstangen von Oberdruckhämmern*. Die Schwingungsbrüche gehen von Bearbeitungsfehlern an der Oberfläche aus oder haben ihre Ursache in groben Einschlüssen. Die Wärmebehandlung muß so geleitet werden, daß bei einer Zugfestigkeit von über 90 kg/mm<sup>2</sup> eine Kerbzähigkeit von mindestens 4 mkg/cm<sup>2</sup> erreicht wird. Da bes. bei schweren Kolbenstangen mit unlegierten Stählen keine hinreichende Einhärtung oder sogar Durchhärtung erreicht wird, sollen für diese hochwertigen Bauteile nur legierte Stähle verwendet werden. Wesentlich sind einschlußfreies Erschmelzen, geeignete Schmiedebearbeitungen u. gute Oberflächenbearbeitung. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 174—76. 14/4. 1949. Mülheim/Ruhr bzw. Ebingen) HABEL. 6410



A. Schack, *Der Einfluß des Legierungsgehaltes warmfester und hitzebeständiger Stähle auf den Wärmedurchgang in Kessel- und Überhitzerrohren*. Durch Berechnungen wird gezeigt, daß, wenn nicht äußerst hohe Wärmeübertragungen vorliegen, wie in großen Feueräumen mit leuchtenden Flammen an sd. W., der Einfl. der Wärmeleitfähigkeit des Stahles auf den Wärmedurchgang bei Kesseln u. bei den gebräuchlichen Wärmeaustauschapparaten so gering ist, daß kein Anlaß besteht, hochlegierte Stähle mit Wärmeleitfähigkeiten abzulehnen, die sehr viel kleiner sind als die unlegierter Stähle. (Konstruktion 1. 211—12. 1949. Düsseldorf.) HABBEL 6410

Herbert Abmann, *Werkstoffeinsatz, Wärmebehandlung und Leistungsausnutzung der Gewindewalzwerkzeuge für die Schraubenfertigung*. Überblick über die Art der Beanspruchungen, die erforderlichen Eig. des Werkzeugwerkstoffes (Härte, Verschleißwiderstand, Zähigkeit, Maßbeständigkeit bei der Wärmebehandlung, Zerspanbarkeit, Schleifunempfindlichkeit), die Werkstoffe u. ihre Wärmebehandlung (ledeburit. Cr-Stähle, 6l- u. wasserhärtable Stähle) sowie Leistungsversuche. (Werkstatt u. Betrieb 82. 390—96. Nov.; 435—40. Dez. 1949. Haus Buschhausen b. Lüdenscheid in Westf.) HABBEL 6410

E. Kitschmann, *Neuzeitliche Vitalliumtechnik*. Vitallium ist eine von den AUSTENAL LABORATORIES, New York, gelieferte Cr-Co-Mo-Legierung mit >90% Cr + Co. Eig.: Zugfestigkeit ca. 84 kg/mm<sup>2</sup>, Dehnung 6%, Brinellhärte 350, sehr hohe Wärmeleitfähigkeit, keine elektrolyt. Rk. (also im chirurg. Sinne absol. gewebefreundlich), hohe Korrosionsbeständigkeit (auch gegen glühende, hochkorrosive Explosionsgase) u. hohe Hitzebeständigkeit. Als Verwendungszwecke werden angegeben: chirurg. Gegenstände (Schädelplatten, Schrauben, Nägel) u. Schaufelblätter für Turbinen. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 212—13. Febr. 1949. Zürich.) HABBEL 6434

H. Sutton, *Leichtmetalle*. Überblick über Gewinnung u. Verwendung von Al, Mg, Be u. Ti u. Legierungen aus u. mit diesen Metallen, z. B. Mg-Zr-Legierungen. (Metal Ind. [London] 75. 163—66. 26/8. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6442

Gaston Laval und René Schweyckart, *Bohren von Leichtmetall-Legierungen*. Umfassender Überblick. (Revue Aluminium 27. 9—16. Jan.; 63—69. Febr. 1950.) HABBEL 6442

Edward A. Smith, *Metallurgische Fortschritte bei Metallen für den Flugzeugbau*. Es wird ein Überblick gegeben über die Leichtmetalllegierungen (Zus., Eig., Verarbeitung von Al- u. Mg-Legierungen), die Prüfung der Legierungen (spektrograph., Prüfung mit Röntgenstrahlen), die Werkstoffe für Zylinderlaufflächen (nitrierter Stahl) oder Cr-Ni-Mo-Si-Stahl, Ventile (Stellit) u. Lager. Die für Düsenmotore in Frage kommenden Werkstoffe werden kurz gestreift. (Aeronautics 21. 36—39. Juli 1949.) GEISSLER. 6442

—, *Entwurf von Schmiedestücken, Nutzenverwendung für hochwertige Aluminiumlegierungen*. Als bes. hochwertige Al-Legierungen für Schmiedezwecke werden genannt: „Hidumin“ 66 mit 4,1—4,5 (%) Cu, maximal 0,15 Ni, 0,4—0,5 Mg, 0,75—1,0 Si, maximal 0,6 Fe, 0,65—0,85 Mn, Rest Al. Schmiedestücke wurden nach 4 Stdn. von 510° in W. von 70° gehärtet u. 7 Stdn. bei 185° gealtert. Sie hatten 45,7 kg/mm<sup>2</sup> Festigkeit, 39,3 kg/mm<sup>2</sup> Streckgrenze u. 6,0% Dehnung. R. R. 77 mit 0,25—0,55 Cu, maximal 0,1 Ni, 2,6—3,0 Mg, maximal 0,45 Fe, maximal 0,45 Si, 0,4—0,8 Mn, 5,3—5,8 Zn, Rest Al hatte nach 4std. Erwärmen auf 460° Abschrecken in W. von 70°. Alterung von 15 Stdn. bei 135° 48,8 kg/mm<sup>2</sup> Festigkeit, 42,5 kg/mm<sup>2</sup> Streckgrenze, 8,0% Dehnung. „Hidumin“ R. R. 57 ist ausgezeichnet durch gute mechan. Eig. bei höheren Temp. u. Widerstandsfähigkeit gegen interkristalline Korrosion u. hat 5,7—6,3 Cu, maximal 0,2 Si, maximal 0,3 Fe, 0,2—0,3 Mn, 0,1—0,15 Ti. Nach Abschrecken von 530° in W. u. Alterung bei 215° wurden gefunden 39,4 kg/mm<sup>2</sup> Festigkeit, 22,8 kg/mm<sup>2</sup> 0,1% Dehngrenze, 8,0% Dehnung. (Metallurgia [Manchester] 39. 191—94. Febr. 1949.) STEIN. 6442

Charles Appert und Robert Cabarat, *Untersuchung über die Aushärtung einer Leichtmetalllegierung vom elastischen Standpunkt aus*. Die Al-Mg-Zn-Legierung mit 7—8,5 (%) Zn, 1,75—3 Mg, 1—2 Cu, 0,1—0,6 Mn, 0,2—0,4 Cr, Rest Al, zeigt nach Glühung von 30 Min. bei 450° u. Wasserabschreckung eine große Änderung der Härte u. der inneren Reibung u. ist deshalb zur näheren Unters. der Aushärtung geeignet. Während der ersten Stdn. des Alterns ist die Rockwellhärte sehr klein, um dann beträchtlich anzusteigen. Die Leitfähigkeit nimmt ab u. durchläuft ein breites Minimum. Die innere Reibung, welche die größten Änderungen aufweist, wächst sehr stark bis zu einem Höchstwert u. fällt dann stark ab. Der E-Modul zeigt dagegen eine geringere Änderung mit der Alterungsdauer. Aus dem Verlauf der inneren Reibung wird geschlossen, daß zuerst eine Heterogenisierung der festen Lsg. stattfindet, welche die Ausscheidung einer neuen Phase u. die Zerstörung des kristallinen Netzes zur Folge hat. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1871—73. 13/6. 1949.) SCHAAL. 6442

K. L. Dreyer und M. Dudek, *Gefüge- und Eigenschaftsanomalien in manganhaltigen Aluminiumlegierungen als Folge von Unterkühlungen*. Unter Zugrundelegung des neueren Schrifttums werden die Gefüge- u. Eigenschaftsanomalien in Mn-haltigen Al-Legierungen



besprochen u. Zusammenhänge zwischen diesen Anomalien aufgezeigt. Als Ursache ist die leichte Unterkühlbarkeit dieser Legierungen anzusehen, wodurch größere Mengen von Mn in fester Lsg. gehalten werden als dem wahren Gleichgewicht entspricht. Ein Teil des metastabil gelösten Mn wird durch Wärmebehandlung als feine Partikel ausgeschieden, die weitere bemerkenswerte Eigenschaftsänderungen verursachen. Eine ähnliche Wrkg. wie das Mn üben Zusätze von Cr, Ti u. V aus, die ebenfalls auf Unterkühlung zurückzuführen ist. — *Schrittumsangaben.* (Metall 3. 219—22. Juli 1949. Berlin.) **HABEL 6442**

**G. H. Vossküher, Zerstörungsfreie Prüfung der Aluminium-Magnesium-Zink-Legierung Hg 43 auf magnetoinduktivem Wege.** Es wird der Zusammenhang zwischen Brinellhärte u. elektr. Widerstand für die Legierung untersucht. Im kalten u. warmausgehärtetem Zustand besteht zwischen Härte u. Widerstand eine lineare Beziehung. Bei Prüfung aller Gleichgewichtszustände zwischen 20 u. 400—500° werden für jeden Wert des elektr. Widerstandes zwei Härtewerte gefunden. Wärmebehandlungsfehler, wie zu mildes Abschrecken, zu hohe Verhüllzeit, zu geringe Eintauchdauer im Abschreckbad machen sich in gleicher Weise bei der Härte u. beim Widerstand bemerkbar. Wird auf gleichmäßige Ausblgdg. des Schmiedezustandes geachtet, so ist eine Trennung der Zustände „geschmiedet“, „kaltausgehärtet“ u. „warmausgehärtet“ grundsätzlich möglich. Es wird erläutert, wie sich Schmiedestücke verschied. Größe u. Wandstärke verhalten u. mit welcher Sicherheit Herstellungsfehler beobachtet werden können. (Metall 3. 247—51. Aug.; 292—95. Sept. 1949. Ulm/Donau.) **MEYER-WILDHAGEN. 6442**

**Gerhard Will, Eigenschaften von aufgekohlten Sinterstahlkörpern.** Zur Erhöhung der Festigkeit von Sinter eisenteilen wurde eine Aufkohlung mit Leuchtgas u. Wasserstoff-Kohlenstoff-Mischungen sowie durch Zusatz von Gußeisen- oder Graphitpulver versucht. Das Aufkohlen mit Gasen stellte sich wegen der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des C u. der sich daraus ergebenden ungleichmäßigen Verteilung des C über den Querschnitt als unzuweckmäßig heraus. Die Aufkohlung durch Mischung des Fe-Pulvers mit Gußeisen- oder Graphitpulver führte dagegen zu einer verhältnismäßig guten Zugfestigkeit, die unter den günstigsten Bedingungen 42 kg/mm<sup>2</sup> bei einer Bruchdehnung von 11% ergab. Dazu war aber ein 24std. Sintern bei 1300° mit anschließender Normalglühung notwendig. — *Diskussion.* (Stahl u. Eisen 69. 630—35. 1/9. 1949. Bendorf a. Rh.) **HABEL 6474**

**R. Kieffer und F. Benesovsky, Die Herstellung und Eigenschaften von neuartigen Sinterlegierungen (Tränkwerkstoffe).** Bei den Tränkwerkstoffen wird in einen Skelettkörper aus einem Metall mit höherem F. (wie Mo, W, Ta, Zr, C, Cr, Ni, Co, Fe) das Tränkmittel mit niedrigerem F. (z. B. Cu, Ag, Pb, Sn oder Zn) nach verschied. Verf. eingebracht. Die gebildeten Legierungen, deren Gefüge durch charakterist. Korngrenzenabrundungen gek. ist, finden als Kontaktstoffe, Lagermetalle u. Maschinen- u. Geräteteile (Tränklegerungen auf Fe-Basis) Verwendung. Die Eigg. von Cu-getränkten Sinterstählen sowie von hochwarmen u. zunderfesten Legierungen auf Carbidsmischkristallbasis (z. B. für Teile in Abgasturbinen, Strahltriebwerken) werden näher besprochen. — *Ausführliche Schriftumsangaben.* (Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben 94. 284—94. 1949. Reutte in Tirol.) **MEYER-WILDHAGEN. 6474**

**H. W. Greenwood, Pulvermetallurgie.** Überblick über Fortschritte gegenüber dem Vorkriegsstand u. in den letzten Jahren. Es ist jetzt möglich Stücke bis 200 lbs (90 kg) u. 20 in. (50 cm) herzustellen. Behandelt wird auch das Einführen von Cu in Fe-Sinterkörper durch Diffusion oder Eintauchen in fl. Cu oder durch Pressen u. Sintern von mit Cu überzogenem Fe-Pulver. Dabei werden Formkörper mit höherer Festigkeit erhalten als das Fe selbst hat. Diese Teile lassen sich gut ohne Lot verbinden u. an der Oberfläche härten. Es werden noch Sinterlegierungen aus W-Pt, Cu-Cr oder -Si u. Fe-Co erwähnt. (Metal Ind. [London] 75. 32—33. 8/7. 1949.) **MEYER-WILDHAGEN. 6474**

**Hermann Fahlenbrach, Beitrag zu den magnetischen Eigenschaften und der Verwendbarkeit pulvermetallurgisch hergestellter Dauermagnete.** Eine theoret. Überlegung über die verschied. Wirkungsmöglichkeiten der Poren u. unmagnet. Einschlüsse auf die magnet. Eigg. von Fe-Al-Ni- u. Fe-Al-Ni-Co-Sintermagneten u. ein Vgl. mit den gemessenen magnet. Werten läßt erkennen, daß die Wrkg. in überwiegendem Maße in einer Vergrößerung des Querschnitts zu suchen ist. Durch Sintern sind Magnete in Dicken bis herunter zu 0,1—0,2 mm herstellbar. Zur Befestigung dienende Teile aus Eisen oder anderen höherschm. Metallen lassen sich beim Sintern rißfrei einschrumpfen. Oxyd- u. Pulvermagnete scheinen innerlich miteinander zusammenzuhängen. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 301—04. Sept./Okt. 1949. Essen.) **HABEL 6474**

**G. Tolley, Oberflächenreaktionen von Metallen.** Bei der Oberfläche von Metallkörpern ist zwischen der gewöhnlichen geometr. u. der tatsächlichen, die durch mkr. Unebenheiten (Rauheit) bedingt ist, zu unterscheiden. Die Best. der wirklichen Oberfläche, die je nach Herkunft u. Verarbeitung (z. B. durch Walzen oder chem. Behandlung) verschied. Charak-



ter haben kann, kann, wie an Beispielen ausgeführt wird, durch opt. Messung, Messung der Überspannung u. durch Aufnahme von Adsorptionsisothermen erfolgen. Der Wert der Kenntnis der Oberflächeneig. wird an dem Verh. von metall. Körpern erläutert, wenn diese mechan., z. B. durch Reibung bei Ab- u. Anwesenheit eines Schmiermittels (Öl, Seife, Graphit), oder chem. durch Korrosion bei Zusatz von anod. oder kathod. Inhibitoren beansprucht werden. (Metal Ind. [London] 75. 68—70. 73. 22/7.; 89—91. 29/7.; 112—13. 5/8. 1949. Metallisation Ltd.) MEYER-WILDHAGEN. 6480

G. Ss. Kreimer, M. R. Wachowskaja, O. Ss. Ssafonowa und E. E. Bogino, *Verfahren zur Bestimmung der Dispersität und der spezifischen Oberfläche von Wolfram- und Wolframcarbidpulvern*. Zur Best. der spezif. Oberfläche von Pulvern wurde eine Reihe von physikal.-chem. Verff. ausgearbeitet, die auf der Gasadsorption u. auf der Adsorption aus Lsgg. beruhen. Zur Unters. einer Reihe von W- u. WC-Pulvern wurden zur Kennzeichnung ihrer Dispersität Vergleichsunters. durchgeführt, bei denen die spezif. Oberfläche der Pulver durch Adsorption von Methylenblau aus einer Lsg., durch Best. der Oxydationsgeschwindigkeit der Pulver durch HNO<sub>3</sub>, durch Best. der katalyt. Zersetzungsgeschwindigkeit von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf der Oberfläche der Pulver u. durch Best. des Volumenschwundes bei der Sinterung der Preßpulver ermittelt wird. Aus Tabellen ist ersichtlich, daß für alle untersuchten W-Pulver, die sich nur durch den Dispersitätsgrad unterscheiden, alle angewendete Verff. gleichartige Kennwerte für die Veränderung der Größen geben. Für WC-Pulver gibt das Verf. der Best. der Adsorptionsgeschwindigkeit mit Methylenblau keine zufriedenstellende Ergebnisse. Hierfür wird die Meth. der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> empfohlen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 159—67. Febr. 1949. Forschungsinst. für Hartmetallegeringen.) HOCHSTEIN. 6480

I. I. Kornilow, *Die Anwendung der Zentrifugalkraft zur Untersuchung der Festigkeit von Metallen*. Beschreibung einer auf der Best. der Deformation der Metalle unter den Einfl. der Zentrifugalkraft bei höheren Temp. beruhenden Prüfeinrichtung zur Unters. der Festigkeit sowohl von leichtschm. als auch bes. von schwerschm. (bis 1200°) Metallen (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 843—46. 11/8. 1949. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 6480

Heinrich Gombel, *Neues auf dem Gebiet der röntgenologischen Materialuntersuchungen*. Beschreibung des Baues u. der Verwendung der Einpol-Hohlanodenröhre u. der Einpol-Feinfokusröhre. (Metall 3. 296—99. Sept. 1949. Hamburg.) HABEL. 6484

L. Mullins, *Anwendung der röntgenographischen Untersuchung in der Schiffsbauindustrie*. Allg. Ausführungen über App. u. ihre Handhabung. (Sheet Metal Ind. 27. 151—58. 16/2. Febr. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6484

Heinz Bablik, *Zur Theorie und Praxis des Feuerverzinkens*. Behandelt werden Fluß-Rk., Struktur der Überzüge, Legierungszusätze, Pb-Zn-Verf. u. Korrosion feuerverzinkter Gefäße durch Schwefelfutter. Das Kennzeichen eines Flusses ist seine Basizität. Er ist weniger wirksam, je basischer er geworden ist. NH<sub>4</sub>Cl dient zur Korrektur der Basizität. Die bei dem Feuerverzinken sich bildenden Fe-Zn-Legierungsschichten sind weitgehend abhängig von den Begleitelementen des Fe (C u. Si) u. der Vorbehandlung der Fe-Oberfläche. Dadurch kann der Angriff u. damit auch der Zn-Verbrauch erhöht oder erniedrigt werden. Zusätze zum Zn-Bad, wie Al oder Cu, hemmen oder erhöhen den Umsatz zwischen Zn u. Fe. Die Struktur des Überzuges wird wesentlich beeinflußt. Das Dämpfen einwandfreien Futters, das noch nicht in Gärung übergegangen ist, kann in verzinkten Gefäßen durchgeführt werden. (Metalloberfläche 3. 105—10. Mai 1949. Wien.) J. FISCHER. 6522

7—, *Verzinnung in alkalischen Bädern*. Bericht über einen Vortrag von F. A. Lowenheim. Bei Verwendung von Alkalistannatelektrolyten werden Sn-Anoden mit 1% Al verwendet. Erhöhung der Stromdichte. Die Wrkg. von 26 anderen Elementen wurde untersucht. Ni, Ag, Cd, In wirken stark passivierend. (Sheet Metal Ind. 26. 2622. Dez. 1949.) MARKHOFF. 6524

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Korrosionsbeständige Kupferlegierungen*. Ein mindestens 95%  $\alpha$ -Phase aufweisendes Al-Messing mit 1—8 (%) Al, 5—30 Zn u. 0,05—1 Cr wird einer Lösungsglühung zwischen 700° u. der Schmelztemp., vorzugsweise zwischen 800 u. 900°, unterworfen u. derart rasch abgekühlt, daß das Cr in fester Lsg. verbleibt. Jedwede spätere, eine Ausscheidung hervorrufende Wärmebehandlung muß vermieden werden. Die Legierungen können noch bis 10 Ni, bis 0,15 As u. bis 0,05 P enthalten u. vor der Wärmebehandlung einer Kalt- oder Warmbearbeitung unterzogen werden. Sie besitzen gute Festigkeits- u. Härtewerte. — Diagramm. (Schwz. P. 258 599 vom 6/4. 1946, ausg. 1/3. 1949. E. Prior. 17/10. 1941.) GÜTZE. 6433

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, *Gießen von Kupfer-Chrom-Legierungen*. Legierungen mit einem Cr-Geh. von 1—35% werden bei einer 10—50° über



der Liquidustemp. liegenden Temp. in die Kokille gegossen u. mit einer Geschwindigkeit von 100—200°/Min. auf eine Temp. abgekühlt, die 20—100° unterhalb der Solidustemp. liegt. Zweckmäßig erfolgt die weitere Abkühlung langsam, um eine prakt. vollständige Ausscheidung des Cr aus der übersättigten festen Lsg. zu gewährleisten. Letzteres kann auch dadurch bewirkt werden, daß das Gußmetall rascher abgekühlt u. einer Glühbehandlung bei 400—750° während einer Dauer von  $\frac{1}{2}$ —8 Stdn. unterzogen wird. (Schwz. P. 256 276 vom 17/1. 1946, ausg. 16/2. 1949. E. Prior. 17/1. 1945.) GÖTZE. 6433

Mond Nickel Co., Ltd., England, E. Merriman Wise und R. Schaeffer, Canada, *Guß- und Formstücke aus gegenüber hohen Temperaturen und Drucken beständigen Nickel-Kupfer-Legierungen*. Man versteht Legierungen, die mindestens 50 (%) Ni, höchstens 5 Fe u./oder Mn, 0,04—0,6 C, 0,5—5 Si u. mindestens 10 Cu enthalten, mit einem Zusatz von 0,02 bis 1 Zr. Der Zusatz kann z. B. in der Weise erfolgen, daß der geschmolzenen Legierung eine Si-Zr-Legierung (48 Si, 41 Zr, Rest hauptsächlich Fe) beigelegt wird. Die Schmelze wird zuvor zweckmäßig desoxydiert, etwa mit Si oder Mn. Als Entschwefelungsmittel dient Mg in einer Menge von 0,05—0,1%. — Verwendung für Dampfventile an Lokomotiven u. dgl. (F. P. 942 886 vom 23/10. 1946, ausg. 21/2. 1949. Can. Prior. 29/3. 1940.) DONLE. 6435

Mond Nickel Co., Ltd., England, und John T. Eash, Canada, *Legierungen, die sich als Impfmittel für Gußeisen eignen u. dendrit. Abscheidung von Kohlenstoff unterdrücken*. Zus.: 34—67 (vorzugsweise 50—65%) Ni, 27—50 (27—41) % Si, 0,07—1 (0,1—1) % Ca bis 20 (7—15) % Fe. — Bei der Herst. von Grauguß wird das geschmolzene Gut vor dem Guß z. B. mit 1% einer solchen Legierung versetzt. (F. P. 942 892 vom 23/10. 1946, ausg. 21/2. 1949. Can. Prior. 1/9. 1943.) DONLE. 6435

Wieland-Werke Aktiengesellschaft, Ulm-Donau, Deutschland, *Verfahren zum Strangpressen von Werkstücken aus Leichtmetallegerungen*. Der zu pressende Block von Legierungen der Gattung Al-Cu-Mg, Al-Mg u. Al-Zn-Mg, die im warmen Zustand schwierig zu verformen sind, wird nur auf Temp. zwischen 150—300° angewärmt, damit das Temperaturgebiet der Warmbrüchigkeit nicht erreicht wird; Anwärmtemp. von 180 bis 240° sind bes. günstig. Das Verf. hat gegenüber dem bisher benutzten Strangpressen bei Temp. von 380—500° den Vorteil, daß Preßgeschwindigkeiten von 30 m/Min. erreicht werden. (Schwz. P. 259 883 vom 4/5. 1944, ausg. 1/7. 1949. D. Prior. 21/5. 1943.)

MEYER-WILDHAGEN. 6443

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Towson Price, Glen Ridge, N. J., V. St. A., *Herstellung von Sinterlegierungen*. Legierungen von Mo, W oder beiden Metallen mit Cr werden zum Schutz gegen Oxydation beim Erhitzen hergestellt aus Mischungen von pulverförmigem Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. MoC mit in W. suspendiertem MoO<sub>2</sub> oder MoO<sub>3</sub>. Die Mischung wird gerührt u. währenddessen zum Trocknen erhitzt. Cr kann auch als wasserlös. Cr-Salz zugesetzt werden. Ein Zusatz von 0,1—1% eines oder mehrerer Metalle der Ni-, Co-, Fe-Gruppe ist zur Erniedrigung der Sintertemp. u. zur Erhöhung der D. zweckmäßig. Die getrocknete M. wird in einem elektr. beheizten Reduktionsofen in vorzugsweise trockener H<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt. Die Rk. zwischen Carbiden u. Oxyden findet bei 800—1000° statt; sie dauert 1—2 Stunden. Das Prod. wird gesiebt, um Klumpen zu entfernen u. gemahlen. Ein unerwünschter Überschub an C kann durch Zusatz von MoO<sub>3</sub> beseitigt werden. Das feine Pulver wird in die gewünschte Form gepreßt u. diese Preßlinge werden dann in üblicher Weise gesintert. (A. P. 2 470 790 vom 24/4. 1945, ausg. 24/5. 1949.) HAUG. 6475

Murray Raney, Chattanooga, Tenn., V. St. A., *Herstellung von Metallpulvern, besonders Nickelpulver*. Zur Herst. von nicht entzündbarem Nickelpulver durch exotherme Zers. von fein verteilten katalyt. akt. Ni-Hydridpulvern, z. B. NiH u. NiH<sub>2</sub>, werden letztere unter atmosphär. Druck in einer Atmosphäre von CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub> auf ca. 400° F (204° C) erhitzt, wobei die Temp. zur Einleitung einer exothermen Zers. zwischen 400 u. 1200° F (204 u. 650° C) gehalten wird, bis die Entw. von H<sub>2</sub> aufgehört hat. Das so erhaltene nicht gesinterte Pulver wird in indifferenten Atmosphäre abgekühlt. — Zeichnung. (A. P. 2 461 396 vom 25/7. 1945, ausg. 8/2. 1949.) FENNEL. 6475

Tensol S. A., Piotta, Tessin, Schweiz, *Vergütungsmittel zur Verbesserung der Festigkeitseigenschaften von Eisen, Stahl und deren Legierungen und Verfahren zu dessen Herstellung*. Das Mittel enthält eine Ammoniumverb., Rindertalg, Oleum Terebinthinae u. Cyanatrium. Als Beispiele sind folgende Zuss. angegeben: 21 (18) [Teile] Kolophonium, 20 (21) Rindertalg, 10 (15) Oleum Terebinthinae, 3 (7) NaCN, 40 (30) gekochtes Leinöl u. eine 6 (9) Teilen NH<sub>3</sub> äquivalente Menge einer Ammoniumverbindung. Herstellungsverf.: Kolophonium u. gekochtes Leinöl werden zusammen erhitzt, z. B. auf 62°, dann wird bei einer weiter erhöhten Temp., z. B. 128°, eine Ammoniumverb. zugegeben u. bei dieser gleichen Temp. weiter Rindertalg, Oleum Terebinthinae u. NaCN beigelegt, das Ganze weiter erhitzt, z. B. auf 190°, u. hierauf abgekühlt. (Schwz. P. 256 897 vom 6/6. 1944, ausg. 1/3. 1949.) HABEL. 6493



Standard Telephon und Radio AG., Zürich, *Härten der Eingriffsflächen der Zähne oder Nocken eines Metallrades*, dad. gek., daß die Zähne oder Nocken am Umfange des Rades aufeinanderfolgend während eines bestimmten kurzen Zeitintervalles einer hochfrequenten, magnet. induzierten Erhitzung ausgesetzt werden. — Keine Brüchigkeit u. ungenügende Zähigkeit am Zahnfuß; die Zahnspitzen schm. nicht vor dem Abschrecken u. sind nicht zu hart nach dem Abschrecken. (Schwz. P. 256 898 vom 15/11. 1945, ausg. 16/3. 1949. A. Prior. 25/2. 1943.) HABEL. 6493

Mond Nickel Co., Ltd., England, und Franklin Bruce Rote, Canada, *Feinkörniges Material für die Spritzreinigung usw. von Oberflächen*. Man geht von einem Gußeisen der Zus.: 2—4 (%) C, 0,2—1,5 Mn, 0,2—1,5 Si, 0,5—6 Ni, 0—2 Cr, Rest hauptsächlich Fe, aus, dessen Mikrostruktur mindestens 85% Carbid u. Austenit umfaßt, zerstäubt es in dünnem Strahl durch einen Dampf- oder Luftstrom u. läßt es in W. fallen. (F. P. 942 889 vom 23/10. 1946, ausg. 21/2. 1949. Can. Prior. 9/12. 1942.) DONLE. 6511

Lumalampan Aktiebolag, Stockholm, Schweden (Erfinder: H. F. Falck und A. S. I. Waldemarson), *Auftragen von dünnen metallischen Schichten auf Oberflächen von Gegenständen, besonders zur Herstellung von Metallspiegeln auf Lampen und Reflektoren*. Man ordnet vor der zu behandelnden Fläche eine in einen Oscillatorkreis eingeschaltete Spule an. Der Q-Wert dieser Spule wird durch die sich bildende Metallschicht verändert. Man benützt nun diese Änderung des Q-Wertes, um die Bldg. der Metallschicht bei einer vorher bestimmten Stärke abzubrechen. Das Auftragen der Metallschicht, z. B. von Al, kann durch Aufdampfen erfolgen. (Schwed. P. 124 313 vom 21/12. 1946, ausg. 15/3. 1949.) J. SCHMIDT. 6517

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Metallüberzüge durch Aufdampfen*. Das zu verdampfende Metall, z. B. Zr oder Ta, wird als Draht neben einen Draht aus einem hochschm. Metall, z. B. W, auf einen Träger aus hochschm. Metall gewunden. Draht u. Träger aus dem hochschm. Material bilden einen schraubenlinienförmigen Kanal, in dem das zu verdampfende Metall eingebettet ist. Hierdurch wird ein gleichmäßiges Abdampfen gewährleistet. Das Verf. eignet sich zum Aufdampfen opt. Spiegel mit Al, Ag, Cr, zur Erzeugung von Fangstoffspiegeln in elektr. Entladungsröhren u. zum Überziehen von Wickelschichten für Papierkondensatoren mit Zn oder Al. (Schwz. P. 259 829 vom 2/10. 1947, ausg. 1/7. 1949. E. Prior. 24/7. 1941 u. 15/7. 1942.) MARKHOFF. 6517

Paul Alexander, Berkhamsted, England, *Metallüberzüge durch thermische Verdampfung im Vakuum*. Das zu verdampfende Metall wird in einem Behälter erhitzt, in dem der Dampfdruck des Metalls höher ist als in dem Rezipienten, in dem sich das zu überziehende Material befindet. Die Verb. zwischen beiden besteht in einem Schlitz, durch den das dampfförmige Metall in den Überzugsraum, dessen Druck  $10^{-4}$ — $10^{-8}$  Hg beträgt, wie ein Strahlenbündel eintritt u. sich auf dem zu überziehenden Material niederschlägt. Es wird hierdurch weitgehend vermieden, daß die Gasmoll. des verdampften Metalls mit den Luftmoll. im Überzugsraum zusammenstoßen u. dadurch zu Molekülzusammenballungen u. vergrößerter Überzugsbldg. Anlaß geben. (Schwz. P. 255 422 vom 31/7. 1945, ausg. 1/2. 1949. E. Prior. 4/8. 1944.) MARKHOFF. 6517

Comp. Française Thomson-Houston, Frankreich, und Randall B. Tinker, V. St. A., *Auftragen von Überzügen auf oberflächlich poröse, z. B. gefrittete, Metallstücke*. Man imprägniert zumindest die Oberfläche solcher Stücke mit einer alkal. Lsg., spült, beizt in einer Säure, metallisiert elektrolyt. in einem sauren Bad, spült in dem alkal. Bad, dann in W. u. trocknet. Die alkal. Lsg. enthält 0,5—30%, vorzugsweise 1—8%, Alkali oder andere, z. B. organ. Basen u. kann während der Imprägnierung bis in die Nähe des Kp. erhitzt werden. Als Beizlsgg. eignen sich verd., starke Säuren, wie HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die alkal. Behandlung dauert weniger als 15 Min., z. B. 2—10 Minuten. — Z. B. taucht man eine gefrittete, durch Formung von Fe-Pulver unter hohem Druck gewonnene u. oberflächlich geglättete Platte 5 Min. in eine sd., 3% ig., wss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., wäscht sie mit W., gibt sie 1 Min. in 50% ig. HCl u. verchromt sie während 20 Min. unter 9,25 Amp/dm<sup>2</sup> in einem Bad, das 1000 g CrO<sub>3</sub> u. 10 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° Bé) auf 4,5 Liter W. enthält. Dann spült man mit W., taucht 1 Min. in die Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., spült u. trocknet. Man erhält eine glänzende, glatte Oberfläche, ohne daß Cr in die Poren eindringt. (F. P. 942 882 vom 16/10. 1946, ausg. 21/2. 1949. A. Prior. 6/12. 1945.) DONLE. 6519

United Chromium Inc., New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Chromüberzügen mit einem Netzwerk aus Rissen*. Cr wird galvan. aus einem CrO<sub>3</sub> u. SO<sub>4</sub>-Ionen enthaltenden Elektrolyten mit einem Gewichtsverhältnis CrO<sub>3</sub>:SO<sub>4</sub> zwischen 50:1 u. 150:1 bei einer Temp. zwischen 43,3 u. 71° niedergeschlagen u. der Nd. geätzt. Bei entsprechender Einstellung des Verhältnisses CrO<sub>3</sub>:SO<sub>4</sub> u. der Temp. entsteht beim Ätzen ein Netz von feinen Rissen in der Cr-Schicht. Die richtige Einstellung ist aus einem Diagramm zu ersehen. Beispiel: Cr-Bad: 250 (g/Liter) CrO<sub>3</sub>, 2,5 SO<sub>4</sub>, Temp. 60°. Stromdichte 0,64 Amp/cm<sup>2</sup>.



Ätzbad: 290 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 2 Cr (als Kaliumchromalaun). Die Ätzung erfolgt durch kathod. Behandlung während 15 Min. mit einer Stromdichte von 0,08 Amp/cm<sup>2</sup>. Durch diese Behandlung wird das Einfressen aufeinandergleitender verchromter Teile verhindert. (Schwz. P. 260 089 vom 5/3. 1945, ausg. 1/7. 1949. A. Prior. 19/11. 1943.) MARKHOFF. 6519

Mond Nickel Co., Ltd., London, England, *Galvanische Nickelüberzüge auf Nickel*. Vor dem Niederschlagen von Ni auf elektrolyt. Wege auf Oberflächen aus Ni werden sie zur Verbesserung des Haftens des Ni-Nd. anod. in einem Elektrolyt behandelt, der mindestens 10 g/Liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 0,5—30 g/Liter Cu-Ionen (in Form von CuSO<sub>4</sub>) enthält. Stromdichte nicht höher als 2,5 Amp/dm<sup>2</sup>. Behandlungsdauer mindestens 2 Minuten. Die Vernicklung muß sich möglichst unmittelbar an die Vorbehandlung anschließen. Beispiel: Der Vorbehandlungselektrolyt enthält 100 g/Liter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 g Cu-Ionen als CuSO<sub>4</sub>, Temp. 27°. Stromdichte 1,5 Amp/dm<sup>2</sup>. Dauer 5 Minuten. (Schwz. P. 258 597 vom 23/10. 1946, ausg. 2/5. 1949. Can. Prior. 25/10. 1945.) MARKHOFF. 6521

Harshaw Chemical Co., Arthur Harry du Rose und William Andrew Harshaw, V. St. A., *Galvanische halbgänzende oder hochglänzende Vernickelung*. Man setzt den Vernickelungsbädern auf Sulfat-, Chlorid-, Fluorborat- oder Sulfamatbasis eine kleine Menge, z. B. 0,2—0,25 g/Liter, an Cumarin oder gewissen Derivv. desselben, wie 4-Methyl-, 6-Chlor-, 3-Acetyl-, 3-Carboxy-, 4,8-Dimethyl- oder 7-Oxycumarin, zu. Die Temp. wird zwischen 49 u. 65° u. der p<sub>H</sub>-Wert zwischen 3,5 u. 4,5 gewählt. Netzmittel u. Puffersubstanzen können anwesend sein. Die halbgänzende Vernickelung eignet sich bes. für Stoßstangen von Automobilen. — Beispiel für die Zus. eines Bades: 300 (g) NiSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, 40 NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, 40 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,5 Na-Laurylsulfat, 0,25 Cumarin, W. ad 1 Liter. (F. P. 944 631 vom 2/4. 1947, ausg. 11/4. 1949. A. Prior. 29/1. 1947.) DONLE. 6521

London & Scandinavian Metallurgical Co., Ltd., Peter Spiro und Fritz Wohlgemuth, England, *Elektrolytisches Abscheiden von-Nickel und Nickellegierungen auf Metallen und Nichtleitern*. Die Vernickelung führt zu dicken, harten u. abriebfesten Ni-Überzügen, wenn ein Co-haltiger Elektrolyt auf Fluoridbasis verwendet wird, der ein härtendes u. glanzzerzeugendes Mittel auf Grundlage von naphthalintrisulfonsaurem Na u. ein Netzmittel, das aus einem sulfonierten aliph. Alkohol zusammen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> besteht, enthält. Die Härte der so entstehenden Legierungsschichten beträgt ca. 550° Vickers. Sie sind bei Temp. von 300—500° ziemlich beständig, d. h. bei Temp., wie sie bei der Herst. von Zn- u. Al-Formstücken auftreten. Die Brüchigkeit der Überzüge wird durch einen geringen Zusatz von Cd vermindert. — Z. B. stellt man aus 1100—1500 g Ni-Sulfat, 30—115 g Co-Sulfat, 125—175 g Borsäure, 30—90 g Na-Fluorid, 8—60 g Na-Chlorid mit dest. W. 4—5 Liter Lsg. her, gibt 0,2—1 g CdO zu, entfernt durch Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> organ. Verunreinigungen, filtriert, versetzt mit 5 g naphthalin-1.3.6-trisulfonsaurem Na u. 3 g Netzmittel pro Liter u. vernickelt bei 35—45° u. 8—25 Ampere (Querschnitt 300×300 mm). (F. P. 944 048 vom 22/10. 1945, ausg. 24/3. 1949. E. Prior. 29/9. 1944.) DONLE. 6521

A. N. Sellkman, Die Metallurgie von Wolfram und Molybdän. Moskau—Leningrad: Metallurgisdat. 1949. (248 S.) 14 Rbl. [russ.].

## IX. Organische Industrie.

—, *Doppelsalze der Camphersäure und Methode zu ihrer Herstellung*. Man löst Camphersäure (I) in W., versetzt mit LiCO<sub>3</sub>, erhitzt zum Sieden, bis die CO<sub>2</sub>-Entw. aufgehört hat, u. fügt NH<sub>3</sub> hinzu. Beim Abkühlen krist. das Li-NH<sub>3</sub>-Doppelsalz von I aus. Analog lassen sich I mit FeCl<sub>3</sub> u. MgCO<sub>3</sub>, saures Li-Camphorat mit Hexamethylentetramin (II), II-Camphorat mit LiCO<sub>3</sub> sowie I mit LiCO<sub>3</sub> u. II zu Doppelsalzen umsetzen. (Perfum. essent. Oil Rep. 40. 39. Febr. 1949.) NOUVEL. 6600

Erik R. Nielsen, *Dampfsphasenoxydation von Furfurol*. Vf. untersucht die Oxydation von Furfurol durch Luft bei Temp. über 250° mit V-Mo-Katalysatoren, die durch Fe-Molybdat aktiviert werden. Bei der besten Temp. (270°) werden 0,25—0,35 g Furfurol/Stde. mit 4 Liter Luft/Min. an 200 cm<sup>3</sup> Kontakt zu mehr als 95% umgesetzt; über 75% des umgesetzten Furfurols werden in Maleinsäure übergeführt. Als Material für das Kontaktrohr ist Ni besser als Al oder rostfreier Stahl; in Eisenrohren werden schlechtere Ausbeuten erhalten. — Der Kontakt wird hergestellt aus 20 g NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, 4 H<sub>2</sub>O u. 2,5 g Fe-Molybdat, die in W. suspendiert werden. Dazu werden 25 cm<sup>3</sup> konz. NH<sub>3</sub> zugegeben, sowie 5 g 85% ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, die zuvor mit NH<sub>3</sub> neutralisiert wurde. In die Mischung werden 250 cm<sup>3</sup> gekörntes Al (als Träger) gegeben, u. das Ganze wird unter Rühren zur Trockne gedampft. — Da die Herst. von Fe-Molybdat gleichmäßiger Aktivität schwierig ist, ist es besser, dafür die äquivalenten Mengen Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u. NH<sub>3</sub>-Molybdat zu verwenden. — Die Suspension der anorgan. Materialien in W. kann durch Zugabe von Fur-



furof in eine Emulsion übergeführt werden; deren Viscosität „mayonnaiseähnlich“ sein soll. Der Träger wird mit dieser Emulsion imprägniert u. getrocknet; dadurch kann das Rühren während des Verdampfens umgangen werden. Der Katalysator wird 24 Stdn. bei 300° mit Luft behandelt, um die NH<sub>4</sub>-Salze zu zersetzen. Dann wird er mehrere Tage mit Luft oder mit Luft-Furfurof gereift. Der Kontakt wird im Lauf von 26 Wochen immer aktiver (Ausbeute steigt in dieser Zeit von 40% etwa geradlinig auf über 70%). Nach dieser Zeit wurde der Kontakt abgekühlt, ausgebaut, umgekehrt wieder eingebaut u. regeneriert. Die Ausbeute an Maleinsäure wächst in der zweiten Periode von 50% im Lauf von 6 Wochen auf über 70%. Die Ausbeute steigt mit steigender Luftmenge bis zu 4 Liter/Min. Luft u. bleibt mit weiter steigender Luftmenge konstant. Die optimale Temp. ist 270°, doch bleibt die Ausbeute über 75% zwischen 250 u. 300°. — Mit steigender Furfurofzugabe bleibt die Ausbeute an Maleinsäure, bezogen auf umgesetztes Furfurof, konstant. (Ind. Engng. Chem. 41. 365—68. Febr. 1949. Chicago, Ill., Quaker Oats Comp.)

L. LORENZ. 6600

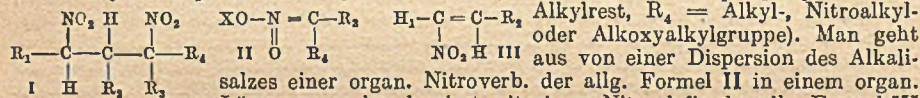
—, *Alginat. Eigenschaften, Herstellung und Anwendung.* (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 347—49. 3/8. 1949.)

STEINER. 6600

Commercial Solvents Corp., übert. von: John B. Tindall, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Gewinnung von Nitromethan (I)* aus den Gemischen, die bei der Dest. der Reaktionsprodd. von der Dampfphasennitrierung von Alkanen mit 2—8 C-Atomen gewonnen werden. Die Reaktionsprodd. enthalten bes. Nitroalkane, W., aliph. Alkohole, Aldehyde, Ketone, organ. Säuren, KW-stoffe u. Ester. — In das zu destillierende Gemisch wird *Hexan* gegeben, das ein azeotropes Destillat bildet, u. zwar mit I, niedermol. aliph. Alkoholen u. Wasser. Das kondensierte Destillat bildet drei Schichten. Die Hexanschicht wird in die Destillationsblase zurückgegeben. Die Bodenschicht enthält I, niedere aliph. Alkohole u. Wasser. Sie wird mit Bzl. versetzt u. destilliert. Dabei gehen die Alkohole u. danach geht ein azeotropes Gemisch von Bzl. u. W. über, während I in reiner Form als Rückstand in der Blase verbleibt. — Zeichnung. (A. P. 2 465 959 vom 28/6. 1948, ausg. 29/3. 1949.)

F. MÜLLER. 510

Carl T. Bahner, Jefferson City, und Harvey T. Kite, Oak Ridge, Tenn., V. St. A., *Herstellung von aliphatischen Polynitroverbindungen* der allg. Zus. I (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = H oder



(X = Alkalimetallatom). Danach erhält man aus dem K-Salz von 2-Nitropropan u. 1-Nitro-1-buten das *1,3-Dinitro-2-äthyl-3-methylbutan*. (A. P. 2 477 162 vom 30/4. 1948, ausg. 26/7. 1949.)

F. MÜLLER. 510

Purdue Research Foundation, West Lafayette, Ind., übert. von: Earl T. McBee, La Fayette, Ind., und Lawrence W. Devaney, Fishkill, N. J., V. St. A., *Kontinuierliches Verfahren zum Chlorieren von Propan*. Ein zylindr., am unteren Ende geschlossenes Reaktionsgefäß aus Glas ist bis zu einem am oberen Ende befindlichen Überlauf mit einem fl. Polychlorpropan von etwa der gleichen D. gefüllt, die der zu chlorierende KW-stoff erreichen soll. In dieses läßt man dicht über dem Gefäßboden kontinuierlich C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> u. in ca. 1 in. Abstand darüber Cl<sub>2</sub> in fein zerteilter Form treten, so daß Dispersionen von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> bzw. Cl<sub>2</sub> in Polychlorpropan entstehen, die ineinanderfließen, wobei unter der Einw. von chem. wirksamem Licht mit einer Wellenlänge von 2000—5000 Å, bes. 3000—4000 Å, als Katalysator, bei —40 bis 90°, bes. 50—90° (bei niederer Temp. entstehen unter sonst gleichen Bedingungen Prodd. mit kleineren Dichten), gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, Cl<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> schnell u. in gemäßigter Weise miteinander reagieren u. führt 2—7 (Mol) Cl<sub>2</sub> pro 1 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> zu, während das Reaktionsprod., in dem Maße, wie es sich bildet, kontinuierlich durch den Überlauf abfließt u. HCl sowie nicht in Rk. getretenes C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> abgeleitet werden. Man erhält wasserhelle Prodd. mit konstanter D., bes. >1,3 u. >1,5, die nur geringe Mengen Cl<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> enthalten u. zum Chlorieren direkt verwendet werden können. — Ein Reaktionsgefäß aus Pyrexglas von 1 1/4 (in.) Durchmesser, mit 30 Abstand des Überlaufes vom Gefäßboden u. 1 Abstand zwischen Cl<sub>2</sub>- u. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Eintritt ist bis zum Überlauf mit 690 g 1,2-Dichlorpropan gefüllt. Um den unteren Teil des Gefäßes sind 4 Wolframdrahtlampen zu je 200 Watt aufgestellt. Man läßt Cl<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> im Verhältnis von 2(Vol):1 in die Fl. treten. Nach 2, 10, 15, 20 Stdn. aufgefangene 212 (g), 327, 282 u. 279 schwere Proben haben D. = 1,219, 1,434, 1,470 u. 1,507. — Weitere Beispiele. — Dieses Verf. zum Chlorieren von C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> wird dahin erweitert, daß aliph. u. alicycl. KW-stoffe mit 3—8 C-Atomen, z. B. n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 2,2,3-Trimethylbutan, 2,2,4-Trimethylpentan, Cyclopentan, Methylcyclopentan, bes. C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> u. Neohexan, in der gleichen App.



bei 0—150° unter Verwendung von 2—18 (Mol) Cl<sub>2</sub> pro 1 KW-stoff chloriert werden, wobei Prodd. mit D. > 1,3 bis ca. 1,7 entstehen. — Beispiele. Vorrichtung. (A. PP. 2473 161 vom 26/9. 1945 u. 2 473 162 vom 20/12. 1945, beide ausg. 14/6. 1949.) ASMUS. 510

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, und Alexander J. Cherniavsky, V. St. A., *Herstellung von Halogenkohlenwasserstoffen, wie Vinyl- und Äthylhalogeniden*. Man mischt einen aliphatic, ungesätt. KW-stoff, z. B. ein für gewöhnlich gasförmiges Olefin, oder ein KW-stoffgemenge, das einen solchen Bestandteil enthält, mit einem Halogen, so daß auf 1 Mol Halogen mindestens 2 Moll. ungesätt. KW-stoff treffen; dann unterwirft man das Gemisch in einer 1. Reaktionszone einer substituierten Halogenierung, so daß ein ungesätt. Halogen-KW-stoff u. als Nebenprod. Halogenwasserstoff entstehen. Die abziehenden Prodd. werden in einer 2. Zone unter hydrohalogenierenden Bedingungen behandelt, wobei aus dem unverändert gebliebenen Olefin ein gesätt. Halogen-KW-stoff entsteht. Die Abtrennung der Halogen-KW-stoffe erfolgt mit einem Lösungsm., das z. B. aus höhersd. Nebenprodd. des Verf. bestehen kann. — Die Temp. beträgt in der 1. Zone 200—700°, bes. 425—450°, u. in der 2. Zone ca. 150—250°. Hier werden Katalysatoren, wie ZnCl<sub>2</sub>, das mit einem Halogenid von Cu, Li, Sb, Mg, Ca, Bi usw. aktiviert sein kann, verwendet. — Z. B. wird Äthylen (III) mit Cl<sub>2</sub> kontinuierlich im Molekularverhältnis 5,6:1 bei 440° u. 2,1 kg Druck/cm<sup>2</sup> behandelt, so daß die aus der 1. Zone abziehenden Prodd. sich folgendermaßen zusammensetzen: 72 (Mol-%) III, 13,4 HCl, 9,1 *Vinylchlorid* (I), 2,3 *Äthylendichlorid* (II), 3,2 höher u. niedriger sd. Substanzen. Sie werden in einem Absorptionsturm mit II im Gegenstrom behandelt, wobei I aufgenommen wird. Die den Turm oben verlassenden Gase enthalten 80,8 (Mol-%) III u. 14,5 HCl. Aus der Absorptions-Fl. läßt sich eine gasförmige Fraktion (78,2 III, 20,5 HCl) u. eine fl. Fraktion (89,6 I u. 8 *Athylchlorid* (IV)) gewinnen. Während diese fl. Fraktion als Endprod. aus der Vorr. entfernt wird, leitet man die III u. HCl enthaltenden Anteile in die 2. Zone, in der sie bei Ggw. von auf porösem Träger befindlichem u. mit CuCl<sub>2</sub> aktiviertem ZnCl<sub>2</sub> einer Temp. von 190° u. einem Druck von 10,5 kg ausgesetzt werden. Zus. der Prodd.: 16,3 IV, 0,8 HCl, 77,7 III, 3,2 II, usw. Die bei der Zerlegung anfallenden Fraktionen werden mit Ausnahme von IV in das Verf. zurückgeschickt. — Vorrichtung. (F. P. 946 581 vom 1/5. 1947, ausg. 8/6. 1949. A. Prior. 13/5. 1946.) DONLE. 510

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: John C. Hillyer und Joseph F. Wilson, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Herstellung von Vinylfluorid, 1.1-Difluoräthan und Homologen davon*. Eine Mischung aus 1—15 (Mol) HF u. 1 einer Acetylenverb. mit nicht mehr als 10 C-Atomen, bes. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, wird in Ggw. von AlF<sub>3</sub> oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Katalysator bei 350—750° (450—650°) F. unter n. oder bis auf 50 lbs/sq.in. erhöhtem Druck zu Additionsprodd. aus ihren Komponenten, bes. zu fast gleichen Teilen Vinylfluorid u. 1.1-Difluoräthan umgesetzt. Dabei werden pro Stde. 150—400 (200—300) (Volumenteile) Mischung mit 1 Katalysator in Berührung gebracht. Acetylenverb. mit höher C-Atomen liefern Reaktionsgemische mit höherem Geh. an Difluorverbindungen. Die Reaktionsmischung wird, nachdem sie durch Behandeln mit NaF von HF befreit ist, kondensiert u. zur Gewinnung der einzelnen Bestandteile fraktioniert destilliert. Die Prodd. werden zur Herst. synthet. Harze, als Kühlmittel oder in Mischungen mit versprühbaren Insektenvernichtungsmitteln verwendet. — Über 1 Vol. eines durch 2std. Erhitzen auf 600° F im N<sub>2</sub>-Strom getrockneten AlF<sub>3</sub>-Katalysators werden pro Stde. 332,5 Vol. einer Mischung aus 1 (Mol) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> u. 2,24 HF bei 600° F geleitet. Die dabei erhaltene durchschnittliche Menge Kondensat pro Stde. beträgt nach 8std. Betriebsdauer 47,6 cm<sup>3</sup>. 167,2 Liter C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> werden zu 180 cm<sup>3</sup> *Vinylfluorid*, Kp. — 72,2°, u. 160 cm<sup>3</sup> *1.1-Difluoräthan*, Kp. — 24°, umgesetzt. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 471 525 vom 19/12. 1947, ausg. 31/5. 1949.) ASMUS. 510

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Roderick S. Spindt, Gibsonia, und Donald R. Stevens, Wilkinsburg, Pa., *Herstellung aliphatischer Säuren*. Man hydrolysiert ein geschwefeltes tert. Monoolefin der Zus. C<sub>n</sub>H<sub>2n-4</sub>S<sub>3</sub> (n = ganze Zahl von 4—16) (hergestellt aus tert. Monoolefinen mit 4—16 C-Atomen oder aus Olefinen, die beim Cracken von Erdölestillaten erhalten werden, z. B. Isobutylene oder Diisobutylene, durch Erhitzen mit elementarem S auf 140—350° unter dem bei der Rk. im geschlossenen Gefäß entstehenden Druck), z. B. C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>S<sub>3</sub>, rotorangefarbene, krist. M., F. ca. 40°, oder C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub>, rotorange, krist. M., F. ca. 80°, bzw. orangefarbene, krist. M., F. ca. 87°, durch ½—25std. Erhitzen (Dauer abhängig von Temp. u. Alkalikonz.) mit einer wss. alkal. bes. mit ca. 4—8 Mol. einer 0,5—50% ig. NaOH-Lsg., am Rückflußkühler, gegebenenfalls unter Druck u. erhält u. a. das Na-Salz einer aliphatic. Carbonsäure, setzt diese entweder durch Ansäuern mit einer Mineralsäure in Freiheit u. trennt sie durch Dampfdest. ab oder behandelt das Reaktionsgemisch zuvor mit einem alkal. Oxydationsmittel, z. B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, um die S-haltigen Nebenprodd. in Sulfate überzuführen, bzw. mit einem Alkylierungsmittel, z. B. Dialkylsulfat, zwecks Umwandlung der S-haltigen Nebenprodd. in Alkyl-deriv. u. gewinnt aus dem wss. Destillat mindestens eine aliphatic. Carbonsäure, z. B.



**4,4-Dimethylvaleriansäure (I)**, in guter Ausbeute. — Ca. 204 (Teile) der Verb.  $C_9H_{12}S_3$  (F. ca. 87°) werden mit einer Lsg. aus ca. 200 NaOH in 2000 W. am Rückflußkühler unter Rühren 4 Stdn. zum Sieden erhitzt, das Gemisch wird dann allmählich mit 260 konz.  $H_2SO_4$  versetzt. Die als dunkelrote ölige Schicht obenauf schwimmende organ. Säure wird mit Wasserdampf abdest., das wss. Destillat mit Ae. extrahiert, der Ätherextrakt zusammen mit der abgegossenen Säure getrocknet u. fraktioniert. Man erhält 106 (80% theoret. Ausbeute) I, strohgelbe Fl., Kp. 210—215°. — Es werden außerdem *Ameisen-, Propion- u. Trimethyllessigsäure* hergestellt. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 470 876 vom 26/9. 1947, ausg. 24/5. 1949.)

ASMUS. 810

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Albert A. Pavlic, Claymont, Del., V. St. A., *Nonansäure (3.5.5-Trimethylhexansäure) (I)* stellt man her durch inniges Mischen von mol.  $O_2$  mit 3.5.5-Trimethylhexanal (II) bei Temp. zwischen 0—100° u. Oxydation bis zur Säurebildg., bes. bei 20—75° bis zur Bldg. einer Mischung einer organ. Peroxydverb. u. I u. Weiteroxydation bis zur völligen Umwandlung in die Säure. Den  $C_9$ -Aldehyd erhält man aus Diisobutylen (III), CO u.  $H_2$ ; 112 g III des Handels (Kp. 100—103°), 75 cm<sup>3</sup> Ae. (Verdünnungsmittel) u. 10 g eines red., geschmolzenen, alkalifreien Co-Katalysators werden in einer mit Ag ausgekleideten Schüttelröhre mit einer Mischung von CO u.  $H_2$  behandelt. Man leitet das Gasgemisch im Molekularverhältnis 1:2 ein, so daß der Druck 600—805 at beträgt, erhitzt auf 120—125° u. erhält nach der Dest. 44,1% des farblosen II (Kp.<sub>760</sub> 170—171°,  $n_D^{25} = 1,4188$ ). Eine kleine Fraktion mit Kp.<sub>50</sub> 118—145°,  $n_D^{25} = 1,4343$  besteht hauptsächlich aus 3.5.5-Trimethylhexanol-(1). Gereinigter II, 4 Tage bei 30—50° mit Luft behandelt, bildet zunächst eine Peroxydverb., die im Verlauf von weiteren 4 Tagen quantitativ in die Säure übergeht; I, Kp.<sub>4</sub> 85° bzw. Kp.<sub>6</sub> 103°. Die nochmals dest. Säure krist. noch nicht bei -76°, für die dest. Probe ist  $n_D^{26} = 1,4268$ , für die nicht dest. 1,4266; unlösl. in W., lösl. in Methanol, Aceton, Bzl., Toluol, absol. A., Cyclohexan u. Dioxan. I hat einen scharfen, aber nicht widerwärtigen Geruch. Die *Polyvinylester* sind höchst wertvolle *Verdickungsmittel* für naphthen- u. paraffinbas. *Schmiermittel*; Metallsalze von I dienen als Verdickungsmittel für Schmierfette. I ist auch wertvoll als Modifizierungsmittel für Alkydharze. (A. P. 2 470 859 vom 25. 2. 1948, ausg. 24/5. 1949.)

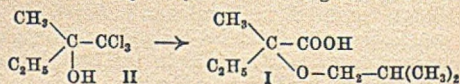
KONARSKY. 810

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: William F. Gresham und Richard E. Brooks, Wilmington, Del., V. St. A., *Synthetische Herstellung von Propionsäurearylethern* durch Erhitzen von Äthylen (I) u. einem Phenol mit CO unter Druck in Ggw. eines Ni- oder Co-Katalysators bei 150—500° u. 50—3000 at. — Aus Phenol, I, CO in Ggw. von Ni-Propionat entsteht bei 292—300° u. 260—700 at der *Propionsäurephenylester*. — Mit Resorcin entsteht dabei der *Dipropionsäureresorcinester* u. mit  $\beta$ -Naphthol der *Propionsäure- $\beta$ -naphthylester*. (A. P. 2 467 208 vom 19/11. 1945, ausg. 12/4. 1949.)

F. MÜLLER. 810

**Polymerisable Products, Ltd., England, und Charles Weizmann, V. St. A., Herstellung von höheren Alkoxyessigsäuren und von Estern ungesättigter Säuren.** Kondensationsprodd. von Chlf. mit einem Aldehyd oder Keton können durch Behandlung mit einer Lsg. von KOH oder NaOH in einem Alkohol in alkoxysubstituierte Säuren übergeführt werden; die  $CCl_3$ -Gruppe wird dabei zu einer Carboxylgruppe (K-, Na-Salz) hydrolysiert u. die Oxygruppe des Kondensationsprod. mit dem anwesenden Alkohol veräthert. So bildet sich aus dem Prod. (II) von Chlf. u. Methyläthylketon bei Ggw. von KOH u. Isobutylalkohol (III)  *$\alpha$ -Isobutyloxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -äthyllessigsäure (I)* (s. nebenst. Formel).

Die Säuren geben die üblichen Deriv., wie Amide, Phenylhydrazide u. Ester. Bei Behandlung der Ester mit wasserabspaltenden Mitteln, wie  $P_2O_5$ , in Anwesenheit von Polymerisationsinhibitoren, z. B. Hydrochinon, Pyrogallol oder Gerbsäure, entstehen die Ester der entsprechenden nicht alkoxylierten ungesätt. Säuren in fast quantitativer Ausbeute: I-Isobutylester liefert *Tiglinsäureisobutylester (IV)*, usw. — Werden die Alkoxyssäuren in Ggw. von  $H_2SO_4$  verestert, so führt die Rk. häufig direkt bis zu den ungesätt. Estern. — Z. B. rührt man in eine gekühlte Lsg. von 131 g KOH in 680 cm<sup>3</sup> III innerhalb 2 Stdn. eine Lsg. von 95,75 g Trichlor-tert.-amylalkohol (II) u. 100 cm<sup>3</sup> III ein, läßt einige Stdn. stehen, erhitzt auf 75°, filtriert, dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne, behandelt den Rückstand mit wenig verd.  $H_2SO_4$ , extrahiert mit Äther. I, farblose Fl. vom Kp.<sub>20</sub> 122—125°. I-Isobutylester, Kp. 219—225°, IV, Kp. 175—185°. — Aus 1-Trichlormethylcyclohexanol-(1) u. III mit KOH *1-Isobutyloxy-cyclohexan-1-carbonsäure (V)*, Kp.<sub>0,3</sub> 163—168°. Bei der Veresterung mit III entsteht außer V-Isobutylester, Kp.<sub>28</sub> 150—156°, *Cyclohexen-1-carbonsäureisobutylester*, Kp.<sub>27</sub> 135—137°. — Aus 1.1.1-Trichlor-3-äthylheptanol-(2) u. III mit KOH  *$\alpha$ -Isobutyloxy- $\beta$ -äthylheptansäure*,  $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(OC_4H_9) \cdot COOH$  (VI), Kp.<sub>20</sub> 168 bis 175°. Hieraus mit III in Ggw. von  $H_2SO_4$  u. Gerbsäure VI-Isobutylester, Kp.<sub>23</sub> 150 bis





165°, u.  $\beta$ -Äthylheptensäureisobutylester,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_4\text{H}_9$ , Kp.<sub>20</sub> 130 bis 135°. Diese Ester auch aus VI-Isobutylester u.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (F. P. 946 979 vom 21/5. 1947, ausg. 20/6. 1949. E. Priorr. 4/7. 1944 u. 7/2. 1945.) DONLE. 810

**Polymerisable Products, Ltd., England, und Charles Weizmann, V. St. A., Herstellung von Alkoxyisobuttersäuren und ihren Derivaten, besonders Estern.** Man behandelt Acetonchloroform (Chloreton) (I) mit einer Lsg., die eine Alkalibase u. viel überschüssigen Alkohol enthält, zunächst bei ca. 0°, erhitzt dann bis zum Sieden, filtriert u. verjagt aus dem Destillat überschüssigen Alkohol u. Wasser. Die Rk. verläuft z. B. wie folgt:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{NaOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH} + 3\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Säuren geben die üblichen Derivate, wie Phenylhydrazide u. Ester. Bei der Versetzung mit Alkoholen in Ggw. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bilden sich außerdem, bes. im Falle höherer Alkohole, bemerkenswerte Mengen an Methacrylsäureestern. Diese entstehen aus den Alkoxyisobuttersäureestern auch beim Erhitzen mit Oxalsäure oder bei der Behandlung mit akt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhält man in Ggw. von Polymerisationsinhibitoren, wie Hydrochinon, Pyrogallol oder Gerbsäure, beinahe quantitative Ausbeuten an Methacrylaten. — Man kühlt z. B. eine Lsg. von 448 g KOH, 250 cm<sup>3</sup> W. u. 1000 cm<sup>3</sup> Methylalkohol auf ca. 0°, rührt bei dieser Temp. eine Lsg. von 355 g I in 700 cm<sup>3</sup> Methylalkohol ein, hält das Gemisch 1 Stde. bei n. Temp., erhitzt es unter Rückfluß 2 Stdn. zum Sieden, filtriert, dest. Methylalkohol u. W. bei n. bzw. vermindertem Druck, behandelt den Rückstand mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtriert u. extrahiert das Prod. mit Äther.  $\alpha$ -Methoxyisobuttersäure (IV), Kp.<sub>20</sub> 98 bis 99°. Phenylhydrazid, F. 103°. — Aus I unter Verwendung von Hexylalkohol  $\alpha$ -Hexyloxyisobuttersäure. — Aus I u. Butylalkohol  $\alpha$ -Butyloxyisobuttersäure (V), Kp.<sub>20</sub> 120—122°. Phenylhydrazid, Kp.<sub>44</sub> 210°, F. 108—109°. — Aus I u. 2-Äthylhexanol (2-Äthyl)-hexyloxyisobuttersäure (II), Kp.<sub>12</sub> 141°. 2-Äthylhexylester, Kp.<sub>12</sub> 180—185°. — Aus I u. Allylalkohol  $\alpha$ -Allyloxyisobuttersäure (III), Kp.<sub>22</sub> 112—116°. — Aus I u. Butylcellosolve (Äthylenglykollimonobutyläther)  $\alpha$ -(Butyloxyäthoxy)-isobuttersäure, Kp.<sub>5</sub> 138—141°. — Aus II mit n. Butanol in Ggw. von etwas Gerbsäure u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\alpha$ -(2-Äthylhexyloxy)-isobuttersäure-n-butylester, Kp.<sub>10</sub> 155°. — Aus II u. Dodecylalkohol II-Dodecylester, Kp.<sub>10</sub> 232°. — Aus III u. Allylalkohol  $\alpha$ -Allyloxyisobuttersäureallylester; daneben bei der Dest. Methacrylsäureallylester. — Aus IV u. Methylalkohol  $\alpha$ -Methoxyisobuttersäuremethylester, Kp. 134—135°. Hieraus beim Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Ggw. von wenig Hydrochinon Methacrylsäuremethylester. — Aus  $\alpha$ -Äthoxyisobuttersäure u. A.  $\alpha$ -Äthoxyisobuttersäureäthylester, Kp.<sub>15</sub> 54—56°. Gibt mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  Methacrylsäureäthylester. — Aus V u. Butylalkohol bei 12std. Erhitzen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Methacrylsäurebutylester, Kp. 156—162°, u. V-Butylester, Kp. 217—220°. (F. P. 946 951 vom 20/5. 1947, ausg. 20/6. 1949. A. Prior. 28/12. 1942.) DONLE. 810

**William C. Arsem, Bethesda, Md., V. St. A., Herstellung von organischen, aktives Chlor enthaltenden Stickstoffverbindungen.** Organ. NH- oder NH<sub>2</sub>-Verbb., die durch Einw. von unterchlorigsauren Salzen bzw. den entsprechenden Verbb. der anderen Halogene) zers. werden, können in wss. Lsg. oder Suspension mit HClO oder bei  $p_H < 7$  zu neuen Verbb. umgesetzt werden, in denen der gesamte mit N verbundene H durch Cl (bzw. ein anderes Halogen) ersetzt ist. Dabei wird entweder 1. eine Lsg. oder Suspension der organ. N-Verbb., der eine schwache Säure zugesetzt ist, die gegen Verbb. mit akt. Halogen beständig ist u. sämtliche HClO aus ihren Salzen freimacht, z. B. Essigsäure, mit einer wss. NaClO (I)-Lsg. vermischt, wobei die Reaktionsmischung nach beendeter Rk. leicht sauer reagieren soll u. außerdem durch Zugabe einer abgemessenen Menge I eine im voraus zu bestimmende Menge des mit N verbundenen H durch akt. Cl ersetzt werden kann, oder 2. durch Einw. von Halogen auf das Na-Salz einer schwachen Säure, z. B. Na-Acetat, die für die Umsetzung erforderliche HClO in der Reaktionsmischung selbst erzeugt. Die Reaktionsprod. werden als Oxydations-, Desinfektions- u. Bleichmittel, als Trockenmittel für Firnisse sowie zur Herst. antisept. Salben u. dgl. verwendet. — Zu einer Mischung aus 126 (g) Melamin, 2000 W. u. 400 Essigsäure werden bei 20° unter Rühren 475 I (als 5% ig. wss. Lsg.) gegeben, der  $p_H$ -Wert der Mischung wird nötigenfalls durch Zugabe von Essigsäure auf < 7 eingestellt u. die Mischung unter gelegentlichem Umrühren 30 Min. stehengelassen. Das feste Reaktionsprod. wird abfiltriert, mit essigsäurehaltigem W. gewaschen u. ergibt nach dem Trocknen bei 80° ein leichtes, lockeres, schwach gelbstichiges Pulver, das in W. prakt. unlösl., in Bzl.,  $\text{CCl}_4$ , Äthylendichlorid, A., Kerosin u. a. organ. Fl. sowie in wss. alkal. Lsgg. lösl. ist. Es besteht im wesentlichen aus reinem N-Hexachlormelamin,  $\text{C}_6\text{N}_4\text{Cl}_6$ , Mol.-Gew. 333, enthält 128% akt. Cl. — Weitere Herst.-Beispiele: N-Chlorphthalimid, aus 50% ig. Essigsäure glimmerartige Blättchen; Mol.-Gew. 181,5; 39,1% akt. Cl. — N-Dichlorbutylamin, Mol.-Gew. 142; 100% akt. Cl. — N-Hexachlortriäthylentetramin, krist. Geh. an akt. Cl. entsprechend der Zus.  $\text{Cl}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NC}(\text{Cl})_2\text{H}_4\text{NC}(\text{Cl})_2\text{H}_4\text{NCl}_2$ . — N-Nonachlormelamin,  $\text{C}_9\text{N}_4\text{Cl}_9$ . — N-chloriertes Casein, ca. 57% akt. Cl. — N-Jodsuccinimid, Mol.-Gew. 225; 112,9% akt. J. — N-Hexabrommelamin, 160% akt. Br. — N-Hexajodmelamin, 173% akt. J. (A. P. 2 472 361 vom 30/10. 1944, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 910



E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Lyle A. Hamilton, Pitman, und Charles J. Pedersen, Penns Grove, N. J., V. St. A., *Kondensationsprodukte* der allg. Zus.  $[H-O-C(X)=C(Y)-C(Z)=N-CH(R)-CH(R')-]_3N$  (R u. R' = H oder CH<sub>3</sub>; X u. Y = H, Alkyl, Aralkyl oder Aryl; Z = Alkyl, Aralkyl oder Aryl) erhält man durch Kondensation von 1 Mol eines Tri-[β-aminoäthyl]-amins mit 3 Mol eines β-Diketons in Lösungsmitteln, wie W., verd. wss. Alkali, A. oder Methanol, wobei eine der CO-Gruppen mit der prim. NH<sub>2</sub>-Gruppe in Rk. tritt u. die andere CO-Gruppe in eine Oxymethylengruppe umgewandelt wird. Die Verbb. können auch durch Kondensation des Amins mit einem β-[Oxymethylen]-keton erhalten werden. Die Ketone können Halogen-, Nitrogruppen, —CO—OM- oder —SO<sub>2</sub>—OM-Gruppen (M = salzbildende Gruppe oder salzbildendes Element) enthalten. In den Salzen der erhaltenen Verbb. sind die H-Atome der Oxygruppen durch Metalle oder andere geeignete Kationen, wie Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, NH<sub>4</sub> oder Tetraalkylammoniumreste ersetzbar. Die Verbb. sind im allg. rötlichgelb gefärbte krist. Prodd., lösl. in A., viele auch in W., u. genügend lösl. in KW-stoffen, wie Bzn., Schmierölen sowie Kautschuk, die sie gegen die katalyt. Einw. von Metallen, wie V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mn oder deren Verbb. schützen. Löst man 14,05 (g) Tri-[β-aminoäthyl]-amintrihydrochlorid in 20 cm<sup>3</sup> W., gibt 6 NaOH als 30% ig. wss. Lsg. u. 10 cm<sup>3</sup> Methanol hinzu u. versetzt diese Lsg. unter Rühren mit 14,6 Acetylaceton, so erhält man *Tri-[acetylaceton]-tri-[β-aminoäthyl]-amin*. Die Mengen der Verfahrensprodd., die oxydierbaren mit katalyt. akt. Metallen verunreinigten organ. Prodd. zugesetzt werden müssen, betragen je nach der Art u. Menge des vorhandenen Metalls das 5—30fache der vorhandenen Metallmenge. — 1 Beispiel. (A. P. 2 461 894 vom 4/6. 1947, ausg. 15/2. 1949.) ROICK. 931

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

R. L. Elliott, *Neue Färbemethoden für Textilien*. Zusammenfassende Betrachtung über die Geschichte der Koloristik u. neue Methoden, z. B. Pigmentdruck, Spinnkuchenfärbung. (J. Textile Inst. 40. P 992—99. Okt. 1949.) ZAHN. 7000

—, *Der Einfluß der Elektrolyte beim Färben der Viscoseseide*. Nach einer kurzen Betrachtung der theoret. Grundlagen des Färbens mit substantiven Farbstoffen wird an Hand eines Kurvenbildes der Einfl. des NaCl (Variierung der Mengen) unter Verwendung verschied. Farbstofftypen (Benzopurpurin 4B, Diphenylechtblau FF) auf das Aufziehvermögen behandelt. Es wird gezeigt, daß die Farbstoffaufnahme sowohl vom Salzgeh. (Erreichung eines Maximums) als auch vom Farbstofftyp abhängig ist. Der Kurvenverlauf ist gleich, wenn Elektrolyte mit gleichen Kationen aber verschied. Anionen (NaCl, Na<sub>2</sub>S) verwendet werden. Eingegangen wird weiterhin auf den Einfl. der Temp. u. der Flottenlänge. (Brit. Rayon Silk J. 26. 46—47. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7002

—, *Schnellfärbeverfahren*. Das Färbeverf., das sich photochem. Methoden bedient, wurde von der VAT-CRAFT CORP. entwickelt. Das Färbgut wird auf einem Foulard mit der Küpe, die *Vat-Craft UA-1* (Uranacetat) enthält, geklotzt, abgequetscht u. dann mit einer Photo-Sensibilisierungslsg. (Uranverb.) behandelt. Nach dem Passieren einer Abquetschvorr. gelangt die so imprägnierte Stoffbahn in eine Entwicklungskammer, wo sie mehreren starken Lichtquellen (Hg-Bogenlampen) ausgesetzt wird. Das nunmehr gefärbte Gut wird anschließend gewaschen u. getrocknet. Schemat. Darst. der Färbemaschine. (Brit. Rayon Silk J. 26. 62—63. Jan. 1950.) P. ECKERT. 7020

Jean-Paul Niederhauser, *Einige neue Erkenntnisse über das Färben der Superpolyamide*. Nach einem Abriss über Chemie u. färber. Verh. der Superpolyamide wurden Verss. über die Best. der kolorist. Ausbeute beim Färben von Nylon mit mono- u. disulfurierten Farbstoffen beschrieben. Die für das Färben von Nylon geeigneten Säurefarbstoffe wurden in drei Gruppen eingeteilt. Gruppe 1 umfaßt die monosulfurierten Farbstoffe, die sich in Kombination nicht blockieren. Gruppe 2 enthält disulfurierte Farbstoffe mit einer guten Affinität im neutralen oder schwach sauren Bad, Gruppe 3 disulfurierte Farbstoffe, welche einen Zusatz von Schwefelsäure zum Aufziehen erfordern. Rezepte zur Ton-in-Ton Färbung von Wolle-Nylongemischen u. zur Reserve von Nylon durch Eulan N oder Mitin FF werden angegeben. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 400—05. Nov. 442—53. Dez. 1949. Paris.) ZAHN. 7020

W. Garner, *Das Färben von Glasfasern*. Übersichtsarbeit. (Brit. Rayon Silk J. 26. 74—75. 82. Jan. 1950.) P. ECKERT. 7020

K. Scholl, *Trocknen von Filmdruckwaren*. Prakt. Vorschläge bes. für Kleinbetriebe. (Textil-Praxis 5. 32. Jan. 1950.) P. ECKERT. 7022

J. T. Martin und H. A. Standing, *Abhängigkeit der Absorptionsspektren gewisser Azofarbstoffe in wäßriger Lösung von Natriumchlorid, Pyridin und Äthanol*. NaCl verändert



die Absorptionsspektren von gelöstem *Benzopurpurin 4B*, seinem Metaisomeren u. *Direktechtorange SE*, während die Spektren von *Chrysophenin G* u. *Naphthalinorange 2G* in wss. Lsg. unbeeinflusst bleiben. Durch Vgl. mit anderen Daten wurde gefunden, daß Farbstofflsgg., welche in Ggw. von Salz zur Aggregation neigen, durch NaCl spektral verändert werden. Löst man dieselben Farbstoffe in 10% ig. Pyridinlsgg., so wird das Absorptionsspektr. durch NaCl nicht verändert. Dieser Effekt wird von den Vff. durch die Annahme gedeutet, daß Pyridin die Aggregation der gelösten Farbstoffe verhindert. Die Absorptionsspektren der Farbstoffe in Pyridin unterscheiden sich von denjenigen in Wasser. Auch durch A. in 50% ig., nicht aber in 10% ig. Konz., ließ sich die Aggregation der Farbstoffe verhindern. Die Verss. zeigen, daß bei der colorimetr. Best. von substituierten Farbstoffen Abweichungen in den Absorptionsspektren durch NaCl, Pyridin u. A. berücksichtigt werden müssen. — 5 Tabellen, 8 Abbildungen. (J. Textile Inst. 40, T 671 bis 688. Okt. 1949. British Cotton Ind. Res. Assoc.) ZAHN. 7086

J. T. Martin und H. A. Standing, *Einfluß eines Polyäthylenoxydkondensates und einiger Polyäthylenglykole auf die Absorptionsspektren gewisser Azofarbstoffe*. Bei der spektrophotometr. Analyse von Farbstofflösungen verwendet man Polyäthylenoxydkondensate, z. B. *Dispersol A (I)* zur Verhinderung einer Aggregation der Farbstoffmoll. durch NaCl. Das Absorptionsspektr. von *Benzopurpurin 4B* wird durch I in ähnlicher Weise beeinflusst, wie Vff. beim Pyridin gefunden haben (vgl. vorst. Ref.). Komplexbldg. zwischen den Farbstoffen u. I kann zur Erklärung der Effekte angenommen werden. Auch Polyäthylenglykole verändern die Absorptionsspektren von *Benzopurpurin*, wobei der Effekt mit wachsendem Mol.-Gew. (untersucht zwischen 200 u. 6000) zunimmt. Diese Beobachtung erstreckt sich auch auf die Farbstoffe: *Metabenzopurpurin 4B* u. *Direktechtorange SE*. Die Theorie der Effekte u. die Stabilität der angenommenen Komplexe zwischen Farbstoffen u. I werden ausführlich diskutiert. (J. Textile Inst. 40, T 689—701. Okt. 1949.) ZAHN. 7086

Imperial Chemical Industries Ltd. und Thomas Vickerstaff, England, *Färben linearer, hochpolymerer Ester*, die man beim Erhitzen von *Glykolen* der Reihe  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  ( $n$  ist eine ganze Zahl von 2—10) mit *Terephthalsäure* (derivv.) erhält, in Form von Fasern, Fäden, Haaren, Filmen, Geweben usw., die partiell oder total durch Kaltstreckung orientiert sind. Man verwendet Farbstoffe für Pelzwerk wie Durafur Brown GM, Durafur Brown M, Durafur Brown 2G, Durafur Brown R, Durafur Black R, Durafur Grey N, Durafur Grey BN, u. Entwickler, wie Durafur C, D oder F. Quellungsmittel, wie Phenol, m-Kresol, m-Methoxyphenol,  $\beta$ -Naphthol, Brenzcatechin,  $\alpha$ -Naphthylamin, Guanidin, Anilin u. seine wasserlösl. Salze, *s*-Naphthoesäure, Salicyl-, Methacrylsäure, Dimethyl-, Diäthylformamid, Dimethylacetamid, p-Toluolsulfonamid, Melamin, Benzylalkohol, Acetophenon, Cyclohexanon, Glutar-, Adipin-, Milchsäurenitril, Äthylencyanhydrin, Nitrobenzol, Tetrachloräthan, Trikresylphosphat, Tetramethylsulfon usw., fördern die Färbung. — Beispiel für die Färbung von *Polyterephthalsäureäthylenglykolester*. (F. P. 947 592 vom 6/6. 1947, ausg. 6/7. 1949. E. Prior. 6/6. 1946.) DONLE. 7021

Imperial Chemical Industries Ltd. und Alan Stanley Fern, England, *Färben von Polyglykolestern der Terephthalsäure, wie Polyterephthalsäureäthylenglykolester (I)*, mit bas. Farbstoffen (Triphenylmethan-, Azin-, Oxazin-, Thiazinfarbstoffen,  $\text{NH}_2$ -Gruppen enthaltenden Azofarbstoffen) oder Leukoschwefelsäureestern von Küpenfarbstoffen in Ggw. von Quellungsmitteln (vgl. F. P. 947 592; vorst. Ref.). — Beispiele für die Behandlung von I mit Malachitgrün AS in Ggw. von m-Kresol u. W. bei 95°; mit Brillantblau Acronol AS, Magenta PS, usw. (F. P. 947 593 vom 6/6. 1947, ausg. 6/7. 1949. E. Prior. 6/6. 1946.) DONLE. 7021

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A. (Erfinder: M. A. Dahlen und M. O. Shows), *Pigmentkomposition zum Färben und Drucken von Textilien*. Man verwendet eine Farbstoffkomposition, die neben dem Farbstoff als Bindemittel ein lineares Polymerisat von Vinylverb. enthält, das in period. Anordnung freie OH- u. Aldehydgruppen enthält. Diese werden nach dem Färben oder Drucken durch Wärmebehandlung oder mit Säuren gegenseitig oder mit anderen kondensierenden Stoffen abgebinden, wodurch das Bindemittel in eine unlösl. Form übergeführt wird. Das Verhältnis von OH- zu Aldehydgruppen kann 1:1, besser 2:1 bis 25:1, bes. ca. 10:1, betragen. Bevorzugte Komponenten des Polymerisates sind *Allylidendiacetat (I)* u. *Vinylacetat* (auch *Vinylpropionat* u. *butyrat*). I kann auch durch *Crotyliden-*, *2-Methylallyliden-*, *2-Phenylallyliden-*, *2-Chlorallylidiendiacetat*, *Allylidendipropionat*, *-dibenzoat*, *-benzoatacetat* ersetzt werden. Zur Herst. der Polymerisate kondensiert man z. B. 10 (Mol) Vinylacetat mit 1 I in 1800 W. mit 1 Polylvinylalkohol, 2  $\text{NaHCO}_3$  u. 1 Benzoylperoxyd 8 Std. am Rückflußkühler u. unterwirft das Reaktionsprod. einer Hydrolyse mit methanol. Alkali. — Ausführliche Angaben von geeigneten Druck- u. Färbeprepp. unter Verwendung von



*Phthalocyanin-, Azo-, Indanthrenfarbstoffen, anorgan. Pigmenten* usw., sowie über deren Anwendung. (Schwed. P. 124 807 vom 31/10. 1946, ausg. 10/5. 1949. A. Prior. 24/11. 1945.)

J. SCHMIDT. 7023

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz. *Benzoylacetessigsäure-o-chloranilid* (I),  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$ , geeignet als Zwischenprod. zur Herst. von *Azofarbstoffen*, erhält man durch Rk. von 2 Mol einer Alkaliverb. des Acetoacetyl-amino-2-chlorbenzols (aus Acetoacetyl-amino-2-chlorbenzol [II] u. Alkali-hydroxyd in wss. oder nichtwss. organ. (Mittel) mit 1 Mol eines Benzoylierungsmittels (Benzoessäureanhydrid oder -halogenid) in Ggw. von solchen Lösungsmitteln, die für die entstandene Alkaliverb. des I u. das nichtumgesetzte II unterschiedliche Lösungs-eig. besitzen u. somit eine Abtrennung des letzteren ermöglichen. Man kann z. B. die Na-Verb. des II [aus einer Lsg. von 211,5 (Teilen) II in 700 Chlorbenzol u. 23 Na in 400 A. u. Abdest. des A.] bei 100° mit 71 Benzoylchlorid u. 140 Chlorbenzol unter Kühlen u. dann 24 Stdn. bei Zimmertemp. verrühren, die hellgelbe Na-Verb. des I abnutzen, den Nd. in W. lösen, die Lsg. zwecks Abtreibung des Chlorbenzols im Wasserdampfstrom dest. u. den Rückstand ansäuern u. erhält I, während das Filtrat mit dem nicht umgesetzten II für neue Ansätze verwendet werden kann. (Schwz. P. 258 583 vom 30/7. 1946, ausg. 1/6. 1949.)

STARGARD. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von Tetrakisazofarbstoffen*. Man kuppelt diazotierte Disazofarbstoffe, die Sulfonsäuregruppen enthalten u. der allg. Formel  $\text{O}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{N}=\text{N}-\text{R}_2-\text{N}=\text{N}-\text{R}_3-\text{NH}_2$  entsprechen ( $\text{R}_1$  ist ein Benzol- oder Naphthalinkern, in dem  $\text{NO}_2$ -u. Azogruppe in p-Stellung zueinander stehen;  $\text{R}_2$  u.  $\text{R}_3$  sind Reste von Mittelkomponenten der Benzol- oder Naphthalinreihe), in alkal. Medium mit einem Monoazofarbstoff, der bei der Kupplung einer diazotierten 1-Amino-4-oxybenzol-3-carbonsäure (I) mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (II) in saurem Medium entsteht. — Die Farbstoffe färben Cellulosefasern in lichtechten grünlichgrauen bis rötlichgrauen Tönen. — Beispiele: 1-Amino-4-nitrobenzol (III)  $\rightarrow$  1-Amino-2,5-dimethoxybenzol; Kuppelung des erhaltenen Monoazofarbstoffs (nach Diazotierung) mit 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure (IV) zum Disazofarbstoff, der ebenfalls diazotiert u. mit dem Monoazofarbstoff aus I u. II gekuppelt wird. Das Prod. gibt graue Töne auf Baumwolle (A). Nachkupferung erhöht die Waschechtheit. — III  $\rightarrow$  IV; Diazotierung des Monoazofarbstoffs u. Kupplung mit 1-Amino-2-äthoxy-5-methylbenzol (V); Diazotierung des Disazofarbstoffs u. Kupplung mit Monoazofarbstoff aus I u. II. Koch- u. lichtechte graue Töne auf A u. Viscose-seide. Analoge Prodd. entstehen, wenn V durch 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol, 1-Amino-2,5-dimethoxy- oder -2,5-diäthoxybenzol oder 1-Amino-2-äthoxy-5-methoxybenzol ersetzt wird. (F. P. 944 706 vom 4/4. 1947, ausg. 13/4. 1949. Schwz. Prior. 12/4. 1946.) DONLE. 7055

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

Elias Buchwald, *Eigenschaften und Gefährlichkeit der Lösungsmittel*. Die Feuergefährlichkeit der Lösungsmittel ist abhängig vom Flammpunkt, Flüchtigkeit, Dampfdichte u. unterer Explosionsgrenze. Klassifizierung nach Feuergefährlichkeit (0 = unbrennbar, 110 = höchst entflammbar), wobei Flammpunkt °F in Klammer: Aceton 90 (0), Amylalkohol 35—40 (114), Amylacetat 55—60 (77), Bzl. 95—100 (—4), Bzn. (Gasolin) 95—100 (0), sek. Butanol — (82), Butylacetat 55—60 (72),  $\text{CS}_2$  110 (—22),  $\text{CCl}_4$  0, Cyclohexan — (1), Cyclohexanol — (154), Dichloräthylen — (57), Diäthylcellosolve — (95), Äthylacetat — (24), A. 70 (55), Ae. 100 (—49), Äthylendichlorid — (58), Isopropanol 55—60 (59), Kerosin 40 (100—165), Methylacetat — (14), Methanol 70 (52), Tetrachloräthan 0, Tetrachloräthylen 0, Toluol 75—80 (4), Trichloräthylen 1—2, Terpentinöl 40—50 (95), Xylol — (63). Klassifizierung nach Giftwrgk. (Werte für maximal zulässige Konz. in Teilen Lösungsm. pro 10 Teile Luft): Aceton 500, Amylacetat 200, Isoamylalkohol 100, Bzl. 35, n-Butanol 50, n-Butylacetat 200,  $\text{CS}_2$  20,  $\text{CCl}_4$  50, Cellosolve 200, Cellosolveacetat 100, Chlf. 100, Cyclohexan 400, Cyclohexanol 100, Cyclohexanon 100, Cyclohexen 400, 1,2-Dichloräthylen 200, Dioxan 100, Äthylacetat 400, A. 1000, Ae. 400, Gasolin 500, Mesityloxyd 50, Methanol 200, Methylacetat 200, Methylcellosolve 25, Methylcellosolveacetat 25, Methylcyclohexan 500, Methylcyclohexanol 100, Methylcyclohexanon 100, Methylisobutylketon 100, Monochlorbenzol 75, Nitrotoluol 5, Steinkohlennaphtha 200, Petroleumnaphtha 500, Isopropanol 400, Propylacetat 200, Isopropyläther 500, Tetrachloräthylen 100, Toluol 200, Trichloräthylen 100, Terpentinöl 100, Xylol 200. (Amer. Paint J. 33. 76. 5/9. 1949. New York., N. Y., Safety Res. Inst., Inc.)

SCHEIFELE. 7100

G. Zeldler und H. Schuster, *Über den gefährlichen peroxydhaltigen Äthyläther*. Vff. halten übertriebene Vorsicht für unnötig, da eine Gefahr nur bei Isolierung der Peroxyde bestände, nicht aber im Gemisch mit Abdampf-rückständen anderer Art. Um aber auch die Möglichkeit jeder Explosion auszuschalten, ist der Ae. nach einem einfachen Schnellverf. auf einen Geh. an Peroxyden zu prüfen. Behandlung des peroxydhaltigen Ae. durch



Schütteln mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. konz. FeSO<sub>4</sub>-Lsg., Waschen u. Dest. wird empfohlen. (Lacke, Farben, Anstrichstoffe 3. 337—40. Okt. 1949.) GRAU. 7100

B. M. Letsky, *Haftung und Anwendung organischer Überzüge auf Metallen*. Bericht über Unters. über die Änderung der freien Energie zwischen Metalloxyden u. -pulvern u. Butan, Heptan, A., Butadien u. Methyl- u. Äthylbromiden u. -chloriden mittels eines Wasserdampfadsorptionsapp. u. die Messung der Haftfestigkeit von Filmen an Metallflächen mittels eines beschriebenen Adhärometers. (Paint Manufact. 19. 425—26. 434. Dez. 1949.) PANKOW. 7106

—, *Anstriche für die Marine*. Geschichtlicher Überblick über Farbe u. Beschaffenheit der Anstriche, die bis zur Jetztzeit bei Schiffen verwendet wurden. (Oil and Colour Trades J. 115. 329—30. 11/2. 1949. London, Dep. of the Chief of Naval Information, Admiralty.) S. MEIER. 7106

R. W. Hammond, *Farbenphotographie als technisches Hilfsmittel bei wissenschaftlichem Studium von Anstrichstoffen*. Farbaufnahmen bewitterter Anstriche ermöglichen eine genaue Ermittlung von Art u. Umfang der Anstrichschädigungen. Ferner lassen sich Farbtonänderungen, Rostbildg., Verschmutzung u. Pilzbefall exponierter Anstriche u. die Helligkeitsgrade von Klarlacken ermitteln. (Paint Ind. Mag. 64. 310—13. Dez. 1949. San Francisco, Calif., Golden Gate Paint & Varnish Prod. Club.) SCHEIFELE. 7106

General Mills, Inc., Del., übert. von: Harold Wittcoff, Minneapolis, Minn., V. St. A., *Harzsäureester*. CH<sub>2</sub>O wird mit einem Keton, bes. Aceton, Methyläthylketon oder Cyclohexanon, im Molverhältnis von etwa > 1 (Mol) CH<sub>2</sub>O auf 1 akt. H im Keton in wss. Lsg. kondensiert u. das Polyoxykondensationsprod., bes. *Anhydroenneaheptit* (I) oder *Desoxyanhydroenneaheptit*, in der anfallenden sirupösen bzw. in gereinigter, krist. Form oder als Acetal mit geschmolzener Harzsäure (Kolophonium, polymerisiertem, hydriertem Kolophonium u. dgl.) durch 1—4std. Erhitzen auf ca. 265° im Vakuum unter Rühren (bei Verwendung eines Acetals in Ggw. eines Säurekatalysators, z. B. Oxalsäure) vollkommen bzw. nur teilweise u. (zur Erlangung eines plastischeren Esterharzes) mit Fett- oder mehrbas. Säuren vollständig verestert. Es entstehen durchsichtige, hellgefärbte, hochschm., hitzebeständige Verb., die mit halbtrocknenden Ölen zu *Firnissen* verkocht werden können. — 116 (Teile) Aceton, 480 Paraformaldehyd, 1700 W. u. 56 CaO werden unter Rühren auf 50° erwärmt, infolge exotherm. Rk. steigt die Temp. auf 90°. Nach Abkühlen auf n. Temp. säuert man schwach mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an, macht mit Oxalsäure stark sauer, filtriert, dampft im Vakuum ein, entfernt durch Behandeln mit Bzl. u. Eindampfen azeotrop. W. u. erhält einen Sirup mit 28—30% OH-Geh., der bes. aus I besteht. — Zu 400 (Teilen) in N<sub>2</sub> auf 230° erwärmtem Kolophonium N gibt man tropfenweise unter Rühren 63 I (80% ig) u. erhitzt im Vakuum 3½ Std. auf 265°. Man erhält ein hellgefärbtes Prod. mit SZ. 87, OH-Z. 99,9, F. 94° (Capillarmeth.) u. 96,5° (Kugel u. Ringmethode). Ein ähnliches Esterharz aus Glycerin bzw. Sorbit hat F. 76,4° bzw. 84,8° (Kugel u. Ringmethode). — Weitere Beispiele. (A. P. 2 470 964 vom 16/6. 1945, ausg. 24/5. 1949.) ASMUS. 7097

New Wrinkle, Inc., Wilmington, Del., übert. von: Enrique L. Luaces, Dayton, O., V. St. A., *Kalt hergestellter Schrumpflack aus synthetischem Kautschuk und Ölen mit konjugierten Doppelbindungen*. 10—50 (Gewichtsteile) trockener synthet. Kautschuk, z. B. ein Butadienderiv., bes. Copolymer aus Butadien u. Styrol bzw. Acrylnitril oder Polychloropren, in einem organ. Lösungsm., z. B. einer aliphat. Nitroverb., einem Chlorid, Keton oder Ester gelöst, werden mit 100 Öl, das konjugierte Doppelbindungen enthält, z. B. Tungöl, Oiticicaöl, dehydratisiertem Ricinusöl, geblasenem Leinöl, mit Alkali isomerisiertem Erdnuß- oder Baumwollsamöl, u. 40—80 einer zu ⅓ aus Pigment u. ⅓ aus Öl mit konjugierten Doppelbindungen bestehenden Paste vermischt. Die Mischung wird mit einem Verdünnungsmittel bis zur gewünschten Konsistenz verdünnt. Man erhält Lacke, die, auf Papier, Gewebe usw. aufgebracht, mit geschrumpfter Oberfläche auf-trocknen. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 468 989 vom 9/6. 1945, ausg. 3/5. 1949.) ASMUS. 7117

Sterling Drug Inc., New York, N. Y., übert. von: Frederick Edward Petke, Cincinnati, O., V. St. A., *Herstellung von Polyaminharzmischungen*. Man behandelt saure Harze (Kolophonium-Maleinsäureanhydrid-, -Maleinsäurediester-, -Maleinsäureharz, Kolophoniumfumarsäurediester- oder -fumarsäureharz, Terpen-Olefindicarbonsäureharz u. dgl.) mit Polyaminen (Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Harnstoff, Polyharnstoff, Melamin, Aminotriazinderiv. u. a.). Das erhaltene Harz hat eine größere Netzkräft für Pigmente, gute Trockeneig. u. Stabilität. — In einem Lack aus 747,5 (Gewichtsteilen) Schellack, 373 Diäthylenglykolmonoäthyläther, 236 Triäthanolamin u. 200 W. löst man 6 Heptaäthanoltetraäthylpentamin. Nach Zusatz von Farbstoff u. üblichen Lösungsmitteln erhält man eine Druckfarbe. (A. P. 2 461 918 vom 14/8. 1945, ausg. 15/2. 1949.) PANKOW. 7143



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

C. J. Moss, „Araldit“, ein neuer Kunststoff mit ausgezeichneten elektrischen und mechanischen Eigenschaften. Der Thermoplast „Araldit“ benötigt eine längere Härtezeit (1—2 Stdn. bei 200°, 14—20 Stdn. bei 100°). Verwendung als Gießharz, Drahtlack u. Klebstoff in der Elektroindustrie. (Electronic Engng. 21. 389—92. Okt. 1949.)

SCHNELL. 7170

Marie Bentivoglio, Fortschritte in bezug auf flammensichere Acetate. Flammensichere Acetatmischungen für den Spritzguß werden unter dem Namen *Lumarith XF* hergestellt. Die Feuerfestigkeit wird durch die Wahl eines geeigneten Weichmachers (nicht durch Pigmentzusatz) erreicht. Bei der Prüfung auf Feuersicherheit wird das Muster der Einw. einer Bunsenflamme ausgesetzt. Brennt die M. nach zweimaliger Durchführung der Erhitzung nicht weiter, so wird sie als „selbstauslöschend“ bezeichnet. Die Lumarithe besitzen neben ihrer Feuerfestigkeit auch hohe Wärme- u. Formbeständigkeit u. sind in verschied. Farben erhältlich. Beim Spritzguß sollen nicht mehr als 20% Altmaterial zugesetzt werden; das Material soll nicht lange im heißen Zylinder ohne Bewegung stehenbleiben. (Mod. Plastics 26. Nr. 9. 66—69. Mai 1949.)

FRIEDEMANN. 7170

—, *Neue Peroxydkatalysatoren, Mittel zur Verbesserung der Harzpolymerisation.* Es wird auf die Wichtigkeit der richtigen Katalysatorenwahl bei Polymerisation von Vinyl- u. Acrylharzen hingewiesen. 6 Gruppen der Peroxydkatalysatoren mit ihren spezif. Eiggg. werden aufgezählt: Diacylperoxyd (Benzoyl-), Aldehydperoxyde (Oxyheptylperoxyd), Ketonperoxyde (Methyläthylketon-), Alkylhydroperoxyd (tert.-Butylhydroperoxyd), Alkylperester (Di-tert.-butyldiperphthalat) u. Fettsäureperester (tert.-Butylpermaleinsäure). (Chem. Age 61. 87—88. 16/7. 1949.)

SCHLÄGER. 7172

—, *Entwicklung bei plastischem Verpackungsmaterial. Große Anwendungsmöglichkeiten der Alkathen-Filme.* Übersicht über Herst. u. Verwendung der Alkathen-Filme (Polyäthylen) u. ihre physikal. u. chem. Eigenschaften. Bes. hervorgehoben wird der „Layflat“-Schlauch u. seine vielseitige Anwendbarkeit. (Chem. Age 61. 91. 16/7. 1949.)

SCHLÄGER. 7172

Corning Glass Works, Corning, V. St. A., *Herstellung einer flüssigen Mischung von Organosiloxanen.* Eine Mischung eines Dimethylsilans mit einem Trimethylsilan wird hydrolysiert, worauf die entstandenen Verb. miteinander kondensiert werden. Dabei werden die Restvalenzen des Si-Atoms der beiden Silane durch bei der Hydrolyse eliminierte Radikale abgesättigt. Man verfährt so, daß der Mischung der Silane der erforderliche W., zweckmäßig zusammen mit 2—4 Vol. A., Dioxan, Essigsäure, Aceton usw., tropfenweise zugesetzt wird, wobei die Kondensation gleichzeitig mit der Hydrolyse erfolgt. Bestehen die hydrolysierbaren Radikale der Methylsilane aus Halogenen, wählt man zweckmäßig Dioxan als Lösungsm., bestehen sie teils aus Halogenen, teils aus Alkoxygruppen, können erstere durch langsame Zugabe von wasserfreiem A. in Alkoxygruppen umgewandelt, oder die Mischung kann mit Dioxan verd. u. mit wss. A. behandelt werden. Enthalten die Methylsilane als hydrolysierbare Radikale nur Alkoxygruppen, kann ein beliebiges mit W. mischbares Lösungsm. verwendet werden, dem als Katalysator eine Spur Säure, wie HCl, zugefügt wurde. Nach der Vertreibung des Lösungsm. u. des überschüssigen W. resultiert eine mit W. nicht mischbare Fl., die in den üblichen organ. Lösungsmitteln, wie Bzl., Toluol usw., lösl. ist. Sie hat gute elektr. Eiggg. u. kann für Transformatoren, Sicherungen, Unterwasserkabel, Kondensatoren usw. verwendet werden. Beispiel: Einer Lsg. äquimol. Mengen von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  u.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  gibt man langsam unter Erhitzen 95% ig. A., der mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt ist, zu. Dann wird W. im Überschuß zugefügt. Nach Verdampfen der Lösungsmittel erhält man eine Fl. von niedriger Viscosität, die in weitem Temperaturintervall siedet. (Schwz. P. 261 375 vom 22/5. 1946, ausg. 16/8. 1949. A. Prior. 27/11. 1942.)

BEIERSDORF. 7189

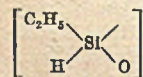
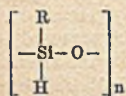
Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A., *Herstellung von flüssigem Phenylmethylsiloxan (I).* Eine Mischung von Phenylmethylchlorosilan u. Phenyltrichlorosilan wird mittels W. hydrolysiert, wobei ein Copolymeres mit Phenylmethylsiloxy- u. Monophenylsiloxygruppen entsteht. Auf dieses läßt man bei Temp. unter 100° eine wss. Lsg. von Alkalihydroxyd einwirken, um aus dem Copolymeren die Monophenylsiloxygruppen in Form von salzartigen Verb. zu eliminieren. Diese können dann in festem Zustand oder in Form einer wss. Lsg. von dem verbleibenden I abgetrennt werden. In letzterem Fall soll man mehr als 3,33 Mol W. auf 1 Mol des verwendeten Alkalihydroxyds zugeben. Die Abtrennung in festem Zustand erfolgt durch Zugabe von PAe., wobei die salzartige Verb. als feines Pulver ausfällt, das von dem öligen I abfiltriert wird. — Beispiel. (Schwz. P. 261 130 vom 3/10. 1946, ausg. 1/8. 1949. A. Prior. 15/11. 1945.)

BEIERSDORF. 7189



Corning Glass Works, Corning, N. Y., V. St. A. (Erfinder: J. F. Hyde), *Polymerisieren von polymerisierbaren Organosiloxanen*. Siloxane, die durch partielle Hydrolyse von Silanen erhalten werden, erleiden hierbei teilweise eine milde Polymerisation zu dimeren oder trimeren Prodd., während höhermol. Polymerisate selten sind. Diese Prodd. lassen sich aber zu sehr hochpolymeren u. teilweise hochviscosen Prodd. polymerisieren, wenn man sie weiter in Ggw. von starkem Alkali u. in der Wärme bei ca. 130—150° polymerisiert. Je mehr Alkali, je niedriger viscos sind die Produkte. Das Verhältnis von Si zu Alkali soll größer sein als die Hälfte der Si-Atome in den als Ausgangsstoffe verwendeten Siloxanen. Dies Verhältnis soll bei niedrig viscosen Prodd. ca. 3, bei hochviscosen bis 100 oder mehr betragen. Bes. vorteilhaft als Ausgangsstoff sind Siloxane, die sowohl aliphatisch, wie aromatisch, oder andere cycl. Reste enthalten, z. B. *Phenyläthylsiloxan* oder ein Gemisch aus einem cycl. Siloxan mit Dimethylsiloxan. Die Polymerisationsprodd. dienen in erster Linie zur Herst. von elektr. Isoliermaterial oder hochisolierenden Überzügen auf elektr. Leitern. Weiter können die Prodd., die vor allem in Toluol lösl. sind, als hydraul. Fll., fl. Isolierstoffe, Wärmeausdehnungs-Fll., Wasserdichtmachungsmittel dienen. Neben der elektr. Isolierfähigkeit ist bes. ihre chem. u. therm. Stabilität bei niedrigen Erstarrungspunkten u. dennoch niedrigen Dampfdrücken zu nennen. — Beispiele. (Schwed. P. 125 091 vom 30/3. 1944, ausg. 31/5. 1949. A. Prior. 30/3. 1943.) J. SCHMIDT. 7189

Dow Chemical Co. und Arthur John Barry, V. St. A., *Herstellung neuer Organosiloxane*, die Struktureinheiten der nebenst. Formel (R bedeutet einen Alkylrest mit mindestens 2 C-Atomen, einen Aralkyl- oder Arylrest) enthalten u. als „Silicale“ bezeichnet werden (Analogie zu Aldehyden). Sie sind im allg. fl. oder halb feste Massen, können aber, wenn der organ. Rest 14 oder mehr C-Atome aufweist, auch fest sein. Die Prodd. können sich aus linearen Polymeren zusammensetzen, in denen 2 oder mehr Si-Atome untereinander durch O-Atome gebunden u. als Endgruppen HO-, RO-, R<sub>3</sub>SiO-Gruppen usw. vorhanden sind; auch ist cycl. Struktur mit 3 oder mehr Si-Atomen möglich. Häufig erhält man Gemische von linearen u. cycl. Polymeren; mitunter treten auch Struktureinheiten der Zus. RSi(O—)<sub>3</sub>; R<sub>2</sub>Si(O—)<sub>2</sub> usw. auf. Die Prodd. erleiden im Bereich von -40 bis +100° nur eine geringe Konsistenzänderung. Durch Oxydation können die direkt an Si gebundenen H-Atome gegen O ausgetauscht u. unter Bldg. neuer O-Brückenbindungen stark vernetzte Polymere gebildet werden, die harte, unlösl. Harze sind. Der „Silan-Wasserstoff“ läßt sich durch Behandlung einer bestimmten Menge Silical mit 7% ige wss. NaOH in Ggw. von Pyridin bei 25° u. Messung der sich entwickelnden H<sub>2</sub>-Menge bestimmen. — Die Herst. erfolgt durch Hydrolyse eines Monoorganodihalogenisilans RSiX<sub>2</sub>H (X ist Halogen), die von einer Kondensation der Hydrolysate zu den Polymeren begleitet ist. Die Hydrolyse muß bei niedriger Temp., z. B. bei -5°, erfolgen; denn bei n. oder erhöhter Temp. entstehen gelatineartige Erzeugnisse. Es empfiehlt sich, in Ggw. von 0,5—3 (Gewichtsteilen) eines inerten Lösungsm. pro 1 Monoorganodihalogenisilan zu arbeiten u. den auftretenden Halogenwasserstoff durch schwach alkal. Stoffe, wie NaHCO<sub>3</sub> oder Na-Acetat, abzustumpfen. Nach beendeter Rk. fügt man überschüssiges W. zu, entfernt die wss. Schicht, wäscht den Rückstand bei 5—25° mit W., neutralisiert mit NH<sub>3</sub> usw. — Die Silicale können als Zwischenprodd. für die Erzeugung harzartiger Überzüge auf Metallen oder keram. Massen (Verharzung geschieht durch partielle Oxydation), als Schmiermittel, Bremsfll., Hydrophobierungsmittel verwendet werden. — Z. B. gibt man langsam 2 (Moll.) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgCl zu 2 SiHCl<sub>3</sub> in Ac., verrührt bei -70°, läßt über Nacht n. Temp. sich einstellen, rührt unter Kühlung mit Eis u. Salz langsam überschüssiges W. ein, wäscht das Prod. mit W., verjagt das Lösungsm. u. erhält ein farbloses Öl in 97% ige Ausbeute. Erhitzt man dieses 45 Min. bei Rückfluß zum Sieden, so bildet sich ein in Toluol-A.-Gemisch (4:1) lösl. Gel. Beim Ausgießen der Lsg. auf Glas u. Erhitzen entsteht ein weißer, kautschukartiger Film mit rissiger Oberfläche. — Aus *Äthylchlorosilan* (I), Kp.<sub>733-736</sub> -74.3°, ein *Äthylsilical*, das in 2 Fraktionen vom Kp.<sub>223</sub> 110—123° bzw. Kp.<sub>0,03-0,7,6</sub> 90—120°, u. einen Rückstand zerlegt werden kann. — Aus I u. *Trimethylchlorosilan* ein Öl, das hauptsächlich aus Linearpolymeren mit nebenst. Struktureinheit u. mit Endgruppen (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si besteht. — Weitere Polymere aus: *n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Benzyl-, Phenyl-, Naphthyl-, p-Methylphenyl-, p-Chlorphenyldichlorosilan*, Gemischen von *Lauryl- u. Tetradecyldichlorosilan* bzw. von *Hexadecyl- u. Octadecyldichlorosilan*; ferner von I u. *Dimethyldichlorosilan; Äthylphenyldichlorosilan* u. I; *Äthylbromosilan u. Diphenyldichlorosilan; Phenyldichlorosilan u. Diäthylmonochlorosilan; Dodecyldichlorosilan u. Dodecyläthylmonochlorosilan; Methylchlorosilan, Diphenylmonochlorosilan u. SiCl<sub>4</sub>; Dodecylmonochlorosilan u. Trimethylchlorosilan; Octadecylmonochlorosilan, Dipropyldichlorosilan u. Trichlorosilan; Phenylmonochlorosilan u. Diphenyldichlorosilan.* (F. P. 944 108 vom 28/3. 1947, ausg. 28/3. 1949. A. Prior. 30/3. 1946.) DONLE. 7189

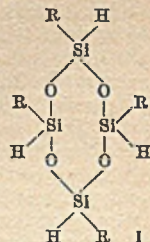




Dow Corning Corp., Howard Nathan Fenn, Lawrence Allen Rauner und William Wilson Pedersen, V. St. A., *Herstellung neuer Siloxanharze*, die dad. gek. sind, daß ihre Strukturelemente ausschließlich folgende Beschaffenheit haben:  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1,5}$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}$ . Die Trimethylsiloxanelemente sollen weniger als ca. 25 Mol.-% betragen u. der Rest aus den Monoorganosiloxangruppen bestehen. — Für die Herst. dürfen nur solche hydrolysierbaren Organo-Si-Verbb. verwendet werden, die als organ. Substituenten eine  $\text{CH}_3$ -, eine  $\text{C}_6\text{H}_5$ - oder drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen enthalten. Die hydrolysierbaren Reste sind Alkoxy-, Aryloxy-, Aminogruppen, Halogenatome. Diese Ausgangsstoffe entstehen z. B. bei der getrennten oder gleichzeitigen Umsetzung von  $\text{CH}_3$ - u.  $\text{C}_6\text{H}_5$ -GRIGNARD-Verbb. mit Si in Form von  $\text{SiCl}_4$  oder Kieselsäureorthoäthylester u. Reinigung der Rohprodd.; dabei entsteht auch immer eine kleine Menge der Trimethyl-Si-Derivate. — Die Siloxane entstehen durch Hydrolyse u. Polymerisation. Diese kann bereits beginnen, bevor jene beendet ist. Außer dem der Hydrolyse dienenden W. kann man ein organ. Lösungsm. zusetzen, das die Hydrolysate aufnimmt. — Die Polymerisation ergibt unschmelzbare Harze. — Z. B. trägt man ein Gemisch aus 4,4 (Teilen) *Trimethyläthoxysilan*,  $101,5 \text{ C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SiCl}_3$  u.  $146,5 \text{ CH}_3\text{SiCl}_2$  in ein Gemisch von 48 W., 240 Toluol u. 38 Isopropylalkohol ein, hydrolysiert bei höchstens  $25^\circ$  u. einem Druck von 2,5–5 cm Hg, läßt das zweiphasige Gemisch 2 Stdn. bei vermindertem Druck unter Rückfluß sd., dekantiert die Toluollsg., wäscht sie mit W. u. engt sie durch Dest. bis auf 60% Feststoffe ein. Die Harzlg. kann auf Folien usw. verarbeitet werden. Die Prodd. eignen sich bes. als elektr. Isoliermittel. (F. P. 941 203 vom 21/1. 1947, ausg. 5/1. 1949. A. Priorr. 21/1., 16/4. u. 16/8.1946.) DONLE. 7189

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, Charles S. Ferguson und Charles E. Welsh, V. St. A., *Herstellung von Polysiloxanharzen*, in denen das Verhältnis von KW-stoffresten zu Si größer als 1 u. kleiner als 2 ist. Man hydrolysiert  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$  (I), gegebenenfalls im Gemisch mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$  (II), partiell, fügt ein partiell hydrolysiertes Di- oder Trichlorsilan zu u. beendet die Hydrolyse des Gemisches, um ein Polysiloxanharz zu erhalten. Ein Lösungsm. für Chlorsilane u. W., z. B. Äthylenglykoldiäthyläther (III) oder Bis-( $\beta$ -äthoxy)-äthyläther, soll zugegen sein. — Z. B. rührt man 100 g I, 50 g II u. 100 g III, läßt innerhalb 20 Min. eine Lsg. von 16,1 g W. u. 100 g III zutropfen, gießt nach 5 Min. 50 g  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  zu, versetzt mit W., bis 95% ig. Hydrolyse erfolgt ist, verd. die Harzlg. mit 100 g Xylol, wäscht mit kaltem W., filtriert u. engt auf 50% des Anfangsvol. ein. Das über Nacht auf  $150^\circ$  erhitzte Harz ist hart u. fest. (F. P. 943 656 vom 18/11. 1946, ausg. 15/3. 1949. A. Prior. 21/11. 1945.) DONLE. 7189

Cie Française Thomson-Houston, Frankreich, und Robert O. Sauer, V. St. A., *Herstellung von Cyclopolysiloxanen*  $(\text{RSiHO})_n$ , in denen R für einen niedrigen Alkylrest (Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl usw.) steht u. n die Zahl 4 oder 5 usw. ist. Die Verbb.  $(\text{RSiHO})_n$  können z. B. durch nebenst. Formel wiedergegeben werden. Analoge Formeln lassen sich für Cyclopolysiloxane  $(\text{RSiHO})_5$  u.  $(\text{RSiHO})_6$  aufstellen. Ein Verf. zur Herst. besteht darin, daß man W. auf ein Halogensilan  $\text{RSiHX}_2$ , in dem X für Cl oder Br steht, einwirken läßt, u. die Prodd. aus dem Reaktionsgemisch durch Dest. isoliert. Die Halogensilane gewinnt man durch Umsetzung niedriger Alkyl-Mg-Halogenide mit  $\text{HSiCl}_3$  oder  $\text{HSiBr}_3$  in äquimol. Mengen. Ihre Hydrolyse wird so ausgeführt, daß sie langsam in ein gekühltes Gemisch von W. oder Eis mit einem organ. Lösungsm., z. B. Ae. oder Bzl., eingerührt werden. Die Siloxanbindungen der Prodd. werden unter der Einw. von Säuren weitgehend gespalten: rührt man z. B. fl. *1.3.5.7-Tetramethylcyclotetrasiloxan* (I) 3 Stdn. mit 20% ig. wss. HCl, so bildet sich ein hochmol., cycl. Polymeres  $(\text{CH}_3\text{SiHO})_n$ , in dem n eine große ganze Zahl (wahrscheinlich 15–30 oder mehr) bedeutet; auch bei langem Stehen gehen die Verbb. — im Gegensatz zu den entsprechenden Polymeren von Dimethylsilicon — aus dem fl. in den halbfesten oder festen Zustand über. — Z. B. rührt man 460 g  $\text{CH}_3 \cdot \text{SiHCl}_2$  (Kp.<sub>760</sub>  $41,3^\circ$ ) in ein Gemisch von 1 Liter Ae., der etwas Bzl. enthält, u. 2 kg Eis, während  $\frac{1}{2}$  Stde. ein, scheidet nach einer weiteren halben Stde. die wss. Schicht ab, wäscht die organ. Schicht neutral gegen Methylorange, verjagt Ae. u. Bzl. u. fraktioniert zunächst unter n., dann vermindertem Druck. 36 Gew.-% I, Kp.<sub>755</sub>  $134,5$ – $134,9^\circ$ ; 17% *1.3.5.7.9-Pentamethylcyclopentasiloxan*, Kp.<sub>755</sub>  $168,6$ – $168,9^\circ$ ; 4,5% *1.3.5.7.9.11-Hexamethylcyclohexasiloxan*, Kp.<sub>21</sub>  $92,6$ – $93^\circ$ , u. vielleicht auch Gemische aus *1.3.5.7.9.11.13-Heptamethylcycloheptasiloxan*, *1.3.5.7.9.11.13.15-Octamethylcyclooctasiloxan*, *1.3.5.7.9.11.13.15.17-Nonamethylcyclononasiloxan*, höheren Homologen u. anderen Verbindungen. — Eine weitere Herstellungsmeth. besteht in der Erhitzung der höheren Homologen, aus denen das Tetra-, Penta- u. Hexamere durch Dest. abgetrennt ist, auf  $300$ – $400^\circ$  in inerte Atmosphäre, z. B. in  $\text{N}_2$ . — Die Prodd. können oxydiert werden. Man rührt z. B. ein Pentameres, das sich innerhalb 8 Monaten langsam weiterpolymerisiert hatte, in  $\text{O}_2$ -





Atmosphäre 17 Stdn. bei 100°. Hierbei werden von 3,6 Millimol. (216 mg) CH<sub>3</sub>SiHO 0,85 Millimol. O<sub>2</sub> absorbiert, was einer Oxydation von 1,7 Millimol. CH<sub>3</sub>SiHO-Einheiten nach der Gleichung:  $(2 \text{ CH}_3\text{SiHO})_n + n \text{ O}_2 = 2 (\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_n + n \text{ H}_2\text{O}$  entspricht. Das viscose Öl wird dabei in ein weißes Pulver umgewandelt. — Weiter sind genannt: 1.3.5.7-Tetraäthylcyclotetrasiloxan; 1.3.5.7-Tetrapropylcyclotetrasiloxan; 1.3.5.7-Tetraisopropylcyclotetrasiloxan; 1.3.5.7-Tetra-n-butylcyclotetrasiloxan; 1.3.5.7-Tetraisobutylcyclotetrasiloxan; 1.3.5.7-Tetra-sek.-butylcyclotetrasiloxan; 1.3.5.7.9-Pentaäthylcyclopentasiloxan; 1.3.5.7.9-Pentapropylcyclopentasiloxan; 1.3.5.7.9-Pentaisopropylcyclopentasiloxan; 1.3.5.7.9-Penta-n-butylcyclopentasiloxan; 1.3.5.7.9-Pentaisobutylcyclopentasiloxan; 1.3.5.7.9-Penta-sek.-butylcyclopentasiloxan; 1.3.5.7.9.11-Hexaäthylcyclohexasiloxan; 1.3.5.7.9.11-Hexapropylcyclohexasiloxan; 1.3.5.7.9.11-Hexaisopropylcyclohexasiloxan; 1.3.5.7.9.11-Hexa-n-butylcyclohexasiloxan; 1.3.5.7.9.11-Hexaisobutylcyclohexasiloxan; 1.3.5.7.9.11-Hexa-sek.-butylcyclohexasiloxan. — Zwischenprodd. für die Herst. von linearen Polysiloxanen u. von Ölen mit verbessertem Viscosität-Temp.-Koeffizienten. (F. P. 943 015 vom 11/3. 1947, ausg. 24/2. 1949. A. Prior. 21/3. 1946.) DONLE 7189

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Auguste-Florentin Bidaud), Frankreich, Herstellung wasserabstoßender Si-haltiger Produkte. Man hydrolysiert ein organ. substituiertes Halogensilan oder ein Gemisch mehrerer solcher Verb. in Ggw. von wasserfreiem, fein verteiltem SiO<sub>2</sub>, das aus der Verbrennung einer Si-Verb. herrührt, u. scheidet aus dem Prod. unerwünschte Nebenprodd. ab. Bes. geeignet sind solche Halogensilane, die unter n. Hydrolysebedingungen, d. h. in Abwesenheit von SiO<sub>2</sub>, fl. Siloxane ergäben u. 1,7–2,3 organ. Substituenten (Methyl, Äthyl, Benzyl usw.) pro Si-Atom enthalten; es handelt sich hauptsächlich um disubstituierte Halogensilane, die von mono- u. trisubstituierten Derivv. begleitet sein können. — Prodd., die 15–25% SiO<sub>2</sub> enthalten, haben die Konsistenz von Vaseline; bei einem Geh. von 5–10% SiO<sub>2</sub> gelangt man zu fl. Erzeugnissen u. mit 40–60% zu dicken bis harten Massen. — Z. B. gibt man zu 37 (Teilen) feinem SiO<sub>2</sub> (aus der Verbrennung von SiCl<sub>4</sub>) 322 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>, mischt allmählich 140 W. zu, dekantiert, erhitzt den cremeartigen Rückstand bei einigen mm Hg auf 150–250° u. homogenisiert ihn. Das vaselineartige Prod. kann in organ. Lösungsmitteln dispergiert u. als elektr. Isoliermittel verwendet werden. — Aus mit SiO<sub>2</sub> beladenen Prodd. von Dibenzylchlorosilan können Gemische mit Celluloseacetat, Polyvinylacetal usw. hergestellt werden. (F. P. 943 915 vom 10/3. 1947, ausg. 22/3. 1949.) DONLE 7189

Cie. Française Thomson-Houston, Frankreich, Robert H. Kriebel und John R. Elliott, V. St. A., Herstellung von Solen und Gelen von Alkylsiliconen. Siliconsäurelsgg. werden durch Ansäuern von wss. Alkylsiliconatlsgg. erhalten; sie sind insofern unbeständig, als sich dabei flockige, ölige oder klebrige Ndd. abscheiden. Wie sich nun ergab, kann der Charakter der bei partieller oder vollständiger Neutralisierung entstehenden Prodd. dadurch stark modifiziert werden, daß man in Ggw. von Medien aus z. B. äquivalenten Mengen an W. u. Alkohol arbeitet. Unter diesen Umständen führt die Zugabe von weniger als 1 Äquivalent Säure pro 1 Mol. Siliconat zu einer sich in eine gelatineartige, durchscheinende M. verdichtenden Lsg. von unverändertem Vol., während mit etwas mehr Säure ein klares u. tagelang haltbares Sol gewonnen wird. Für die Bereitung von höherkonz. Solen empfiehlt es sich, der Säure eine Lsg. von Na-Siliconat zuzusetzen; die Stabilität wird außerdem durch Entfernung der Elektrolyte verbessert. Die für die Entstehung eines Gels u. nicht eines Nd. erforderliche minimale Menge an A. oder einem anderen, mit W. mischbaren Lösungsm. hängt von dem Neutralisationsgrad des Siliconats ab u. steigt mit ihm an. Sie soll nicht weniger als 15% betragen. — Z. B. fügt man 16,15 cm<sup>3</sup> einer 3,095 mol. Lsg. von Na-Methylsiliconat zu einem Gemisch von 25 cm<sup>3</sup> wss. 2,05 n. Essigsäure u. 58,85 cm<sup>3</sup> Wasser. Es entsteht eine klare, perlende Lsg., die nach ca. 5 Stdn. beträchtliche Mengen flockiger Polysiliconsäure ausscheidet. Gießt man aber die gleiche Menge Na-Methylsiliconatlsg. in eine Lsg. von 26,05 cm<sup>3</sup> 2,018 n. Essigsäure in 57,8 cm<sup>3</sup> 95% ig. A., so erhält man ein klares Sol, das sich bei n. Temp. in 12 Stdn. nicht ändert. Die Sole eignen sich zum Wasserabweisendmachen von Glas, keram. Material, Textilien, Papier usw. — Eine Lsg. von 0,75 Mol. Na-Methylsiliconat in 135 cm<sup>3</sup> W. wird in eine Lsg. von 0,74 Mol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 33% ig. wss. A. heftig eingerührt, bis ein p<sub>H</sub> von 6,5 erreicht ist. Dann verd. man das Sol mit 95% ig. A. auf 1 Liter, läßt bei n. Temp. 48 Stdn. stehen, extrahiert das Gel mit Ae. u. befreit es im Autoklaven bei 70 kg/cm<sup>2</sup> u. 250° von Flüssigkeit. Weißes, stark wasserabweisendes Gel, das sich beim Eintauchen in W. u. Erhitzen unter n. Druck nicht kontrahiert. — Man kann auch Sole u. Gele aus Interkondensationsprodd. aus niedrigen Alkylsiliconen u. niedrigen Alkylsiliconsäuren mit oder ohne Kieselsäure herstellen. Z. B. mischt man zu 184 cm<sup>3</sup> einer Wasserglaslsg. (3,27 mol. für SiO<sub>2</sub> u. 1,96 mol. für NaOH) 27,8 cm<sup>3</sup> einer 5,38 mol. Na-Methylsiliconatlsg., gießt das Gemisch in 138 cm<sup>3</sup> 3,7n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum p<sub>H</sub> 4,55, gibt 1290 cm<sup>3</sup> 95% ig. A. zu, filtriert Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab, bringt das klare, beständige Sol in einen Autoklaven von 3 Liter



Inhalt, erhitzt auf 375°, bis der Druck 175 kg/cm<sup>2</sup> beträgt, läßt den Dampf innerhalb ½ Stde. ab, vermindert den Druck in einer weiteren halben Stde. auf 30 mm Hg, kühlt den Autoklaven auf 150° ab u. öffnet ihn. Es fallen 1500 cm<sup>3</sup> eines durchscheinenden, stark wasserabweisenden Aerogels (D. = 3 g/Liter) an. — Weitere Beispiele. (F. P. 944 432 vom 1/4. 1947, ausg. 5/4. 1949. A. Prior. 10/2. 1945.) DONLE. 7189

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Edward L. Kropa, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Herstellung und Polymerisation von Allylhalogensilicänen*. Man läßt Mg-Allylbromid u. SiCl<sub>4</sub> in wasserfreiem Ae. oder Allylbromid, Mg u. danach SiCl<sub>4</sub> in wasserfreiem Ae. miteinander reagieren. — Zu 96 (Gewichtsteilen) Mg-Spänen in 212 wasserfreiem Ae. gibt man in 225 Min. 180 Allylbromid in wasserfreiem Ae. u. rührt noch 1 weitere Stunde. Man dekantiert das gebildete GRIGNARD-Reagens u. gibt es in 2 Stdn. zu 102 SiCl<sub>4</sub> in 141 wasserfreiem Ae., läßt ca. 1 Tag stehen, filtriert u. wäscht mit Äthyläther. Aus Filtrat u. Waschäthyläther entfernt man das Lösungsm. u. erhält eine Fl., die folgende Fraktionen liefert: 1. Kp.<sub>15</sub> 30–42°; 2. 45–58°; 3. 60–80°. Die Fraktionen 2 u. 3 sind hochkonz. an *Diallyldichlorsilican* neben wenig anderen Allylchlor-silicänen u. vielleicht wenig Tetraallylsilican. 10 der Fraktion 2 in 22 Bzl. werden langsam in ca. 50 W. gegossen. Die Benzolschicht wird dann abgetrennt u. säurefrei gewaschen. Nach Entfernung des Bzl. erhält man 6,5 einer klaren, farblosen, viscosen Fl., vermutlich *Diallyldioxy-silicol*, das sich zu einer Mischung von Polymeren u. Kondensationsprodd., den *Siliconen*, kondensiert. Zu 3 dieser Fl. in 4,5 Toluol gibt man 0,1 Benzoylperoxyd u. erhält nach 24 Stdn. bei 100° ein hartes, etwas sprödes Harz, das durch Erhitzen bei 135° noch weiter gehärtet werden kann. — Weitere Beispiele betreffen die Herst. von *Diallyldichlorsilican*, Kp.<sub>13</sub> 50–73°, u. von *Monoallyltrichlorsilican*, Kp.<sub>14</sub> 34–60°. Je mehr GRIGNARD-Reagens angewandt wird, desto mehr Allylgruppen werden in das Silican eingeführt. In die durch Hydrolyse der Silicane erhaltenen Silicole kann man Glasplatten oder Kunstharzgegenstände, z. B. solche aus Mischpolymerisaten von Styrol mit ungesätt. Alkydharzen, tauchen u. die erhaltenen Überzüge durch Erhitzen polymerisieren. Diese Filme sind außerordentlich hydrophob. Die Silicole u. Allylchlor-silicane oder Silicone können in Lsg. mit ungesätt. Alkydharzen oder Vinylverbb. oder anderen ungesätt. Stoffen polymerisiert werden. Die Polymerisate dienen zur Herst. von Gußkörpern, als Schichtkörper oder als Bindemittel für Glas, Gewebe, Papier, Asbest, Polyamide. Statt der Allylchlor-silicane kann man auch Allylfluorsilicane herstellen. (A. P. 2 465 731 vom 1/8. 1944, ausg. 29/3. 1949.) PANKOW. 7189

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

R. A. Crawford und G. J. Tiger, *Verbesserte Verarbeitung von GR-S durch Änderung der Mischmethoden*. Es wurde versucht, zu Mischungen zu gelangen, die die ausgezeichneten Verarbeitungseigg. eines Divinylbenzolbrücken enthaltenden Polymeren (GR-S-60) u. die Festigkeitseigg. von n. GR-S haben. Verss. mit Banbury-Mischungen mit GR-S-60 u. Mischungen aus GR-S-60 u. GR-S zeigten, daß das Mastizieren bei sehr hohen Temp. (nahe 200°) in hohem Maße die Verarbeitbarkeit u. die Festigkeitseigg. dieser Mischungen verschlechtert. Bei 5 Min. langem Kneten im Banbury bei 200° einer Mischung von GR-S mit 0,5 (Teilen) S, 1,5 2-Mercaptobenzothiazol u. 50 Gasruß vor dem Zusatz anderer Stoffe erhielt man eine leicht verarbeitbare Mischung, die einer GR-S-60-Banbury-Mischung sowohl in der Verarbeitbarkeit als auch in den Festigkeitswerten überlegen war. Darüberhinaus kam die Verarbeitbarkeit dieser Mischung der einer bei niedriger Temp. hergestellten Walzenmischung mit GR-S-60 nahe u. übertraf deren Festigkeitseigenschaften. Mit anderen brückenbildenden Stoffen wurden die besten Eigg. mit einer 5 Min.-Mischung bei 200° erhalten mit Amberol ST-137; Butyl-8, S u. Captax; Durez resin 12687 u. Captax; Telloy oder Vandex, ZnO u. S; Äthyl-Tuads; Thio-β-naphthol u. S; oder Polyac. Bei der Übertragung auf die Praxis wurde dieses Verf., wenn überhaupt, nur wenig zusätzliche Arbeit bei der Herst. der Reifenmischungen verursachen, u. es würden keine neuen Zusätze benötigt. Die Mischung würde in einem einzigen Banbury-Gang fertig gemacht u. für die Spritzmaschine geeignet sein. (Ind. Engng. Chem. 41. 592–96. März 1949. Akron, O., Univ. of Akron, Government Laborr., B. F. Goodrich Co.)

OVERBECK. 7236

L. H. Howland, W. E. Messer, V. C. Neklutin und V. S. Chambers. *Die Wirkung tiefer Polymerisationstemperaturen auf einige Eigenschaften von GR-S-Vulkanisaten*. Es wurden Copolymere aus 71 Butadien u. 29 Styrol bei 5, 2 u. 18° hergestellt, daraus Reifenmischungen; die tieferen Temp. ergaben Vulkanisatverbesserungen, bis zu 30% höhere Reißlasten, 2–9fache Verbesserung des Biegerißwiderstands u. besseren Abnutz-widerstand, der an jenen von Naturkautschuk herankommt oder gar ihn übertrifft. (Rubber Age [New York] 64. Nr. 4. 459–64. Jan. 1949. Naugatuck, Conn., U. S. Rubber Co.) Synth. Rubber. Div. ESCH. 7236



M. F. Torrence, *Die Vulkanisation von Neopren mit Antimontrisulfid*.  $Sb_2S_3$  erhöht den Modulus, die Härte u. die Elastizität u. verringert die bleibende Dehnung u. die Wärmeholung von Neoprenmischungen. Das Maß der Wrkg. ist direkt proportional der Konz. des  $Sb_2S_3$  u. wird mit weniger Verlust an Verarbeitungssicherheit erzielt als bei Verwendung von Permalux. Der Einfl. des  $Sb_2S_3$  auf die Härte u. die Spannung bei schwacher Dehnung ist geringer als bei Dehnungen nahe dem Bruch. Es ist wirksam in Abwesenheit anderer Aktivatoren, wie  $MgO$  u.  $ZnO$ . Einige andere Sulfide haben die gleiche Wrkg. wie  $Sb_2S_3$ . (Ind. Engng. Chem. 41. 641—43. März 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Rubber Labor.) OVERBECK. 7236

Heresite & Chemical Co., übert. von: Charles Henry Hempel, Manitowoc, Wis., V. St. A., *Polymerisieren von Butadien u. /oder seinen Homologen oder Halogensubstitutionsprodd., auch zusammen mit anderen polymerisierbaren Verbb. in wss. Emulsion in Ggw. von etwas Alkalimetallhydroxyd u. einem cycl. symm. KW-stoff mit 6 C-Atomen zu einem Weichkautschuk in ca. 90%ig. Ausbeute*. Man polymerisiert eine Mischung von 50—90 (Teilen) Butadien, 10—50 Styrol (oder Acrylonitril), 100—140 W., 2—15 Seife, 0,2—2  $NaOH$ , 0,1—4  $K_2S_2O_8$  u. 10—20 Bzl. oder Cyclohexan bei 36—46° unter 45 lbs/sq.in. (A. P. 2 467 382 vom 30/1. 1947, ausg. 19/4. 1949.) PANKOW. 7237

Universal Oil Products Co., Chicago, Ill., übert. von: Joseph D. Danforth, Downers Grove, Ill., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von konjugierten Diolefinen und Vinylverbindungen*. Man polymerisiert Butadien-(1.3) (I), Isopren, Vinylchlorid oder -bromid, Acrylnitril, Styrol (II),  $\alpha$ -Methylstyrol, bes. Mischungen von I u. II in wss. Emulsion in Ggw. eines Dispergiermittels aus 1—50 Gewichts-% eines Partialesters aus einer Fettsäure mit 10—20 C-Atomen im Mol. u. einem wasserlösl. Polyoxalkylenderiv. von Hexiten u. ihren Anhydriden, bes. Sorbitan, Sorbid, Mannitan, Mannid u. Pentaerythrit. 2160  $cm^3$  einer wss. Lsg. (pH 8—9), enthaltend 20 Gewichts-% Polyoxalkylensorbitanmonooleat, 50 Tropfen  $NH_4OH$  u. 3 g  $K_2S_2O_8$ , werden in einem Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl mit 1185  $cm^3$  einer KW-stoffmischung aus 4,1 (Mol.-%) Propylen, 0,5 Propan, 36,0 I, 3,2 Isobutylene, 15,0 n-Butylenen, 35,0 Butanen, 1,6 Pentanen u. 4,6 II bei 70° F 20,5 Std. erhitzt. Die Reaktionsmischung wird in Aceton gegossen, um die Emulsion zu brechen. Man erhält 200 g (58,5 Gewichts-%) eines I-II-Mischpolymerisats, berechnet auf das angewandte I-II-Gemisch. Das weiße kautschukähnliche Prod. wäscht man mit Aceton, mischt mit 1% Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, trocknet u. formt es in einem Walzwerk zu Platten, ähnlich dem Kreppgummi. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 466 212 vom 28/2. 1945, ausg. 5/4. 1949.) KONARSKY. 7237

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Joseph B. Dickey, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Mischpolymerisaten aus Acylamino-2-butadien-(1.3) und anderen polymerisierbaren Verbindungen in Mengenverhältnissen von 1—99% mit den üblichen Katalysatoren in Lsg., Emulsion oder Substanz*. Genannt sind die Mischpolymerisate  $[R = -2\text{-butadien-(1.3)}]$  von Acetylamino-R (I), Propionylamino-R, Benzoylamino-R oder N-Phenylcarbamid-R u. Vinylacetat (II), von N-Phenylmalonamid-R u. Methylacrylat (III), von 1-Methyl-N-methyl-2-phenylcarbaminsäureester-R oder Cyan-1-sulfamylacetamino-R u. III, von Äthyluramid-R mit Vinylchlorid (IV), von Acetylhydrazo-R oder Acetoxy-1-N-phenylbutyrylamino-R mit IV, von N-p-Anisylmethoxyacetylamino-R u. Styrol (V), von I u. Äthylen (VI), von Propionylamino-R, VI u. V, von Butyrylamino-R, IV u. VI, von Tetrahydrofuroylamino-R, IV u. Vinylidenchloridfluorid, von N-o- oder -p-butylphenylbutyrylamino-R, Diisopropylfumarat u. Isopropenylacetat, von N-Äthyl-I, Methylisopropenylketon (Methylvinylketon, Methyl- $\alpha$ -fluorvinylketon, Benzalacetone, 2-Acetylmethylvinylketon) u. V (Vinyl-naphthalin, p-Chlorstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\alpha$ -Acetoxystyrol), von N-Butyl-I, Acrylnitril (VII) u. V, von N-Lauryl-I, VII u. Methylmethacrylat, von N-Äthyl-I u. V, von N-Methyl-I u. Butadien-(1.3) (VIII), von Diacetylamino-R (IX), VIII u. Isobutylene, von N- $\beta$ -Acetoxyäthyl-I, II u. IV, von N- $\beta$ -Methoxyäthyl-I, Isopropenylacetat, IV u. Fumarnitril. — Durch Einleiten von  $BF_3$  in eine Mischung aus 2 g IX, 54 g VIII u. 5 g Isobutylene bei  $-50^\circ$  erhält man eine zähe, elast., vulkanisierbare Masse. — Der Erweichungspunkt dieser Polymeren liegt höher als der entsprechender Polymerer mit Aminobutadien oder Butadien. (A. P. 2 458 355 vom 22/12. 1945, ausg. 4/1. 1949.) PANKOW. 7237

Montclair Research Corp., übert. von: John B. Rust, West Orange, N. J., V. St. A., *Tiefstemperaturmischpolymerisation von Isoolefinen und ungesättigten Ketonen mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren bis  $-40$  bis  $-100^\circ$* . Man kühlt z. B. 0,5 (Gewichtsteile) Isopropenylmethylketon u. 6 Isobutylene auf  $-60^\circ$  u. leitet unter Rühren  $BF_3$  in die Mischung. Kautschukartiges, in Bzl. u. Heptan lösl. Polymeres. Auch Isoamylene oder Isohexylene u. Methylenn-amyl- oder -isobutylmethylketon, Mesityloxyd, Methylvinylketon, Isophoron, Phoron, Furfurylidenacetone u. a. können im Verhältnis Isoolefin: Keton wie 10:1—5 angewandt



werden. Die höheren Ketonanteile machen das Polymere klebriger. (A. P. 2 469 788 vom 5/6. 1944, ausg. 10/5. 1949.) PANKOW. 7237

Firestone Tire & Rubber Co., übert. von: Charles Robert Johnson, Akron, O., V. St. A., *Koagulieren wässriger Dispersionen plastischer Massen*, bes. von *Buna* oder *Kautschuk*. Man versprüht den Latex in Form feiner Tropfen unter der Oberfläche eines fl. Koagulators. Das Koagulat fällt in gut auswaschbarer u. leicht auf dem Filter zu handhabender Form an. — Vorrichtung. (A. P. 2 459 748 vom 28/6. 1945, ausg. 18/1. 1949.) PANKOW. 7237

Firestone Tire & Rubber Co., übert. von: Robert L. Bebb, Akron, O., V. St. A., *Koagulieren von Kunstkautschuklatex*, der fettsaure Salze als Emulgator enthält, mit Al-Salzen oder Alaun. Das Koagulat läßt sich gut verarbeiten, die Vulkanisate zeigen bessere Dehnungseigg. u. eignen sich für Luftschläuche, Reifendecken, Raupen für Schlepper. Als fettsaure Salze sind Na-, K-, NH<sub>4</sub>-Oleat, -Stearat, -Palmitat, -Laurat genannt. (A. P. 2 459 740 vom 15/4. 1944, ausg. 18/1. 1949.) PANKOW. 7237

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

M. Bollmann, *Aus der Welt der „niederer“ Sinne*. Nach Erörterung der „niederer Sinne“ Geschmack u. Geruch, ihrer Zusammenhänge u. Deutung der physiol.-chem. Vorgänge bei Betätigung dieser Sinne versucht Vf. eine Einteilung u. Ordnung der Riechstoffe („einheitliche“, synthet., isolierte, künstliche; „zusammengesetzte“ natürliche pflanzlicher u. tier. Herkunft, u. künstliche), wonach die einzelnen Gruppen seiner Einteilung kurz besprochen werden. (Parfümerie u. Kosmetik 30. 5—8. April 1949.) PEUKERT. 7260

G. H. Cheesman, *Geruchsklassifizierung*. (Soap, Perfum. Cosmet. 22. 697. Juli 1949.) FREYTAG. 7260

R. W. Moncrieff, *Eine neue Geruchstheorie*. Nach der Theorie des Vf. müssen Riechstoffe flüchtig sein u. eine Molekularkonfiguration besitzen, die zu bestimmten Stellen der Geruchsnerven komplementär ist. (Perfum. essent. Oil Rec. 40. 279—85. Aug. 1949.) GRAU. 7260

D. Dervichian, *Von der Rolle der Adsorption beim Geruch*. Leichtverständliche Darst. der Vorgänge bei der Adsorption von Moll. im Hinblick auf ihre Bedeutung bei Geruchswahrnehmung. (Ind. Parfümerie 4. 137—41. Mai; 211—15. Juni; 252—56. Juli 1949.) L. LORENZ. 7620

Charles Morel, *Spitzennoten in der Parfümerie*. Vf. bespricht den Begriff und die Wrkg. der für die moderne Parfümerie charakterist. „Spitzennoten“, die durch Einarbeiten von Fettaldehyden oder terpenfreien Citrusölen in die Riechstoffbasis erzielt werden. Es werden für eine Reihe von Geruchstypen u. Kompositionen Hinweise über ihren Aufbau unter Benutzung der passenden Aldehyd-Spitzennote gebracht. (Soap, Perfum. Cosmet. 22. 1119—23. Okt. 1949.) SEIFERT. 7276

Charles Morel, *Weitere Bemerkungen über Spitzennoten in der Parfümerie*. (Vgl. vorst. Ref.) Die besondere Eignung einiger wertvoller äther. Öle in der Parfümerie wird besprochen. Vf. schlägt ferner für die einzelnen gebräuchlichen Geruchskomplexe u. -basen Rezepturen von Fettaldehydgemischen vor. (Soap, Perfum. Cosmet. 22. 1227—30. Nov. 1949.) SEIFERT. 7276

Roy J. Huttleston, *An Schönheitsmitteln und Seifen Verfärbung verursachende Parfümbestandteile*. Die Tatsache der Verfärbung durch Bestandteile von Parfümen bei kosmet. Prodd. beschränkt sich bes. auf alkal. reagierende Mittel, wie Toilettenseife, Stearatkremes, Seifen-Shampoos u. Badesalze. Alkalispuren fördern die Oxydation durch den Luftsauerstoff. Außerdem weisen viele Parfümkomponenten die Neigung zu Kondensations-Rkk. auf, die ebenfalls durch Alkali begünstigt werden. Vor allem die Aldehydgruppe ist in dieser Beziehung wirksam. Erhöht wird die Aktivität durch 1 oder 2 freie H-Atome am  $\alpha$ -Kohlenstoff. Phenylacetaldehyd liefert in Seifen sofort Braunfärbung unter Geruchsverlust. Hydrozimaldehyd hingegen ist schon stabiler. Zimaldehyd gibt Gelbfärbung. Citral, mit einer Doppelbindung in  $\alpha,\beta$ -Stellung zur Aldehydgruppe, ergibt an Licht u. Luft gelbbraune Verfärbungen u. harzähnlichen Geruch. Große Schwierigkeiten bereitet Vanillin, Heliotropin u. Eugenol, ebenso Cumarin. Jasmin u. Neroli-Parfüm, aber auch Cibet verursachten Verfärbungen in Seifen u. Kremes, obwohl sie an sich beständig sind. Das in ihnen enthaltene Indol, Methylanthranilat u. Skatol bedingt die Verfärbung. Methylnaphthylketon ist nicht so empfindlich gegen Licht. Es kondensiert sich mit Anisaldehyd in Ggw. von Alkali zu einer gelben Verbindung. Synthet. Moschus, arom. Verb. mit 2—3 NO<sub>2</sub>-Gruppen als Verunreinigungen enthaltend, ist die Ursache einer Blaufärbung von Seife. Mit Aldehyden oder Ketonen bildet sich aus einem Bestandteil des synthet. Moschus ein gelbes oder rötlichbraunes Produkt. In Seifen u. Kremes kann



die Verfärbung durch Benzylsalicylat vermindert werden. Beständig gegen Alkali sind Parfüme, die Alkohole enthalten. (Soap, Perfum. Cosmet. 22. 993—94. Sept. 1949. Schimmel & Co., Inc. U. S.) FREYTAG. 7284

R.-M. Gattefossé, *Formulaire du parfumerie et de cosmétologie*. Paris: Girardot. 1950. (368 S.) fr. 1600.—  
Ernest Guenther, *The Essential Oils*. Vol. II. Constituents. New York: D. Van Nostrand Co.; London: Macmillan & Co. 1949. (XIII + 852 S.) s 55.—

#### XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

H. C. S. de Whalley, *Reiner Zucker, seine Vorbereitung für die Analyse*. Raffinierter Rohzuckersaft wird nach der Carbonisation u. Filtration in der üblichen Weise mit Kohle versetzt u. der Saft mit 0,10% Aschen- u. 0,09% Invertgeh. (beides bezogen auf Trockensubstanz) nach dem Abziehen der Kohle vor dem ersten Kochen in einer ROBERTS-Maschine mit 45 lbs W. statt wie sonst üblich mit 3,5 lbs gewaschen. — Die Analyse ergibt (auf Trockensubstanz bezogen): Invertzucker 0,001—0,002%, Asche 0,001—0,002%, organ. Nicht-Zucker-Substanzen 0,0015—0,003%, Zucker als Differenz 99,996—99,993%. — Sodann wird noch eine Prüfmeth. angegeben zur Best. des Wassergeh., des Geh. an Asche mittels Leitfähigkeitsmessung u. des Invertzuckergeh. mittels der Methylenblau meth. des Verfassers. (Int. Sugar-J. 51. 223. Aug. 1949.) WALCKER. 7416

H. H. Dodds, *Chemie in der Zuckerindustrie*. Nach Beschreibung der in Südafrika hauptsächlich angebauten Zuckerrohrsorten u. der Zus. des Erntegutes bespricht Vf. die hinsichtlich der Analyse von Zuckerrohr u. seiner Bestandteile üblichen Analysemethoden. Des weiteren wird die Herst. von Zucker aus Zuckerrohr unter besonderer Berücksichtigung der Gewinnung von Nebenprodd. beschrieben. Abschließend nennt Vf. die wichtigsten Forschungszentren der Welt auf dem Gebiet der Rohrzuckerindustrie unter kurzer Erörterung ihrer Aufgabengebiete u. Leistungen. (South African ind. Chemist 3. 102—05. Juni 1949. Mount Edgecombe, S. A. Sugar Ass., Exp. Stat.) GERHARD GÜNTHER. 7440

L. F. Wiggins, *Die Chemie des Zuckerrohrs*. Überblick über die Prodd. und Nebenprodd. des Zuckerrohrs u. ihre Verwendung. (Int. Sugar-J. 51. 329—32. Dez. 1949. Imp. Coll. of Tropical Agric., Sugar Technol. Dep.) CARLS. 7440

A. Shearer, *Zuckerrohrwachs, seine Extraktion, Entaschung und Bleichung*. Die zur Extraktion geeignetsten Lösungsmittel sind einige KW-stoffe (Bzl.). Der Wassergeh. kann bis zu 25% betragen. Das Entaschen (Raffinieren) des Rohwachses wird mit n. oder verd. HCl vorgenommen. Zum Trennen in Hart- u. Weichwachs wird 97%ig. A. empfohlen. Die Bleichung des Wachses erfolgt am besten durch Kochen mit KClO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Durchblasen von Luft. (Int. Sugar-J. 51. 196—98. Juli 1949. Moreton Central, Nambour, Queensland.) SCHAMBACH. 7440

William L. Owen, *Einige Gärungscharakteristica von verdorbener Rohrzucker melasse*. Die Unters. des Vf. haben folgendes ergeben: Eine Zugabe von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu unverdorbener Melasse bewirkt eine Steigerung, zu verdorbener dagegen eine Abnahme der Gärungswirksamkeit bei der Äthylalkoholgewinnung. In unstabilen Melassen sind die Aminosäuren an Invertzucker in Form von N-Glykosiden gebunden, so daß der Stickstoff nicht von der Hefe assimiliert werden kann. Beim Erhitzen oder Lagern wird der Komplex zerstört unter Bldg. von CO<sub>2</sub> u. Verlust von Zucker. Dabei geht aber der N wieder in seine ursprüngliche Form über u. wird dadurch für die Hefe verwertbar. (Int. Sugar-J. 51. 81—84. März; 109—11. April 1949. Baton Rouge, La.) SCHAMBACH. 7440

—, *Dulcin im Sirupgefäß*. Die Süßkraft von Dulcin (I) beträgt das 200—275fache der des Rohrzuckers (II), aber nur die Hälfte der des Saccharins (III), demgegenüber es den weiteren Nachteil hat, daß es in konz. Lsgg. nicht aufbewahrt werden kann. Es wird eine Vorschrift für kaltbereitete Sirupe aus I u. II, gegebenenfalls unter Zusatz von III, gegeben. (Bottling 1949. 50—52. Juli.) WALCKER. 7446

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

Henry C. Sherman, *Fortschritte in der Ernährungschemie*. Fortschrittsberichte unter besonderer Berücksichtigung der ernährungswichtigen Vitamine. (Chem. Engng. News 27. 1990—92. 11/7. 1949. New York.) GRIMME. 7630

S. Gericke, *Mineralstoffe in unserer Ernährung*. Die CaO- u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bilanz unserer Nährmittel ist zur Zeit ziemlich schlecht. Zur Steuerung des CaO-Mangels wird eine Beigabe von Calciumlactat, zum Ausgleich der P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaO-Bilanz von Calciumphosphat empfohlen. (Natur u. Nahrung 4. 14—15. Jan. 1950.) GRIMME. 7630



G. E. Forstner und C. H. F. Fuller, *Über das Verpacken zubereiteter Lebensmittel*. Allg. Darlegungen. (Chem. and Ind. 1949. 803—05. 19/11.) REIF. 7630

—, *Ein Streit über Emulgatoren*. Bericht über einen in Amerika ausgebrochenen Meinungsstreit über Wert u. Unwert von Emulgatoren für die Herst. von fettspendenden Backhilfsmitteln. (Chem. Weekbl. 45. 524. 13/8. 1949.) OVERBECK. 7674

—, *Brot aus Molkeneiweiß*. Hinweis darauf, daß im MILVITA-Brot (MILVITA G. m. b. H., Stade) das Mehl bis zu 25% durch Molke ersetzt ist. (Molkerei-Ztg. 3. 24—25. 8/1. 1949.) KUNZMANN. 7674

W. Lintzel, *Der Rattenwachstumstest in der Beurteilung von Brot und Nährmitteln*. Vf. berichtet über zum Teil eigene Verss. zur Best. des Nährwertes von Cerealieinweiß, auch in Kombination mit Lysin u. Tryptophan bzw. mit Casein, Soja u. Fischeiweiß, mittels Rattenwachstumstest. Auch der Grad der Schädigung von Eiweiß durch therm. Behandlung (Backen, Autoklavieren) u. Erwärmen mit 1% ig. Natronlauge wurde auf diese Weise festgestellt. (Getreide, Mehl Brot 3. 158—60. Aug. 1949.) EBERLE. 7674

Horst Riethus, *Versuche zur Kultur der Sojabohnen*. (Natur u. Nahrung A. 3. Nr. 3/4. 6—7. Febr. 1949. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswiss.)

V. KRUEGER. 7694

W. Bening, *Einheimischer Anbau der Sojabohne*. (Natur u. Nahrung A. 3. Nr. 3/4. 5—6. Febr. 1949.)

V. KRUEGER. 7694

Andreas Lembke, *Ungeteiltes Gemelk oder standardisierte Trinkmilch?* Es wird eine standardisierte Trinkmilch gefordert, deren Fettgeh. durch Zugabe von erhittem Rahm zur pasteurisierten Rohmilch eingestellt wird. Zur Ausschaltung bakteriolog. Mängel wird Kontrolle der pasteurisierten Trinkmilch auf pathogene Keime u. Einbeziehung der Keimzahl bei der Punktbewertung verlangt. — Es wird auf daraus sich ergebende Vorteile für die Kinderheilkunde hingewiesen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 1176—77. 29/9. 1949. Kiel, Bakteriolog. Inst. der Vers.- u. Forschungsanst. für Milchwirtsch.)

BALLSCHMIETER. 7756

Dagmar Talce, Tatjana Köhler und R. Hirschmann, *Süßgerinnung der Milch*. Die Süßgerinnung der Milch wird durch labbildende Bakterien bewirkt. Sehr oft kommt es jedoch zu einer kombinierten Lab-Säure-Gärung. Geringfügige Veränderungen in der Milch z. B. verschied. Salzkonz., können eine Ausflockung durch Lab begünstigen. Das  $p_H$ -Optimum für Bakterienlab liegt bei 6—7. In einer süßgeronnenen Milch kommt eine Vielzahl von Bakterienarten vor. Das Vorhandensein von Milchsäurebakterien schließt eine Labgerinnung nicht aus. Vertreter der Coli-Aerogenes-Gruppe sind gleichfalls labbildend. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 71. 3—4. 5/1. 1950. Weihenstephan, Bakteriolog. Inst. der Süddtsch. Vers.- u. Forschungsanst. für Milchwirtsch.)

SALM. 7756

Erich Puck, *Edel-Pilzkäse, eine Spitzenware deutscher Produktion*. Beschreibung des dem Roquefort ähnlichen, jedoch aus Kuhmilch hergestellten deutschen Edelpilzkäses. Labzeit 3 Stdn. bei 26—28°, Abtropfenlassen der Molke, Einfüllen des Bruchs in Al-Formen u. Beimpfen mit Schimmelpilzkulturen. Nach 24std. Gärung bei 36° u. 100%iger Luftfeuchtigkeit gelangen die Käse in das Salzbad (mit HCl auf einen Säuregrad von 10° SH eingestellt) u. schließlich in den Reifungsraum mit 95—100% relativer Luftfeuchtigkeit bei 10—20°. Endgültige Reifung nach Anstechen der Käse zwecks Belüftung für die Entw. des Schimmelpilzes bei 2—5° mindestens 2 Monate lang. (Molkerei-Ztg. 2. 555. 4/12. 1948.)

GRAU. 7760

Waldemar Steffel, „*Bergader*“-Edelpilzkäse, ein deutsches Markenerzeugnis. Unter Bezugnahme auf die Ausführungen von E. PUCK (vgl. vorst. Ref.) macht Vf. darauf aufmerksam, daß bereits seit dem Jahre 1928 in Traunstein/Obb. Edelpilzkäse bester Qualität hergestellt wird. Die Herst. unter Verwendung von Penicillium Roquefort-Reinkulturen wird eingehend beschrieben. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 70—71. 27/1. 1949. Waging am See.)

GRIMME. 7760

W. Lewis und A. Eden, *Getrocknetes Gras hoher Qualität*. Der Nährwert von getrocknetem Gras ist nach Vf. proportional nicht seinem Geh. an Carotin, sondern an Rohprotein, der nach einer Gleichung von S. J. WATSON wie folgt berechnet werden kann: S.E. = 38 + 0,9 x (S.E. = Stärke-Äquivalent u. x = Proteingeh. der Trockensubstanz); P.E. = x — 5,5 (P.E. = Protein-Äquivalent). (Agriculture [London] 56. 12—15. April 1949. Cambridge, Nat. Agric. Advisory-Service.)

WALCKER. 7790

Alexander Patrick McWilliam und John Duckworth, *Die Herstellung von Elefantengrassilage und ihr Futterwert für tropisches Rindvieh*. Bericht über groß angelegte Silageverss. mit Elefantengras (Peunischum purpureum). Durch die Silage traten Respirations- u. Gärungsverluste von 13,7% auf. Bei vergleichenden Fütterungsverss. bei Milchvieh zwischen frischem u. euriliertem Gras ergab sich für die Silage eine nur geringe Abnahme



an Futterwert. Die Milchproduktion verringerte sich um  $4,23 \pm 1,68\%$ . (Trop. Agric. 26. 16—23. Jan./Juni 1949. Trinidad.) GRIMME. 7790

F. A. Dieckmann, *Die nützliche Quecke*. Besprochen werden Botanik, Inhaltsstoffe u. Verwendungsmöglichkeiten, z. B. als Droge, Futtermittel u. Kaffee-Ersatz. (Natur u. Nahrung B. 3. Nr. 3/4. 25—26. Febr. 1949.) V. KRUEGER. 7790

Swift & Co., übert. von: Levi Scott Paddock, Chicago, Ill., *Behandlung frischer Tierleber mit Enzymen*. Die (z. B. Rinder-) Leber wird in die 0,01—0,1% ig. Lsg. eines proteolyt. Enzyms (z. B. Bromelin, Trypsin oder bes. Papain) gelegt, die gegebenenfalls noch 5 bis 25% Salz enthält, u. darin 10—30 Min. einem Vakuum von 20—30 inch Hg ausgesetzt. Durch diese Behandlung werden die zähen, auch nach dem Zubereiten schwer zu zerkauenden Blutgefäße gedehnt u. geöffnet, ohne dabei zu zerplatzen, so daß die Enzymlsg. eindringen u. das Enzym sich auf der Wandung der Gefäße ablagern kann. Die nach Aufhebung des Vakuums aus der Lsg. entfernten Leberstücke werden abgewaschen, gekühlt (36—38° F) bzw. gefroren u. gelagert. Bei der Zubereitung wird durch die Erwärmung das bis dahin in Ruhe befindliche, auf den Gefäßwänden abgelagerte Enzym wirksam u. bewirkt, daß die zähen Blutgefäße zart u. genießbar werden, ohne daß das übrige Fleisch übermäßig weich wird. — Beispiele. (A. P. 2 471 282 vom 16/6. 1945, ausg. 24/5. 1949.)

ASMUS. 7751

Armour and Co., Chicago, Ill., übert. von: Havard L. Keil, Clarendon Hills, und Raimond H. Borkenhagen, Chicago, Ill., V. St. A., *Entfärben von Blut*. Durch Verschieben der etwa neutralen Rk. des Blutes nach der sauren oder alkal. Seite mit beliebigen anorgan. oder organ. Säuren u. Alkalien oder/u. Erwärmen auf 55—65° wird das Hämoglobin gespalten in Hämatin u. Globulin. Das freie Hämatin läßt sich leicht z. B. durch Peroxyde (am besten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oxydieren, d. h. bleichen oder völlig entfärben. Das Alkalischemachen ist dem Ansäuern vorzuziehen, da die Proteine dabei in ihrer Wasserlöslichkeit u. Koagulierbarkeit weniger beeinträchtigt werden. Nach dem Oxydieren wird neutralisiert. Man erhält strohgelbe bis fast klare Prodd., die im Farbton dem durch Zentrifugieren von Blut gewonnenen, hämoglobinfreien Serum entsprechen. Auch (minderwertiges) Schlachtblut von Tieren u. geronnenes oder vom Fibrin befreites Blut läßt sich auf diese Weise zu Prodd. für die Behandlung von Leder u. Textilien oder die Klärung von Chemikalien usw. verarbeiten, wozu sonst nur blutkörperchenfreies u. darum fast farbloses Serum verwendet wurde. Das so entfärbte Blut kann zu fester M. eingedampft oder durch Sprühtrocknen zu feinem, losem Pulver getrocknet werden. Im Gegensatz zum zentrifugierten Blut enthält das nach dem neuen Verf. gebleichte oder entfärbte Blut den gesamten Proteingeh. (mit Klebkraft u. Koagulierbarkeit) des frischen Blutes. — Beispiel. (A. P. 2 466 710 vom 17/10. 1945, ausg. 12/4. 1949.)

SCHREINER. 7751

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

Bruno Hassel, *Rationellere Verwertung von Tierkörpern und tierischen Abfällen*. (Vgl. C. 1950. I. 1295.) Um gegenüber den üblichen Verff. eine bessere Verwertung der Fette zu erzielen, wird empfohlen, den anfallenden Futtermitteln durch Benzineextraktion das Fett bis auf 3—4% zu entziehen. Es werden Vorschläge zur prakt. Durchführung dieser Maßnahme gemacht. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 301—02. 6/7. 1949.) OYERBECK. 7872

A. Audouin und G. Levavasseur, *Ultraschallmulgierung von Pflanzenölen*. Es wird der Mechanismus der Ultraschallerzeugung, die dabei auftretenden Schwierigkeiten, bes. bei der Messung der Ultraschallenergie, u. die Verwendung des Ultraschalls zur Emulgierung von pflanzlichen Ölen kurz dargelegt. Die dabei erhaltenen Resultate haben nur speziellen Wert für die Bedingungen, unter denen gearbeitet wurde. Ein isothermes Arbeiten erwies sich als unmöglich. (Food 18. 190. Juni 1949.) WALCKER. 7894

L. Hartman, *Raffination von Vitamin A-haltigen Ölen*. Die durch ein brit. Patent (K. C. D. HICKMAN u. DESTILLATION PRODUCTS, INC., E. P. 526 289) geschützte Anreicherung an Vitamin A in Leberölen durch Molekulardest. setzt voraus, daß das Ausgangsöl frei von störenden Verunreinigungen u. von freien Fettsäuren ist. Zur Entsäuerung zieht man die Alkali- (z. B. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Raffination heran; man vermutet, daß durch diese Behandlung die Wirksamkeit des Vitamins A beeinträchtigt wird (durch Adsorption am Soapstock). Vf. zeigt an einem Leberöl (Groper-Öl), daß ein Verlust nicht eintritt, wenn man das im Soapstock hinterbleibende Öl mit seinem Vitamin A-Geh. in die Überschlagsrechnung mit einbezieht. Daraus wird abgeleitet, daß die Alkaliraffination die rationelle Meth. zur Reinigung von Ölen für die Molekulardest. darstellt. Bemerkte wird zusätzlich, daß die im Patent angegebene Steigerung der Vitamin A-Wirksamkeit auf einem experimentellen Irrtum beruht. (Nature [London] 163. 722—23. 7/5. 1949. Wellington, N. Z., Dep. of Sci. and Industrial Res., Fats Res. Labor.) TÄUFEL. 7898



Hermann Stadlinger, *Deutsche Rohstoffprobleme der Paraffinoxydation*. Zusammenfassende Übersicht über Herst. u. Verwendbarkeit techn. Paraffine für die katalyt. Oxydation zwecks Gewinnung von Fettsäuren bes. für die Seifenindustrie u. die Herst. synthet. Fette. Behandelt werden Braunkohlenparaffine, Tieftemperaturhydrierungs-(TTH-) Paraffin u. „Fischer-Gatsch“. Vorschriften über die Qualität der zu oxydierenden Paraffine. (Dtsch. Chemiker-Z. 1. 55—60. Nov. 1949. Köthen/Anh.) ECKSTEIN. 7902

Bernward Garre und Hans Huber, *Spezialphosphate*. Eigg. u. Verwendung der aus den sauren Orthophosphaten durch Erhitzen entstehenden Spezialphosphate, wie Pyro-, Poly- u. Metaphosphate, werden beschrieben. Bes. die Eignung des Kaliummetaphosphats wird an Hand von Arbeitsvorschriften u. Rezepten für die Zwecke der Textilreinigung u. als Zusatz zu Fein- u. Kernseifen erläutert. — Diagramm. (Seifen-Oel-Fette-Wachse 75. 533—35. 7/12. 1949; 76. 1—4. 4/1. 1950. Wiesbaden-Amöneburg, Anorgan. Labor. der Chem. Werke Albert.) SEIFERT. 7910

J. C. Vlughter, *Chemische Waschmittel, insbesondere die technische Herstellung von Mersolaten in Deutschland*. Überblick über die in Deutschland industriell hergestellten synthet. Reinigungsmittel auf Basis Arylalkylsulfat (*Nekal, Leonil*), Fettsäure (*Igepone*), Polyäthylenoxyd (*Igepale*) u. Fettalkoholsulfat (*Gardinol*), deren Gesamtproduktion vor dem Kriege ca. 2500 t/Jahr betragen hat. Die FISCHER-TROPSCHE-Synth. lieferte als weitere Ausgangsstoffe: Paraffingatsch (Kp. 320—450°), der zu Fettsäuren oxydierbar ist (40000 t/Jahr Seife), Olefine, die durch das OXO-Verf. in prim. Alkohole umwandelbar sind u. Gasöle (Kp. 240—320°), die nach Sulfochlorierung (MERSOL-Verf.) ca. 80000 t/Jahr *Mersolat* ergaben. Das aufhydrierte Gasöl (*Mepasin*) wird hierbei unter Belichtung mit SO<sub>2</sub> u. Cl<sub>2</sub> behandelt u. gibt je nach Belichtungsdauer (bis zu 18 Stdn.) *Mersol D, H* oder 30 mit 82, 45 bzw. 30% Sulfochlorid. Durch Verseifen mit NaOH erhält man hieraus die *Mersolate*. (Chem. Weekbl. 45. 198—99. 26/3. 1949.) FREE. 7912

Lever Brothers Co., Maine, übert. von: Edward M. James, Winchester, Mass., V. St. A., *Fraktionieren von ungesättigten Glyceridölen*, bes. von *Sojabohnenöl*, im Gemisch mit einem nichtpolaren Lösungsm., z. B. PAe., Hexan, Trichloräthylen oder anderen chlorierten KW-stoffen. Das Öl wird mit dem Lösungsm. (1—20fache Menge) bei —20 bis —60° F verrührt u. dabei auf diese Temp. rasch abgekühlt. Dabei trennen sich zwei Prodd., u. zwar ein festes amorphes Prod. von geringerer JZ. u. eine fl. ölige Fraktion mit höherer JZ., welche den größten Teil des Lösungsm. enthält. Beide Fraktionen werden in einer Zentrifuge getrennt. Die Fraktion mit der kleineren JZ. wird hydriert u. liefert ein *Speisefett*. Die Fraktion mit hoher JZ. besitzt verbesserte trocknende Eigenschaften. (A. P. 2 459 820 vom 23/6. 1943, ausg. 25/1. 1949.) F. MÜLLER. 7895

Miami Boller & Machine Co., Inc., Akron, O., V. St. A., übert. von: Melvin J. Napier, Akron, O., V. St. A., *Gewinnung von Öl und Futtermitteln*. Tier- u. pflanzliche Abfälle aller Art, bes. von Fischen, werden zerkleinert, dann durch einen Kocher gedrückt, wobei die M. heftig bewegt u. dabei weiter bis zu einem Brei zerkleinert wird. Dieser wird gemahlen u. in einen Abscheidetank übergeführt, in dem das Öl nach oben u. die festen Stoffe zu Boden gehen, während in der wss. Fl. gegebenenfalls der Leim verbleibt. Das Öl wird abgezogen u. über einem Abscheider in den Lagertank geleitet. Der Bodensatz wird entfernt, getrocknet u. verpackt; gegebenenfalls wird aus der wss. Lsg. der Leim gewonnen. Die Anlage wird elektr. kontrolliert u. läßt sich auch auf Schiffen einbauen. (A. P. 2 468 636 vom 28/2. 1945, ausg. 26/4. 1949.) OYERBECK. 7899

Lever Brothers Co., Cambridge, Mass., übert. von: Norbert W. Ziels, Leonia, und Werner H. Schmidt, Grantwood, N. J., V. St. A., *Katalytische Hydrierung von flüssigen pflanzlichen Ölen*, wie Erdnuß-, Baumwollsaat- oder Sojaöl, mit einem schwefelhaltigen Katalysator, z. B. einem Nickelkatalysator mit 1,38—5% S-Geh., zwecks Gewinnung eines bei n. Temp. festen Fettes, das bei Körpertemp. fl. ist. Der Katalysator wird hergestellt durch Erhitzen des Metallkatalysators mit einem geschwefelten Öl (hergestellt durch 2std. Verrühren mit ca. 1% Schwefelblume bei 95°), z. B. Sojaöl, im Zuge der Hydrierung von Öl, die z. B. mit H<sub>2</sub> bei 170° unter einem Druck von 20 lbs/sq.in. ausgeführt wird. Man erhält gehärtete Fette, die bes. für die *Margarineherst.* geeignet sind. (A. P. 2 468 799 vom 20/10. 1943, ausg. 3/5. 1949.) F. MÜLLER. 7901

Procter & Gamble Co., Ivorydale, übert. von: Willy Lange und Robert G. Folzenlogen, Cincinnati, O., V. St. A., *Herstellung von Seife aus hydrierten pflanzlichen Ölen*, z. B. Soja-, Lein- oder Baumwollsaatöl. Zur Vermeidung einer Verfärbung der aus den hydrierten Ölen hergestellten Seifen wird das in den Ölen enthaltene  $\gamma$ -Tocopherol (I), das sich an der Luft leicht zu dem rot gefärbten I-o-Chinon oxydiert, bei der Hydrierung durch Zusatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder einer organ. Peroxydverb. vor der späteren Oxydation geschützt. Hierfür geeignete Peroxyde sind z. B. Cyclohexen-, Hydrinden-, 1-Oxydodecyl-



3-p-Menthenylhydroperoxyd, Monoperphthalsäure, Octahydroanthracen-, Propyl-, Tetrahydronaphthylhydroperoxyd. — Gegebenenfalls werden die I enthaltenden Öle mit elementarem Sauerstoff oxydiert, bis sie einen Peroxydwert von 0,6—1 haben. Danach werden die Öle hydriert u. zu Seifen verarbeitet. (A. P. 2 473 154 vom 12/12. 1945, ausg. 14/6. 1949.) F. MÜLLER. 7911

Atlas Powder Co., Wilmington, Del., übert. von: George E. Barker, Pleasant Hills, Del., V. St. A., *Synthetisches Reinigungsmittel*. Ein bes. zum Waschen von Baumwollgeweben geeignetes Reinigungsmittel besteht aus einem Gemisch von 5—95, bes. 60 bis 85 Gew.-% eines *Sulfonats*, z. B. des Na-Sulfonats eines alkylsubstituierten aromat. KW-stoffes der Bzl.- oder Naphthalinreihe, in welchem die Alkylgruppe 9—16 C-Atome besitzt, u. 95—5, bes. 40—15 Gew.-% eines Polyoxyäthylenesters eines organ. Säuren enthaltenden Stoffes, wie Naturharz oder Tallöl, der im Durchschnitt 12—30, bes. 20 Oxyäthylengruppen je COOH-Gruppe enthält. Als alkylsubstituierten aromat. KW-stoff verwendet man bes. ein Gemisch aus Alkylbenzolen, in welchem die Alkylgruppen die C-Atom-Kettenlänge des KW-stoffgemisches des Kerosins besitzen. Die neuen Mittel finden als trockene Gemische oder als wss. Lsgg. von geeigneter Konz. Verwendung. — 2 Tabellen, 7 Beispiele. (A. P. 2 469 493 vom 2/7. 1947, ausg. 10/5. 1949.) RAETZ. 7913

Griffin Chemical Co., California, übert. von: Paul M. Ruedrich, Berkeley, Calif. V. St. A., *Herstellung von öllöslichen Petroleum sulfonaten* aus einem *Petroleumöl* durch Zusatz von 5—15 Gew.-% eines öllösl. *Petroleum sulfonats* (I) vor dem Zusatz u. der Einw. der konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durch den Zusatz von I wird die Menge der bei der Raffination von Petroleumölen gebildeten öllösl. Sulfonsäuren (Mahogany Säuren) beträchtlich erhöht; dadurch werden wertvolle *Emulgierungs-, Reinigungs- u. Rostschutzmittel* gewonnen. — 2 Diagramme. (A. P. 2 462 829 vom 28/5. 1946, ausg. 22/2. 1949.) F. MÜLLER. 7917

Mathieson Chemical Corp., übert. von: Eric R. Woodward, New York, und Ivar Malmstrom, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Wollfett*. Wollfett (I) wird mit Natriumchlorit (II) u. Natriumhypochlorit (III) in wss. Lsg. behandelt, wobei es wichtig ist, daß II u. III nicht gleichzeitig, sondern nacheinander dem zu bleichenden I zugesetzt werden u. daß im alkal. Bereich gearbeitet wird. 4000 (Teile) rohes I werden in einem offenen Kessel unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft geschmolzen, 430 wss. II-Lsg. mit 12% akt. Cl u. unmittelbar danach 40 techn. III mit 130% (?) akt. Cl, in 400 W. gelöst, zugegeben u. 1½ Stdn. erhitzt. Anschließend wird das I mit W. in üblicher Weise gewaschen. Die nach A. S. T. M. gemessene Farbe der I wurde durch diese Behandlung von 6 auf 4 aufgehellt. (A. P. 2 481 463 vom 30/1. 1947, ausg. 6/9. 1949.) LÜTTGEN. 7925

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

M. Treiwass, N. Schorygina und S. Rogowin, *Untersuchungen über Struktur und Eigenschaften der Cellulose und ihrer Ester*. 26. Mitt. *Die Gewinnung von Präparaten von Monocarboxycellulose und ihren Estern*. (25. vgl. C. 1950. I. 239.) Bei Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf Cellulose werden deren prim. OH-Gruppen am 6. C-Atom zu COOH-Gruppen unter Bldg. von *Monocarboxycellulose* (I) oxydiert. I u. deren Ester vgl. Vff. mit entsprechend gewonnenen Präpp. der *Alginsäure* (II) u. *Pektinsäure* (III). Schon eine geringe Anzahl von in das Cellulosemol. eingeführte COOH-Gruppen erhöhen die Hygroskopizität der Prodd. unter gleichzeitiger Steigerung der Löslichkeit in NaOH. Während Linters in 2%ig. NaOH unlösl. ist, wird I mit 3,6% COOH zu 15,0% gelöst u. mit 10,2% zu 100%. Auch II (21,7% COOH) löst sich vollständig. Nitroester von I zeigen eine starke Abhängigkeit in der Löslichkeit in Aceton von anwesenden COOH-Gruppen in 6-Stellung. In Ggw. von W. nitrierte I mit 1,3% COOH löst sich zu 81% in Aceton, in wasserfreiem Nitrierungsgemisch gewonnene I-Ester mit 1,56% COOH lösen sich zu 18,7% u. solche mit 3,6% nur zu 9,7%. Nitrierte II u. III lösen sich vollständig. Die Löslichkeitserniedrigung bei Vorliegen von COOH-Gruppen in 6-Stellung wird von Vff. auf Esterbindungen zwischen COOH- u. OH-Gruppen benachbarter Cellulosemol. zurückgeführt. Im Falle von II wird innermol. Veresterung angenommen u. bei III dürfte ein Teil der COOH-Gruppen durch Methoxygruppen ersetzt sein, wodurch eine Esterbldg. zurückgedrängt wird. Methylerte u. anschließend nitrierte I war gleichfalls in Aceton gut löslich. — Acetylierungsverss. in homogener Phase ergaben, daß die Ggw. von COOH-Gruppen der Makromoll. der Polysaccharide in 6-Stellung die Acetylierungsgeschwindigkeit stark erniedrigt. Während Linters unter den von Vff. angewandten Bedingungen in 7 Stdn. vollständig verestert waren, benötigte man bei I mit 1,9% COOH 24 Stdn. Verlängerung der Acetylierungszeit führt zu vollständigerer Acetylierung u. gleichzeitig zu einer Erhöhung der Löslichkeit der Acetylierungsprodd. in Aceton. Einen analogen Effekt der Verlangsamung des Acetylierungsprozesses findet man bei II u. III. Auch bei Vornahme der Acetylierung



von Cellulose oder I in heterogener Phase findet man eine starke Verzögerung der Acetylierungsgeschwindigkeit bei Vorliegen von COOH-Gruppen in 6-Stellung. Auch in diesen Fällen nehmen Vff. Esterbindungen zwischen benachbarten Cellulosemoll. an. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22, 1214—24. Nov. 1949. Moskau, Textil-Inst., Lehrstuhl für Kunstfasern.) ULMANN. 7954

**Karl Borgin**, *Die Löslichkeit der Cellulose in starken Elektrolyten, besonders Natriumzinkat*. Beim Auflösen oder Quellen von Cellulose in starken Elektrolyten nimmt man die Bldg. von Verb. zwischen Cellulose u. Lösungsm. an, über deren Natur noch wenig bekannt ist. Auch das Lösungsvermögen von Na-Zinkatlgg. für Cellulose u. die Erleichterung der Auflösung von Cellulose in Alkali durch Na-Zinkat kann auf Bldg. lösl. Verb. zwischen Cellulose u. Zinkat beruhen. Um die Natur dieser Verb. zu klären, wurde die Geschwindigkeit des Austausches von Zinkationen in Lsg. mit radioakt. Zinkationen in stark gequollener Cellulose untersucht. Als Indikator diente radioakt. Zink 65 von der amerikan. Atomgewichtskommission (Oak Ridge). Die in einer radioakt. Zn enthaltenen Na-Zinkatlgg. bis zu einem gelähnlichen Zustand (nicht bis zu vollständiger Lsg.) gequollene Cellulose wurde nach Abzentrifugieren des überschüssigen Lösungsm. in eine Lsg. von inakt. Na-Zinkat von der gleichen Konz. wie vorher gebracht. Die Geschwindigkeit des Austausches von radioakt. Zinkat in der Cellulose gegen inakt. in der Lsg. unter verschied. Bedingungen wurde gemessen an der Erhöhung der Radioaktivität der ursprünglich inakt. Lsg. mittels GEIGER-MÜLLER-Zählrohrs. Der Austausch erfolgte sehr schnell; nach den ersten 5 Min. war der größte Teil des radioakt. Na-Zinkats ausgetauscht. Aus der Austauschgeschwindigkeit ließen sich Schlüsse auf den Typ der Verb. zwischen Na-Zinkat u. Cellulose ziehen: Hauptvalenzbindungen oder eine Bindung der Zinkationen entsprechend der des H in den OH-Gruppen der Cellulose sind auszuschließen, Ionenverb. nach der Austauschgeschwindigkeit zwar möglich, aber aus chem. Gründen unwahrscheinlich. Die Verb. muß labil sein u. nur im Gleichgewicht mit der Lsg. existieren; das Zinkation dürfte durch Wasserstoffbrückenbindungen oder Dipol-Dipol-Kräfte gebunden sein. Dem Bericht über die Unters., die z. T. in USA durchgeführt wurde, sind längere Ausführungen über das Löslichkeitsverh. der Cellulose (Quellungsvorgänge als Vorstufen der Lsg.; starke Kräfte zwischen den einzelnen Cellulose-Moll., Steifheit des Mol. u. dichte Packung als wahrscheinlich zusammenwirkende Ursachen für die Unlöslichkeit der Cellulose in W. u. schwachen Elektrolyten) vorausgeschickt. (Norsk Skogind. 3. 96—103. April 1949. A. S. Borregaard.) V. DECHEND. 7954

**Paul Walter**, *Kollodiumwollen*. Übersichtsarbeit (21 Literaturzitate). Nach einem kurzen Hinweis auf die bestehenden Trivialnamen des Cellulosenitrats (C. N.) werden die Ausgangsmaterialien, der Nitrierungsvorgang sowie die Ausbeute, die Stabilität u. die Polymerisation, die Lsg. u. Viscosität sowie die Verwendungsmöglichkeiten des C. N. behandelt. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 3. 252—59. Aug. 1949.) P. ECKERT. 7970

**A. P. Petrow**, *Die Entleimung von Papier*. Unter Einw. von elektr. Entladungen (Hochspannung, stille Entladungen, negativ geladene Kathodenstrahlen) tritt eine Entleimung von Papier ein. Derartig entleimte Papiere werden durch Nacherwärmung wieder leimfest. Die ausschließliche Erklärung der Leimungsvorgänge auf Grund elektr. Theorien widerspricht den Erfahrungen der Praxis. Unterss. zeigten, daß der p<sub>H</sub>-Wert der zu leimenden Stoffmasse (etwa 4,4) von großer Bedeutung für den Verlauf der Leimung ist. Vf. erörtert die Ursachen der Entleimung u. kommt zu der Schlussfolgerung, daß die Hauptursachen der Leimungsschwierigkeiten in der Temp. der Trockenzylinder zu suchen ist. Diese ist z. B. im Sommer niedriger wie im Winter, deshalb ist auch die Leimung im Sommer manchmal schlechter. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 24, Nr. 5. 10—15. Sept./Okt. 1949.) ECKE. 7978

**W. Rudolfs und E. Axe**, *Unterschied in der Beschaffenheit von Abwasser aus Papierfabriken*. Die Beschaffenheit des Abwassers von Papierfabriken zeigte auch bei Herst. ähnlicher Sorten große zeitliche u. betriebsgebundene Unterschiede. Reine Cellulosefasern erhöhen den BSB bis zu 79%, Fasern von Zeitungspapier nur bis 16%. Der Faseranteil betrug bis zu 80% der Feststoffe, der Faserverlust zwischen 30—700, im Mittel 420 mg/Liter. Durch Absetzen sind 42—61%, durch Fällmittel 80—90%, durch Vakuumfilter 23—68% rückgewinnbar. Flockungsmittel setzen den BSB des Ablaufes am stärksten herunter. (Gas- u. Wasserfach 90. 563. 15/11. 1949.) MANZ. 7982

People in the territory of the United States, übert. von: Roy H. Baechler, Madison, Wis., V. St. A., *Behandeln von Holz*. Man imprägniert Holz oder andere Cellulosestoffe gegen Verfall u. Insekten mit einer kalten wss. Lsg., die 1—5% lösl. Ni-Salz, wie NiSO<sub>4</sub>, 6 H<sub>2</sub>O, Alkalimetall-Ion, wie Na-Ion, Arsensäure-Ion, wie NaH<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub>, u. Chromsäure oder Dichromat, wie Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 2 H<sub>2</sub>O, in solchen Mengen enthält, daß das Alkalimetall dem



Ni-Salz-Anion annähernd chem. äquivalent u. das Verhältnis von Cr zu Ni mindestens ca. 2:100 u. höchstens etwa 60:100 ist. — 1 Beispiel. (A. P. 2 469 427 vom 30/7. 1946, ausg. 10/5. 1949.)  
RAETZ. 7953

Svenska Cellulosaaktiebolaget, Stockholm, Schweden (Erfinder: U. G. Fryklund und F. L. Bolin), *Eindampfen von Celluloseabfallaugen durch Einspritzen in einen Verbrennungs-ofen*. Die Lauge wird durch ein Rohr eingespritzt, das während des Einspritzens ohne seitliche Verdrehung vorwärts u. rückwärts gezogen wird. Die Lauge spritzt hierbei gegen eine Wand, doch ist der Spritzweg verschied. lang, so daß eine gute Verteilung über die ganze Offenbreite erzielt wird. Vorrichtung. — Zeichnung. (Schwed. P. 124 180 vom 9/11. 1945, ausg. 1/3. 1949.)  
J. SCHMIDT. 7957

E. Steenstrup, Stockholm, und J. O. Naucelér, Stocksund, Schweden, *Rückgewinnung von Soda aus Sulfatablauge*. Die Lauge wird im Schmelzofen nach vorhergehender Eindickung verbrannt. Die Rauchgase werden zunächst in einem Dampfkessel ausgenutzt u. dann einen direkt arbeitendem Wärmeaustauscher zugeleitet. Die Schmelze wird in W. gelöst. Der hierbei entwickelte Dampf wird ebenfalls dem Wärmeaustauscher zugeleitet. Er gibt hier seine Wärme unter teilweiser Kondensation ab. Diese Arbeitsweise gewährleistet eine weitgehende Ausnutzung der in den Rauchgasen u. dem Dampf aus der Lsg. enthaltenen Wärme. — Vorrichtung. Zeichnung. (Schwed. P. 125 342 vom 15/1. 1947, ausg. 28/6. 1949.)  
J. SCHMIDT. 7963

Eastman Kodak Co., ausg. von: William O. Kenyon und William F. Fowler jr., Rochester, N. Y., V. St. A. *Herstellung oxydierter, nitrierter Cellulose* (I) durch Behandlung trockener I mit einer wasserfreien Mischung von NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> u. einem halogenierten KW-stoff, wobei letzterer u. NO<sub>2</sub> in etwa gleichen Mengen vorhanden sein sollen, während die HNO<sub>3</sub> etwa 4—25% der gesamten Fl. u. I 2—5% der Fl., mit der sie behandelt wird, beträgt: Beispiele: 5 g bei 110° 2 Stdn. getrocknete I-Gaze werden einer Mischung von 60 g trockner, fl. N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 60 g bes. gereinigtem CCl<sub>4</sub> u. 5 g wasserfreier 100%ig. HNO<sub>3</sub> zugesetzt. Der Behälter wird darauf abgedichtet u. bei n. Temp. 3 Stdn. mechan. bewegt. Dann wird die Gaze entfernt, mehrmals mit CCl<sub>4</sub>, dann mit Ae. u. schließlich mit dest. W. gewaschen, so daß die Lauge auf Bromthymolblauslg. neutral reagiert. Darauf läßt man I bei Raumtemp. trocknen. Eine Probe ergab 7,54 Carboxyl u. 2,8 N. (A. P. 2 472 591 vom 29/3. 1946, ausg. 7/6. 1949.)  
HAUG. 7971

## XVIII b. Textilfasern.

Heinrich Netz, *Der Trocknungsvorgang in Theorie und Praxis*. Es werden die Berechnungsgrundlagen des Trocknungsvorganges in der Textilindustrie gegeben. (Textil-Praxis 5. 11—15. Jan. 1950.)  
P. ECKERT. 8024

R. Friedemann, *Das Düsentrockenverfahren und seine Entwicklung*. Im allg. versteht man unter Düsentrocknung eine Einrichtung, in der erhitzte Gase (Luft oder Dampf) mit großer Geschwindigkeit durch Düsen auf bzw. durch das Trockengut (Textilien) geblasen werden, wodurch das in dem Textilgut sich befindende W. zum Verdunsten gebracht wird. Entsprechende für die Textilindustrie geeignete App. sowie deren Arbeits- u. Wirkungsweise werden besprochen. — Schemat. Darstellungen. (Textil-Praxis 5. 59 bis 62. Jan. 1950.)  
P. ECKERT. 8024

Heinz Körner, *Infrarot-Trocknung in der Textilindustrie*. (Textil-Praxis 5. 67—69. Jan. 1950.)  
P. ECKERT. 8024

A. J. Hall, *Bleichen, Färben und Ausrüsten. Rückblick auf das erste Halbjahrhundert*. Vf. gibt einen Überblick über die Entw. des Jiggers sowie über die Fortschritte auf dem Gebiet des Bleichens u. der Überwachung des Bleichprozesses. (Text. Mercury Argus 122. 102. 104. 107. 20/1. 1950.)  
P. ECKERT. 8032

E. E. Halls, *Die wasserabweisende Ausrüstung von Textilien*. Besprochen werden die physikal. Vorgänge bei der Absorption von W. durch verschied. Faserstoffe. Die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit wird an Hand mehrerer Kurven gezeigt. Im Anschluß hieran geht Vf. auf die verschied. Verff. zur wasserabweisenden Ausrüstung von Textilien ein. Behandelt werden: Die Ausrüstung mit Stärke, mit gehärtetem Leim u. gehärteter Gelatine, die Imprägnierung mit Al(OH)<sub>3</sub>, die Ausrüstung mit Al-Harz-Seifen, mit Wachs u. Wachsemulsionen, mit Gummi, plast. Massen u. a. m. (Text. Mercury Argus 122. 107. 109—10. 20/1. 1950.)  
P. ECKERT. 8032

Konrad Quarthal und Kurt Beideck, *Moderne Chintzausrüstung*. Unter Chintzausrüstung ist eine Glanzappretur zu verstehen. Die Weichheit der Prodd. läßt sich durch verschied. Faktoren ermöglichen: Durch Polymerisation geeigneter gleichartiger Monomerer, z. B. Äthyl- u. Butylacrylsäureester (*Acronol*-Dispersionen u. -Lsgg. oder *Plextol*-Dispersionen u. -Lsgg.); durch Mischpolymerisation von Acrylsäureestern mit Vinylchlorid, Vinylacetat, Vinyläthern u. Styrol (*Acronal*-Dispersionen u. Lsgg.); durch die



Plastizierung harter Polymerisate auf Basis von Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol mit gelatinierenden Weichmachern (*Monolith, Lutofan, Plectol, Styrofon* u. *Vinapas*-Dispersionen u. Lsgg.). Für die Schlußstriche können Prodd. wie *Plastopal I* u. *Igamid 1 C* bzw. *6 A* verwendet werden. Darauf hingewiesen wird, daß auch Stärke-Wachs-Chintz mit den genannten Schlußstrichmaterialien abgedeckt werden kann. Die Arbeitsverf. werden angegeben. (Textil-Praxis 5. 41. Jan. 1950.)

P. ECKERT. 8032

Basil A. Dunell und Arthur V. Tobolsky, *Dynamische Eigenschaften von polymeren Stoffen*. Durch Anwendung einer Verteilungsfunktion von W. KUHN (Helv. chim. Acta 30. [1947.] 307. 464. 839) ergab sich folgende Beziehung:  $\eta_{dyn} w = \pi 2 \epsilon_0 \log_e 10$ . (Neigung der Relaxationskurve gegen den dekad. log der Zeit.)  $\eta_{dyn}$  = dyn. Viskosität,  $w/2\pi$  = Frequenz der harmon. Schwingungen,  $\epsilon_0$  = Fixierte Spannung, bei welcher die Relaxationsmessung ausgeführt wird. Die Meßdaten für die Relaxation an natürlichen u. synthet. kautschukelast. Körpern, ferner Nylon, Viscoseseide, Acetatfaser, Federkeratin, Naturseide u. Polyäthylenfaser stimmen mit obiger Gleichung gut überein. — 1 Tabelle. (Textile Res. J. 19. 631—32. Okt. 1949. Princeton Univ., The Textile Found. u. Frick Chem. Labor.)

ZAHN. 8040

Hans Böhringer, *Mechanisch-technologische Prüfverfahren an der Faserflocke*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1950. I. 140.) Besprochen wird zuerst der Begriff der Elastizität u. ihre verschied. Abarten. Anschließend geht dann Vf. näher auf die Zugelastizität ein u. wertet bei Elastizitätsverss. anfallenden Zahlenwerte aus. In diesem Zusammenhang werden die elast. Dehnung, der Elastizitätsgrad, die Elastizitätsgradabnahme, der Elastizitätsmodul, die Elastizitätsgrenze, die elast. Arbeit, der Wirkungsgrad des elast. Arbeitsvermögens sowie die elast. Zähigkeit behandelt u. die Zahlenwerte an Hand von Diagrammen diskutiert. — 4 Abbildungen. (Textil-Praxis 4. 479—81. Okt. 1949. Schwarza, Textilforschungslabor.)

P. ECKERT. 8040

Hans Böhringer, *Mechanisch-technologische Prüfverfahren an der Faserflocke*. 6. Mitt. (4. vgl. vorst. Ref.) Die Wirkungsweise des zur Best. der Dauerbiegefestigkeit verwendeten Prüfpapp. beruht darauf, daß man den Probekörper neben einer konstanten Zugspannung unter einem bestimmten Winkel wechselweise bis zum Bruch biegt. Diese besondere Beanspruchungsart ist gegenüber der n. stat. Festigkeitsprüfung durch vier Merkmale gek.: Die Prüfung erfolgt im dynam. Verf.; die Belastung des Prüflings ist phasenförmig; der Probekörper wird punktförmig angegriffen; ferner erfolgt die Beanspruchung in Querrichtung. Die Arbeitsweise des Prüfgerätes wird beschrieben u. die Berechnungsgrundlagen werden gegeben. (Textil-Praxis 4. 598—99. Dez. 1949. Textilforschungslabor.)

P. ECKERT. 8040

P. A. Ssimigin, *Verwendung von Huminstoffen*. Unterss. ergaben, daß Huminstoffe, die in stark alkal. Lsg. auf Baumwollgewebe aufgebracht werden, mit Kupfersalzen nur unzulänglich fixiert werden. Bichromate üben keinen merklichen Einfl. auf den Fixierungsprozeß aus. Wird das Gewebe jedoch nach der Tränkung mit der alkal. Lsg. der Huminstoffe mit verd. Essigsäure oder anderen Säuren behandelt, so erfolgt bei Nachbehandlung mit Kupfersalzlsg. eine dauerhafte Fixierung der entstehenden Verb. zwischen Kupfer u. Huminsäuren. Die beschriebene Behandlung schützt Baumwollgewebe vor der zerstörenden Wirkung von Mikroorganismen, Licht u. Wetter u. wird bes. als fäulniswidrige Imprägnierung empfohlen. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 7. 28—30. Juli 1949.)

SOMMER. 8044

Hans Ellner, *Wir veredeln wieder Baumwolle*. Allg. gehaltene Ausführungen ohne Literaturangaben. (Textil-Praxis 5. 42—44. Jan. 1950.)

P. ECKERT. 8044

William Honeyman, *Die Flachspinnmaschine als Ursache katalytischer Schädigungen beim Bleichen*. Die Schädigung wird durch die Bldg. von  $Cu_2S$  im Spinntrög u. dessen Niederschlagen auf den durchlaufenden Flachsfaden beim Bleichen des entsprechenden Gewebes infolge katalyt. Oxydation der Cellulose (Bldg. von Oxycellulose) verursacht. Beim Durchlaufen des Fadens durch den mit heißem W. angefüllten Trög scheiden sich Pektine, gummiartige Stoffe oder andere lösl. Pflanzenbestandteile aus der Flachsfaser ab, sammeln sich am Boden des Trogs u. dienen bestimmten Bakterien als Nährboden, die das im Spinnwasser befindliche Sulfat in  $H_2S$  überführen, wobei der  $H_2S$  mit dem im Spinnwasser befindlichen Cu reagiert. Die Spinntröge sind in der Regel mit Kupfer- oder Messing-Armaturen u. -beschlägen u. mit einem kupfernen Dampfzuleitungsrohr ausgestattet. Es hat sich nun gezeigt, daß in dem Trög, beispielsweise zwischen Beschlägen (Messing) u. Dampfzuleitungsrohr (Kupfer) ein kurzgeschlossenes Element entsteht, wobei Cu als Lösungselektrode wirkt. Die gemessenen elektr. Potentiale an den verschiedensten Spinnmaschinen schwankten zwischen 5 u. 100 Millivolt. An Hand zahlreicher Verss. werden die Ursachen der verschied. Potentialdifferenzen (Verwendung verschied. Metalle) behandelt. (Chem. and Ind. 1949. 663—67. 24/9.)

P. ECKERT. 8050



**Fr. Franz, Über das Trocknen von Wolle und Wollwaren.** Es wird die Frage behandelt, bei welchen Temp. die Wolle getrocknet werden kann, ohne sie zu schädigen. In diesem Zusammenhang wird auf folgende beim Trocknen der Wolle vorliegende Verhältnisse eingegangen. Das W. haftet an der Oberfläche, es dringt in die Poren der Wolle ein, es bringt die Wolle zur Quellung. Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen äußert sich Vf. über die verschied. techn. Möglichkeiten der Wolltrocknung unter Anführung entsprechender Apparaturen. (Textil-Praxis 5. 54—58. Jan. 1950.) P. ECKERT. 8060

**H. Zahn, Zur Einwirkung von Wärme auf Wolle.** Zusammenfassender Bericht (19 Literaturzitate) über Forschungsarbeiten hinsichtlich des Einfl. der Wärme auf Wolle u. andere Keratinfasern. Es hat sich gezeigt, daß trockene Wolle wesentlich widerstandsfähiger ist als feuchte oder Wolle in Ggw. von Wasser. Ergeben hat sich ferner, daß vortrocknete Wolle ohne Befürchtung einer Beschädigung für kurze Zeit auf 140—150° erhitzt werden kann, allerdings auch nur dann, wenn die Faser keine Chemikalien enthält, die die Wollproteine angreifen können. (Textil-Praxis 5. 7—10. Jan. 1950. Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) P. ECKERT. 8060

—, *Die Schädigung von Wolle durch Behandlung und Lagerung.* 1. Mitt. Einleitend werden die Analysendaten der Wolle wiedergegeben. Im Anschluß hieran wird der chem. Aufbau der Wollsubstanz sowie die Faserstruktur behandelt. Das Vergilben der Wolle auf dem Rücken des Schafes infolge des Einfl. des Lichtes u. der Atmosphären wird auf die Bldg. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Oxydation der SH-Bindungen zurückgeführt. In diesem Zusammenhang wird auch auf die photochem. Rkk. hingewiesen, die sich in der freien Natur am lebenden Wollhaar abspielen wodurch die Anfärbbarkeit der Faser in weitem Maße beeinflußt werden kann. (Wool Rec. Text. Wld. 76. 1401—02. 10/11. 1949.) P. ECKERT. 8060

—, *Die Schädigung von Wolle durch Behandlung und Lagerung.* 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Es wird ein kurzer Überblick über den Einfl. des Lichtes, der Waschlauge u. des Waschverf. auf die Eigg. der Wolle, bes. im Hinblick auf den Färbvorgang, gegeben. Weiter äußert sich Vf. über das Ranzig- u. Stockigwerden der Wolle. (Wool Rec. Text. Wld. 76. 1473—75. 17/11. 1949.) P. ECKERT. 8060

**J. A. Somers, Fortschritte bei der Herstellung synthetischer Fasern im Jahre 1949.** Übersichtsarbeit (41 Literatur- u. Patentzitate). (Brit. Rayon Silk J. 26. 59—60. Jan. 1950.) P. ECKERT. 8070

**J. David Reich und George C. Daul. Darstellung und Eigenschaften alkalilösllicher Metall-Carboxymethylcellulosefasern.** Ausgehend von handelsüblicher Carboxymethylcellulose (I) (Na-Salz) mit einer Säuregruppe je Glucoserest wurden Fasern gesponnen, wobei mehrwertige Metallverbb. dem Koagulationsbad zugesetzt waren. Die Metallionen vernetzen die Ketten durch Ausbildung von Salzbrücken. Am meisten eignete sich eine Mischung gleicher Teile 10%ig. Lsgg. von CuSO<sub>4</sub> u. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> zur Ausfällung von I. Es wurden Fasern mit Festigkeiten bis zu 2,1 g/grex hergestellt. Diese metallisierten Fasern waren in ihren Eigg. der in England entwickelten Alginatfaser ähnlich u. eignen sich bes. für bestimmte textile Verwendungen, wo eine alkalilösl. Faser gewünscht wird. (Textile Res. J. 19. 794—801. Dez. 1949. New Orleans, Southern Regional Res. Labor.) ZAHN. 8076

—, „Dynel“ — *Eine neue Zellwolle.* „Dynel“ ist die Handelsbezeichnung der von der CARBIDE & CARBON CORP. auf den Markt gebrachte Acrylnitrilfaser. (Text. Mercury Argus 121. 970. 18/11. 1949.) P. ECKERT. 8080

**G. Widmer, Nachweis von Melamin- und Harnstoffharzen in technischen Produkten.** In Erweiterung der bereits mitgeteilten Meth. (vgl. C. 1949. I. 147) werden genaue Vorschriften für den Nachw. von Melaminharz durch Hydrolyse mit 80%ig. Essigsäure u. Sublimation des Trockenrückstandes, Auflösen des Melaminsublimatringes u. mkr. Identifizierung als Melamin sowie als Pikrat angegeben. Harnstoffharze werden durch Hydrolyse mit 10%ig. Essigsäure (30 Min. 100°) zerlegt u. zu 10 cm<sup>3</sup> Filtrat 0,25—1,0 cm<sup>3</sup> einer 8%ig. Xanthidrolsg. in Methanol zugefügt. Nach dem Eindampfen u. Umkristallisieren in ¼ cm<sup>3</sup> Pyridin bilden sich Harnstoff-Dixanthat-Nadeln. Für verschied. Handelsprodd., welche Harze enthalten, werden die in den einzelnen Fällen erforderlichen Modifikationen des allgemeinen Untersuchungsganges zusammengestellt. — 18 Abbildungen. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 279—88. Aug. 1949. Basel, Ciba AG., Kunststoffabt.) ZAHN. 8100

**Emery Industries, Inc., Ohio, übert. von: Lou A. Stegemeyer, Cincinnati, Ohio, V. St. A., Herstellung von Oleonitril (I).** Man leitet 2½—3½ Std. NH<sub>3</sub>-Gas durch auf 310—340° erhitzte Ölsäure (II) unter einem Druck von 100—150 lbs/sq.in. mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 Liter NH<sub>3</sub>/kg II/Min. u. erhält I-Prodd. mit hoher JZ. u. geringen Gehh. an unerwünschten Nebenprodd. (nicht umgesetztem II, Ölsäureamid,



höhersiedenden Rückständen), die als *Zwischenprodd.* zur Herst. von *Textilhilfsmitteln* dienen sollen. Leitet man z. B. durch 1000 (Teile) II bei 320° NH<sub>3</sub> mit der genannten Geschwindigkeit unter 120 lbs/sq.in. 3 Stdn. lang, so erhält man ein I-Prod. mit JZ. 95 u. nur 0,3% II, 5% Ölsäureamid u. 7% höhersiedenden Prodd. u. Rückständen. Die Einhaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen ist von Wichtigkeit, da anderenfalls, z. B. bei Drucken unter 30 lbs/sq.in. oder langsameren NH<sub>3</sub>-Geschwindigkeiten bzw. Temp. >355° Prodd. mit bis zu 20% Rückstand u. JZZ. <70 anfallen. Die Mitverwendung von Dehydratisierungskatalysatoren ist unzweckmäßig, da ihre Abtrennung schwierig ist u. ihre Ggw. Anlaß zu unerwünschten Polymerisations-Rkk. geben kann. (A. P. 2 460 772 vom 4/5. 1948, ausg. 1/2. 1949.)

STARGARD. 8029

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: Arthur S. Nyquist, Cos Cob, und Edward L. Kropp, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Behandeln von Textilstoffen, die austauschbare Wasserstoffatome aufweisen.* Die Filz-, Schrumpf- u. Knitterneigung von organ. Textilstoffen mit austauschbaren H-Atomen, z. B. von weiß- oder polysaccharidhaltigen Textilstoffen, wie *Wolle, Baumwolle, Kunstseide* usw. in Form von Fäden, Fasern, Garnen oder Geweben kann man wie folgt wesentlich herabsetzen: Man imprägniert das Textilgut zunächst mit einer inakt. Lsg. oder Dispersion (unter Verwendung einer flüchtigen organ. Fl. bzw. einer solchen u. W.) eines umsetzungsfähigen Polymerisationsprod. eines Gemisches aus etwa 3—50, bes. 3—30 (Gew.-%) eines *Isocyanates* der allg. Formel CH<sub>2</sub>=CH—Ar—N=C=O (Ar = arom. KW-stoffkern mit Vinyl- u. Isocyanatgruppen) u. etwa 97—50, bes. 97—70 einer Verb., die mit dem Isocyanat polymerisierbar ist, eine einzige CH<sub>2</sub>=C<-Gruppe u. kein mit einer Isocyanatgruppe umsatzfähiges H-Atom besitzt. Hierbei werden aus der Lsg. oder Dispersion mindestens etwa 1, bes. 3—15 Gew.-% (bezogen auf Trockengewicht des Textilgutes) des Polymerisationsprod. von der Ware aufgenommen. Nun erhitzt man den so behandelten Textilstoff zwecks Verflüchtigung des W. u. der organ. Fl. (aus der Lsg. oder Dispersion) u. Rk. zwischen Textilgut u. Polymerisationsprod., wobei letzteres unlösl. wird. Als Isocyanat verwendet man bes. ein Vinylphenyl- oder Vinyltolylisocyanat, als 2. Reaktionsteilnehmer bes. eine Acrylsäureverb., wie Äthylacrylat, oder eine arom. Monovinylverb., wie Styrol; mit besonderem Vorteil findet ein Mischpolymerisat mit mindestens 2 Isocyanatgruppen im Mol., z. B. aus 5—20 (Gew.-%) eines Gemisches aus m- u. p-Vinylphenylisocyanat u. 95—80 Äthylacrylat, Verwendung. — 2 Beispiele. (A. P. 2 468 716 vom 16/4. 1947, ausg. 26/4. 1949.)

RAETZ. 8033

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, England, (Erfinder: M. Hopley und E. S. Lane), *Wasserabstoßendmachen von Textilgut.* Man imprägniert das Textilgut mit einer wss. Lsg. oder Suspension eines hochmol. quaternären Ammoniumsalzes, das eine therm. zersetzbare quaternäre Gruppe enthält. Das Textilgut wird getrocknet u. zur Zers. des Salzes erhitzt. Die Lsgg. oder Suspensionen sollen bis ca. 5% Alkohole oder Phenole mit mehr als 6 C-Atomen enthalten. Als solche Zusatzstoffe sind bes. 2-Äthylhexanol sowie ferner *n-Octanol, Rohterpentin, p-[tert.-Butyl]-phenol* oder *Oleylalkohol* geeignet. Diese Zusatzstoffe erniedrigen die Viscosität der Lsgg. oder Suspensionen u. ermöglichen eine Imprägnierung unter 40°. (Schwed. P. 124 196 vom 30/12. 1946, ausg. 15/3. 1949, E. Prior. 31/12. 1945.)

J. SCHMIDT. 8037

**Ralph H. McKee**, New York, N. Y., V. St. A., *Entglänzen von Geweben*, bes. getragene Kleidungsstücke aus Wolle oder anderem Fasermaterial. Man befeuchtet sie mit wss. z. B. 0,1%ig. neutralen Lsgg. gewebeerweichender Netzmittel, die durch Salzlsgg. nicht ausgefällt werden, u. zwar Sulfate u. Sulfonate hochmol. organ. Ester, Alkohole, Äther u. Amine, z. B. Gardinol, Triton, Ärosol, bes. aber Tergitol, (Na-3,9-Diäthyltridecanol-6-sulfat), läßt diese Lsgg. auf das Gewebe wenige Min. einwirken, bürstet dann das Gewebe mit nicht faserschädigenden steifen Bürsten, bes. solchen aus Kunstharzen, entfernt gegebenenfalls das Netzmittel durch Behandlung mit W. u. trocknet. Soll die Netzmittel-lsg. verschickt oder gelagert werden, so versetzt man sie mit einem puffernden Mittel, z. B. 0,01% NaPO<sub>3</sub>, u. genügenden Mengen einer schwachen Säure, wie Citronensäure, um eine Lsg. mit p<sub>H</sub> 7 zu erhalten. (A. P. 2 459 236 vom 28/9. 1944, ausg. 18/1. 1949.)

ROICK. 8039

**Hatters Fur Exchange, Inc.**, Walden, N. Y., übert. von: Michael Melqueen, Walden, U. V., V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Pelz, Haaren oder Wolle von Abfällen von Häuten und Pelzen.* Die aufzuarbeitenden Hautabfälle werden 24 Stdn. in 5 mol. HCl bei ca. 40° eingeweicht; das so vorbereitete Material wird bei p<sub>H</sub> 1—3 mit 1%ig. Pepsin-Lsg. 24 Stdn. bei etwa 40° behandelt. Die Badfl. wird abgelassen u. der Rückstand mit kochendem W. 2mal gewaschen u. darauf mit 1%ig. Sodalsg. zusammen mit 1%ig. Seifenslg. gewaschen oder z. B. mit fettlösenden Mitteln wie Trichloräthylen, Petroleum oder dgl. ca. 20 Min. gereinigt. Dann wird wieder mit kochendem W. 2mal gewaschen; vorzugsweise wird das gereinigte Material noch 20—30 Min. in ein Bad von 1%ig. Essigsäure



getaucht, die 1% einer quaternären organ. Ammoniumverb. enthält, u. zum Schluß getrocknet. (A. P. 2 480 761 vom 14/9. 1945, ausg. 30/8. 1949.) PETERSEN. 8067

Woonsocket Rayon, Inc., übert. von: Joseph L. Costa, Woonsocket, und William Harlow Kahler, Saylesville, R. I., V. St. A. *Reinigung von Viscose-Fällbädern durch Schaumflotation*. Das bei der Herst. von Formartikeln aus Viscose wiederholt verwandte Regenerationsbad, das z. B. 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, wird von den Verunreinigungen, die es bei der Regeneration der Cellulose aufnimmt, nach Zusatz eines Betains der Zus. Z (R<sub>1</sub> = Alkylgruppe mit 3–20 C, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> u. R<sub>4</sub> = Alkylgruppen, von denen

wenigstens eine 8–20 C-Atome enthält, wenn der C-Geh. von R<sub>1</sub> > 5 ist, u. X = COO– oder SO<sub>2</sub>– Rest) durch Schaumflotation wieder gereinigt. Das Z  $\begin{matrix} R_3 \\ | \\ R_2-N-R_4 \\ | \\ R_1-X \end{matrix}$  Betain ist als polare, wenig oder nicht zur Ionisation neigende Verb., die auch bei hohen Elektrolytkonz. schaubildend wirkt, ein guter Sammler für S u. a.

Verunreinigungen des Bades u. bildet keine Ndd. mit den im Bad üblicherweise enthaltenen Schwermetallen (Pb, Zn). Als bes. geeignet sind C-Cetyltrimethylbetain (in Konz. von 3·10<sup>-5</sup>–1·10<sup>-4</sup>%) u. C-Myristyltrimethylbetain (in Konz. von 3·10<sup>-6</sup> bis 8·10<sup>-5</sup>%) beschrieben. — Ausführungsbeispiele. (A. P. 2 462 948 vom 19/5. 1943, ausg. 1/3. 1949.) B. SCHMIDT. 8073

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: William M. Gearhart und Lester W. A. Meyer, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Fluoreszierende Celluloseester*. Im UV-Licht gelb fluoreszierende Celluloseester, auch gemischte Ester aus Fettsäuren mit 2–4 C-Atomen, erhält man durch Zusatz von 0,05–1% 2,2'-Dioxybenzalazin (I), berechnet auf die Estermenge. Größere I-Zusätze verändern die physikal. Eigg. der Celluloseester. Man kann I bei Verwendung eines Plastifizierungsmittels, z. B. Dimethyl-, Diäthyl- oder Dibutylphthalat, Tripropionin oder Dibutylsebacat (II) gleichzeitig mit diesen einarbeiten bzw., in Lösungsmitteln gelöst, auch in Lacke, Spinnlösungen u. dgl. einarbeiten. Man kann in dieser Weise z. B. 100 (Teile) Celluloseacetatbutyrat (12% Acetyl-, 37% Butyrylgeh.) mit 14 II u. 0,1 I verarbeiten. I erhält man durch Rk. von Hydrazinhydrat mit Salicylaldehyd analog der Herst. von Benzalazin. Die fluoreszierenden plast. Massen können zur Herst. von Armaturenbrettern für Kraftfahrzeuge bzw. die entsprechend behandelten Garne zur Herst. von effektvoller Bühnengarderobe dienen. (A. P. 2 464 128 vom 23/7. 1947, ausg. 8/3. 1949.) STARGARD. 8077

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: James Tennant Dickson, Tranent, East Lothian, Schottland, *Hochpolymere lineare Substanzen aus Diphenoxy-n-alkan-4,4'-dicarbonsäureestern*. Man stellt zunächst durch Erhitzen eines Überschusses von 1–5 Mol Polymethylenglykol mit 2–10 C-Atomen mit 1 Mol einer Diphenoxy-n-alkan-4,4'-dicarbonsäure mit 2–10 C-Atomen in der Alkangruppe oder deren funktionellen Derivv. einen Glykolester her u. erhitzt diesen Ester über den F. zum hochpolymeren Produkt. Man kann die Ester auch durch Umesterung, z. B. von *Diphenoxyäthan-4,4'-dicarbonsäurediäthylester* (I), H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>·OOC·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit den entsprechenden Glykolen herstellen. Die linearen Polyester können kalt gestreckt werden u. liefern feste geschmeidige Fasern mit orientierter Kristallstruktur. Sie haben leidlich definierte hohe FF., geringe Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln, Säure- u. Alkali-beständigkeit. Eine Mischung von 4,8 g I, 1,5 cm<sup>3</sup> Äthylenglykol u. 2,5 mg Li, in 1 cm<sup>3</sup> A. gelöst, wird im N<sub>2</sub>-Strom (sauerstofffrei) 2 Stdn. auf 197° erhitzt, bis die Hauptmenge des A. übergegangen u. die Esterbildg. vollendet ist. Der Ester wird nun auf 280° 30 Min. u. dann 5½ Stdn. im Vakuum erhitzt, wobei durch die Siedecapillare etwas N<sub>2</sub> eingeleitet wird. Das Polymerisat ist mikrokrist., hat einen F. von 235–245°, u. gibt Fasern mit guten Kaltstreckeigenschaften. In weiteren Beispielen gelangen *Diphenoxypropan-4,4'-dicarbonsäure-u. Diphenoxyhexan-4,4'-dicarbonsäurediäthylester* als Ausgangsstoffe zur Verwendung. A. P. 2 465 150 vom 29/12. 1945, ausg. 22/3. 1949. E. Prior. 23/8. 1943.) KONARSKY. 8081

Imperial Chemical Industries Ltd. und Andrew Harold Little, England, *Stabilisierung der Zwirnung von Fäden, die Stapelfasern aus linearen hochpolymeren Estern enthalten*. Die Ester werden durch Kondensation von Glykolen HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n ist eine ganze Zahl von 2–10) mit *Terephthalsäure* (derivv.) hergestellt, aus der Schmelze versponnen u. die anfallenden Fasern durch Recken orientiert sowie gegebenenfalls einer Wärmebehandlung unterworfen. Bes. geeignet ist *Polyterephthalsäurediäthylenglykolester* vom F. 240°. — Die Stabilisierung der Zwirnung geschieht dadurch, daß die Fäden einer Wärmebehandlung bei einer Temp. unterworfen werden, die mindestens 5% über der bei der Orientierung der Fasern oder bei ihrer weiteren Behandlung angewandten Maximaltemp., aber mindestens 30° unterhalb des F. der Fäden liegt; die Fäden werden dabei unter Spannung gehalten. Die Erhitzung geschieht z. B. dadurch, daß die Fäden mit einer erhitzten Oberfläche, etwa einer Metallspule, in Berührung kommen oder inerte heiße Gase oder Flüssigkeiten passieren. (F. P. 944 099 vom 22/3. 1947, ausg. 25/3. 1949. E. Prior. 22/3. 1946.)

DONLE. 8081



## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. C. Fieldner und L. L. Newman, *Überwindung von Mangel an metallurgischem Koks*. Die wichtigsten Maßnahmen sind: Steigerung der Produktion; Umstellung von bisherigen Koksverbrauchern auf andere Brennstoffe; Erhöhung des Hochofenwirkungsgrades, z. B. durch gutsortierten, hochwertigen metallurg. Koks; Verbreiterung der Kohlenbasis für die Herst. von metallurg. Koks, vor allem durch Mahlen u. Mischen unter zusätzlicher Verwendung schlecht oder nicht backender Kohlen; Entw. neuer Verkokungsöfen, die auch aus ungünstigen Rohkohlen hochwertigen Koks herzustellen vermögen. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 126. 402—05. 30/9. 1949. Washington, D. C.)

F. SCHUSTER. 8144

—, *Betrieb der Ofengeneratoren. Vergasungsgrad und Gaseigenschaften*. Für den Generatorbetrieb sind wichtig die Konz. der Hauptbestandteile im Gas ( $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{N}_2$ ), der Feuchtigkeitsgeh. des Gases, der Vergasungsgrad, die Dampfz. u. die Gastemp. am Generatorausgang. Für einen ausschließlich mit Koks betriebenen Generator werden diese Kennwerte u. ihre Ermittlung besprochen. (Gas J. 259. (101.) 587—88. 7/9. 1949.)

F. SCHUSTER. 8148

J. G. King, *Forschung im britischen Gasfach*. Definition des Begriffs Forschung. Organisation der Forschung in Großbritannien. Geschichte des Gas Research Board. (Gas J. 259. [101.] 101—03. 6/7. 1949.)

F. SCHUSTER. 8156

J. Bell, *Herstellung des Nebenproduktes Ammoniumsulfat. Allgemeiner Überblick bis zur heutigen Lage*. Verarbeitung des in Kokereien u. Gaswerken anfallenden  $\text{NH}_3$  zu  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . (Gas Wld. 130. Nr. 3394. Coking Sect. 37. Nr. 439. 7—13. 3/9. 1949.)

KLASSKE. 8168

H. Lögters, *Neue Erkenntnisse zur Geologie im Erdölfeld Georgsdorf*. (Erdöl u. Kohle 2. 337—44. Dez. 1949. Hannover-Celle, Amt für Bodenforschung.)

ECKSTEIN. 8188

W. J. Harris, *Die Mechanisierung der Herstellung von Schmierfett. Die Entwicklung eines Verfahrens von der handwerklichen Industrie zur äußersten Mechanisierung*. Beschreibung einer Fabrikationsanlage zur Entsäuerung von Schmierfett durch Zusatz von Kalk. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 127. 35—36. 13/1. 1950.)

OVERBECK. 8222

A. W. Gauger und H. T. Darby, *Feste und gasförmige Brennstoffe*. Literaturübersicht über die neueren Untersuchungsmethoden an festen u. gasförmigen Brennstoffen mit teilweiser Übernahme einzelner Untersuchungsvorschriften. — 212 Zitate. (Analytic. Chem. 21. 227—40. Febr. 1949. State College, Pa., Pennsylvania State Coll.)

KLASSKE. 8242

E. L. Gunn, *Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in Fließbett-Spaltkatalysatoren mit dem Emissionsspektrographen*. Zur Best. von Fe, Ni, Cr, V, Ca u. Na in Katalysatoren des Typs  $\text{mAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{nSiO}_2$  werden 10 g Katalysator mit je  $1 \text{ cm}^3$  einer Standardlg.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  u.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  imprägniert u. ca. 10 Min. auf 450 bis  $500^\circ$  erhitzt. Durch Vgl. der Stärke der Emissionslinien 3407,5 (A) Fe u. 3405,1 Co; 3483,7 Ni u. 3474 Co; 4254,3 Cr u. 4294,6 W; 3184,0 V u. 3405,1 Co; 3302,3 Na u. 3405,1 Co; 3179,3 Ca u. 3464,6 Sr wird auf den Geh. der im Katalysator vorhandenen Begleitstoffe geschlossen. Vt. bestimmt außerdem die genannten Begleitstoffe auf chem. Wege. Die Abweichung zwischen spektrograph. u. chem. Best. in % beträgt im Mittel für Fe 8, Ni 12, Cr 5, V 5, Ca 16 u. Na 16. — Das Intensitätsverhältnis der Emissionslinien Fe u. Co steigt mit zunehmendem Al-Geh. des Kontaktes. Da jedoch bei der Herst. bzw. Regeneration der Kontakte auf möglichst gleichbleibenden Al-Geh. geachtet wird, machen sich dessen etwa 1—2% betragende Schwankungen im allg. nicht weiter bemerkbar. (Analytic. Chem. 21. 599—602. Mai 1949. Baytown, Tex., Humble Oil and Refining Co.)

KLASSKE. 8252

I. S. F. Fägerskiöld, Knivsta, Schweden, *Herstellung von hochwertigem Generatorgas, besonders aus minderwertigen jüngeren fossilen Brennstoffen*. Bei der Vergasung im Schachtöfen passiert der Brennstoff von oben nach unten zunächst eine Trockenzone, aus der die entwickelten Gase u. Dämpfe nach oben abgezogen werden. In der anschließenden Entgasungszone wird im Gleichstrom zum Brennstoff heißes Generatorgas geleitet. In der unteren Vergasungszone strömen Vergasungsluft u. Brennstoff in zueinander entgegengesetzter Richtung. Die zum Trocknen erforderliche Wärme wird durch eine elektr. Widerstandsheizung zugeführt. Diese ist so ausgebildet, daß das Brennstoffbett in der Trockenzone in eine Anzahl Abteilungen von geringem Querschnitt unterteilt wird. Auch in der Entgasungs- u. Vergasungszone wird die notwendige Zusatzenergie elektr. durch Elektroden zugeführt. Das erforderliche Kreislaufgas wird der Abzugsleitung entnommen u. über einen Wärmeaustauscher zum Vorheizen von Luft u. ein Gebläse in den oberen Teil der Mittelzone zurückgeführt. Mit den festen Brennstoffen können auch fl. Brennstoffe,



wie Celluloseabfalle oder Brennöl, vergast werden. — Ausführliches Beispi. Zeichnung. (Schwed. P. 125 396 vom 10/8. 1946, ausg. 5/7. 1949.) J. SCHMIDT 8151

George R. Steere, Ipswich, Mass., V. St. A., *Wassergaserzeugung*. Durch das Brennstoffbett des Generators wird Luft von oben durchgeblasen, die Blasegase werden in dem angeschlossenen Regenerator mit Zweitluft verbrannt; dann wird Dampf in umgekehrter Richtung durch den Regenerator u. von unten durch das Brennstoffbett geblasen u. oben aus dem Generator abgeführt, schließlich wird Dampf abwärts durch die Brennstoffschicht geschickt. Das im letzten Gang erzeugte Wassergas wird im Regenerator mit Öl oder Teer carburiert. Bei dem Verf. fällt die Schlacke kleinstückig an u. kann mechan. abgeführt werden. Brücken- u. Hohlraumldg. im Brennstoffbett werden vermieden. — 6 Zeichnungen. (A. PP. 2 471 791 u. 2 471 792 vom 26/9. 1945, ausg. 31/5. 1949.) HOLM 8153

André Michel und Frédéric Meyer-Bolin, Frankreich, *Gewinnung von Eisenoxyden, die H<sub>2</sub>S gut absorbieren und für die Reinigung von Gasen* (z. B. aus der Kohledest.) verwendet werden können. Die natürlichen Fe-Oxyde u. die an Fe-Oxyden reichen industriellen Abfälle bestehen oft aus rhomboedr., manchmal hydratisiertem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dies trifft für die Rückstände der Bauxitbehandlung nach dem BAYER-Verf. u. für die Rückstände der Pyritröstung zu. Das Material wird nacheinander einer Red. u. einer Oxydation unterworfen, wodurch das rhomboedr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in kub. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> übergeführt u. ein Prod. mit hohem H<sub>2</sub>S-Absorptionsvermögen gewonnen wird. — Die Red. wird mit CO, H<sub>2</sub>, Hochofengasen u. dgl. bei 350—480° durchgeführt; dabei wird das rhomboedr. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Magnetit, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, umgewandelt. Die Oxydation geschieht mit Luft bei 250—350° u. ergibt das kub. Produkt. — Beispiele. (F. P. 945 044 vom 12/4. 1947, ausg. 22/4. 1949.) DONLE 8172

Union Oil Co. of California, Los Angeles, übert. von: Philip H. Jones, Redondo Beach, Calif., V. St. A., *Ölschieferbehandlung*. Zur Herst. von Öl aus Ölschiefer mit guter Ausbeute u. geringen Mengen an Crackprodd. dient eine Reihe von 9 Retorten, in denen abwechselnd nacheinander die einzelnen Verfahrenstufen ablaufen. In 1. Stufe wird die einzelne Retorte mit auf z. B. 5-Maschensiebgröße gebrochenem frischen Ölschiefer beschickt. In 2. Stufe wird mit heißem Gas die Luft aus der Retorte entfernt. In der 3. Stufe wird mit KW-stoffreichem, aus der 4. Stufe entnommem Gas u. mit Wasserdampf ein Teil des Öls bei 400—2000° F je nach der Art des Ölschiefers aus diesem als Prod. ausgetrieben. Das abgehende Gas gelangt über einen Absorber für leichte KW-stoffe z. T. in die 4. Stufe, treibt hier zusammen mit Wasserdampf den Rest des Öls aus dem Schiefer aus u. kehrt zur 3. Stufe zurück. In 5. Stufe wird der Schiefer höher als bisher mit Abgasen aus der 6. Stufe erhitzt. Die abgehenden Gase werden der 2. Stufe zugeleitet. In der 6. Stufe werden mit Luft restliche kohlehaltige Stoffe im Schiefer abgebrannt u. dieser dad. so hoch erhitzt, daß er in 7. u. 8. Stufe die im Verf. verwandten KW-stoffarmen Gase erwärmen kann. In 9. Stufe wird die Retorte entleert. Wird sie vor Entleerung zur Herst. von Wasserdampf verwandt, so kann dieser zur Entlüftung in der 2. Stufe benutzt werden. — 2 Zeichnungen. (A. P. 2 466 593 vom 17/1. 1944, ausg. 5/4. 1949.) B. SCHMIDT 8181

Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von Irwin W. Alcorn, Houston, Tex., und Donald C. Bond, Northbrook, Ill., V. St. A., *Zementierung von Öl- oder Gasbohrlöchern*. Durch Eingießen einer dünnen Portlandzementschlämme, die ca. 0,1—4,0 Gew.-% Sojabohnenprotein (I) u. etwas Alkalihydroxyd (II) enthält. Die II-Menge beträgt etwa 10 bis 20 Gew.-% des I u. 0,01—0,8 Gew.-% der Gesamtzus. des Mörtels. Infolge solcher Zusätze wird die fl. Phase der Zementschlämme innerhalb des Bohrloches schnell weggeschafft u. trotzdem eine ausreichende Zementierung gewährleistet. Bes. erfolgreich ist eine Schlämme mit 1,66 (Gew.-%) I u. 0,33 NaOH. (A. P. 2 469 353 vom 11/10. 1944, ausg. 10/5. 1949.) BEWERSDORF 8189

Standard Oil Co., übert. von: Robert L. Harris, Cleveland, Ohio, *Überführung von Rohpetroleum und rohem Erdöl in eine auch bei tiefen Temperaturen flüssige und zur Förderung pumpbare Form* durch Zusatz von 0,05—0,8 Vol.-% einer Suspension einer Seife von ungesätt. Säuren, z. B. von NH<sub>1</sub>-Oleat, in einer inerten Fl., die etwa 5—25 Gew.-% Seife enthält. Als inerte Fl. kommen in Betracht W., Naphtha oder Rohöl. Durch den Zusatz bildet das Rohöl eine pumpbare dickliche M., die sich nicht absetzt. (A. P. 2 473 522 vom 29/3. 1945, ausg. 21/6. 1949.) F. MÜLLER 8191

California Research Corp., San Francisco, übert. von: Lloyd F. Brooke, Berkeley Highland Terrace, Melvin M. Holm, San Francisco, und Laverne P. Elliott, Berkeley, Calif., V. St. A., *Selektive Entfernung von Schwefelverbindungen aus schwefelhaltigen gecrackten Petroleumdestillaten*, welche einen hohen Geh. an Monoolefinen u. aromat. KW-stoffen von hohem Antiklopffwert besitzen, durch Zusatz der 0,1—2,0fachen Menge



einer 70—90%ig. HF-Säure. Das Raffinat wird fraktioniert destilliert. — Zeichnung. (A. P. 2 465 964 vom 24/9. 1945, ausg. 29/3. 1949.) F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Edwin J. Gohr und Charles W. Tyson, Summit, N. J., V. St. A., *Ausführung katalytischer Reaktionen* mit einem feinpulverigen Katalysatormaterial nach dem Rieselfließverfahren, bes. zum Cracken oder Dehydrieren von KW-stoffen, zur Gewinnung von H<sub>2</sub> durch Einw. von Wasserdampf auf Fe-Metall oder niedrige Eisenoxyde. Nach dem Durchströmen der Katalysatormasse in dem Reaktionsgefäß von unten nach oben werden die abziehenden Gase u. Dämpfe in ein Cyklon geleitet, um die mitgerissenen Katalysatorsteilchen abzuscheiden. — Zeichnungen. (A. P. 2 470 395 vom 22/10. 1942, ausg. 17/5. 1949.) F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co., Delaware, übert. von: Harvey E. W. Burnside, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Wärmeaustausch eines Fließkatalysators bei der Kohlenwasserstoffumwandlung*, bes. beim Cracken, wobei die beim Regenerieren u. Abbrennen des Katalysators freiwerdende Wärme zum Vorwärmen der KW-stoffdämpfe u. zur Umwandlung nach dem Rieselfließverf. ausgenutzt wird. Dabei wird auch die D. des Katalysatorgemisches für die günstige Wärmeaufnahme u. -abgabe geregelt. — Zeichnung. (A. P. 2 477 042 vom 10/3. 1943, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 8197

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Charles L. Thomas, Western Springs, Ill., V. St. A., *Herstellung von Kieselsäuregelkatalysatoren für die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*. Man setzt zu einer Alkalisilicatlg. eine Säure, wie HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub>, zu, bis der p<sub>H</sub>-Wert etwa 2—5 beträgt; darauf wird mit einer bas. Substanz auf p<sub>H</sub> 5—8 gebracht. Das ausgeschiedene SiO<sub>2</sub>-Gel ist leicht filtrierbar u. mit W. zu waschen. Es wird mit einer Salzlsg. eines katalyt. wirksamen Metalles verrührt u. danach das Metall als Oxyd ausgeschieden. Geeignete Metallsalze sind z. B. AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Zr-Sulfat u. -Chlorid, MgSO<sub>4</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Th-Sulfat, -Chlorid u. -Nitrat. — Nach diesem Verf. werden z. B. Crackkatalysatoren folgender Zus. hergestellt: SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>·ZrO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ZrO<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>·MgO; SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MgO; SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ThO<sub>2</sub>. (A. P. 2 462 236 vom 30/7. 1945, ausg. 22/2. 1949.) F. MÜLLER. 8197

Sinclair Refining Co., New York, übert. von: Harry Louis Pelzer, Steger, Ill., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Regenerieren der Katalysatoren von pyrolytischen Kohlenwasserstoffumwandlungen*. Der Katalysator, der z. B. aus SiO<sub>2</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht u. in feinsten Verteilung nach dem Rieselfließverf. verwendet wird, ist mit C-Ablagerungen behaftet, die unter Zuleiten von Luft abgebrannt werden. — Die Vorr. besteht aus einem inneren u. äußeren zylindr. Behälter, von denen jeder einen getrennten kon. Boden mit Aus- bzw. Eintrittsstutzen besitzt. — Zeichnungen. (A. P. 2 477 345 vom 11/6. 1947, ausg. 26/7. 1949.) F. MÜLLER. 8197

Phillips Petroleum Co., Delaware, übert. von: Paul H. Carnell, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Herstellung von Schmierölen aus den Olefinpolymeren*, welche bei der Behandlung von niedrigsd. aliph. Olefinen mit HF als Nebenprodd. entstehen, durch Behandlung mit überschüssiger wasserfreier HF bei 75—100° unter einem Druck von 100—250 lbs/sq. in. ca. 20—140 Min. lang. Die Schmieröle zeichnen sich durch wesentlich verbesserte Viscositäten u. Stockpunkte aus. — Als Ausgangsstoffe kommen die Polymeren von Äthylen, Propylen, n-Butylen, Isobutylen u. Amylenen in Betracht. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 462 360 vom 20/5. 1946, ausg. 22/2. 1949.) F. MÜLLER. 8221

G. Dupont, Cours de chimie industrielle. T. I. Généralités. Combustibles. 2<sup>e</sup> édit. Paris: Gauthier-Villars. 1950. (VIII + 296 S. m. 155 Fig.) fr. 1100.—.

## XXIV. Photographie.

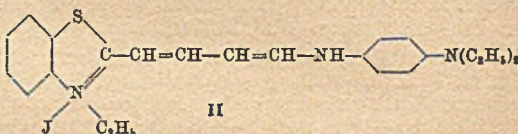
Siegfried Kehler, *Das Agfacolor-Negativ-Verfahren in der Reproduktion*. Farbauszüge nach Agfa-Color-Negativen ergaben im Rot eine bessere Farbauscheidung als nach Agfa-Color-Positiven. Die Halbtonauszüge sollen einen Schwärzungsumfang von 1,2 haben. Im höchsten Licht 0,3 u. im tiefsten Schatten 1,5. Der  $\gamma$ -Wert soll möglichst bei 1 liegen. (Polygraph 2. 457—58. 20/11. 1949.) J. ALBRECHT. 8614

Kodak-Pathé, Frankreich, und Frank L. White, V. St. A., *Herstellung von Polymethinverbindungen*. Man läßt ein prim., aromat. Monoamin auf ein quaternäres Cycloammoniumsalz der in der Cyaninfarbstoffchemie üblichen Reihen einwirken, das in reaktionsfähiger Stellung eine N-Acyl- $\beta$ -arylamino vinyl-, eine N-Acylarylamino-1.3-butadienyl- oder eine N-Acylarylamino-1.3.5-hexatrienylgruppe enthält, u. gelangt zu einer  $\beta$ -Ärylamino vinyl-, Arylamino-1.3-butadienyl- oder Arylamino-1.3.5-hexatrienylverb. entsprechender Art. — Z. B. mischt man 1,12 g 2-(2'-Acetanilidovinyl)-benzothiazoljodäthylat u. 0,3 g Anilin in 10 cm<sup>3</sup> absol. A., läßt das Gemisch 20 Min. am Rückfluß sd., verrührt es mit 200 cm<sup>3</sup> Ae., kühlt mehrere Stdn. auf 0°, filtriert die Polymethin-



verb. ab, verrührt sie mit sd. Aceton, kühlt, filtriert abermals u. krist. aus Methylalkohol um. 2-(2'-Anilino-vinyl)-benzothiazoljodäthylat (Zers. 265—266°): sensibilisiert eine Gelatine-Jodbromsilberemulsion bis ca. 670  $\mu$  mit Maxima bei 540 u. 620  $\mu$ . m; Aus 2-(4'-Acetanilido-1'.3'-butadienyl)-benzothiazoljodäthylat (I) mit o-Toluidin 2-[4'-(o-Toluidino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 212—214°. Maximum 540  $\mu$ . — Aus I u. o-Nitroanilin 2-[4'-(o-Nitroanilino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 251 bis 252°. — Aus I u. p-Chloranilin 2-[4'-(p-Chloranilino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 232—233°. Maximum 540  $\mu$ . — Aus I u. p-Anisidin 2-[4'-(p-Anisidino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 214—215°. — Aus I u.  $\beta$ -Naphthylamin 2-[4'-( $\beta$ -Naphthylamino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 241—242°. Maximum 560  $\mu$ . — Aus I u. o-Phenetidin 2-[4'-(o-Phenetidino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 224—225°. — Aus I u. p-Aminobenzol 2-[4'-(p-Phenylazoanilino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 262—263°. — Aus I u. 2-Amino- $\alpha$ -naphthothiazol 2-[4'-( $\alpha$ -Naphthothiazolylamino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat, Zers. 234—235°. Maxima: 540 u. 620  $\mu$ . — Aus 2-(4'-Acetanilido-1'.3'-butadienyl)-benzoxazoljodäthylat u.

Anilin 2-(4'-Anilino-1'.3'-butadienyl)-benzoxazoljodäthylat, Zers. 188—190°. Maximum 515  $\mu$ . — In analoger Weise 2-(4'-Anilino-1'.3'-butadienyl)- $\alpha$ -naphthoxazoljodäthylat, Zers. 163 bis 165°. Maximum 530  $\mu$ . — Aus 2-(4'-Acetanilido-1'.3'-butadienyl)-benzo-



selenazoljodäthylat u. Anilin 2-(4'-Anilino-1'.3'-butadienyl)-benzoseleazoljodäthylat, Zers. 225 bis 226°. Maximum 560  $\mu$ . In analoger Weise 2-(4'-Anilino-1'.3'-butadienyl)- $\beta$ -naphthothiazoljodäthylat, Zers. 232—233°. — Aus 2-(6'-Acetanilido-1'.3'.5'-hexatrienyl)-benzothiazoljodäthylat u. Anilin 2-(6'-Anilino-1'.3'.5'-hexatrienyl)-benzothiazoljodäthylat, Zers. 161 bis 163°. Maximum 660  $\mu$ . — 2-(2'-Anilino-vinyl)-benzothiazoljodphenylat wird aus 2-(2'-Acetanilido-vinyl)-benzothiazoljodphenylat gewonnen. — Die Anilino-gruppe der Prodd. läßt sich durch gewisse andere Aminogruppen ersetzen. Beispiel: aus 1 Mol. 2-(4'-Anilino-1'.3'-butadienyl)-benzothiazoljodäthylat u. 6 Mol. p-Diäthylaminoanilin 2-[4'-(p-Diäthylaminoanilino)-1'.3'-butadienyl]-benzothiazoljodäthylat (II), Zers. 224—225°. Sensibilisierung bei 710  $\mu$  ohne definiertes Maximum. — Die Prodd. werden in Mengen von 5—100 mg pro Liter Emulsion angewendet. (F. P. 944 273 vom 9/9. 1946, ausg. 31/3. 1949. A. Prior. 4/12. 1940.) DONLE. 8605

**Kalle & Co., Akt.-Ges.,** Wiesbaden-Biebrich (Erfinder: M. P. Schmidt und G. von Poser), *Lichtempfindliche Schicht*, enthaltend ungefärbte oder schwachgefärbte Diazoverbb., bes. *Diazophenoläther* u. *Acridinfarbstoffe* als Sensibilisatoren. Die lichtempfindliche Schicht soll aber keine Faserstoffe enthalten. Z. B. imprägniert man einen Film aus regenerierter Cellulose oder Papier mit einer Lsg. von *Coriphosphin*, trocknet den Film u. tränkt dann mit einer Lsg., die das  $ZnCl_2$ -Doppelsalz von 2,4-Dimethoxybenzol-1-diazoniumchlorid, Maleinsäure, Borsäure u. Phenol enthält. Die Schichten sind außerordentlich lichtempfindlich u. können zur Herst. von *Lichtpausen* unter Verwendung von Glühlampen oder Tageslicht dienen. Als weitere Acridinfarbstoffe sind neben Coriphosphin *Acridingelb* u. *Acridinorange* genannt. Man kann auch noch andere Sensibilisierungsfarbstoffe zusetzen. (Schwed. P. 125 727 vom 28/5. 1943, ausg. 2/8. 1949. D. Prior. 28/5. 1942.) J. SCHMIDT. 8609

**Kodak-Pathé, Frankreich, Edward C. Yackel, John A. Leermakers** und Cyril J. Staud, V. St. A., *Trocken-Schnell-Entwicklungsverfahren für belichtete Halogensilberemulsionen*. Man fügt den frisch bereiteten, feinkörnigen Emulsionen einen Entwickler, wie Hydrochinon, Diaminophenol, p-Phenylendiamin usw., u. gegebenenfalls ein Stabilisierungsmittel, z. B.  $Na_2SO_3$ , zu, behandelt das hieraus bereite Filmmaterial nach der Belichtung mit alkal. Dämpfen (von  $NH_3$ , flüchtigen Aminen), bis das Bild sichtbar wird, u. bricht dann die Entw. durch kurze Einw. von sauren Dämpfen ab. — Beispiel. (F. P. 945 085 vom 14/4. 1947, ausg. 25/4. 1949. A. Prior. 2/9. 1943.) DONLE. 8611

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979 u. 7191; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteure Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam-Babelsberg, Siemensstr. 13. Fernsprecher: Potsdam 7191. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 245571, Postscheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 145314 u. Berlin (West) 7330, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell-u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/22 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.

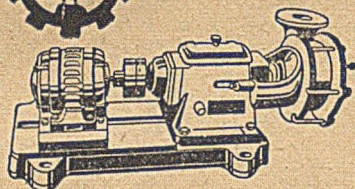


Huber, P. 1943  
 Hudig 2020.  
 Hüter 1986.  
 Hunter 1938.  
 Hutchings 2004.  
 Huttleston 2045.  
 Imperial Chemical Industries Ltd. 2014. 2027. 2036. 2055. 2056.  
 Indovina 1938.  
 Ingold 1957.  
 Irgang 1997.  
 Jabłokowa 1989.  
 Jacobi 1946.  
 Jacobs [2011].  
 Jaeger 2000.  
 Jäniche 2024.  
 Jakomov 1989.  
 Jakowlewa 2010.  
 Jatkar 1959.  
 Jaubert 2012.  
 Jebens-Marwedel 2019.  
 Jeffrey 1963.  
 Jessin 1937.  
 Jetscheisstowna 1955.  
 Jindra 2002.  
 Johnson 2009.  
 Jones 2017.  
 Jordan 1985.  
 Jupe 1938.  
 Kalle & Co., Akt.-Ges. 2060.  
 Kapp 1996.  
 Kawtaradse 1955.  
 Kayas 1940.  
 Kefer 1955.  
 Kehrer 2059.  
 Keller 2003.  
 Kenyon 1984.  
 Kepner 1955.  
 Kesper 2013.  
 Kestenbaum 2012.  
 Kidder 1989.  
 Kieffer 2026.  
 Klehl 1937.  
 King 2057.  
 Kirkham 2020.  
 Kite 2031.  
 Klitschmann 2025.  
 Kleiss 2007.  
 Klevens 1960. 1961.  
 Knauer 1991.  
 Knoll 2019.  
 Kobeko 1984.  
 Kodak-Pathé 2059. 2060.  
 Köhler 2047.  
 Körner 2052.  
 Kolotti 1947.  
 Korb 1999.  
 Kornblow 2027.  
 Kossman 1945.  
 Kowalenko 1990.  
 Kreimer 2027.  
 Krevelen, van 1952.  
 Krieble 2042.  
 Kronsbein 2020.  
 Krutzsch 2007.  
 Kudrjawzew 1947.  
 Kuhn 1965. 1986.  
 Kunin 2011.  
 Kuprewitsch 1986.  
 Kurbatov 1941.  
 Kuschnerev 1955.  
 Kushner 2003.  
 Kusmin [2015].  
 La Chapelle 1955.  
 Lakshminarayanan 1959.  
 Landfermann 2019.  
 Lange [1950].  
 Langer 1941.  
 Laschko 1937.  
 Laval 2025.  
 Lawrowitsch [2018].  
 Lecat-Uccle [1950].  
 Leermakers 2060.  
 Lehman 2013.  
 Lechowec 1947.  
 Lehr 1968.  
 Lembke 2047.  
 Lessnik 1953.  
 Lester 1967.  
 Letsky 2038.  
 Letterer 1992.  
 Levasseur 2048.  
 Lever Brothers Co. 2049.  
 Lewis 2047.  
 Libinson 1988.  
 Lichtenstein 1976.  
 Lindner 2001.  
 Linnell 1976. 1977.  
 Linnenborn 1955.  
 Lintzel 2047.  
 Lipman 1983.  
 Litrat 2018.  
 Litinski 1999.  
 Little 2056.  
 Litwakowski 2019.  
 Ljubimov [2018].  
 Ljocolin [1985].  
 Logters 2057.  
 Lofgren 1939.  
 London & Scandinavian Metallurgical Co., Ltd. 2030.  
 Longuet-Higgins 1963.  
 Loo, van de 1997.  
 Loschkarew 1947.  
 Lumalampen Aktiebolag 2029.  
 Lundby 1940.  
 Luther 1970.  
 McKee 2055.  
 McNabb 2010.  
 MacNevin 1948.  
 McWilliam 2047.  
 Maget 1956.  
 Magnusson 1955.  
 Magun 1993.  
 Mallnowski 1967.  
 Manganese Products, Inc. 2018.  
 Mann 1961.  
 Maraux 1978.  
 Marshall [1989].  
 Martin, D. R. [1956].  
 Martin, G. L. 1948.  
 Martin, J. T. 2035. 2036.  
 Martinus 2000.  
 Marx 1991.  
 Maschowitz [2015].  
 Matalon 1951.  
 Mathieson Chemical Corp. 2050.  
 Mauer 1996.  
 Mayer, M. 1997.  
 Mayer, R. A. 1997.  
 Meakin 2023.  
 Measures 2023.  
 Mee 1986.  
 Merck & Co., Inc. 2005. 2006.  
 Messer 2043.  
 Meyer 1943.  
 Meyer-Bolin 2058.  
 Miami Collier & Machine Co., Inc. 2049.  
 Michallow 1984.  
 Michel 2058.  
 Misdeld 1997.  
 M-O Valve Co., Ltd. 2015.  
 Moers 1992.  
 Mohr 2001.  
 Monerleff 2045.  
 Mond, Du 1944.  
 Mond Nickel Co., Ltd. 2028. 2029. 2030.  
 Mondon 1979.  
 Monfils 1945.  
 Montclair Research Corp. 2044.  
 Morel 2045.  
 Morgan 1988.  
 Moss 2039.  
 Mouriquand 1992.  
 Müller, H. 2021.  
 Müller, J. 2016.  
 Müller, R. H. 2008.  
 Müller, W. 1992.  
 Mullins 2027.  
 Muraca 1973.  
 Myers, O. E. 1944.  
 Myers, V. 1949.  
 N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. 2032.  
 N. V. Philip's Gloeilampenfabrieken 2029.  
 Nason 1990.  
 National Foam System, Inc. 2013.  
 Natusch 1991.  
 Naucler 2052.  
 Neklutin 2043.  
 Netz 2052.  
 Neugebauer 2001.  
 Neuhaus 2024.  
 Neumann 1998.  
 New Wrinkle, Inc. 2038.  
 Newman, L. L. 2057.  
 Newman, M. S. 1957.  
 Newton [1989].  
 Ney 1939.  
 Niederhauser 2035.  
 Nielsen 2030.  
 Niggli 1944.  
 Nijkamp 2011.  
 Nissan 1950.  
 Nolte 1979.  
 Nowikowa 1984.  
 Oeie 1942.  
 Opavsky 2001.  
 Oppenheimer 1939. Orr [1989].  
 Oserow 1947.  
 Ossrowskaja 1987.  
 Oswald 1967.  
 Overkamp 1993.  
 Owen 2046.  
 Page 2002.  
 Parlato 1938.  
 Pascal [1945].  
 Pauschkin 1959.  
 Pedersen 2041.  
 People in the Territory of the United States 2051.  
 Petschow 1955.  
 Peters 1939.  
 Petitpierre [2000].  
 Petrow 2051.  
 Petrowa 1988.  
 Pewsner [1995].  
 Phillips Petroleum Co. 2032. 2059.  
 Pickert 1993. 1994.  
 Platt 1959. 1960. 1961.  
 Plotz 1990.  
 Pokrowski 1951.  
 Polymerisable Products, Ltd. 2033. 2034.  
 Pomogabo 1954.  
 Pomp 2024.  
 Ponfocorwo 1941.  
 Porfirjewa 1954.  
 Potolowski 2011.  
 Preuss 2009.  
 Prevost [1985].  
 Prewett 2021.  
 Price Jr., H. C. 1941.  
 Price, W. C. 1960.  
 Prijs 1968.  
 Probst 2020.  
 Procter & Gamble Co. 2049.  
 Pryde 2002.  
 Puck 2047.  
 Pütz 1993.  
 Purdue Research Foundation 2031.  
 Pure Oil Co. 2058.  
 Quandt 1999.  
 Quantal 2052.  
 Radio Corp. of America 2012.  
 Radley [2011].  
 Rajewsky [1986].  
 Rancy 2028.  
 Rapatz 2024.  
 Rasumowski 1964.  
 Rauner 2041.  
 Reavell 2007.  
 Rector 1959.  
 Rederfaktbolaget Nordstjernan 2018.  
 Rehncit 1996.  
 Reich 2054.  
 Reichstein 2001.  
 Rhein 2007.  
 Riehus 2047.  
 Robertson 1989.  
 Rogalew 1990.  
 Roginski 1955.  
 Rogowin 2050.  
 Rolfe [2007].  
 Rollwagen 2008.  
 Rose, du 2030.  
 Rosesau 2021.  
 Rot 2029.  
 Royer 1974.  
 Rudolfs 2051.  
 Ruess 2019.  
 Russel 2023.  
 Russell 2010.  
 Sachs 1968.  
 Said 1976. 1977.  
 Sanabria 1996.  
 Sauer 2041.  
 Sauerbrel 1989.  
 Savage 1953.  
 Schach 2025.  
 Schaefer 2000.  
 Schaeffer, G. W. 1959.  
 Schaeffer, R. 2028.  
 Schaehter 1955.  
 Scherzer 1952.  
 Schindler 2001.  
 Schissterman 2010.  
 Schlegel 2001.  
 Schlienz 1992.  
 Schlodtman 1995.  
 Schmid 1964.  
 Schmidt 1998.  
 Schmitt 2000.  
 Schnalden 1953.  
 Schneider, J. 2013.  
 Schneider, K. 2023.  
 Schöberl 1996.  
 Schön, M. [1986].  
 Schoen, R. 1997.  
 Scholl 2035.  
 Schorygina 2050.  
 Schroeder 2018.  
 Schtschukina 1969.  
 Schulman 1951.  
 Schultz 1944.  
 Schulze 1990.  
 Schuster 2037.  
 Schwartz 1942.  
 Schwendemann 2000.  
 Schweyckart 2025.  
 Seelmann 1998.  
 Selikman [2030].  
 Shaw 1957.  
 Shearer 2046.  
 Sherman 2046.  
 Shoenberg 1947.  
 Shoenberg 1949.  
 Shull 1954.  
 Siegbahn 1942.  
 Siegel 1954.  
 Sinclair Refining Co. 2059.  
 Singletery 1951.  
 Skjibe 1991.  
 Slabaugh 1937.  
 Sliats 1942.  
 Smart 1940.  
 Smekal 2019.  
 Smith, C. H. 1973.  
 Smith, E. A. 2025.  
 Smith, F. R. 2002.  
 Smith, H. 1988.  
 Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 2042.  
 Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 2023.  
 Solomides 1988.  
 Somers 2054.  
 Spir 2030.  
 Squibb, E. R. & Sons 2006.  
 Saafonowa 2027.  
 Ssaonowa 1969.  
 Ssergatschewa 1959.  
 Ssmigin 2053.  
 Stadlinger 2049.  
 Standard Oil Co. 2058.  
 Standard Oil Development Co. 2059.  
 Standard Telephon und Radio A.G. 2029.  
 Standing 2035. 2036.  
 Staud 2060.  
 Steele 2010.  
 Steenstrup 2052.  
 Steere 2058.  
 Steffel 2047.  
 Steiger 2003.  
 Steiner 1984.  
 Steingroever 2008.  
 Stephan 1995.  
 Sterling Drug Inc. 2038.  
 Stiglitz 2019.  
 Suhl 1947.  
 Sutton 2025.  
 Svenska Cellulosa-aktiebolaget 2052.  
 Svensson 1961.  
 Swann 2002.  
 Swart 1988.  
 Swift & Co. 2048.  
 Szancho, v. 2023.  
 Täufel 1993.  
 Talce 2047.  
 Tananajew 1954.  
 Taylor Jr. 1974. 1975.  
 Tensol S. A. 2028.  
 Thomson 1939.  
 Tiger 2043.  
 Tinker 2029.  
 Tobolsky 2053.  
 Tolley 2026.  
 Tomicek 2002.  
 Tong 1984.  
 Toptschijew 1959.  
 Torelli 1978.  
 Torrence 2044.  
 Trellwass 2050.  
 Trevor 2016.  
 Trotter 1953.  
 Tschernichow 2009.  
 Tschernow 2021.  
 Ullrich 1998.  
 Umbreit 1988.  
 Union Oil Co. of California 2058.  
 United Chromium Inc 2029.  
 United States of America, Atomic Energy Commission 2018.  
 United States of America, Secretary of the Navy 2015.  
 United States of America, Secretary of War 2017.  
 U.S. Industrial Chemicals, Inc. 2022.  
 Universal Oil Products Co. 2044. 2059.  
 Uralskaja 2010.  
 Valatin 1962.  
 Vand 1962.  
 Vannotti [1985].  
 Végh 1991.  
 Velluz 1977.  
 Vlckerstaff 2036.  
 Vlугter 2049.  
 Vold, M. J. 1962.  
 Vold, R. D. 1962.  
 Vonkennel 1986.  
 Vosskühler 2026.  
 Wachowskaja 2027.  
 Wachs 2022.  
 Wachter 1970.  
 Wahl 1955.  
 Walker 1940.  
 Waller 2002.  
 Walter, L. 2012.  
 Walter, P. 2051.  
 Walton 2021.  
 Wang 1971.  
 Warburg [1987].  
 Warning 1995.  
 Weavers [1990].  
 Weißbecker [2000].  
 Weizmann 2033. 2034.  
 Wellard 1953.  
 Welsh 2041.  
 Wendland 1973.  
 Went 1942.  
 Westinghouse Electric Corp. 2014. 2028.  
 Whalley, de 2046.  
 White 2060.  
 Wicke 1957.  
 Widmer 2054.  
 Wieland-Werke Akt.-Ges. 2028.  
 Wiggins 2046.  
 Wilde 1998.  
 Will 2026.  
 Wilson 1968.  
 Wise 2028.  
 Wodlasskaja 1992.  
 Wohlgemuth 2030.  
 Woodcock 1941.  
 Woonsocket Rayon, Inc. 2056.  
 Wulff 2012.  
 Wylle 1949.  
 Yackel 2060.  
 Yankwich 1958.  
 Zahn 2054.  
 Zeldner 2037.  
 Zimmermann 1947.  
 Zipf 1995.  
 Zyka 2002.



# MASCHINENBAU „MACKENSEN“

SOWJET AG „AMO“ MAGDEBURG



## MACKENSEN-SÄURE-KREISELPUMPEN

sind zur Förderung von aggressiven Flüssigkeiten wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Fettsäure, Milch- und Mischsäure, Ammoniak usw. besonders geeignet.

Fördermengen: Förderhöhen:  
 $Q = 6 \text{ m}^3/\text{h} - 400 \text{ m}^3/\text{h}$   $H = 4 - 90 \text{ m}$

## Chemotechniker(innen) und Laboranten(innen)

für Versuche und analytische Aufgaben  
und zur Lehrlings-Ausbildung gesucht.  
Bewerbungen erbeten.

Personalabteilung der Staatlichen  
Aktiengesellschaft „Brennstoff“,  
Kombinat Böhlen,  
(10b) Böhlen bei Leipzig.

## Arzt

oder Apotheker

oder Chemiker

gesucht zur Leitung der wissenschaftlichen  
Abteilung für Ärztepropaganda. Es werden  
Herren bevorzugt, die ähnliche Stellen mit Er-  
folg bekleidet haben. Werkswohnung ist vor-  
handen. Bewerbungen mit allen Unterlagen  
einschl. Gehaltsansprüchen sind zu richten an:

Personal-Abteilung der VVB Sapotex  
Deutsche Hydrlierwerke Rodleben  
Post Roßlau/Elbe.

NEUERSCHEINUNG (soeben ausgeliefert)

Hans Herfeld

## Die Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederaustauschwerkstoffen und Lederbehandlungsmitteln

2. erweiterte Auflage

XII und 309 Seiten  
31 Abbildungen  
32 Tabellen · 1950  
brosch. DM 16,75  
geb. DM 19,—  
(Bestell- und Verlags-  
nummer 5032)

Bestellungen an eine  
Buchhandlung oder  
an den Verlag  
erbeten

Die wesentlich ergänzte und erweiterte zweite Auflage des vorliegenden Buches gibt auf etwa 300 Seiten mit 31 Abbildungen und 32 ausführlichen tabellarischen Zusammenstellungen einen umfassenden Überblick über die chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden und die Güterrichtlinien für Leder, Pelze, Kunstleder aller Art, Schuhtextilien, Schuhpappen, Gummisohlen und -absätze, Schuhzwirne und alle Arten von Behandlungs-, Färbe-, Pflege- und Klebmitteln für Leder. Das Ziel des Buches ist demgemäß, durch Zusammenfassung aller Unterlagen der Praxis die qualitätsmäßige Prüfung und Weiterentwicklung auf allen angeführten Teilgebieten zu erleichtern und damit in der Fachliteratur eine Lücke zu schließen, die sowohl seitens der Praxis wie seitens der maßgebenden Verwaltungsstellen als außerordentlicher Mangel empfunden wurde. Durch die im Rahmen des Zweijährplanes besonders geförderten Qualitätsbestrebungen kommt dem Erscheinen des Buches eine ganz besondere Bedeutung zu.

Akademie-Verlag Berlin NW 7