

2476/II<sup>12</sup>

Nr. 25  
S. 2309—2436

1950 I  
21. Juni

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

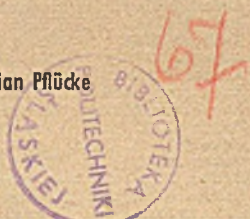
herausgegeben von

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

121. Jahrgang

1950



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

## Inhalt

Geschichte der Chemie..... 2309

<b>A. Allgemeine und physikalische Chemie</b> .....	2310	<b>H. Angewandte Chemie</b> .....	2393
A <sub>1</sub> Atombau, Atome, Moleküle .....	2312	I. Allgemeine chemische Technologie .....	2393
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie .....	2318	II. Feuerschutz, Rettungswesen .....	2396
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie .....	2324	III. Elektrotechnik .....	2396
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung, Kolloidchemie .....	2325	IV. Wasser, Abwasser .....	2398
A <sub>5</sub> Strukturforschung .....	2326	V. Anorganische Industrie .....	2399
<b>B. Anorganische Chemie</b> .....	2328	VI. Siliciumchemie, Baustoffe .....	2400
<b>C. Mineralogische und geologische Chemie</b> ..	2332	<b>VII. Agrarchemie, Schädlings-</b>	
<b>D. Organische Chemie</b> .....	2334	bekämpfung .....	2404
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische	2334	<b>VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall-</b>	
Chemie .....	2334	verarbeitung .....	2406
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe	2339	<b>IX. Organische Industrie</b> .....	2410
Mono- u. Oligosaccharide, Glykosalde ..	—	X. Färberei, Organische Papierstoffe ..	2415
Alkaloide .....	2358	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur-	
Terpene .....	—	harze .....	2418
Natürl. Farbstoffe .....	—	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast-	
Gallensäuren, Sterine .....	—	Massen) .....	2420
Hormone, Vitamine .....	2361	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata ..	2423
Andere Naturstoffe .....	2362	<b>XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik</b>	—
<b>D<sub>3</sub> Makromolekulare Chemie</b> .....	2363	<b>XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke</b> .....	2425
<b>E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin</b>	2365	<b>XV. Gärungsindustrie</b> .....	2426
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie ..	2365	<b>XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel</b>	2426
E <sub>2</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	2366	<b>XVII. Fette, Seifen, Wasch- und Reinigungs-</b>	
E <sub>3</sub> Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog. ..	2367	mittel, Wäsche, Bohnermassen usw. ..	2428
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	2368	<b>XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier,</b>	
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	2370	Papierdruck, Celluloid, Linoleum ..	2429
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie.	—	b) Textilfasern .....	2430
Hygiene .....	2374	<b>XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle</b> .....	2433
<b>F. Pharmazie, Desinfektion</b> .....	2381	<b>XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel</b>	—
<b>G. Analyse, Laboratorium</b> .....	2389	<b>XXI. Leder, Gerbstoffe</b> .....	—
a) Elemente u. anorganische Verbindungen	2390	<b>XXII. Leim, Klebstoffe usw.</b> .....	—
b) Organische Verbindungen .....	2391	<b>XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a.</b>	—
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren.	—	Spezialpräparate .....	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse	2392	<b>XXIV. Photographie</b> .....	—

Bibliographien: 2309, 2312, 2318, 2324, 2334, 2365, 2366, 2381, 2389, 2393, 2396, 2404, 2406, 2410, 2418, 2428, 2436.



## Namenregister

- Abbott Laborato-  
ries 2387.  
Abraham 2425.  
Adcock 2337.  
Agafonow 2311.  
Albrecht 2430.  
Alcock 2313.  
Alexander 2420.  
Alexandrowa 2323.  
Allen 2312.  
Allied Chemical &  
Dye Corp. 2396.  
2419.  
Althin 2322.  
Amal 2382.  
American Cyanamid  
Co. 2383, 2386.  
2387, 2395, 2413.  
2416, 2417.  
American Optical  
Co. 2403.  
Andrew 2321.  
Arend 2409.  
Arnold 2314.  
Aschner 2334.  
Asbauer 2316.  
Atanasu 2404.  
Bachmann 2358.  
Backhouse 2433.  
Bagge 2313.  
Bakelite Ltd. 2422.  
Baker 2390.  
Ballou, J. W. 2363.  
Ballou, N. E. 2316.  
Baló 2370.  
Banderet 2363.  
Banga 2370.  
Banik 2396.  
Barak 2397.  
Barr 2435.  
Barschall 2314.  
Baumer [2404].  
Baumgartl 2312.  
Bayliss 2337.  
Beaumont 2395.  
Becker, D. 2425.  
Becker, M. 2371.  
Behr 2370.  
Bénard 2331.  
Benedict 2392.  
Berendt 2380.  
Berge, A. [2404].  
Berge, E. 2376.  
Berman 2324.  
Best Foods, Inc.  
2429.  
Bickel, C. L. 2345.  
Bickel, H. 2357.  
Biermann 2313.  
Billon 2433.  
Bilse [2404].  
Blondi 2318.  
Blishop 2426.  
Blangey 2345.  
Blattmann & Co.  
2425.  
Blodgett 2343.  
Bock 2381.  
Bohnisch 2429.  
Böttger [2393].  
Bohle 2373.  
Bongartz 2427.  
Bontfazi 2336.  
Borries, v. [2318].  
Bouvet 2381.  
Bowman 2415.  
Brady 2362.  
Bründle 2423.  
Brazel 2371.  
Bremner 2395.  
Breuer 2378.  
Broser 2320.  
Brown, A. E. 2431.  
Brown, S. C. 2318.  
2319.  
Brüninghaus 2398.  
Bruns 2398.  
Bryde 2363.  
Büchi 2382.  
Buel Metals Co.  
2409.
- Bulachowa 2390.  
Burgess 2327.  
Burgoyne 2324.  
2325.  
Burns 2408.  
Buser 2330.  
Butt 2316.  
Buttle 2368.  
Caldrbank 2422.  
Caldwell 2313.  
California Institute  
Research Foun-  
dation 2393.  
Callis 2408.  
Calvin 2369.  
Cannon 2391.  
Canutto 2367.\*  
Cardini 2367.  
Carlé 2426.  
Carlisle 2407.  
Carpéni 2328, 2329.  
Cashion 2423.  
Cauchetler 2409.  
Chaussin [2312].  
Chleek 2368.  
Chin 2427.  
Chromogen, Inc.  
2412.  
Churchman 2407.  
Ciba Akt.-Ges. 2416.  
2417, 2432.  
Ciba Ltd. 2418.  
Clayton 2372.  
Clayton Aniline Co.  
Ltd. 2417.  
Cleverdon 2337.  
Cleland 2343.  
Cluley 2416.  
Clusius [2309], 2311.  
Cole 2337.  
Comp. Française  
Thomson-Hou-  
ston 2420.  
Comp. Tunisienne  
des Phosphates du  
Djebel-Mdilla  
2406.  
Conary 2414.  
Cook, A. J. 2408.  
Cook, J. W. 2346.  
Cornforth 2340.  
Corning Glass  
Works 2422.  
Cottrell 2407.  
Cranberg 2315.  
Cross 2420.  
Culshaw 2401, 2402.  
Dagloy 2367.  
Dattan 2393.  
Davies 2338.  
Davis 2309.  
Dawes 2367.  
Dedussenko 2340.  
Degenring 2376.  
Delaney 2315.  
Detner 2409.  
Deutsch, G. S. 2433.  
Deutsch, M. 2315.  
Devany 2414.  
Devereux 2408.  
Diamond 2406.  
Dinkel 2357.  
Dixey 2333.  
Döring, G.K. 2371.  
Döring, W. 2321.  
Doering, W. v. E.  
2334.  
Dorner 2368.  
Dorst 2419.  
Dow Chemical Co.  
2398, 2404, 2420.  
2432.  
Drakenfeld, B. F.,  
& Co., Inc. 2403.  
Drescher 2365.  
Drews 2426, 2428.  
Dronow 2425.  
Drosdow 2322.  
Dublinn 2326.  
Dürhammer 2403.  
Dürr 2361.
- Dunlop Rubber Co.  
Ltd. 2433.  
Dunn [2390].  
Du Pont de Ne-  
mours, E. I., & Co.  
2406, 2422.  
Durer 2408.  
Eastman Kodak Co.  
2385, 2403.  
Eck 2322.  
Ehrhart 2344.  
Einerhand 2331.  
2332.  
Eisenloeffel 2326.  
El Borolossy 2368.  
Elliot 2350.  
Ellwood 2327.  
Elmore 2324.  
Emery Industries,  
Inc. 2423.  
Erbacher 2413.  
Erhardt 2378.  
Erfchsen, v. 2398.  
Esch 2424.  
Effenkamp 2380.  
Eucken [2312].  
Eugster 2369, 2379.  
Euler, H. v. 2365.  
Euler, J. 2318.  
Everhardt 2314.  
Fast 2330.  
Fawaz 2340.  
Feinberg 2313.  
Feltknecht 2330.  
Fernbach 2314.  
Fetz 2318.  
Fierz-David 2345.  
Finger 2405.  
Finlayson 2374.  
Firestone Tire &  
Rubber Co. 2421.  
2424.  
Flamm [2381].  
Fletcher 2426.  
Förster 2310, 2337.  
Foreman 2391.  
Foreker 2429.  
Frankau 2406.  
Free 2372.  
Freeborn 2426.  
French 2304, 2365.  
Frenkel 2325.  
Freund 2381.  
Friedel 2394.  
Friedhelm 2385.  
Fritz 2409.  
Fröhlich 2393.  
Fünfer 2317.  
Fürth 2328.  
Gad 2399.  
Gänger 2390.  
Garton 2434.  
Gast 2389.  
Gebhardt 2327.  
Gehlhoff 2321.  
Gelger 2362.  
Gelgy, I. R., Akt.-  
Ges. 2383, 2414.  
Hilf 2429.  
Geldmacher 2311.  
General Aniline &  
Film Corp. 2411.  
General Mills Inc.  
2422.  
Genewein 2372.  
Génin 2434.  
Georges 2344.  
Gerding 2336.  
Gilder 2374.  
Gilmore 2363.  
Gittings 2314.  
Glemser 2331, 2332.  
Gnoth 2380.  
Gode 2309.  
Goebel 2434.  
Goldhaber 2313.  
Goldsworthy 2340.  
Gorbunow 2313.  
Goubeau 2317.  
Governors of the  
University of  
Toronto 2388.
- Gratstein 2418.  
Graf 2402.  
Grafflin 2360.  
Gresham 2351.  
Greuel 2377.  
Griffin 2338.  
Griffith 2313.  
Grigorow 2325.  
Grube 2309, 2329.  
Grünert 2427.  
Grundholdt Sisco  
[2410].  
Grundmann 2375.  
Grunze 2373.  
Güttich 2378.  
Gulf Research &  
Development Co.  
2435.  
Gunnung 2381.  
Gurewitsch 2326.  
Gutberlet 2402.  
Guthmann 2406.  
Haak 2336.  
Häni 2369.  
Hafenkamp 2380.  
Hall, A. J. 2430.  
2432.  
Hall, C. E. 2365.  
Haller 2415.  
Halpern 2315.  
Ham 2433.  
Hamalainen 2344.  
Hamer 2374.  
Hardegger 2356.  
Harder 2369.  
Hardt Foundation  
2383.  
Harington 2350.  
Harris 2431.  
Harten 2320.  
Hartmann 2373.  
Harvel Corp. 2395.  
Hasselmann 2392.  
Hatfield 2324.  
Hayduck 2428.  
Hayes 2340.  
Hayward 2422.  
Hazelidine 2398.  
Heldt 2392.  
Heigl 2430.  
Heinlen jr. 2423.  
Heinze 2434.  
Heiss 2342.  
Heller 2380.  
Helinke 2366.  
Helmus 2415.  
Hemmlinger 2435.  
Hendel 2410.  
Hercules Powder  
Co. 2400.  
Herr 2316.  
Hess, Dr., & Clark.  
Inc. 2335.  
Hesselberger 2409.  
Heubel 2397.  
Heyrowsky [2393].  
Higginbotham 2364.  
Köhl 2393.  
Hilly [2312].  
Hintzpter [2410].  
Hippenmeyer 2382.  
Hoare 2335.  
Hobza 2338.  
Hochmuth 2375.  
Hoffmann 2371.  
Hoffmann-LaRoche,  
F., & Co. Akt.-  
Ges. 2385, 2386.  
Kreuz 2414.  
Hoffmann-La Roche  
Inc. 2386.  
Hofmeier 2382.  
Hoger 2374.  
Holland 2368.  
Holley, A. D. 2348.  
2349.  
Holley, R. W. 2349.  
2349.  
Homer & Martin  
2434.  
Houdry Process  
Corp. 2435.
- Howlett 2432.  
Hubert 2316.  
Hucknall 2383.  
Hudson 2406.  
Hübner 2405.  
Hünlich 2416.  
Huff 2362.  
Hughes 2367.  
Huntington 2327.  
Hurst 2313.  
Illingworth 2433.  
Imperial Chemical  
Industries Ltd.  
2395, 2406, 2412.  
2433.  
Inst-X Corp. 2397.  
Interchemical Corp.  
2419.  
Interlake Chemical  
Corp. 2421.  
Ionescu-Mathu 2309.  
Ismaallow 2329.  
Iwanow 2303.  
Jahn 2328.  
Jander [2393].  
Jeger 2358, 2360.  
Jensen 2339.  
Jessee 2419.  
Johannson 2422.  
Jones 2324.  
Jones & Laughlin  
Steel Corp. 2415.  
Jones-Evans 2427.  
Jonker 2418.  
Jorns 2374.  
Jucker 2356.  
Justi 2321.  
Kaemmerer 2398.  
Kagan 2311.  
Kahl 2409.  
Kalko 2311.  
Kallmann 2312, 2320.  
Kamel 2328.  
Karrer 2357, 2361.  
2369, 2379.  
Kassel 2400.  
Kaye 2342.  
Kendall 2309.  
Kent-Jones 2427.  
Kebler 2426.  
Keston 2391.  
Kilp 2427.  
Klipnis 2356.  
Kliss 2310.  
Klisser [2406].  
Klamroth 2377.  
Klar 2380.  
Klebsattel 2418.  
Klein 2398.  
Klemm 2430.  
Kline 2420.  
Klopotowski 2333.  
Klosa 2378.  
Knappwost 2376.  
Koch 2319.  
Köhler 2376.  
Kölbl 2434.  
Köhl 2393.  
Kohler 2312, 2324.  
Kollath 2374.  
Kolomijetz 2320.  
Korschak 2363.  
Korsuch 2390.  
Kotscheschow  
[2365].  
Krassnowski 2326.  
Kreitner 2372.  
Kreuz 2414.  
Krisberg 2315.  
Kroeber [2381].  
Kuchinka 2428.  
Kunz 2409.  
Laffite 2339.  
Laidler 2335.  
Lammers 2368.  
Lance 2419.  
Landon 2324.  
Lauchauer 2339.  
Laue, v. 2321.  
Laue-Lemcke, v.  
2314.



# Chemisches Zentralblatt

1950. I. Halbjahr

Nr. 25

21. Juni

## Geschichte der Chemie.

**L. K. Ssimonowa, Wladimir Michailowitsch Rodionow.** Würdigung der wissenschaftlichen Arbeit des Mitgliedes der Akademie der Wissenschaften der UdSSR. W. M. RODIONOW zum 70. Geburtstag. Seine Spezialgebiete auf dem Gebiete der organ. Chemie sind: Alkaloide, Farbstoffe, u.  $\beta$ -Aminosäuren (Synth.). (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 3—4. Jan. 1949.) V. WILPERT. 1

**James Kendall, Leo Hendrik Baekeland** und die Entwicklung der Phenoplaste. 2. Vortrag zu Baekelands Gedächtnis. Persönliche Erinnerungen an L. H. BAEKELAND, seine ersten Entwicklungsarbeiten über die Phenoplaste und die jüngsten Fortschritte auf dem von ihm erschlossenen Gebiet. (Chem. and Ind. 1949. 67—70. 29. Jan.) GROHN. 1

**G. Hajonides van der Meulen, Dr. Ir. P. Hajonides van der Meulen.** Gestorben am 8. November 1949 zu Hengelo (O.) Kurze Würdigung des Verstorbenen, der große Verdienste um die Erforschung der chem.-physikal. Eigg. u. Analyse der China-Alkaloide u. um die Entw. der N. V. AMSTERDAMSCHER CHININEFABRIEK hat. (Chem. Weekbl. 45. 761. 26/11. 1949.) FREYTAG. 1

**G. Grube, Erich Müller.** Nachruf auf den am 16/11. 1948 verstorbenen bekannten Elektrochemiker, langjährigen Ordinarius für physikal. Chemie u. Elektrochemie an der TH Dresden. — Bild. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 337—38. Dez. 1949.) B. REUTER. 1

**Rudolf Winderlich, Eilhard Mitscherlich (1794—1863).** Würdigung der Leistungen des in Neuende, Oldenburg, geborenen, mit BERZELIUS eng verbundenen Forschers (Iso- u. Dimorphismus der Kristalle, mineralog. u. organ.-chem. Arbeiten u. Lehrtätigkeit). (J. chem. Educat. 26. 358—61. Juli 1949. Oldenburg.) BLUMRICH. 2

**Paul Walden, Zur Problematik der Alchemie und ihrer Ausstrahlungen auf die modernen Naturwissenschaften.** Studie über die Geschichte, die Problematik u. die philosoph. Grundlagen der Alchemie, sowie ihre Auswirkungen auf moderne Probleme der Naturforschung. (Naturwiss. 35. 225—30. 1948. ausg. Febr. 1949.) B. REUTER. 2

**Rudolf Winderlich, Brenngläser als Hilfsmittel chemischen Forschens.** Histor. Betrachtung über die Anwendung von Brenngläsern als Energiequelle in der Chemie unter besonderer Würdigung der Bedeutung des FREIHERRN EHRENFRIED WALTER VON TSCHIRNHAUS, 1651—1708, der als erster sogar Porzellan mit großen Brenngläsern geschmolzen hat. (Chymia [Philadelphia] 2. 37—43. 1949. Oldenburg i. O., Bismarckstr. 17.) B. REUTER. 2

**Wilhelm Prandtl, Das chemische Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.** Geschichte des im Krieg zerstörten Chem. Labor. der Bayer. Akademie der Wissenschaften. (Chymia [Philadelphia] 2. 81—97. 1949. München, Univ.) B. REUTER. 2

**Al. Ionescu-Matiu, Der Kampf gegen den Schmerz im Lauf der Zeiten.** Geschichtliche Skizze, umfassend den Zeitraum von der vorchristlichen Zeit bis zum 19. Jahrhundert. (Prod. pharmac. 4. 133—36. März. 183—87. April 1949. Bukarest, Univ.) L. LORENZ. 2

**P. K. Gode, Geschichte der Ambra in Indien in der Zeit etwa zwischen 700 und 1900.** (Chymia [Philadelphia] 2. 51—56. 1949. Poona, Indien, Bhandarkar Oriental Res. Inst.) B. REUTER. 2

**Ss. S. Iwanow, 150 Jahre Rübenzuckerherstellung in Rußland.** (Vgl. C. 1950. I. 249.) Zucker war in Rußland bereits seit dem 13. Jahrhundert bekannt. Im Jahre 1799 hat BINDHEIM erstmalig Zucker aus der Rübe hergestellt, jedoch gelang es noch nicht, sein Verf. in die Technik überzuführen. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 23. Nr. 11. 8—11. Nov. 1949. Leningrad, Technolog. Inst. der Nahrungsmittelind.) ECKE. 2

**Tenney L. Davis, Pulvis fulminans.** VI. berichtet aus der Geschichte der Feuerwerkerei, bes. über die Herst. des „pulvis fulminans“, eines Gemischs aus  $K_2CO_3$ ,  $KNO_3$  u. Schwefel, durch JOHANN RUDOLF GLAUBER. (Chymia [Philadelphia] 2. 99—110. 1949. Norwell, Mass., National Fireworks, Inc.) B. REUTER. 2

**Klaus Ciusius, Hundert Jahre Atomgewichtsforschung.** Festrede, geh. in der öffentl. Sitzg. d. Bayer. Akad. d. Wiss. in München am 26/9. 1946. München: Verl. d. Bayer. Akad. d. Wiss.; C. H. Beck in Komm. 1949. (26 S.) 8<sup>o</sup> DM 2,60.

**Johannes Valentin, Friedrich Wöhler.** Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.-Ges. 1949. (178 S. m. 8 Abb. u. 1 Einschalttaf.) 8<sup>o</sup> = Große Naturforscher. Bd. 7. DM 7,80.



## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**G. Rienäcker**, *Bemerkungen zur Tabelle der Atomgewichte*. Vf. bringt die Atomgewichtstabelle 1948 mit Erläuterungen auf Grund des 13. Berichts der KOMMISSION FÜR ATOMGEWICHTE DER INTERNATIONALEN UNION FÜR CHEMIE (vgl. C. 1948. I. 967) u. eines Berichts der KOMMISSION FÜR ATOMGEWICHTE DER AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (vgl. LUNDELL, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 3531 u. C. 1949. I. 1197). (Z. anorg. Chem. 261. 130—32. Febr. 1950. Rostock, Univ., Chem. Inst.) B. REUTER. 13

**Th. Förster**, *Quantentheorie und chemische Bindung*. Erst die quantenmechan. Vorstellungen für die Energiezustände von Atomen u. Moll. haben das Verständnis für die homöopolare Bindung eröffnet. Vf. behandelt als einfachstes Beispiel dafür das  $H_2^+$ -Ion u. das  $H_2$ -Molekül. Abschließend wird auf die Folgerungen hingewiesen, die sich aus den quantenhaft bedingten Energiebeziehungen zwischen den Atomen eines Mol. für die Stereochemie u. die Mesomerieerscheinungen ergeben. (Angew. Chem. 61. 144—49. April 1949. Göttingen, Max Planck-Inst. für physikal. Chemie.) KIRSCHSTEIN. 15

**P. Pierron**, *Untersuchung der Zersetzung von alkalischen Wasserstoffperoxydlösungen und Beeinflussung der Zersetzung durch geringe Mengen von Metalloxyden oder -oxydhydraten*. Metalloxyde oder -oxydhydrate wirken auf die Zers. alkal.  $H_2O_2$ -Lsgg. in folgender Weise ein:  $SnO_2$ -Hydrat verlangsamt die Zers. stets.  $MgO$ ,  $CaO$  u.  $BaO$  verlangsamten die Zers. innerhalb eines großen Konzentrationsbereiches u. weiter Basizitätsgrenzen. Diese Bereiche sind bei  $ZnO$ ,  $CdO$  u.  $Al_2O_3$  kleiner. Die Zers. wird beschleunigt durch die Oxyde von  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Fe$ ,  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Mn$ ,  $Ag$  u.  $Hg$ . Die Erdalkalien u. die Oxyde von  $Zn$ ,  $Gd$ ,  $Al$  verlangsamen die Rk., wenn die Alkalinität geringer als 3 n ist. Der Höchstwert wird erreicht, wenn die Konz. an Erdalkalien Me:1400 beträgt; ein Überschuß wirkt stets beschleunigend. Eine Erhöhung der Temp. oder der  $H_2O_2$ -Konz. verbreitert die Grenzen, innerhalb welcher die Rk. verlangsamt wird, in dem Sinne, daß die Alkalinität sowie die Menge Metalloxydhydrat erhöht werden können. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 754—58. Sept./Okt. 1949. Lyon, Fac. des Sciences, Labor. de Chimie Minérale.) WESLY. 28

**Zoltán Szabó und Elizabeth Kiss**, *Reaktionsmechanismus der Oxydation von Bromwasserstoff*. Die Kinetik der Rk. zwischen  $HBr$  u.  $O_2$  wird zwischen 490 u. 635° manometr. untersucht. Durch eine einfache Geschwindigkeitsgleichung  $-d[HBr]/dt = 3k_1[HBr][O_2]$ , die sich aus der Annahme einer Reaktionsfolge  $HBr + O_2 = HOOR$ ;  $HOOR + HBr = 2HOBr$ ;  $HOBr + HBr = H_2O + Br_2$  ableiten läßt, können die Einzelvers. bereits recht gut wiedergegeben werden, jedoch steigen die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten rasch mit fallendem Gesamtdruck. Die hemmende Wrkg. des letzteren kann durch eine zusätzliche Rk. mit irgendeinem Mol. M ( $HBr$ ,  $O_2$  oder  $N_2$ )  $HOOR + M = HBr + O_2 + M$  beschrieben werden, wie auch durch Vers. mit  $N_2$ -Zusatz gezeigt wird. Die Homogenität der Rk. wird geprüft; der Beitrag der Wand zur Rk. ist danach sicher geringer als 5%. Die Geschwindigkeiten der Einzel-Rkk. können nicht voneinander getrennt werden; jedoch scheint die Geschwindigkeitskonstante der hemmenden Rk. etwa 10 mal kleiner zu sein als  $k_1$ . Für die scheinbare Aktivierungsenergie ergibt sich zwischen 550 u. 605° der Wert 37,3 kcal/Mol. Nach den vorliegenden Vers. ist die  $HBr$ -Oxydation der bisher einzige beobachtete Fall einer negativen Katalyse (durch Desaktivierung eines Zwischenzustandes) bei einer therm. Reaktion. (J. chem. Soc. [London] 1949. 803—06. April. Szeged, Ungarn, Univ., Inst. for General and Physical Chem.) REITZ. 28

**Hans Wolff**, *Über die Photolyse von Silberbromid und Silberchlorid in Wasser*. Vf. untersuchte den Reaktionsmechanismus, nach dem die aus  $AgBr$  u.  $AgCl$  bei Bestrahlung mit Licht freierwerdenden Halogenatome in Ggw. von  $H_2O$  als Acceptor reagieren. Die vom Licht freigemachten Halogenatome treten unter den gewählten Bedingungen sek. gleichzeitig als Moll. u. als Ionen in wss. Lsg. auf. Die Moll. werden durch die Rk.  $Hal + Hal + M = Hal_2 + M$  gebildet. Für die Entstehung der Ionen gilt:  $Hal + H_2O = Hal^- + OH + H^+$ . Das bei der Belichtung gebildete mol. Brom reagiert mit dem gleichzeitig entstandenen  $Ag$  zu  $AgBr$  zurück. Diese Rk. nimmt mit wachsender Temp. stark zu u. erreicht bereits während des Vers. selbst bei niederen Temp. einen großen Umfang, so daß nur ein Bruchteil der tatsächlich gebildeten Menge freien Broms am Ende der Belichtung analyt. faßbar ist. Die effektive Quantenausbeute ist bei Verwendung von neutralem  $H_2O$  als Acceptor dementsprechend weit von 1 entfernt. Solange die  $OH$ -Ionen-Konz. unterhalb eines Wertes von  $10^{-3,5}$  bleibt, haben Änderungen darin auf die Photolyse keinen Einfluß. Daraus folgt, daß in neutralem  $H_2O$  die Rk.  $Hal + OH^- = Hal^- + OH$  nur in geringem Umfange stattfindet u. die Halogenionen nach der zweiten Rk. entstehen. Oberhalb des Wertes von  $10^{-3,5}$  steigt mit wachsender  $OH$ -Ionenkonz. die  $Br$ -Ionenkonz. u. anfangs



auch der  $\text{Br}_2$ -Ertrag. Der Gesamthalogenertrag erreicht mit wachsender OH-Ionenkonz. bei 0,1n NaOH ein Maximum. In stark alkal. Gebiet tritt an Stelle der Rk.  $\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = \text{Br}^- + \text{OH} + \text{H}^+$  die in  $\text{H}_2\text{O}$  unbedeutende Rk.  $\text{Br} + \text{OH}^- = \text{Br}^- + \text{OH}$ , außerdem wird die Rück-Rk. des mol. Broms durch seine Überführung in Bromid u. Hypobromid unterbunden. Die Bldg. der Chlorionen u. -Moll. in Abhängigkeit von der OH-Ionenkonz. wurde nicht genauer verfolgt. — Die effektive Quantenausbeute bei 0,1 n NaOH als Acceptor ist sehr viel größer als bei neutralem  $\text{H}_2\text{O}$ , aber noch erheblich kleiner als 1. Die Größe ist von der Versuchsdauer abhängig u. nimmt mit deren Zunahme ab, bei sehr langen Belichtungszeiten geht sie gegen Null. Bei der Bldg. von Halogenionen u. -Moll. in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtintensität sind bei geringer Beleuchtungsstärke nur Halogenionen nachweisbar, bei höheren Intensitäten treten auch Moll. auf, bei größten Intensitäten herrschen letztere vor. Das Zurückbleiben der effektiven Quantenausbeute hinter dem Werte 1 wird bei neutralem  $\text{H}_2\text{O}$  weitgehend durch die Rück-Rk. mol. Broms erklärt. Mit wachsender Temp. nehmen die Halogenerträge ab. Dem jeweiligen Grad der Rück-Rk. entsprechend ist die Farbe des photolytierten Ag bei 1° tiefschwarz, bei 26° braunschwarz, bei 50° grünbraun, bei 75 u. 90° grüngelb. Die Bromionenerträge sind bei allen Temp. gleich, lediglich der Geh. an Moll. ist temperaturabhängig. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 82—93. März 1949. Berlin u. Heidelberg, Univ., Inst. für physikal. Chemie.) E. JAHN, 30

Klaus Clusius und Marika Geldmacher, *Zur Photolyse essigsaurer Uranylacetat-Lösungen im sichtbaren Licht*. Bei Photolyse essigsaurer Uranylacetatlsg. im Tageslicht entstehen hauptsächlich  $\text{CH}_4$  u.  $\text{CO}_2$ . Bei Belichtung einer Lsg. aus leichter Essigsäure u. leichtem Uranylacetat in schwerem W. bestehen 71% des Methans aus  $\text{CH}_3\text{D}$  u. 29% aus  $\text{CH}_4$ . Die Bdg. von  $\text{CH}_4$  kann nur über einen Radikalmechanismus erfolgen, die von  $\text{CH}_3\text{D}$  jedoch infolge einer ster. günstigen Gruppierung der Atome im  $\text{CH}_3\text{COOD}$ -Mol. katal. Bei Verwendung langwelligeren blauen Lichts tritt der mit einer ster. Neuordnung der Atome verbundene Mechanismus der  $\text{CH}_3\text{D}$ -Bldg., der eine Aktivierungsenergie kleiner als 75 kcal erfordert, in den Vordergrund, während bei großer Energiezufuhr (118—142 kcal.) im UV eine Zerreißen der Essigsäure an der schwächsten Stelle (C—C-Bindung) nach wenigen Schwingungen erfolgt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 197—99. Aug. 1949. Zürich.) STEIL, 30

A. W. Agafonow und M. A. Kaliko, *Poröse Katalysatorstruktur und katalytische Aktivität*. Vff. bestimmen für eine Reihe von Katalysatoren, die durch Aktivieren von verschied. hergestellten  $\text{SiO}_2$ -Gelen mit Al-Sulfat-Lsg. gewonnen wurden, die Oberflächengröße, die mittlere Porengröße, die integrale Porosität u. die Aktivität als Spaltkatalysator für KW-stoffe (Erdölfraction Kp. 200—400°). Es wird festgestellt, daß die Aktivität der für die KW-stoff-Moll. zugänglichen Oberfläche proportional ist; das Optimum des Porenradius liegt in vorliegendem Fall bei ca. 9—10 Å, entsprechend dem mittlerem Radius des Mol.-Querschnittes der KW-stoffe von 5—7 Å. Die Unters. der Bedingungen der Aktivierung von  $\text{SiO}_2$ -Gelen mit Al-Salzen ergibt, daß die Al-Ionen auf der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Gels im Austausch mit den H-Ionen niedergeschlagen werden; das  $\text{pH}$  der Lsg. nimmt im Verlauf der Aktivierung zu. Wird statt Al-Sulfat ein Al-Salz einer schwächer dissoziierten Säure (Al-Acetat) angewandt, so können mehr Al-Ionen auf den Kontakt gebracht werden. Die Aktivität des Katalysators wird dadurch erhöht. Feinporige Katalysatoren gaben neben gleichem Anfall an fl. Spaltprodd. höhere Vergasung als grobporige. Sie lassen sich schwerer regenerieren u. sind auch therm. weniger beständig. Diese Eigg. werden durch Ggw. von Ultraporen erklärt, die sich an der prim. Spaltung nicht beteiligen, sondern die prim. Spaltstücke weiter zu gasförmigen KW-stoffen aufspalten. (Журнал Общес Химий [J. allg. Chem.] 19. (81.) 39—46. Jan. 1949. Zentral-Inst. für Flugkraftstoffe u. Öle.) v. FÜNER, 31

N. A. Sechtscheglowa und M. Ja. Kagan, *Kinetik und Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrogen-Dehydrierung*. 2. Mitt. *Die Kinetik der Disproportionierung des Wasserstoffs im Cyclohexen am Platinkatalysator*. (1. vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 503). Die Kinetik der Disproportionierung von  $\text{H}_2$  im Cyclohexen (I) in Ggw. eines Pt-Katalysators (4% Pt auf Bimsstein) wird im Temperaturbereich von 104—125° experimentell im strömenden Syst. u. bei  $\text{N}_2$ -Verdünnung untersucht u. gefunden, daß die Rk. nach der nullten Ordnung verläuft. Die Verdünnung des I mit den Reaktionsprodd. (Bzl. u. Cyclohexan) ist ohne Einfl. auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Katalysatoroberfläche wird vollständig durch I bedeckt, u. die Reaktionsprodd. werden sofort von der Pt-Oberfläche durch I verdrängt. Die Reaktionskinetik der Disproportionierung kann durch die Gleichung von ARRHENIUS ausgedrückt werden, bei  $k = 1,9 \cdot 10^6 e^{-22000/RT}$  Mol/Sek. für 1g Katalysator. Der Reaktionsmechanismus in der Adsorptionszone des Katalysators wird diskutiert. (Журнал Физической Химии



[J. physik. Chem.] 23. 1083—94. Sept. 1949. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst., Labor. für heterogene Katalyse.) V. FÜNER. 31

Max Kohler, *Schallabsorption in binären Gasmischungen*. (Vgl. C. 1950. I. 160.) Die früher von Vf. abgeleitete Schallabsorptionsformel für binäre Gasmischungen infolge von Reibung, Wärmeleitung u. Diffusionserscheinungen wird zahlenmäßig diskutiert. Der LORENTZsche Grenzfall, bei dem sowohl das Massen- als auch das Durchmesserverhältnis beider Moll. sehr verschieden ist, wird genauer untersucht. Es zeigt sich, daß das Verhältnis  $\lambda/\eta c_v$  sehr viel größere Werte als bei reinen Gasen annehmen kann ( $\lambda$  = Wärmeleitvermögen,  $\eta$  = Reibungskoeff.,  $c_v$  = spezif. Wärme). Reibungsmessungen an  $H_2$ -X-Gemischen bestätigen dieses Ergebnis. In einer Tabelle wird die Schallabsorption der gleichmol. Gemische Ar- $H_2$  u. Ar-He, außerdem von Luft betrachtet. Die Gesamtaborption der beiden ersten Mischungen ist mehr als das Doppelte der der reinen Gase. Die Hauptursache für die vergrößerte Schallabsorption in Gasgemischen ist neben vergrößerter Wärmeleitfähigkeit die Druckdiffusion. Ihr entgegen wirkt die Thermodiffusion mit einem Effekt von weniger als 10%. In Luft ist der Diffusionsanteil gering. Bei reinen Gasen ist der Reibungsanteil größer als der Anteil der Wärmeleitung, bei Mischungen gilt das Umgekehrte. (Z. Physik 127. 41—48. 1950. Horb am Neckar.) LINDBERG. 60

Franz Baumgartl, *Über die Schaumkoagulation und ihre Ausnutzung zur Messung geringer Ultraschallstärken*. Nach einer Besprechung der bekannten Erscheinung der Entgasung von Fl. mit Ultraschall gibt Vf. eine Meth. an, wie dieser Effekt der Entmischung von Schaum zur Messung von Ultraschallintensitäten verwertet werden kann. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 669—71. 6/8. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Chirurg. Klin.) DRECHSLER. 60

Arnold Encken, Lehrbuch der chemischen Physik. Bd. 1. 2. T. 2. Leipzig: Akademische Verl. Ges. 1949. gr. 8° I. Die korpuskularen Bausteine der Materie. 3. Aufl. (XX + 730 S. m. 233 Fig.) DM 40,—.

2. Makrozustände der Materie. In Gemeinschaft mit Klaus Schäfer. 2. Kondensierte Phasen und heterogene Systeme. 3. vollk. neu bearb. Aufl. (XX S., S. 526—1538 m. 250 Fig.) DM 50,—.

G. Hilly et C. Chaussin, *Chimie, conforme aux programmes des écoles nationales d'ingénieurs arts et métiers*. 1. Chimie générale. 2e édition. Paris: Dunod. 1950. (XVI + 223 S.) fr. 680,—.

M. Vassort, *Chimie, Cours complémentaires, classe de 4e*. Paris: A. Hatier. 1949. (208 S.) fr. 200,—.

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

H. Kallmann und M. Päsler, *Laplace-Transformation und Wellenmechanik*. (Vgl. C. 1949. I. 562.) Bericht über die Ergebnisse eines Vers., den Kalkül der LAPLACE-Transformation auf Probleme der theoret. Physik anzuwenden. (Physikal. Bl. 5. 57—61. Febr. 1949. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ., Lehrstuhl für Theoret. Physik.)

R. REUTER. 80

H. Kallmann und M. Päsler, *Wellenmechanische Störungsrechnung im „Unterbereich“ der Laplace-Transformation*. (Mit einer Anwendung auf den Stark-Effekt.) (Vgl. C. 1949. I. 562 u. II. 1259.) Vf. berichten über ein neues Verf. zur Lsg. von gestörten Problemen im „Unterbereich“, das auf die Theorie des STARK-Effektes angewandt u. an diesem im einzelnen erläutert wird. Mittels eines Satzes über das asymptot. Verh. von Unterfunktionen wird die SCHWARZCHILD-EPSTEINSche Formel für den STARK-Effekt gefunden. Ferner wird für die „reduzierten“ Eigenfunktionen des STARK-Effektes eine einfache Darst. gegeben. (Z. Physik 126. 734—48. 1949. New York u. Berlin.) B. REUTER. 80

H. Kallmann und M. Päsler, *Zur Integration der gestörten zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung*. Vf. geben als Anwendung der von ihnen entwickelten Behandlung wellenmechan. Störungsprobleme mit Hilfe der LAPLACE-Transformation (vgl. vorst. Ref.) eine allg. Meth. zur Lsg. der wellenmechan. Grundgleichung an. (Z. Physik 126. 749—59. 1949. New York u. Berlin.) SPEER. 80

Enos E. Witmer, *Die Massen der Mesonen*. Vf. hatte früher (Proc. Nat. Acad. Sci. 32. [1946.] 283) auseinandergesetzt, daß die Massen aller stabilen Kerne geradzahlige Vielfache einer natürlichen Masseneinheit seien, die er „Prout“ genannt hatte. Das Prout wurde als die Kernmasse von  $^{16}O$  dividiert durch 82012 definiert. Die Masse des Protons ist 6.861 Prout. Die M. des  $\pi$ -Mesons liegt nahe bei 861 Prout; schwerere Mesonen haben nach Ansicht des Vf. die Massen 861 n, wo n jede ganze Zahl von 1—6 sein kann. Die M. des  $\mu$ -Mesons ist 574 Prout,  $1/6$  der Protonenmasse. (Physic. Rev. [2] 75. 348. 15/1. 1949. Univ. of Pennsylvania.) GOTTFRIED. 83

H. Alfvén, R. D. Richtmyer und E. Teller, *Über den Ursprung der kosmischen Strahlen*. Die Annahme, daß die Höhenstrahlen in unmittelbarer Umgebung der Sonne erzeugt u. durch ausgedehnte Magnetfelder im Sonnensyst. gehalten werden, erleichtert wesentlich die Lsg. des Problems nach dem Ursprung der Höhenstrahlen. Einige experimentelle Ergebnisse finden hierdurch ihre Erklärung. (Physic. Rev. [2] 75. 892—93. 1/3. 1949.



Stockholm, Royal Inst. of Technol., Princeton, N. J., Inst. for Advanced Studies, Chicago, Ill., Univ. of Chicago, Inst. for Nuclear Studies.) E. REUBER. 85

**Ludwig Biermann** und **Erich Bagge**, *Über die Entstehung der solaren Komponente der Ultrastrahlung*. Zusammenhänge zwischen chromosphär. Eruptionen u. Intensitätsspitzen der Höhenstrahlung u. ähnliche Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Sonne Ultrastrahlung emittiert. Das von SWANN (Physic. Rev. [2] 43. [1933.] 217) vorgeschlagene Modell, bei dem die Teilchen durch die in den Flecken induzierten elektr. Felder Energien bis zu  $10^{10}$  eV erhalten können, weist einige Schwierigkeiten auf. Es werden daher verschied. andere Modelle im einzelnen diskutiert. U. a. ergibt sich, daß in komplizierten akt. Fleckengruppen Beschleunigungen längs magnet. Kraftlinien stattfinden können, die in große Entfernung vom Fleck führen, so daß die beschleunigten Teilchen die Sonne verlassen können. Allen Betrachtungen ist das Vakuumfeld zugrunde gelegt. Die Unters. der energet. Verhältnisse ergibt, daß die solare Ultrastrahlung keine untere Grenze bei  $10^9$  eV besitzt. Die Frage der Entstehung der Höhenstrahlen im Kosmos wird diskutiert, u. der Einfl. der Expansion der Welt auf das Energiespekt. wird untersucht. (Z. Naturforsch. 4a. 303—15. Juli 1949. Göttingen, Max Planck-Inst. für Physik u. Hamburg. Physikal. Staatsinst.) E. REUBER. 85

**Je. L. Feinberg**, *Über die Erzeugung von Photonen durch primäre Protonen der kosmischen Strahlen*. In bestimmten Quantenbereichen läßt sich die klass. Formel für die elektromagnet. Strahlung, die bei der Entstehung oder Vernichtung eines geladenen Teilchens auftritt, anwenden. Jeder Prozeß des Verschwindens oder der plötzlichen Energieänderung eines schnellen kosm. Teilchens sowie die Aussendung eines neu erzeugten Teilchens ist notwendigerweise mit der Auslg. einer elektromagnet. Strahlung verbunden. Diese Meth. wird zur Best. von Strahlungen angewandt, die bei der Streuung eines schnellen Nucleons mit Umladung ausgelöst werden. Der Mechanismus reicht zur Erklärung der Bldg. der Hauptmasse der weichen Komponente kosm. Strahlen, die aus Nucleonen mit  $\sim 10^{10}$  eV Energie entstehen, nicht aus. Die Strahlung wächst logarithm. mit der Energie, bei Energien  $> 10^{14}$  eV werden einige % der Energie bei jedem Umwandlungsakt ausgestrahlt. Die Angaben von großen Luftschauern werden diskutiert. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1098—1103. Dez. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

**A. N. Gorbunow**, *Kernzertrümmerungen und Elektronenkernschauer in den kosmischen Strahlen*. (Vgl. C. 1949. II. 492.) Anlässlich der PAMIR-Expedition 1946—1949 sind die Eigg. der Teilchen untersucht worden, die zu den Prodd. der Kernzertrümmerung durch kosm. Strahlen gehören. Auf den Zusammenhang der erzeugenden Teilchen mit den Elektronenkernschauern wird hingewiesen. Die Absorptionskoeffizienten der durchdringenden Teilchen in einigen dichten Filtern (Graphit, Al u. Pb) u. in Luft werden gemessen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1076—97. Dez. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

**B. A. Griffith** und **J. P. Stanley**, *Über die numerische Berechnung der inneren Konversion in der K-Schale; der elektrische Dipolfall*. Die von den Vff. errechneten Werte des Koeff.  $J_K$  für die zwei Elektronen der K-Schale sind tabellar. zusammengestellt. Die Grundlagen der Rechnung werden kurz auseinandergesetzt. (Physic. Rev. [2] 75. 534—35, 1/2. 1949. Toronto, Canada, Univ.) GOTTFRIED. 90

**R. L. Caldwell**, **E. der Mateosian** und **M. Goldhaber**, *Die Übergangsenergien einiger Kern-Isomere*. Mittels eines magnet.  $\beta$ -Strahl-Spektrographen u. eines speziellen Vakuumverschlusses für bes. kurzlebige Substanzen werden die Übergangsenergien für die Isomere  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{166}\text{Dy}$  u.  $^{192}\text{Ir}$  zu 58,9; 41,5; 128,0; 109,0 bzw. 57,4 keV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 76. 187. 1/7. 1949. Argonne Nat. Labor.) SPEER. 90

**E. der Mateosian** und **M. Goldhaber**, *Kern-Isomere durch Einfang langsamer Neutronen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. konnten im Schweren Wasser-Atommeiler durch langsame Neutronen folgende Isomere gewinnen: Er, Yb u. W. Die  $\beta$ -Energien wurden durch Absorption in Al bestimmt. Das Yb-Isomer emittiert nur 20—30 keV Röntgenstrahlen der L-Schale. (Physic. Rev. [2] 76. 187. 1/7. 1949. Argonne Nat. Labor.) SPEER. 90

**N. Z. Alcock** und **D. G. Hurst**, *Neutronenbeugung durch Gase*. 0,07 eV-Neutronen werden in  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}$ , gestreut (bei Zimmertemp. u. 60 at Druck). Die Kristall-Spektrometeranordnung für Neutronen wird angegeben. Die zu untersuchenden Gase befinden sich in einem Stahlgefäß. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit einer einfachen semiklass. Theorie (Neutronenwellen u. festes Syst. von punktförmigen Streuern) (Physic. Rev. [2] 75. 1609. 15/5. 1949.) KOCKEL. 100

**Wolfgang Ramm**, *Die Abhängigkeit der Absorption thermischer Neutronen von ihrer Geschwindigkeit*. Vf. berichtet über die in den Jahren 1942 u. 43 im Kaiser Wilhelm-



Institut für Physik, Berlin-Dahlem durchgeführten Messungen über die Herabsetzung der D. therm. Neutronen in der Umgebung eines Absorbers bei Zimmertemp. u. bei 200°. Daraus konnte die Abhängigkeit des Einfangsquerschnittes von der Energie im therm. Gebiet, prakt. unabhängig von der Größe des Streuquerschnitts, gefunden werden. Als Neutronenquelle diente ein mit Deutronen von etwa 1 MeV beschossener Be-Auffänger, als Verlangsamungssubstanz Paraffinöl in einem heizbaren eisernen Topf von 30 cm Durchmesser u. 25 cm Höhe. Um kleinere Verschiebungen des Deutronenstrahls im Auffänger während der Bestrahlung bis zu einem gewissen Grade eliminieren zu können, wurden im ganzen gleichzeitig 4 Indicatoren bestrahlt, die symm. unter dem Auffänger im Paraffinöl angebracht waren. Die Messungen wurden mit *B, Cl, Mn, Fe, Co, Cu, Ag, Cd, Sm, Eu, Gd, Dy u. Hg* durchgeführt. (Z. Naturforsch. 4a, 245—57. Juli 1949.) G. SCHMIDT. 100

S. Fernbach, R. Serber und T. B. Taylor, *Die Streuung hochenergetischer Neutronen durch Kerne*. Unterrs. von L. I. COOK, McMILLAN, PETERSON u. SEWELL (C. 1950. I. 2066) über den Wirkungsquerschnitt von Kernen gegen Neutronen mit einer Energie von 90 MeV zeigen, daß die Kerne teilweise transparent für hochenerget. Neutronen sind. Es wird gezeigt, daß diese Ergebnisse befriedigend durch die Annahme eines Kernradius von  $1,37 \cdot A^{1/3} 10^{-13}$  cm, einer potentiellen Energie des Neutrons im Kern von 31 MeV u. einer mittleren freien Weglänge der Neutronen im Kern von  $4,5 \cdot 10^{-13}$  cm erklärt werden können. (Physic. Rev. [2] 75. 1352—55. 1/5. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Lab., Dep. of Physics.) O. ECKERT. 100

H. T. Gittings, H. H. Barschall und G. G. Everhardt, *Unelastische Streuung von 14,5-MeV-Neutronen durch Blei*. Neutronen von  $(14,5 \pm 0,5)$  MeV bombardierten Cu- oder Al-Folien, die im Zentrum einer Pb-Kugel von 4 cm Radius lagen. Auf diese Weise wurde der Wirkungsquerschnitt für unelast. Streuung in Pb bestimmt. Da er sich bei Messung mit Cu- oder Al-Folien als gleich ergab, wird geschlossen, daß 14,5 MeV-Neutronen bei dem ersten unelast. Zusammenstoß mehr als 11 MeV Energie verlieren. (Physic. Rev. [2] 75. 1610—11. 15/5. 1949. Los Alamos, Univ. of California, Sci. Labor.) KOCKEL. 100

G. P. Arnold, V. W. Myers und A. H. Weber, *Der Einfluß der Kristallorientierung auf die Streuung von langsamen Neutronen*. Theoret. behandelt wurde der Einfl. nicht-regelloser Orientierungen der Mikrokristalle auf die Streuung von Neutronen. Die theoret. Ergebnisse wurden mit experimentellen Unterrs. der Streuung langsamer Neutronen an regellos orientiertem Graphitpulver sowie an gepreßtem Graphitpulver verglichen. Theoret. behandelt wurden die beiden Fälle mit dem einfallenden Neutronenstrahl parallel u. senkrecht zu der Preßrichtung. Vergleicht man die theoret. Kurven (Neutronenenergie gegen gesamten kohärenten elast. Streuungsquerschnitt) mit den experimentell erhaltenen Kurven, so ist bei regelloser sowie bei nichtregelloser Verteilung der experimentelle Streuungswirkungsquerschnitt für die (002)-Ebene wesentlich größer als der theoret. berechnete. Bei der nichtregellosen Verteilung ist der kohärente Wirkungsquerschnitt bei der (002)-Ebene etwa zweimal größer für den Neutronenstrahl senkrecht als parallel zur Preßrichtung. Aus den Messungen ergibt sich, daß bei der nichtregellos verteilten Probe die sechszählige Symmetrieachse des Graphits sich senkrecht zur Preßrichtung einstellt. (Physic. Rev. [2] 75. 217—20. 15/1. 1949. Chicago, Ill., Argonne National Labor.)

GOTTFRIED. 100

—, *Die Zerfallsrate von <sup>22</sup>Na*. Im Falle von <sup>22</sup>Na, das in <sup>22</sup>Ne zerfällt, bereitet die Best. der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome größere Schwierigkeiten, da jedes <sup>22</sup>Na-Atom unter Emission eines Positrons anstatt eines Elektrons zerfällt. Positronen werden sehr schnell durch Materie absorbiert u. in  $\gamma$ -Strahlung (Vernichtungsstrahlung) umgewandelt. Der  $\gamma$ -Zähler kann diese Strahlung nicht von der  $\gamma$ -Strahlung unterscheiden, welche die  $\beta$ -Emission begleitet. Es wird eine vom NATIONAL BUREAU OF STANDARDS entwickelte Koinzidenz-Zählordnung beschrieben, bei der die  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Zähler voneinander durch einen Pb-Block getrennt sind u. sich in einem magnet. Feld mittlerer Stärke befinden. Die radioakt. Substanz ist in der Nähe des  $\gamma$ -Zählers angeordnet, die emittierten Positronen gelangen unter der Einw. des magnet. Feldes auf einer halbkreisförmigen Bahn um den Pb-Block in den  $\beta$ -Zähler. Durch die Ggw. des Pb-Blocks kann die Vernichtungsstrahlung nicht den  $\beta$ -Zähler erreichen. Bestimmt werden die Ausschlagsrate der 1,3 MeV- $\gamma$ -Strahlung u. der 0,5 MeV-Vernichtungsstrahlung. Die Zerfallsrate für die radioakt. NaCl-Lsg. betrug  $2,69 \cdot 10^4$  Zerfallsprozesse pro Sek. pro Milliliter. (Atomic 1. 116—17. Nov. 1949.) G. SCHMIDT. 103

Otto Erbacher und Hilde v. Laue-Lemcke, *Gewinnung des künstlich radioaktiven Schwefels <sup>35</sup>S in unwägbarer Menge aus Tetrachlorkohlenstoff*. Durch Bestrahlen von reinem CCl<sub>4</sub> mit schnellen Neutronen (Ra—Be) entstehen in gewichtsloser Menge die Atomarten <sup>35</sup>S u. <sup>32</sup>P, die durch gelöste Luft zu SO<sub>4</sub>--- u. PO<sub>4</sub>--- oxydiert u. mit wss. NH<sub>3</sub> zusammen mit Cl<sup>-</sup> ausgeschüttelt werden. Durch Fällung des isomorphen BaCrO<sub>4</sub> wird der radioakt.



S als  $\text{SO}_4^{--}$  quantitativ niedergeschlagen, wobei der P mit ausfällt. Durch Erhitzen des Nd. mit Kohle wird das  $\text{SO}_4^{--}$  zu  $\text{S}^{--}$  red., das mit  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  zu elementarem S oxydiert u. mit Bzl. extrahiert wird. Der S ist jetzt nicht mehr mit P verunreinigt. Von der Ausgangsmenge erhält man 50—60% in gewichtsloser, elementarer Form in Bzl. gelöst. Aus  $2\frac{1}{2}$  Liter  $\text{CCl}_4$  wird nach 10wöchiger Bestrahlung mit 200 mg Ra-Be eine S-Aktivität (Ausgangsmenge) von ca. 100000 pro Min. zerfallender Atome erhalten. (Z. anorg. Chem. 259. 249—54. Sept. 1949. Tailfingen, Württbg., KWI für Chemie.) FREE. 103

C. E. Mandeville und M. V. Scherb, *Über die Strahlung des 11-Tage-Neodyms und des 47-Stunden-Elementes 61*. Vff. untersuchen in teilweiser Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen reines  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  nach einer 4std. Bestrahlung mit langsamen Neutronen auf  $\beta$ -Energie sowie Absorption in Pb. (Physic. Rev. [2] 76. 186. 1/7. 1949. Bartol Res. Found.) SPEER. 103

N. L. Krisberg und M. L. Pool, *Radioaktives Scandium und Vanadium*. Radioakt. Isotope von Sc u. V wurden durch Beschuß mit im Cyclotron beschleunigten Teilchen hergestellt u. untersucht. Zum Vgl. der Intensitäten der Aktivitäten wurden elektromagnet. angereicherte  $^{46}\text{Ti}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ - u.  $^{50}\text{Ti}$ -Isotope benutzt. Die Versuchsanordnungen werden beschrieben. Die bei der Rk.  $^{47}\text{Ti}(p, n)$  gemessene  $33,0 \pm 0,5$  Min.-Aktivität ist ca. 10 mal intensiver als bei der Rk.  $^{46}\text{Ti}(p, \gamma)$  u. stammt vom  $^{47}\text{V}$ , das unter Ausendung von  $\gamma$ -Strahlen u. positiven  $\beta$ -Teilchen von 1,65 MeV zerfällt. Eine angeblich von  $^{50}\text{V}$  herrührende 3,7 Stdn.-Aktivität konnte nicht nachgewiesen werden; sie wird wahrscheinlich zum  $^{44}\text{Sc}$  gehören. Die Rk.  $^{50}\text{Ti}(d, \alpha)$   $^{48}\text{Sc}$  ergibt eine 1,83 Tage-Aktivität.  $^{47}\text{Sc}$  ( $3,43 \pm 0,03$  Tage) geht unter Emission von  $\gamma$ -Strahlung u. negativer  $\beta$ -Strahlung von 0,61 MeV in das stabile  $^{47}\text{Ti}$  über. (Physic. Rev. [2] 75. 1693—95. 1/6. 1949. Columbus, Ohio, State Univ.) E. REUBER. 103

Frantz Metzger und Martin Deutsch, *Über die Beziehung zwischen Richtung und Polarisation aufeinanderfolgender  $\gamma$ -Quanten*. Vff. untersuchen mit einem bes. entwickelten Polarimeter die Beziehung zwischen Strahlrichtung u. Polarisation an  $^{100}\text{Rh}$  u.  $^{48}\text{Sc}$ . Im Falle von Rh werden frühere Messungen bestätigt. Die Winkelabhängigkeit der Polarisation wird durch die Annahme beschrieben, daß die  $\gamma$ -Strahlkaskade von  $^{48}\text{Sc}$  bei elektr. Quadrupolübergängen mit den Spinzahlen 4, 2 u. 0 emittiert wird. (Physic. Rev. [2] 76. 187. 1/7. 1949. Massachusetts, Inst. of Technology.) SPEER. 103

E. C. Mallary und M. L. Pool, *Radioaktives In und Sn*. Vff. erreichen an angereicherter Cd nach Isotopentrennung durch Cyclotron-Bestrahlung folgende Umwandlungsprozesse:  $^{106}\text{Cd}(\alpha, p)$   $^{109}\text{In}$ ;  $^{108}\text{Cd}(d, n)$   $^{109}\text{In}$ ;  $^{108}\text{Cd}(p, \gamma)$   $^{109}\text{In}$ , wobei eine  $4,30 \pm 0,15$  Stdn.-Aktivität, die unter Positronemission zerfällt, erzeugt wird.  $^{106}\text{Cd} + \alpha$  bewirkt im Sn-Anteil eine 2,0 MeV Positronenaktivität, welche nach völliger Sn-Trennung zunimmt u. mit einer Halbwertszeit von 4,5 Stdn. zerfällt. Diese Beobachtung wird in Zusammenhang gebracht mit dem 4,5 Stdn.-K-Einfang in Sn, gefolgt von einer 72 Min.-2,2 MeV-Positronemission. (Physic. Rev. [2] 76. 186. 1/7. 1949. Ohio, State Univ.) SPEER. 103

D. Saxon und J. Richards, *Das  $\beta$ -Spektrum von  $^{170}\text{Tm}$* . Unterss. an reinem  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  mit einem Spektrometer u. einem Zählrohr mit Nylon-Fenster ergeben für akt.  $^{170}\text{Tm}$  eine einzelne  $\beta$ -Aktivität von 120 Tagen Halbwertszeit. Vff. erwähnen ferner die inneren Umwandlungslinien entsprechend der  $\gamma$ -Strahlung von den K, L, M-Schalen. Aus den Umwandlungskoeffizienten folgt eine Spin-Änderung um 2, wenn man eine rein elektr. Vielfachstreuung angenommen wird. (Physic. Rev. [2] 76. 186—87. 1/7. 1949. Argonne Nat. Labor.) SPEER. 103

L. Cranberg und J. Halpern, *Umwandlungselektronen von RaD*. Mittels spektrometr. Unterss. u. als Anwendung der Energiebest. mit Hilfe verschied. photograph. Emulsionen erhalten Vff. an dünnen Schichten von Ra D mit hoher spezif. Aktivität die Umwandlungskoeffizienten für die M- u. N-Schale relativ zur L-Schale. Als weitere Anwendung der photograph. Meth. wird die Auszählung der durch Zerfall hervorgerufenen Umwandlungselektronen vorbereitet. (Physic. Rev. [2] 76. 187. 1/7. 1949. Univ. of Pennsylvania.) SPEER. 103

J. H. J. Poole, C. F. G. Delaney und R. C. McCormick, *Die mögliche Existenz einer vierten natürlichen radioaktiven Reihe*. Vff. diskutieren das mögliche Vork. von  $^{237}\text{Np}$  oder der  $(4n + 1)$ -Reihe in der Natur. Neue Messungen der pleochroit. Höfe in Glimmer zeigen eindeutig, daß diese Höfe nicht von der Np-Reihe erzeugt worden sind. Es werden weitere Verss. über die Art der Radioaktivität von YTTERBY-Glimmer mit der photograph. u. der Ionisationskammermeth. beschrieben. Np oder die  $(4n + 1)$ -Reihe kommt nicht im Glimmer vor, wenigstens nicht in mit der U- u. Th-Reihe vergleichbaren Mengen. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. [N. S.] 25. 101—15. 1949. Dublin, Trinity Coll., Physical Labor.) G. SCHMIDT. 103



R. D. Wolfe und N. E. Ballou, *Ausbeuten der Radioisotopen der Platingruppe beim Beschließen von Uran mit energiereichen Heliumionen*. Bestimmt wurden die relativen Ausbeuten an Ru, Rh, Pd, Os, Ir u. Pt, wenn natürliches Uran mit 380 MeV He-Ionen beschossen wird. Nach der Beschließung wurde das U gelöst, die Pt-Metalle isoliert u. ihre chem. Ausbeuten bestimmt. Die Ausbeute für jedes Isotop wurde relativ zu der Ausbeute von <sup>140</sup>Ba (12,8 d) als Standard bestimmt. Wie zu erwarten war, sind die Ausbeuten von Os, Ir u. Pt wesentlich geringer als die von Ru, Rh u. Pd. Die erhaltenen Ausbeuten wurden graph. gegen die Massenzahlen aufgetragen. Die Ru- u. Pd-Punkte auf der Kurve geben keinen Hinweis für ein Absinken in der Mitte der Spaltung-Ausbeute-Kurve; es scheint im Gegenteil ein einzelnes schwaches Maximum in der Gegend der M. 120 zu sein, d. h. eine maximale Ausbeute für die symm. Spaltung des zerfallenden Kerns. (Physic. Rev. [2] 75. 527—28. 1/2. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.) GOTTFRIED. 104

Bayard P. Peakes, *Das Elektron besteht nicht*. Vf. bestreitet das heutige Fundament der Elektrizität als einer Bewegung von Elektronen, deren Existenz bestritten wird. Kathodenstrahlen als die klass. Elektronenstrahlen sollen deswegen nicht Elektronen sein, weil sie bei Gasdrücken in den Röhren unter  $10^{-3}$  mm Hg nicht entstehen. Elektrizität könnte nach Ansicht des Vf. eine Wellenstörung sein, die bei intermittierender Anziehung eines Magneten u. eines Kupferleiters auftritt. (Physic. Rev. [2] 75. 1629. 15/5. 1949.) FAHLENBRACH. 110

S. Ashauer, *Über die klassischen Bewegungsgleichungen strahlender Elektronen*. Vf. wendet die LORENTZ-DIRACSchen Gleichungen auf die beiden Fälle an, daß kein äußeres Beschleunigungsfeld vorhanden ist bzw. daß ein infinitesimaler elektromagnet. Impuls auf das Elektron wirkt. (Proc. Cambridge philos. Soc. 45. 463—75. Juli 1949. São Paulo, Correio Brooklyn Paulista.) KIRSCHSTEIN. 110

R. H. Herz, *Die Registrierung von Elektronenspuren in photographischen Emulsionen*. (Vgl. C. 1949. I. 365.) Vf. beschreibt vier Methoden zur Herst. von Elektronenspuren in KODAK-Kernspurplatten NT 2a. Die Elektronenspuren wurden erzeugt durch Röntgenstrahlen, durch natürlichen radioakt. Zerfall, durch Exposition in einem Elektronenmikroskop u. durch schwach induzierte Radioaktivität. Im ersten Fall werden von den AgBr-Körnern Elektronen in Freiheit gesetzt u. hinterlassen Spuren in der Emulsion, die unter dem Mikroskop sichtbar werden. Benutzt wurden stark gefilterte Röntgenstrahlen von 35, 65, 130 u. 200 kV. Mit steigender Spannung wird die Quantenenergie der Röntgenstrahlen erhöht, so daß Spuren von zunehmender Länge entstehen. Im zweiten Fall wurden die Platten in wss. Lsgg. gebadet, die wechselnde Mengen von radioakt. Th u. Urannitrat enthielten. Bei den Verss. im Elektronenmikroskop wurden die Platten 50 kV- u. 25 kV-monoenerget. Elektronen ausgesetzt. Im letzten Fall wurde eine mit einer Al-Folio von 50  $\mu$  Dicke bedeckte Platte für 5 Tage den schnellen Neutronen ausgesetzt, die aus einer Be-Schicht beim Beschließen mit  $\alpha$ -Teilchen entstanden. Die einzelnen Versuchsergebnisse sind tabellar. u. graph. zusammengestellt. Es wurde ein erster Versuch gemacht, aus den gemessenen Längen der von den Röntgenstrahlen u. den monoenerget. Elektronen im Elektronenmikroskop erhaltenen Elektronenspuren eine Beziehung zwischen der Reichweite u. der Energie der Elektronen herzuleiten. (Physic. Rev. [2] 75. 478—85. 1/2. 1949. Wealdstone, Harrow, England, Kodak Ltd., Kodak Res. Labor.) GOTTFRIED. 112

D. K. Butt, *Die elektronenoptischen Eigenschaften des auf dem Prinzip der Quarzlinse-methode beruhenden  $\beta$ -Strahlspektrometers*. Durch eine angenäherte Betrachtungsweise wird gezeigt, wie die Leistung eines Spektrometers mit magnet. Linse vom Grad der sphär. Aberration in der Linse abhängt. Auflösungsvermögen u. Durchlässigkeit werden für verschied. Formen u. Anordnungen von Elektronenquelle, Linsenblende u. Zähler ermittelt. Die Eignung einzelner Konstruktionen für die  $\beta$ -Spektroskopie wird besprochen. Um das Linsenspektrometer zu einem brauchbaren Instrument hoher Aufslg. zu entwickeln, wird angestrebt, die sphär. Aberration noch weiter zu verringern. (Proc. physic. Soc., Sect. B 62. 551—64. 1/9. 1949. Edinburgh, Univ., Dep. of Natural Philosophy.) SCHOENECK. 112

Pierre Hubert, *Die Korrektur der sphärischen Aberration einer Elektronenlinse*. Zur Korrektur der sphär. Aberration wird vorgeschlagen, den Elektronenstrahl in einen langen Metallzylinder zu schießen, der so eng ist, daß sich die Anziehungskraft der in den Wandungen influenzierten Ladungen bemerkbar macht. Diskussion der verbleibenden Restfehler einer damit korrigierten Linse unter besonderer Berücksichtigung der Verhältnisse beim Protonenmikroskop. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 233—35. 17/1. 1949.) PIELOW. 112

Claude Magnan, *Das Protonenmikroskop*. In der Elektronenmikroskopie liegt die Grenze der Vergrößerung bei ca. 100000. Bei Verwendung von Protonen oder schweren Ionen sind Vergrößerungen von 600000 u. mehr möglich. Ungeachtet der benutzten



Teilchen besitzen die elektrostat. Linsen die gleichen opt. Eigg.; für magnet. Linsen jedoch hängen die Brennweiten von der M. der Teilchen ab. Im Protonenmikroskop sind die elektrostat. Linsen die gleichen wie im Elektronenmikroskop, jedoch mit verschied. Polarität. Charakterist. für das Protonenmikroskop ist die Protonenquelle. Das Protonenbündel muß durch Atomionen gebildet werden u. monoenerget. sein, um chrom. Aberrationen zu vermeiden. Das Protonenmikroskop u. Mikroskope, die schwere Ionen verwenden, gestatten die Beobachtung von Objekten, deren Dimensionen mit einem Auflösungsvermögen von  $1,5 \cdot 10^{-8}$  cm u. weniger vereinbar sind. (Nucleonics 4. Nr. 4. 52—66. April 1949. Paris, Coll. de France, Labor. of Atomic and Molecular Physics.) G. SCHMIDT. 112

I. L. Roich, *Natrium-Photonenzähler*. Es wird über die Herst. von Photonenzählern mit Na-Photokathode für den Bereich des sichtbaren Lichts berichtet. Als Kathode dient ein W-Faden. Um die Glashülle des Zählers wird  $\text{NaNO}_3$  zwischen Glaswand u. ringförmiger Anode angeordnet, durch Induktionserhitzung geschmolzen, u. durch Elektrolyse mit 120 V u. 5—10 mA in 10—15 Min. durch die Glaswand auf die Kathode gebracht. Die Photokathode wird mit dem RUMKORFF-Induktor sensibilisiert. Die Empfindlichkeit des Zählers wird in Abhängigkeit von der Spannung aufgeführt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 269—70. März 1949.) A. KUNZE. 112

Ewald Fünfer, *Zur Wirkungsweise von Röntgenblitzrohren*. Sieben verschied. Ausführungsformen von Röntgenblitzrohren werden kurz besprochen. Eine verallgemeinerte u. erweiterte Form der STEENBECKSchen Theorie wird gegeben u. mit den an den verschied. Röntgenblitzrohren durchgeführten Messungen verglichen. Strom- u. Spannungsverlauf am Rohr wurden mit einem Hochspannungscillographen aufgenommen. Die hieraus berechnete Röntgenintensität wurde mit der direkt mit Elektronenvervielfacher u. Oscillograph gemessenen verglichen. Die experimentell gefundene Dauer eines Röntgenblitzes ( $1,5 \cdot 10^{-9}$  sec) ergibt sich um etwa eine Größenordnung kleiner, der Spitzenstrom (50 A) um eine Größenordnung größer, als die Rechnung ergibt. Das führt zur Annahme einer photoionisierenden Strahlung, die im Gasraum zusätzlich zu den Elektronenstoßprozessen ionisiert. (Z. angew. Physik 2. 25—33. Jan. 1950. Weil a. Rh.) LINDBERG. 116

Bernard B. Watson, William J. West, David A. Lind und Jesse W. M. duMond, *Präzisionsuntersuchung des Wolfram-K-Spektrums unter Benutzung des Spektrometers mit gekrümmtem Kristall von 2m Brennweite*. Mit Hilfe des näher beschriebenen fokussierenden Spektrometers mit gekrümmtem Kristall u. eines Zweikristallspektrometers wurde das K-Spektr. des W untersucht. Als Reflexionskristall diente die (310)-Fläche von Quarz. Die Reflexionen wurden mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr, das mit Xenon u. einer geringen Menge PAe. gefüllt war, registriert. Es gelang mit diesen Instrumenten, die  $\alpha$ - $\gamma$ -Dubletts vollkommen, das  $\gamma$ -Dublett zum Teil aufzulösen. Es wurden die folgenden Wellenlängen (in X-Einheiten u. Å) bestimmt:  $K_{\alpha_2}$   $213,387 \pm 0,010$ ,  $0,212818 \pm 0,000010$ ,  $K_{\alpha_1}$   $203,575 \pm 0,008$ ,  $0,208996 \pm 0,000008$ ,  $K_{\beta_2}$   $184,772 \pm 0,020$ ,  $0,185145 \pm 0,000020$ ,  $K_{\beta_1}$   $183,967 \pm 0,020$ ,  $0,184339 \pm 0,000020$ ,  $K_{\gamma_2}$   $179,212 \pm 0,020$ ,  $0,179574 \pm 0,000020$ ,  $K_{\gamma_1}$   $179,038 \pm 0,020$ ,  $0,179400 \pm 0,000020$ ,  $K_{\delta}$   $178,052 \pm 0,020$ ,  $0,178412 \pm 0,000020$ , K-Absorptionskante  $177,947 \pm 0,020$ ,  $0,178306 \pm 0,000020$ . (Physic. Rev. [2] 75. 505—12. 1/2. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 116

Edward B. Nelson und John E. Nafe, *Die Hyperfeinstruktur von Tritium*. Gemessen wurde die Hyperfeinstruktur des Grundzustandes von  $^3\text{H}$  mit der magnet. Atomstrahlresonanzmethode. Die Frequenz der feldunabhängigen, zentralen ZEEMAN-Komponente des Übergangs  $F=1 \rightleftharpoons F=0$  gibt die Hyperfeinstruktur beinahe genau mit einer Feldkorrektur von weniger als 0,001 MHz. Das Mittel aus drei unabhängigen Bestimmungen der Hyperfeinstruktur in verschied. schwachen magnet. Feldern war  $1516,702 \pm 0,010$  MHz. Der wahrscheinliche Fehler wird verursacht durch die Unsicherheit in der DOPPLER-Korrektur u. in einer möglichen Asymmetrie in der Resonanzlinie, die eine Verschiebung des Zentrums der Linie verursacht. Der theoret. Wert der Hyperfeinstruktur, der auf dem Verhältnis des Triton-Proton-Momentes u. dem Wert der Hyperfeinstruktur von H basiert, ist  $1516,709 \pm 0,015$  MHz. (Physic. Rev. [2] 75. 343. 15/1. 1949. Columbia Univ.) GOTTFRIED. 118

J. Goubeau und R. Warneke, *Zur Hydrolyse von Halogeniden*. 2. Mitt. *Die Raman-Spektren kettenförmiger Chlorsiloxane*. (1. vgl. C. 1950. I. 167.) Es wurden die RAMAN-Spektren von  $\text{SiCl}_3\text{OH}$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{O}_2\text{Cl}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  u. eines Gemisches von  $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$  u.  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  aufgenommen. Die Ausdeutung des Spektr. des Silanols wird mittels eines spektralen Überganges versucht. Für das Disiloxan wird aus der Zahl der Linien u. aus dem Vgl. mit dem Silanol mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Spreizung des Winkels Si-O-Si geschlossen. Bemerkenswert ist die große Ähnlichkeit mit den weiteren Spektren.



Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Gruppen  $\text{SiCl}_2$  bzw.  $\text{SiCl}_2$  nicht unmittelbar miteinander verbunden sind. (Z. anorg. Chem. 259. 233—39. Sept. 1949. Göttingen, Univ., Anorg. Chem. Inst.)  
GOUBEAU. 120

Kurt Schuster, *Anwendung der Vierpoltheorie auf die Probleme der optischen Reflexionsminderung, Reflexionsverstärkung und der Interferenzfilter*. Vf. überträgt die Vierpoltheorie auf das opt. Problem der Lichtausbreitung durch planparallele Schichten. Durch geeignete, dünne Oberflächenschichten kann man infolge der auftretenden Interferenzen einmal die störende Reflexion an Linsen beseitigen u. andererseits das Reflexionsvermögen von Metallspiegeln stark erhöhen. Die Durchrechnung wird vereinfacht durch die Annahme senkrechten Lichteinfalls. Die Wrkg. jeder Schicht ist durch Brechungsindex, Absorptionskoeff. u. Schichtdicke gegeben. Vf. beschränkt seine spezielleren Unterss. auf den Fall linearen polarisierten Lichts u. führt als neue Größe den opt. Wellenwiderstand als Verhältnis der beiden, unter den gegebenen Voraussetzungen einzigen Feldkomponenten ein. Der opt. Widerstand ist nur in nicht absorbierenden Medien reell, sonst komplex. Die durch die Anwendung der Vierpoltheorie erreichte Vereinfachung beruht im wesentlichen darauf, daß statt mehrerer Stetigkeitsbeziehungen für die Feldkomponenten nur noch die eine des opt. Widerstandes auftritt. Dies ermöglicht Lsgg. in bes. übersichtlicher Weise. Abschließend erläutert Vf. das Verf. an dem speziellen Beispiel der Entspiegelung einer Doppelschicht u. kommt dabei zu einer Erweiterung der bisher bekannten Ergebnisse. Allg. ist zu erwarten, daß die Anwendung der Vierpoltheorie auf opt. Probleme, speziell für die Konstruktion von Wellenfiltern, neue Gesichtspunkte liefern wird. (Ann. Physik [6] 4. 352—56. 1949. Jena, Carl Zeiss-Werke.)

REICHARDT. 122

Joachim Euler, *Reflexionsmessungen an gesandetem Aluminium*. An gesandeten Al-Flächen wird die Wellenlängenabhängigkeit des diffusen Reflexionsvermögens u. die Streuindicatrix unter verschied. Ein- u. Ausfallsbedingungen untersucht. Die Einflüsse der Korngröße, verschied. Verschmutzungen u. mechan. Beschädigungen werden angegeben. Danach sind möglichst grob gesandete Flächen als Normalflächen im untersuchten Spektralgebiet von  $1-6\mu$  geeignet. Die Indicatrix hängt dann von der Wellenlänge nur in geringem Maße ab, u. die Beleuchtungsrichtung hat keinen wesentlichen Einfluß. Gegen Verschmutzung u. Beschädigung besteht eine relativ hohe Empfindlichkeit, während sich Einfl. der Atmosphäre nicht feststellen ließen. (Z. angew. Physik 1. 569—73. Dez. 1949. Braunschweig, TH, Phys. Inst.)  
SPEER. 122

Bodo v. Borries, *Die Übermikroskopie. Einführung, Untersuchung ihrer Grenzen und Abriß ihrer Ergebnisse*. Berlin C 2: Dr. Werner Saenger G. m. b. H. (416 S.) DM 48,—.

Wolfgang Riezler, *Einführung in die Kernphysik*. 4. erw. Aufl. Berlin, Buxtehude: Hübener. 1950. (309 S. m. Abb., 8 S. Abb., 1 gef. Bl.) 4<sup>o</sup> DM 16,—.

Rudolf Rühle, *Das Elektronenmikroskop*. 1.—3. Tsd. Stuttgart: Schwab. 1949. (168 S. m. Abb., 8 Bl. Abb.) 8<sup>o</sup> = CES-Bücherei. Bd. 21. DM 5,80.

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

Hans Fetz, *Relativistische Erweiterung der Theorie der positiven Säule*. VI. hatte früher (vgl. C. 1942. I. 2368) gezeigt, daß sich bei der Berechnung der Verteilung der Ladungsdichte in einer positiven Säule nach SCHOTTKY bei großen Stromstärken u. kleinen Gasdrücken beträchtliche Abweichungen gegenüber dem Experiment ergeben. Es wird nun gezeigt, daß diese Differenzen auf der Vernachlässigung relativist. Effekte beruhen, so daß die SCHOTTKYsche Theorie im wesentlichen beibehalten werden kann u. lediglich durch Erweiterung der Ansätze befriedigende Übereinstimmung zwischen Rechnung u. Vers. erzielt wird. (Z. Naturforsch. 4a. 627—31. Nov. 1949. Würzburg, Röntgen-Ring 8.)  
FUCHS. 133

Manfred A. Biondi und Blanton C. Brown, *Messung der Rekombination zwischen positiven Ionen und Elektronen*. Vff. verwenden zur Beobachtung der Rekombination frisch ionisierter Gase eine pulsierende, elektrodenlose Gasentladung. Nach Entfernen des ionisierenden Feldes wird die Abnahme der Elektronendichte in Edelgasen (*He, Ne u. Ar*) u. Sauerstoff gemessen. Der untersuchte Druckbereich liegt zwischen 1 u. 30 mm Hg bei mittleren Teilchenenergien von 0,01—0,05 eV. Die ermittelten Rekombinationskoeffizienten schwanken in Abhängigkeit von Druck u. Energie zwischen  $10^{-8}$  u.  $10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/Ion/Sekunde. Sie sind somit größer als die bisher bekannten Werte. Vff. unterscheiden zwischen der druck- u. energieunabhängigen u. der druck- u. energieabhängigen Art der Rekombination, die stets parallel auftreten. (Physic. Rev. [2] 76. 190. 1/7. 1949. Massachusetts Inst. of Technol.)  
SPEER. 133

Albert W. Overhauser, *Über Ionenzusammenballung und Ionenbeweglichkeit in Gasgemischen*. Die Abweichungen vom BLANCschen Gesetz für die Ionenbeweglichkeit



können keiner statist. Zusammenballung zugeschrieben werden, wie dies LOEB vorgeschlagen hat. Die Beobachtung an Gemischen aus hoch- u. gering polarisierbaren Gasen kann unter der Voraussetzung, daß die Ionen einer instabilen Zusammenballung vom einfachsten Typ unterworfen sind, theoret. gedeutet werden. Unter der Annahme, daß das akt. Gas an Ionen einzelne Moll. anlagern kann, u. daß diese angelagerten Moll. durch zwei verschied. Typen von Moll. mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit wieder abgelöst werden können, entwickelt Vf. eine neue Formel für die Ionenbeweglichkeit, die alle prakt. vorkommenden Fälle umfaßt. Die Anlagerungskräfte können dielektr. Natur sein oder den Charakter von VAN DER WAALS-Kräften besitzen. Mit Hilfe bekannter Beobachtungsergebnisse lassen sich alle Konstanten der Gleichung bestimmen. (Physic. Rev. [2] 76. 250—54. 15/7. 1949. Berkeley, Univ. of California, Dep. of Phys.) SPEER. 133

John H. Martin, *Ionisation von Neon durch Beschuß mit Neon-Teilchen*. Vf. untersucht die Ionisation von gasförmigem Ne durch Beschuß mit Ne-Atomen u. -Ionen der Energien 25—1000 eV. Bei positiven Ionen liegt der Ionisationseinsatz bei 43 eV. Bei Austauschprozessen gelingt sie schon in der Nähe von 25 eV. Vf. bestimmt den Wirkungsquerschnitt der Ionisation u. stellt oberhalb 300 eV für Ionengeschosse einen steilen Abfall des Stoßquerschnittes fest. Für ungeladene Ne-Atome wurde der Ionisationseinsatz zu 120 eV bestimmt. Hier besitzt der Wirkungsquerschnitt bei 700 eV ein Maximum u. fällt dann wieder steil ab. Eine Deutung gelingt nur für einen Teil der Erscheinungen. (Physic. Rev. [2] 76. 190. 1/7. 1949. St. Louis, Miss., Washington Univ.) SPEER. 133

Bernhard Koch und Hugo Neuert, *Über den Einfluß eines statischen Magnetfeldes auf die elektrodentlose Hochfrequenz-Gasentladung in Wasserstoff*. Der Einfl. eines stat. Magnetfeldes auf eine Hochfrequenzgasentladung in H<sub>2</sub> bei Drucken von ca. 1—50 · 10<sup>-3</sup> mm Hg wird untersucht. Die Leistungsaufnahme zeigt in ihrer Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke einen resonanzartigen Verlauf. Die Zunahme der Leuchterscheinung bei Anlegen eines Magnetfeldes ist bei niedrigen Drucken am stärksten ausgeprägt. Die Lage der Resonanzstellen hängt von Senderfrequenz, Gasdruck u. Gefäßdimensionen ab. Die Beobachtungen lassen auf das Auftreten von Plasmaschwingungen in Resonanz mit der Senderfrequenz schließen. Der Eintritt der Resonanz wird dabei vermutlich durch Veränderung der Elektronenkonz. erreicht. Die mit einer kleinen Drahtschleife gemessene Verteilung des magnet. Wechselfeldes in der Entladung weist auch auf stehende Wellen hin. In der Resonanzstelle hat die Feldstärke des magnet. Wechselfeldes im allg. ein ausgeprägtes Minimum. Bei höherer Anodenspannung treten bei kugelförmigen Entladungsgefäßen scharf begrenzte hohe Feldstärken in der Resonanz auf. (Z. Naturforsch. 4a. 456—63. Sept. 1949. Weil a. Rh.) LINDBERG. 133

A. D. MacDonald und Sanborn C. Brown, *Hochfrequenter Gasentladungsdurchschlag in Helium*. Vff. behandeln theoret. die elektr. Durchschlagsfelder in He bei niedrigem Druck u. hohen Frequenzen. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die Energieverteilung der Elektronen wurde aus der BOLTZMANNschen Transportgleichung hergeleitet. Diese Verteilungsfunktion zusammen mit den Formeln der kinet. Energie erlauben eine Berechnung der Ionisationsgeschwindigkeit u. des Elektronendiffusionskoeffizienten. Aus diesen wurde der Hochfrequenzionisationskoeff. bestimmt. Durch die Diffusionsgleichung steht dieser Ionisationskoeff. in Beziehung zu den elektr. Felddurchschlägen. Diese wurden vorhergesagt ohne Benutzung irgendwelcher Gasentladungsdaten oder anderer experimenteller Werte des Anregungspotentials u. des Zusammenstoßwirkungsquerschnittes von He. Hierauf wurden elektr. Durchschlagsfelder für He in Mikrowellenkavitäten verschied. Größe u. innerhalb eines großen Druckbereichs experimentell gemessen. Die Übereinstimmung zwischen den theoret. u. experimentellen Werten war gut. (Physic. Rev. [2] 75. 411—18. 1/2. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronic.) GOTTFRIED. 133

E. J. Sternglass, *Eine Deutung der Werte für die Sekundärelektronenemission homogener fester Körper*. Bei hohen Energien u. rückwärts gestreuten Elektronen müssen die bekannten Beziehungen für die Sekundärelektronenemission nach der Formel von PALLUEL (C. 1947. 1068) korr. werden. Vf. vergleicht die korr. Beziehungen mit der Primärenergie der Elektronen bei Berücksichtigung der jeweiligen Hauptquantenzahlen. Die Austrittswahrscheinlichkeit wächst mit der Primärenergie exponentiell. Es ergibt sich eine brauchbare neue Beziehung für die Anzahl der ausgelösten Sekundärelektronen. (Physic. Rev. [2] 76. 189—90. 1/7. 1949. Naval Ordnance Labor.) SPEER. 135

L. J. Rieger und F. C. Todd, *Ein dynamisches System zur Messung der Sekundärelektronenemission bei hohen Temperaturen*. Vff. entwickeln zur Messung der Sekundärelektronenemission ein besonderes Gerät, das die Unters. von Leitern, Halbleitern u. Isolatoren unter gleichen Bedingungen bei hohen Temp. im Vakuum gestattet. Störungen durch Oberflächenentladungen können ausgeschaltet werden. Bei Mo wurde in guter



Übereinstimmung mit bisherigen Messungen keine Temperaturabhängigkeit festgestellt. Oberhalb 600° findet keine Gasadsorption statt. (Physic. Rev. [2] 76. 189. 1/7. 1949. Battelle Memorial Inst.) SPEER. 135

F. C. Todd und L. J. Rueger, *Sekundärelektronenemission von Oxyden bei hohen Temperaturen.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Sekundärelektronenemission sehr dünner Schichten der Oxyde von Th, La, U u. Mn bei Temp. zwischen 800 u. 1000°. Es ergeben sich im betrachteten Temperaturbereich für mehrere Oxyde Minima der Sekundäremission. (Physic. Rev. [2] 76. 189. 1/7. 1949.) SPEER. 135

Hans-Ulrich Harten, *Zur Revivierung von Röntgenlicht auf KCl-Kristalle.* Vf. untersucht die von Röntgenstrahlen ( $\lambda < 1 \text{ \AA}$ ) in KCl-Kristallen erzeugten lichtelektr. Ströme zwischen  $-180$  u.  $+130^\circ$ . Bei einer Bestrahlungsstärke von  $1,6 \text{ W/m}^2$  wurde bei einer Feldstärke von  $10^6 \text{ V/m}$  Stromdichten der Größenordnung  $10^{-5} \text{ A/m}^2$  gemessen. Die zeitliche Veränderung der Ströme wird bei verschied. Temp. beobachtet; die Ströme erreichen einen konstanten Endwert. Ferner werden die bei der Bestrahlung gebildeten Farbzentren untersucht. Durch Bestrahlung bei ca.  $-150^\circ$  werden neben F-Zentren auch unmittelbar F'-Zentren gebildet. (Z. Physik 126. 619—31. 1949. Göttingen, Univ., I. Physikal. Inst.) FAESSLER. 135

Immanuel Broser, Hartmut Kallmann und Ruth Warminsky, *Vorstellungen über den Leitungsmechanismus in Cadmiumsulfid-Kristallen.* In Fortführung früherer Verss. (vgl. C. 1950. I. 841) wird an Hand weiterer Meßergebnisse gezeigt, daß die durch Fremdstoffen erzeugten Störstellen in CdS-Kristallen nicht nur zur Erzielung der Lumineszenz L (Lichtanregung durch  $\alpha$ -Strahlen) notwendig sind, sondern daß die Aktivatoratome auch für das durch Bestrahlung mit schnellen Elektronen hervorgerufene hohe Leitvermögen  $\lambda$  der Kristalle verantwortlich sind (hohes  $\lambda$  wird auch durch Licht, Röntgen-,  $\gamma$ - u. Korpuskularstrahlung erzielt); L u.  $\lambda$  nehmen mit steigender Zahl der Störstellen zu. Hiervon ausgehend wird folgendes Bild vom Leitungsvorgang entwickelt: Im nicht-aktivierten Kristall ist der Elektrizitätstransport ein dem Ladungstransport in Gasen vergleichbarer Vorgang, bei dem die transportierte Elektrizitätsmenge sich aus der Zahl der erregten Ladungsträger ergibt. In aktivierten Kristallen wird durch die Störstellen eine sofortige Rekombination der erregten Elektronen verhindert, wodurch sich ein metall. leitendes Band ausbildet, das sehr viel höhere Ladungstransporte ermöglicht. Auf Grund dieser Vorstellung werden die früher mitgeteilten Meßergebnisse an CdS-Kristallen (Zusammenhang zwischen Lichtausbeute u.  $\lambda$ , Verstärkerwrkg. u. Trägheit der Kristalle, Einfl. der Einstrahlungsrichtung, Ausleuchtung u. Vorerregung) diskutiert. (Z. Naturforsch. 4a. 631—37. Nov. 1949. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) FUCHS. 135

B. T. Kolomijetz, *Photoelektrische Widerstände aus Wismutsulfid.* Die schemat. u. in 3 Ausführungsformen abgebildeten photoelektr. Widerstände bestehen aus einer Glasunterlage mit einer  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -Schicht, auf die die beiden metall. Ableit Elektroden, kammförmig ineinandergreifend, aufgebracht sind. Von 60 Proben erreichte eine die maximale Empfindlichkeit von  $80 \text{ mA/Lm}$  bei  $100 \text{ Lux}$  u.  $80 \text{ V}$ , bzw.  $8,35 \text{ A/Watt}$ . Vf. gibt Kurven für die spektrale Empfindlichkeit, die der von Se-Zellen näherkommt als der von Thalliumsulfid, für die streng lineare Strom-Spannungscharakteristik, die Temperatur- u. Frequenzabhängigkeit, sowie die Trägheit des Photostroms. Die Stromstärke wächst mit der Quadratwurzel der Beleuchtungsstärke. Über 71 Tage erstreckte Verss. ergeben gute Konstanz ein u. derselben Probe. Der aus der Temperaturabhängigkeit bestimmbare Wert der Austrittsarbeit beträgt  $0,58$ , der aus der roten Grenze des Photoeffektes bestimmbare ca.  $1,0 \text{ eV}$ . (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 126—31. Jan. 1949. Leningrad, Physikal.-techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 135

K. F. Niessen, *Über den Einfluß der Relaxation beim anomalen Skineffekt.* Vf. gibt eine Erweiterung der Theorie des Skineffektes von PIPARD (C. 1949. II. 19) unter Berücksichtigung der Elektronenrelaxation. PIPARD kam unter Annahme sehr großer freier Weglängen der Elektronen u. Bewegungen ausschließlich senkrecht zur Metalloberfläche zu dem Ergebnis, daß die Skinimpedanz proportional der 4. Wurzel aus der Leitfähigkeit sei. Berücksichtigt man die freie Weglänge nicht, so folgt eine entsprechende Proportionalität zu  $\sigma^{-1/2}$ . Experimentell wurde gefunden, daß bei großen Leitwerten, d. h. bei tiefen Temp., die Skinimpedanz konstant bleibt. In vorliegender Arbeit werden speziell die Verhältnisse für den eindimensionalen Fall betrachtet, wenn an der Leiteroberfläche ein paralleles, zeitlich period. elektr. Wechselfeld herrscht. Bei Mittelbildg. über die beiden entgegengerichteten Elektronengeschwindigkeiten senkrecht zur Oberfläche ergibt sich eine resultierende Driftgeschwindigkeit, die einen entsprechenden Elektronenstrom zur Folge hat. Bei der Reflexion der Elektronen an der Oberfläche werden elast. u. unelast. Stöße unterschieden. Zur analyt. Behandlung wird eine von PIPARD gegebene Form der MAXWELLSchen Gleichung für diesen Spezialfall abgeleitet. Als Maß



für den Einfl. der Relaxation dient  $\lambda$ , der Quotient aus der Wechselfeldfrequenz u. der therm. Elektronengeschwindigkeit. Wesentlich für die abschließende Fallunters. ist das Größenverhältnis von  $\lambda$  u. der reziproken freien Weglänge  $\mu$ . Es wird gezeigt, daß sich für  $\lambda \gg \mu$  unter Berücksichtigung der Relaxation tatsächlich eine Unabhängigkeit der Skinimpedanz vom Leitwert ergibt. (Philips Res. Rep. 4. 38—48. Febr. 1949. Eindhofen.)

SPEER. 136

P. O. Gehlhoff und E. Justi, *Der Hall-Effekt von Rhodium*. Die Messung der (anomalen) HALL-Konstante von Rh (Reinheit 99%) ergab den Wert von  $+505 \cdot 10^{-6} \text{cm}^5/\text{g} \cdot \text{s}^2$ . Genaue Beschreibung der Versuchsbedingungen u. der Messungen. (Z. Naturforsch. 4a. 561—62. Okt. 1949. Braunschweig, TH, Inst. für techn. Phys.)

PIEPLow. 136

E. Justi, *Elektrische Eigenschaften von Ruthenium*. An einem aus 99,99% Ru bestehenden gesinterten Stäbchen wurden folgende elektr. Daten gemessen: spezif. Widerstand bei 273° K  $\rho_{273} = 7,15 \cdot 10^{-6} \Omega \text{cm}$ , der mittlere Temperaturkoeff. im Bereich von 0 bis 100°  $\beta = 0,449\%/\text{Grad}$ , die magnet. Widerstandserhöhung bei einem magnet. Quersfeld von 40000 Gauß 15,1%, der bisher unbekannte HALL-Effekt, der positives Vorzeichen

hat u. aus dem sich die Beweglichkeit  $v_+ - v_-$  zu  $33 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$  ergibt. Der atomare Wider-

stand wurde zu  $5,5 \cdot 10^{-6} \Omega$ , ähnlich wie bei den anderen Pt-Metallen, bestimmt. Vers. über das Auftreten von Supraleitfähigkeit sind in Aussicht genommen. (Z. Naturforsch. 4a. 472—74. Sept. 1949. Braunschweig, TH, Inst. für techn. Phys.)

LINDBERG. 136

E. R. Andrew, *Die Größenabhängigkeit des Widerstandes für Quecksilber und Zinn*. Um den Einfl. deutlich werden zu lassen, den die durch unelast. Stöße an der Leiteroberfläche bedingte Verringerung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen auf den Widerstand ausüben, werden Widerstandsmessungen an Hg-Drähten bis herab zu  $6 \mu$  Durchmesser u. streifenförmigen Sn-Folien bis herab zu  $3 \mu$  Dicke bei tiefen Temp. kurz oberhalb der Supraleitfähigkeit vorgenommen. Der Verlauf des mit abnehmenden Leiterabmessungen steigenden Widerstandes deckt sich gut mit theoret. Voraussagen von K. FUCHS (Proc. Cambridge philos. Soc. 34. [1938.] 100). (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 77—88. 1/2. 1949. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.)

PIEPLow. 136

E. R. Andrew, *Messungen der kritischen Feldstärke an supraleitenden Zinnfolien*. Zum Nachw. des Anwachsens der krit. Feldstärke für Supraleiter, wenn deren Durchmesser mit der Eindringtiefe vergleichbar wird, werden 1 mm breite u. 3—5 cm lange Streifen aus Sn-Folie bis herab zu  $3 \mu$  Dicke vermessen. Eingehende Beschreibung der Meßanordnung u. der zu beachtenden Bedingungen. Die Messungen bestätigen eine von POMERANTSCHUK abgeleitete Beziehung. (Proc. phys. Soc., Sect. A 62. 88—95. 1/2. 1949. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.)

PIEPLow. 136

M. v. Laue, *Eine nicht-lineare, phänomenologische Theorie der Supraleitung*. Vf. teilt eine neue Form der phänomenolog. Supraleitungstheorie mit, die in Übereinstimmung mit der bisherigen Theorie (vgl. z. B. C. 1949. II. 18 u. früher) den Leitungsmechanismus in einen OHMSchen u. einen Supraleitungsanteil zerlegt u. für letzteren die LONDONschen Gleichungen verwendet. Neu ist jedoch, daß statt des bisher linearen Zusammenhangs zwischen Supraimpuls u. Supraströmdichte ein nichtlinearer zugrunde gelegt wird. Die Theorie kann alle wesentlichen Sätze der älteren Theorie, soweit sich diese auf stationäre Fälle beziehen, ganz oder (wie beim MEISSNER-Effekt) in ihren wesentlichen Zügen übernehmen u. bleibt dabei in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Auf mögliche Unterschiede bei zu großen Schwingungsamplituden der elektr. Wechselfelder wird hingewiesen. Die neue Theorie ist geeignet, die Idee einer maximalen Stromdichte einzubauen u. damit der Quantentheorie der Supraleitung entgegen zu kommen. (Ann. Physik [6] 5. 197—207. 1949. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Phys.)

FUCHS. 136

W. Döring, *Zur Definition des magnetischen Momentes*. Wenn man das magnet. Moment  $\mathcal{M}_H$  eines magnetisierten Körpers im Inneren eines fl. Mediums der Permeabilität  $\mu$  definiert durch die Gleichung: Mechan. Drehmoment  $D_{\text{Mech}} = [\mathcal{M}_H \mathcal{H}]$ , so ist  $\mathcal{M}_H$  gleich dem Volumenintegral über die Magnetisierung des Körpers selbst u. über die von dem Eigenfeld des Magneten in der Umgebung induzierte Magnetisierung. Aus Konvergenzgründen muß man dabei auf die Integrationsreihenfolge achten. Definiert man dagegen das magnet. Moment so, daß die Induktion  $\mathcal{B}$  an Stelle von  $\mathcal{H}$  die Rolle der magnet. Feldstärke spielt, so geht die entsprechende Beziehung verloren. Bei einem Stromkreis führt die analoge Definition auf einen Ausdruck für das magnet. Moment, in welchem neben der Stromstärke die Permeabilität des umgebenden Mediums als Faktor auftritt. Dieser trägt dem Umstand Rechnung, daß das Eigenfeld der Stromschleife in dem umgebenden Medium eine Magnetisierung induziert, so daß das gesamte magnet. Moment der Stromschleife u. des Mediums proportional zu  $\mu$  wird. Die manchmal bevorzugte Definition des magnet. Momentes als Quotient von Drehmoment u. Induktion  $\mathcal{E}$  führt zu einer Reihe von Un-



schönheiten in den physikal. Beziehungen u. zerstört in vielen Fällen die Analogie zu den entsprechenden Beziehungen der Elektrostatik. (Ann. Physik [6] 6. 69—88. 1949. Braun-schweig, TH, Lehrstuhl für theoret. Phys.)  
SPEER, 137

Louis Néel, *Einfluß der thermischen Schwankungen auf die Magnetisierung massiver ferromagnetischer Substanzen*. Therm. Schwankungen drücken einem Element der BLOCH-Wand zwischen zwei ferromagnet. Elementarbereichen eine BROWNSche Bewegung einer bestimmten Geschwindigkeit auf u. sind daher bei geeigneter Größe in der Lage, die Wand über einen Potentialberg zu heben, d. h. einen Magnetisierungsprozeß ohne äußere Feld-einw. zu erzeugen. Das Problem wird durchgerechnet u. auch die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Vorgang diskutiert. Ähnlich können auch magnet. Schwankungen im Hin-blick auf die Überwindung von Potentialbergen für die BLOCH-Wand berechnet werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1210—12. 4/4. 1949. Grenoble, Univ., Inst. de Phys.)  
FAHLENBRACH, 137

J.-L. Eck, *Beitrag zum Studium der flüssigen Halbleiter*. Der Verlauf der Strom-Zeit-Kurve u. die Erscheinungen bei Stromumkehr gestatten es, die Beweglichkeiten der Ladungsträger in fl. Halbleitern, wie Nitrobenzol, Aceton usw., zu bestimmen u. zu zeigen, daß es sich um Ionen handelt, die aus Molekülverbänden aufgebaut sind. Die Beweglich-keiten sind von der Größenordnung  $\frac{\mu}{\text{sec}} \frac{V}{\text{cm}}$ . Die Unters. des Stromes nach mehr oder

weniger langer Unterbrechung beweist die Existenz von Raumladungen in der Nähe der Elektroden u. die spontane Bldg. von Ionen. Der Einfl. der Elektroden ist beträchtlich. Es gelingt nicht, die beobachteten Phänomene völlig durch die Potentialdiskontinuitäten an Anode u. Kathode zu erklären. Auf allg. Weise diesen Halbleitern einen bestimmten Widerstand zuzuschreiben, ist unmöglich. Ihre Charakteristiken zeigen, daß die Konz. der Ionen stets über der in Gasen beobachteten bleibt, während ihre Beweglichkeit sogar unter der in Elektrolyten liegt. (Ann. Physique [12] 4. 12—61. Jan./Febr. 1949.) SCHOENECK, 138

Heinrich Remy und Walter Niemitz, *Beiträge zum Hydratproblem*. 8. Mitt. *Hydratation des Rubidium- und des Cäsiumions*. (7. vgl. C. 1948. 1. 1281.) Zur Ermittlung der Hydratationszahlen des Rb<sup>+</sup> u. Cs<sup>+</sup> wurde die elektrolyt. Wasserüberführung in 1n RbCl- u. CsCl-Lsg. bei 15 u. 25° nach der Diaphragmameth. mit den bereits in den früheren Unters. bewährten Pergamentersatzmembranen bestimmt. Die hierzu benutzte App. sowie die Ausführung der Best. werden beschrieben. Für 15° werden die Hydratationszahlen H(Rb) = 4,02 u. H(Cs) = 3,45 gefunden. Ferner wurde die Elektroosmose von Alkali-chloridlsgg. durch Pergamentersatzmembranen gemessen. Im Gegensatz zur elektrolyt. Wasserüberführung ist dieselbe stark temperaturabhängig. Die Elektroosmose der stark verd. Alkali-chloridlsgg. (0,001 n) zeigt einen regelmäßigen Anstieg in der Richtung vom LiCl zum CsCl, während die elektrolyt. Wasserüberführung in gleicher Richtung abnimmt. An RbCl- u. CsCl-Lsgg. wurde auch die Konzentrationsabhängigkeit der Elektroosmose bestimmt. Aus dem Kurvenverlauf ergibt sich, daß bei Verwendung der Pergamentersatz-membranen die Elektroosmose dieser Lsgg. für eine Konz. von 1 Grammäquivalent/Liter gleich Null wird. Die bei den 1n RbCl- u. CsCl-Lsgg. gemessenen Flüssigkeitsverschiebungen liefern also nicht nur angenäherte Werte für die elektrolyt. Wasserüberführung, die eine gewisse Ungenauigkeit infolge Überlagerung durch elektroosmot. Flüssigkeitsverschiebung zeigen, sondern ergeben innerhalb der Meßfehlergrenzen genaue Werte für die elektrolyt. Wasserüberführung. (Z. anorg. Chem. 258. 257—79. Mai 1949. Hamburg, Univ.)  
HENTSCHEL, 139

Bengt Althin, Erik Wählin und Lars Gunnar Sillén, *Untersuchungen an Ionenlösungen in Diäthyläther*. 2. Mitt. *Silber-Silberion-Potentiale und Löslichkeitsprodukte von Silber-halogeniden in LiClO<sub>4</sub>-Äther*. (1. vgl. BERGLUND u. SILLÉN, Acta chem. scand. 2. [1948.] 116.) Durch potentiometr. Titration von AgClO<sub>4</sub> mit LiCl, LiBr u. LiJ unter Verwendung einer 1 mol. LiClO<sub>4</sub>-Lsg. in Ae. als fl. Medium wird das Verh. von Ag-Elektroden unter-sucht. Man erhält so Titrationkurven von gleichem Typ wie die in wss. Lösung. Bei konstanter Ionenstärke gehorchen die EMK.-Werte dem NERNSTschen Gesetz sowohl bei Ag<sup>+</sup>- als auch bei Halogenionenüberschuß in befriedigender Annäherung. Ein Einfl. der Änderung der Ionenstärke zwischen 0,5—1,2 mol. wurde ebenfalls geprüft. Für das Lös-lichkeitsprod. in 1 mol. LiClO<sub>4</sub>-Lsg. bei 23,5° wurde gefunden: bei AgCl: log  $k_a$  = -14,30 ± 0,11; bei AgBr: log  $k_a$  = -17,75 ± 0,14. Für J<sup>-</sup> liegen infolge der Bldg. eines lösl. Komplexes kompliziertere Verhältnisse vor. Als vorläufige Werte werden angegeben: AgJ: log  $k_a$  = -22,8 ± 0,3;  $k_2$  = [AgJ<sub>2</sub><sup>-</sup>][Ag<sup>+</sup>]<sup>-1</sup> [J<sup>-</sup>]<sup>-2</sup> = (2 ± 1) 10<sup>22</sup>. (Acta chem. scand. 3. 321—34. 1949. Stockholm, Univ.)  
HENTSCHEL, 140

B. W. Drosow (unter experimenteller Mitarbeit von W. Ja. Seldess), *Potential und Löslichkeit des Kupfers in Lösungen eines Nickelelektrolyten*. Die Zus. des angewandten Ni-Elektrolyten war: 200 g/Liter NiSO<sub>4</sub> · 7 aq, 40 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 5 g/Liter NaCl.



Die Potentialmessungen wurden gegen eine gesätt. Kalomelektrode (Potential +0,250 mV) durchgeführt u. auf die n. H<sub>2</sub>-Elektrode berechnet. Bei geringen Cu-Konz. kann der Einfl. der [H<sup>+</sup>] nur bei schneller Messung nachgewiesen werden (Oxydation). Aus den angeführten Tabellen ist ersichtlich, daß die Ggw. von Chlorid den stärksten Einfl. auf das Cu-Potential ausübt, dessen Wert bei steigender Chloridkonz. sinkt. Steigende Chlorid-, fallende Cu-Konz. bewirkt den Übergang des Cu-Elektrodenpotentials in eine Elektrode zweiter Art. Der p<sub>H</sub>-Wert des Ni-Elektrolyten übt einen Einfl. nur bei geringen Cu-Konz. aus. Der Temperaturkoeff. der Änderung des Cu-Potentials ist im Ni-Elektrolyten derselbe wie in CuSO<sub>4</sub>-Lsgg. (+0,64 mV je Grad). Die Löslichkeit von zementiertem Cu in Ni-Elektrolyten hängt weitgehend vom Oxydationspotential der Lsg. ab. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 56—61. Jan. 1949. Wiss. Forschungsinst. der Nickel-, Kobalt- u. Zinn-Ind.) V. WILPERT. 140

N. A. Ismailow und A. M. Alexandrowa, *Das Verhalten der Glaselektrode in nicht-wässrigen Medien*. 4. Mitt. Fehler der Glaselektrode im sauren und alkalischen Gebiet in Athanol und seinen Gemischen mit Wasser. (Vgl. C. 1950. I. 672.) Vff. geben zahlreiche Eichkurven für Glaselektroden mit 3 verschied. Gläsern folgender Zus. (in %): 72,0 SiO<sub>2</sub>, 20,0 Na<sub>2</sub>O u. 8,0 CaO (I) nach L'WES; 72,0 SiO<sub>2</sub>, 22,0 Na<sub>2</sub>O u. 6,0 CaO (II) nach MACINNES u. DOLÉ u. 66,93 SiO<sub>2</sub>, 22,84 Na<sub>2</sub>O, 4,92 CaO, 0,55 R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 4,76 Rest. Es werden u. a. die Abweichungen von der linearen Abhängigkeit des Potentials vom p<sub>H</sub> bestimmt. Die Konstante K für Glas (Definition vgl. NIKOLSKI, C. 1938. I. 3172) nimmt beim Übergang von W. zu absol. Alkoholen zu. Ist in W. für die untersuchten Gläser K = 6,31 · 10<sup>-13</sup>, so wird in absol. A. für I-Glas K = 8,0 · 10<sup>-7</sup> u. für II-Glas K = 2,0 · 10<sup>-7</sup>. In absol. Methanol ist für I-Glas K = 2,82 · 10<sup>-10</sup>, für II-Glas K = 2,82 · 10<sup>-11</sup>. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1403—15. Aug. 1949. Charkow, Gorki-Univ., Wiss. Forschungsinst. für Chem.) AMBERGER. 140

R. Piontelli und G. Poli, *Untersuchungen über das kathodische und anodische Verhalten der Metalle*. 2. Mitt. (1. vgl. Gazz. chim. ital. 78. [1948.] 717.) Vff. haben bei Stromdichten von 1—800 A/m<sup>2</sup> die kathod. u. anod. Polarisation bei 25 bzw. 50 u. 75° an Zinn- und Antimon-Elektroden in Lsgg. gemessen, die 0,5 mol. an Sn waren, denen außerdem freie HCl oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HBF<sub>4</sub> zugegeben worden war, so daß sie 0,23 bzw. 0,5 bzw. 0,25 mol. waren. An der Kathode wurde Bldg. krist. Ndd. bis zur Dendritenbildg., an der Anode ein regulärer Angriff beobachtet. Aus den Ergebnissen wird gefolgert, daß Sn als „n.“ Metall klassifiziert werden muß. Die anod. u. kathod. Effekte sind bei den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltigen Lsgg. schwächer als bei den HBF<sub>4</sub>-haltigen u. stärker als bei den HCl-haltigen. Die in der Literatur vorkommende Angabe, daß die kathod. Polarisation bei der Abscheidung aus Lsgg. der einfachen Salze höher ist, wird als Irrtum angesehen; sie fuße auf der Tatsache, daß bei Lsgg., die Sn(IV) enthalten, das Kathodenpotential vom Reduktionsvorgang Sn(IV) → Sn(II) mit seinen erheblichen Polarisationserscheinungen überlagert sei. (Gazz. chim. ital. 79. 210—13. Febr./März 1949. Milano, Politechnico, Labor. di Electrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia.) ENDRASS. 142

Roberto Piontelli und G. Poli, *Untersuchungen über das kathodische und anodische Verhalten der Metalle*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Unters. wurden auf die Metalle Bi, Sb u. As ausgedehnt. Als Elektroden dienten für Bi u. Sb Cu-Folien, auf die Bi bzw. Sb elektrolyt. niedergeschlagen war. Für Bi wurden die Lsgg. der Salze mit HCl, HNO<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub> u. HClO<sub>4</sub> benutzt, für Sb nur die des Chlorids. An Bi bzw. Sb waren die Lsgg. 0,5 molar. Sie enthielten außerdem an freier Säure: das Chlorid 4,5 Mol/Liter HCl, das Nitrat 2 Mol/Liter HNO<sub>3</sub>, das Borfluorid 2 Mol/Liter HBF<sub>4</sub>, das SbCl<sub>3</sub> 3 Mol/Liter HCl. Die Stromdichte wurde von 1—1000 A/m<sup>2</sup> variiert. Die Messungen für Bi wurden bei 25 u. 50°, für Sb auch bei 75° ausgeführt. Bei Bi wurden bei 25° an der Kathode schwammige Ndd. aus Cl<sup>-</sup>-haltigen, aus BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-haltigen u. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>-haltigen kompakten Ndd. erhalten; die Anode bedeckte sich mit einem Film unlösl. Substanz. Es wird gefolgert, daß Bi elektrochem. als „n.“ Metall, Sb als weniger „n.“ angesehen werden muß. Die Sperrschichteffekte werden von der Stromdichte verhältnismäßig wenig beeinflusst, während zunehmende Temp. ein Abnehmen bewirken. Die Vers. mit As zeigten noch wenig reproduzierbare Werte. (Gazz. chim. ital. 79. 214—18. Febr./März 1949.) ENDRASS. 142

R. Piontelli und G. Poli, *Untersuchungen über das kathodische und anodische Verhalten der Metalle*. 4. Mitt. (3. vgl. vorst. Ref.) Durch Best. der kathod. u. anod. Potentiale von Cu bei 25 u. 50° bei verschied. Stromdichten in seinen Lsgg. als Amminisulfat, Nitrat, Perchlorat, Borfluorid u. Acetat mit u. ohne Zusatz dieser Säuren wird festgestellt, daß die kathod. Polarisation bei gleichen Bedingungen stets höher ist als die anodische. Beim Messen der Potentiale „rückwärts“ von hoher zu niedriger Stromdichte, wird eine Verringerung der Polarisation festgestellt; dies wird durch eine Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit erklärt. Die Zugabe freier Säure bringt im allg. ein Anwachsen der Polarisation an der Anode u. Kathode mit sich. Bei höheren Temp. liegen die Polarisations-



werte allg. niedriger. Mit zunehmender Stromdichte erhöhen sich auch die Polarisations-effekte. Dem Kupfer wird elektrochem. eine „Mittelstellung“ eingeräumt. (Gazz. chim. ital. 79. 538—46. Juni/Juli 1949.)  
ENDRESS. 142

Raymond Pulou, Contribution à l'étude de l'anisotropie diélectrique des cristaux. Toulouse: E. Privat. 1949. (75 S.)

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

Max Kohler, *Wärmeleitung der Metalle im starken Magnetfeld*. Der von GRÜNEISEN u. DE HAAS benutzte lineare Zusammenhang zwischen elektr. u. Wärmeleitfähigkeit (vgl. C. 1950. I. 257) wird theoret. als Grenzgesetz im Fall des starken Magnetfeldes abgeleitet. Während die Meth. von GRÜNEISEN-DE HAAS zur Messung der Gitterleitfähigkeit Messungen beider Leitfähigkeiten bei der gleichen Temp. in verschied. Magnetfeldern erfordert, gibt Vf. eine Meth. an, die nur die Messung der Wärmeleitfähigkeit bei verschied. Feldstärken verlangt. Vgl. mit anderen Beobachtungsergebnissen beweist die Richtigkeit. Die absol. Thermokraft zeigt bei extrem starken Feldern Sättigung. Zwischen dem HALL-Koeff. u. dem RIGHT-LEDUC-Koeff. wird die einfache Beziehung  $A_{H/T} \cdot A_{RL} = L_S$  ( $T = \text{Temp.}$ ,  $L_S = \text{SOMMERFELD'scher Wert der WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ'schen Zahl}$ ). Vf. macht keine speziellen Annahmen über den Wechselwirkungsmechanismus der Elektronen mit dem Gitter oder über die Eigenwertverteilung. (Ann. Physik [6] 5. 181—89. 1949. Horb/Neckar.)  
SPEER. 147

R. Berman, *Wärmeleitfähigkeit von Gläsern bei niedrigen Temperaturen*. Vf. hat die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temp. zwischen 2 u. 90° absol. für Quarzglas u. Phoenixglas (vom Pyrextyp) untersucht. Zwischen der Theorie von DEBYE für die Wärmeleitfähigkeit K fester Nichtmetalle u. früheren Verss. herrscht eine Diskrepanz. Die vorliegenden Verss. ergeben zum Unterschied von DEBYE unterhalb 60° K keine Proportionalität zwischen Wärmeleitfähigkeit u. spezif. Wärme. Der Verlauf von K unterscheidet sich für beide Gläser nur um einige %. Für mikrokristallinen Graphit ergab sich K bei 90° absol. 80 mal größer, bei 1° absol. 50 mal kleiner als für Glas. (Physic. Rev. [2] 76. 315—16. 15/7. 1949. Oxford, Clarendon Labor.)  
LINDBERG. 147

Charles S. Smith und H. H. Landon, *Thermische Ausdehnung von Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · II<sub>2</sub>O*. Die therm. Ausdehnung von Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O wird röntgenograph. zwischen —30 u. +25° bestimmt; ein dreigliedriger Ausdruck gestattet den Ausdehnungskoeff. in beliebiger Richtung zu berechnen. In einem bestimmten Richtungsbereich wird der Ausdehnungskoeff. negativ. (Physic. Rev. [2] 75. 1625. 15/5. 1949. Case Inst. of Technol.)  
SCHÜTZA. 148

Kelly L. Elmore, John D. Hatfield, Charles M. Mason und Arthur D. Jones, *Thermodynamik wässriger Fluorwasserstofflösungen bei 25°*. Aus den bekannten Gleichgewichten  $HF = H^+ + F^-$  mit  $K_1 = 6,89 \cdot 10^{-4}$  u.  $HF + F^- = HF_2^-$  mit  $K_2 = 2,695$  sowie Leitfähigkeiten u. Aktivitätskoeff. werden die Konz. der einzelnen Ionen bis zu 1 mol. Lsgg. berechnet u. tabuliert, die Aktivitäten des undissoziierten HF sowie des W. für den ganzen Konzentrationsbereich bei 25° ermittelt u. die relativen partiellen mol. freien Energien für den ganzen Konzentrationsbereich tabuliert. Aus den Standard-Enthalpien, -freien Energien u. -Entropien für HF(aq) (—75662; —70390; 22,22) HF(fl) (—71460; —64697; 17,22) u. HF(g) (—64000; —64496; 41,53) ergeben sich die Änderungen dieser Größen für HF(aq) = HF(fl) u. HF(fl) = HF(g) = HF(fl). Weiterhin werden aus bekannten Lösungswärmen für HF die relativen partiellen mol. Wärmeinhalte bei 25° für W. u. HF über den ganzen Konzentrationsbereich berechnet; die partiellen Molwärmen sind ebenfalls tabuliert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2710—14. 16/8. 1949. Wilson Dam, Ala., Tennessee Valley Authority.)  
SCHÜTZA. 152

J. H. Burgoyne und J. F. Richardson, *Zündfähigkeit von Ölnebeln*. Aus Ölen geringer Flüchtigkeit werden in Luft Nebel durch Kondensation oder Zerstäubung hergestellt u. auf ihr Zündverh. untersucht. Die untere Zündgrenze hängt von dem Durchmesser des Proberohres ab, mit fallendem Durchmesser steigt die Zündgrenze. Bei durch Kondensation erhaltenen Ölnebeln u. Öldampf-Luft-Gemischen gleicher gewichts-%ig. Zus. ist die untere Zündgrenze gleich. Der Zündbereich ist bei Ölnebeln kleiner, auch kann die Flamme durch Zusätze zur Verbrennungsluft leichter unterdrückt werden. Das Verh. zerstäubter Öle, die einen gewissen Anteil an nicht brennbaren Fl. enthalten, kann aus dem Wärmeinhalt der nichtbrennbaren Fl. u. der Hinderung der Verbrennung durch ihren Dampf erklärt werden. (Fuel 28. 2—6. Jan. 1949. London, Imperial Coll. of Sci. and Technol.)  
SCHÜTZA. 157

J. H. Burgoyne und G. Williams-Leir, *Entzündbarkeit von Flüssigkeiten*. Untersucht wird der Flammpunkt reiner Fl. bzw. von Flüssigkeitsgemischen, die sich in einem nicht völlig abgeschlossenen Gefäß befinden, so daß sich Atmosphärendruck einstellen kann.



Die Gasphase wird als am Dampf der Fl. gesätt. vorausgesetzt. Nach Abheben des Deckels wird der an der unteren Zündgrenze liegende Verpuffungspunkt bestimmt. Eine Berechnung dieses Punktes ist ebenfalls möglich, die Werte liegen meist etwas tiefer als die nach den üblichen Methoden bestimmten. Die Entzündbarkeit einer bin. Mischung in Luft, von der eine Komponente nicht brennbar ist (*n-Hexan-Freon 12*) wird gleichfalls bestimmt u. die Abhängigkeit von Zus., Temp. u. Flüchtigkeit ermittelt. Es besteht möglicherweise die Aussicht, einen Sicherheitskraftstoff zu entwickeln durch Zusatz einer gewissen Menge einer nicht brennbaren Fl. zum Kraftstoff. Diese Mischung würde bei völliger Verdampfung entzündlich sein, nicht dagegen bei teilweiser Verdampfung über der Flüssigkeitsoberfläche. Die geeignete graph. Darst. der Flammpunkte sowie die Best. der Fl.-Dampf-Phasengleichgewichte u. eine einfache Vorr. zur Best. von Flammpunkten bin. Mischungen, deren eine Komponente nicht brennbar ist, werden erläutert. (Fuel 28. 145—50. Juli 1949.) SCHÜTZA. 157

J. H. Burgoyne und J. F. Richardson, *Löschung brennender Flüssigkeiten durch Anwendung nichtentzündlicher Gase und Flüssigkeiten*. Die Vorgänge bei der Löschung brennender Flüssigkeitsoberflächen mit Hilfe nichtentzündlicher Gase u. Fl. werden näher untersucht. Die Löschwrkg. steht in Zusammenhang mit den Flüchtigkeiten von Löschmittel u. brennender Fl., ferner ist die Veränderung der Zündgrenzen des Dampfgemisches in Luft von Einfluß. Bestimmt werden die in Luft notwendigen %  $CO_2$ ,  $CH_3Br$ , *Freon 12* u.  $CCl_4$ , um die Löschung der brennenden Fl. *Aceton*, *Bzl.*, *Athylacetat*, *Cyclohexan*, *n-Hexan*, *A.*, *Acetaldehyd*, *Ae.* u.  $CS_2$  zu erreichen. Die charakterist. Eigentümlichkeiten beim Brennen einer Fl. hängen hauptsächlich von der Zus. der Dampf-Luft-Phase ab u. nicht von der fl. Phase, die Abhängigkeit vom Dampfdruck bei Gemischen wird ebenfalls untersucht. Von prakt. Bedeutung ist die Möglichkeit, die notwendige Dampfkonz. des Löschmittels in Luft für den Löschvorgang bzw. die Menge Lösch-Fl., die zur brennbaren Fl. zugesetzt werden muß, um Zündung zu verhindern oder eine Flamme zum Erlöschen zu bringen, berechnen zu können. (Fuel 28. 150—58. Juli 1949.) SCHÜTZA. 157

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

L. M. Moros und Ja. I. Frenkel, *Zur Hydrodynamik der im reinen Dispersionsmedium fallenden Suspensionstropfen*. Für die Bldg. u. Fortbewegung der Tropfen der in Vaselineöl fallenden Suspension von Al-Puder in Vaselineöl ist nicht die Oberflächenspannung, sondern der hydrodynam. Prozeß entscheidend, bei dem die Dispersions-Fl. von den fallenden Suspensionsteilchen mitgerissen wird. Bei der Konz. 0,08—0,1% gleicht der Fall der Bewegung des fl. Tropfens in der Fremd-Fl. u. die Geschwindigkeit ist höher als die nach STOKES berechnete; bei 0,5—1% liegt sie beim berechneten Wert u. bei 5% viel höher. Die lineare Dimension der Al-Teilchen beträgt statt  $20\mu$  nach STOKES nur  $1\mu$ . Die Suspensionswolke verhält sich wie eine Fremd-Fl. u. fällt kollektiv mit der vielfachen Geschwindigkeit der einzelnen Suspensionskörner. Die Stabilität der Form ist durch die den Tropfen mitreisende Turbulenzbewegung bedingt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 178—83. Mai/Juni 1949. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Flugzeugmaterial.)

LEBTAG. 168

J. v. Schuylenborgh und A. M. H. Sängler, *Das elektrokinetische Verhalten von Eisen- und Aluminiumhydroxyden und -oxyden*. Vff. bestimmten im  $pH$ -Bereich von 2—12 die elektrokinet. Wanderungsgeschwindigkeit  $v$  folgender wss. Suspensionen: *Goethit* (I), *Limonit* (II), *Lepidokrokit* (III), *Hämatit* (IV), *Böhmit* (V), *Diaspor* (VI), *Hydrargillit* (VII), *Korund* (VIII), frisch gefälltes  $\alpha-Fe_2O_3$  (IX) u. frisch gefälltes  $Al(OH)_3$  (X).  $v$  nimmt in allen Fällen mit steigendem  $pH$  stark ab, um bei ca.  $pH$  10 durch ein Minimum zu gehen. Der isoelekt. Punkt ( $v = 0$ ) ergab sich zu: I bei  $pH$  3,2; II 3,5; III 5,4; IV 2,1; VII 4,8 bis 5,2; VIII 2,2; IX 8,3 u. X 8,2.  $v$  von V u. VI ist im ganzen  $pH$ -Bereich negativ, ein isoelekt. Punkt liegt also nicht vor. Die Ergebnisse können auf Grund der Kristallstruktur der Substanzen (Bindefestigkeit der  $H^+$ - bzw.  $OH^-$ -Ionen am Gitter) qualitativ erklärt werden. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 999—1010. Nov. 1949. Wageningen, Agric. Univ., Labor. of Agric. Chem.) FUCHS. 168

O. N. Grigorow und N. Je. Prichidko, *Überföhrungszahlen der Calciumionen an Kollodiummembranen verschiedener Struktur*. An 0,01n Lsgg. von  $CaCl_2$  u.  $KCl$  wird gezeigt, daß an den nach dem Verf. der Vff. erhaltenen Kollodiummembranen die Änderung der  $Ca^{++}$ -Überföhrungszahl höchstens 12% des Wertes in der freien Lsg. beträgt, während beim  $K$ -Ion die Veränderung für die feinporigsten Membranen 42% erreicht.  $Ca^{++}$  passiert die Membran schwerer als  $K^+$  u. beim mittleren Porenradius von 2,86 nähert sich die Überföhrungszahl mit 0,494 den nach der Diffusionsmeth. von MICHAELIS u. SHUMPEI OKA an getrockneten Kollodiummembranen erhaltenen Werten. Die geringe Änderung der  $Ca^{++}$ -Überföhrungszahl an kleinporigen Membranen ist durch den relativ großen hydro-



dynam. Ca<sup>++</sup>-Radius u. die Siebwrkg. der kleinporigen Membran bedingt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 141—42. Mai/Juni 1949. Leningrad, Univ., Labor. für Kolloidchemie.)

LEBTAG. 171

H. K. Livingston, *Querschnitte von an festen Oberflächen adsorbierten Molekülen*. Für 23 verschied. Moll. werden die Querschnitte bei physikal. Adsorption an festen Oberflächen festgelegt. Dabei wird unter Berücksichtigung umfangreichen Versuchsmaterials der Querschnitt des bei —196° adsorbierten Stickstoffs zu 15,4 Å<sup>2</sup>/Mol. angenommen, u. die anderen Molekülquerschnitte werden auf diesen Wert bezogen. Die Daten stehen in Übereinstimmung mit den aus den Dichten der Fl. u. aus der zweidimensionalen VAN DER WAALSschen Konstanten b abgeleiteten Werten. Die zu den Querschnittsberechnungen benutzten Isothermen standen in Übereinstimmung mit der Theorie der physikal. Adsorption nach BRUNAUER, EMMETT u. TELLER (vgl. C. 1940. I. 1477). Andere neuere Adsorptionstheorien sind nicht an einem genügend umfangreichen Versuchsmaterial erprobt, das es rechtfertigen würde, sie zu den Querschnittsberechnungen heranzuziehen. (J. Colloid Sci. 4. 447—57. Okt. 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.)

SCHÜTZA. 176

M. M. Dubinin und Je. D. Sawerina, *Sorption und Struktur von Aktivkohlen*. 5. Mitt. *Aktivkohlen aus Teerkohlen*. (4. vgl. C. 1950. I. 1707.) 4 Aktivkohlen aus verschied. Birkensteerkoks mit von 0,36—0,71 schwankenden Dichten wurden mit CO<sub>2</sub> bei 850° aktiviert u. die Adsorptionseigg. durch Verh. gegen Lsgg. von *Essig-, Propion-, Valerian- u. Heptylsäure*, sowie *Phenol, Methylenblau u. Kongorot* in Abhängigkeit von den Aktivierungsbedingungen untersucht. Aus den Adsorptionswerten für Stoffe mit verschied. Molekülgrößen wird die Charakterisierung der Porosität von erhaltenen Kohlenproben durchgeführt. Außerdem werden Adsorptionsisothermen von *Benzoldampf* bei 20° in einem breiten Intervall der relativen Drucke bestimmt. Die Abhängigkeit der Adsorptionseigg. von den Bedingungen der Koksherst. u. der vorschreitenden Aktivierung wird besprochen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 993—1004. Sept. 1949. Moskau, Chem. Abt. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. FÜNER. 176

Jean Perreu, *Adsorptionswärmen von Acetylen und Schwefelwasserstoff an Aktivkohle*. Sorgfältig gereinigtes C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> wird mit 0,93—17,31 · 10<sup>-4</sup> Mol/g an Cocosnußkohle adsorbiert. Die differentiale Adsorptionswärme bei der Konz. Null beträgt 10000 cal/g, bei 16 · 10<sup>-4</sup> Mol/g 6170 cal/g. Bei H<sub>2</sub>S betragen die Konz. 0,86—13,93 · 10<sup>-4</sup> Mol/g, die erste Adsorptionswärme 21000 bzw. bei 14 · 10<sup>-4</sup> Mol/g 8670 cal/g. Eine Polymerisation des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> findet an Aktivkohle bei 0° nicht statt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. 1427—28. 2/5. 1949.)

SCHÜTZA. 176

A. A. Krassnowski und T. N. Gurewitsch, *Über die Desorption des Gases bei der Benetzung von Pulvern*. An *Anatas (I)* u. *Fe-Oxyden (FeO u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)* werden die Oberfläche des adsorbierten Gasmol. im Gleichgewicht von Pulver u. Atmosphäre vor der Benetzung, die Beziehungen zwischen der Gasadsorption u. dem Benetzungsmittel u. der Einfl. der Pulveroberfläche untersucht. Die spezif. Pulveroberfläche wird aus der Adsorptionsisotherme von *Palmitinsäure* aus der Lsg. in trockenem Toluol ermittelt. Die im WARBURG-App. erfolgte mikromanometr. Best. der Menge des adsorbierten Gases bei der Benetzung von verschied. vorbehandeltem I mit W, 0,1nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1nNaOH u. 3% ig. Palmitinsäurelsg. in Toluol ergibt, daß mit Ausnahme der laugenbehandelten die bei 110° getrockneten Proben weniger Gas desorbieren als die bei 600° geglühten, weil die Oberflächen der I-Teilchen von sorbierten Wassermoll. bedeckt sind, die bei 110° wenig entfernt werden. Die prakt. gleiche Gasadsorption durch laugenbehandelte getrocknete u. geglühte I-Proben wird damit erklärt, daß die positiv geladenen akt. Zentren der I-Oberfläche durch OH-Ionen blockiert werden. Die laugenbehandelten Proben zeigen die größte, die säurebehandelten Proben die kleinste Desorption. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 172—75. Mai/Juni 1949. Staatl. wiss. Forschungs- u. Projekt.-Inst. Nr. 4 des Ministeriums für chem. Ind.)

LEBTAG. 176

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

Herman A. Liebhafsky, *Absorptionsverfahren mit Röntgenstrahlen*. Eingehender Bericht über die Grundlagen der Absorption von Röntgenstrahlen. Entw. der Verif., Anwendungsbereiche u. Technik. — 32 Schriftumszitate. (Analytic. Chem. 21. 17—24. Jan. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Comp.)

BÖRSIG. 181

Arend Eisenloeffel und Iwan N. Stranski, *Über die Wachstumsvorgänge an Zink- und Cadmiumeinkristallen*. Es werden die verschied. Formtypen, Vergrößerungstyp u. Idealtyp, die beim Weiterwachsen aus der Dampfphase entstehen, näher besprochen. Es können auch von Cd runde, einkristalline Anfangsformen gezüchtet werden, die beim Weiterwachsen aus dem Dampf alle Flächen, die auf die Wirksamkeit erst- u. zweitnächster



Nachbarn zurückzuführen sind, hervorbringen. Der Wachstumsvorgang wird von keinen Vergrößerungsvorgängen begleitet, die mit einer Blockstruktur zusammenhängen. Doch treten gelegentlich Vergrößerungen auf, die sich als Folge der gerichteten Diffusion innerhalb der Adsorptionsschichten über den einzelnen Kristallflächen ergeben. Der Einfl. zweitnächster Nachbarn erscheint beim Zn relativ wesentlich größer als beim Cd. (Z. Metallkunde 41. 10—13. Jan. 1950. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

MEYER-WILDHAGEN. 190

Yves Trambouze, *Untersuchung von Fischer-Kontakten durch Röntgenstrahlenbeugung*. Ein Ni-FISCHER-Kontakt wird nach Behandlung mit  $NH_4$ -Lsg. zur Entfernung der Oxyde, Hydroxyde u. Carbonate bei  $110^\circ$  getrocknet u. röntgenograph. mit  $K\alpha$ -Strahlung untersucht. Es wurde die Ggw. von Ni-Hydroaluminat festgestellt. Bei Erhitzung auf  $450^\circ$  während 24 Stdn. wird auch ein Ni-Hydrosilicat gefunden. (C.R. heb. Séances Acad. Sci. 228. 1432—33. 2/5. 1949.)

SCHÜTZA. 195

H. B. Huntington, *Oberflächenenergien für ein Metall mit freien Elektronen*. Für ein idealisiertes Kristallmodell — durch rechteckige Potentialwälle eingeschlossene freie Elektronen — ergibt sich die Oberflächenenergie näherungsweise unabhängig von der Potentialhöhe. Der für Kalium erhaltene Wert ist jedoch mehr als doppelt so groß wie der mit dem self consistent-Potential nach BARDEEN berechnete. Die Methoden werden auch auf zwei um etwa einen Atomabstand voneinander getrennte Kristalloberflächen zur Berechnung der Anziehungskräfte angewendet. Eine mögliche Anwendung stellt der Fall dar, daß in einer übersätt. Lsg. von unbesetzten Gitterplätzen sich durch Ausscheidung plattenförmige Hohlräume bilden, für welche die maximale Größe vor dem Zusammenbruch abgeschätzt werden kann. (Physic. Rev. [2] 75. 1627. 15/5. 1949. Rensselaer Polytechnic Inst.)

KOECHENDORFER. 197

—, *Radioaktive Untersuchungen an Metallen*. Nachw. der atomaren Bewegung durch Verwendung radioakt. Substanzen. Im GENERAL ELECTRIC RESEARCH LABORATORY, Schenectady, N. Y., ist beobachtet worden, daß sich die Ag-Atome im metall. Ag durch das Gitter 0,25 cm pro Woche bei  $500^\circ$  bewegen. Die Vers. wurden mit radioakt.  $^{110}Ag$  durchgeführt, das auf die Oberfläche eines Ag-Blocks galvan. aufgetragen wurde. Nach mehreren Stdn. bei  $500^\circ$  wurde die Probe abgekühlt, u. seidenpapierstarke Schichten wurden von dem Block abgetrennt. Jede Schicht wurde mit einem GEIGER-Zähler auf ihre Aktivität geprüft, um die Eindringtiefe der Atome zu bestimmen. (Chem. Age 60. 227. 5/2. 1949.)

G. SCHMIDT. 197

R. Smoluchowski und H. Burgess, *Leerstellen und Diffusion in NiAl*. Die intermetall. Verb. NiAl besitzt eine Struktur vom CsCl-Typ u. vermag gewisse Mengen beider Einzel-elemente zu lösen. Vff. untersuchen die Diffusionserscheinungen dieser Verb. im Hinblick auf die Rolle von Leerstellen im Diffusionsmechanismus. u. die Möglichkeit, ihre Konz. zu ändern. Es existieren prinzipiell drei Arten von Leerstellen im Atomgitter des NiAl, zwischen denen ein Austausch möglich ist. Die vorliegenden Betrachtungen wurden mittels radioakt. Metallisotope geprüft. (Physic. Rev. [2] 76. 309—10. 15/7. 1949. Pittsburgh, Pa., Carnegie-Inst. of Technol.)

SPEER. 197

E. C. Ellwood, *Der Einfluß der Brillouin-Zone in Aluminium-Legierungen*. Die bei den Unterss. über die feste Lsg. von Zn in Al festgestellten wesentlichen Abweichungen von dem VEGARDSchen Gesetz in Legierungen, die weniger als 25 Atom-% Zn enthalten, führt Vf. auf die Bldg. leerer Gitterstellen zurück, die durch verminderte Elektronenkonz. in der Elementarzelle bedingt sind. Es ist wahrscheinlich, daß die Elektronenkonz. an dem Punkt, an dem die Zahl der leeren Gitterstellen ein Maximum erreicht, mit der Auffüllung der BRILLOUIN-Zone übereinstimmt. (Nature [London] 163. 772. 14/5. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 197

E. Gebhardt, *Zustandsdiagramme der binären Legierung Zink-Aluminium*. Es wird berichtet über den Verlauf von Liquidus- u. Soliduskurve, über Zn(Al)- u. Al(Zn)-Mischkristalle u. ihre Löslichkeits- u. Gefügeverhältnisse, über Struktur (Gitterkonstanten), D., Viscosität, Mischungswärmen, elektr. Widerstand u. Härte. — Literaturangaben. (Z. Metallkunde 40. 463—64. Dez. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 197

Erich Gebhardt, *Über das Dreistoffsystem Indium-Zinn-Cadmium*. Mit Hilfe der therm. Analyse wurde das Schmelzgleichgewicht untersucht u. festgestellt, daß bei  $93^\circ$  Schmelze, In-Mischkristalle, Sn-Mischkristalle u. Cd-Mischkristalle in einem eutekt. Gleichgewicht sind. Die Konz. des tern. eutekt. Punktes wurde zu 44 (%) In, 42 Sn u. 14 Cd ermittelt. Durch Temp.-Konz.-Schnitte mit jeweils gleichbleibendem Geh. an Sn, In u. Cd wird eine Vorstellung von der Gestalt der Zustandsräume ermittelt. Die Flächen prim. Kristallisation werden durch eine Schichtliniendarst. veranschaulicht. (Z. Metallkunde 40. 437—40. Dez. 1949. Stuttgart, Max Planck-Inst. für Metallforschung.)

MEYER-WILDHAGEN. 197



Ulrich Zwicker, Eduard Jahn und Konrad Schubert, *Der Aufbau des Systems Mangan-Germanium*. Die allotropen  $\gamma$ -,  $\beta$ - u.  $\alpha$ -Umwandlungen des Mn werden durch Ge-Zusatz erniedrigt. Etwa 10% Ge kann in  $\gamma$ -Mn gelöst werden. Zwischen Mn u. Ge bilden sich 4 intermetall. Verbindungen.  $Mn_{3,25}Ge$  entsteht peritekt. bei 900° aus Mn u. der Schmelze mit 23,8 Atom-% Ge.  $Mn_3Ge_2$  krist. bei 920° u. 28,6 Atom-% Ge u.  $Mn_2Ge_3$  bei 932° u. 37,5 Atom-% Ge unzers. aus der Schmelze.  $Mn_3Ge_2$  bildet sich bei 745° durch peritekt. Umsetzung zwischen  $Mn_2Ge_2$  u. der Schmelze mit 50,5 Atom-% Ge.  $Mn_{3,25}Ge$  u.  $Mn_2Ge_3$  bilden bei 897° u. 24,5 Atom-% Ge,  $Mn_3Ge_2$  u.  $Mn_2Ge_3$  bei 915° u. 29 Atom-% Ge u.  $Mn_2Ge_3$  mit Ge bei 697° u. 52,5 Atom-% Ge je ein Eutektikum. Röntgenunterss. ergaben einen Anschluß eines kub. Gitters an das tetragonale  $\gamma$ -Mn-Gitter. Die Einlagerungen von Ge in  $\beta$ - u.  $\alpha$ -Mn finden unter Aufweitung des Gitters statt. Pulveraufnahmen der  $Mn_{3,25}Ge$ -Phase konnten durch den  $DO_{10}$ -Typ gedeutet werden; Gitterkonstanten:  $a = 2a' = 5,33_{\pm}$  Å,  $c = 4,36_{\pm}$  Å,  $2c/a = 1,633$ . Die  $Mn_2Ge_3$ -Phase zeigt eine Hoch- u. eine Tieftemperaturmodifikation; Umwandlungspunkt 630°. Das Röntgendiagramm läßt auf einen dem NiAs(B 8) verwandten Typ schließen. Die anderen intermediären Phasen konnten röntgenograph. nachgewiesen, jedoch nicht identifiziert werden.  $Mn_2Ge$  hat bei hohen Temp. einen größeren Homogenitätsbereich gegen die Mn-Seite zu, dagegen konnte bei den anderen Phasen u. beim Ge keine Mischkristallbildg. festgestellt werden. Die Tieftemperaturphase von  $Mn_2Ge_2$  u. die Phase  $Mn_2Ge_3$  sind stark ferromagnetisch. (Z. Metallkunde 40. 433—36. Dez. 1949. Stuttgart, Max-Planck-Inst. für Metallforschung.) MEYER-WILDHAGEN. 197

R. FÜRTH, *Über die Festigkeit quasiisotroper Festkörper*. Nach L. BRAGG ergibt sich unter Zugrundelegung der Mosaikstruktur der Kristalle für die Schubfestigkeit  $S$  eines quasiisotropen Materials  $S = \alpha d G/L$  ( $\alpha$  eine Konstante der Größenordnung 1,  $d$  Atomabstand,  $L$  Mosaikgröße,  $G$  Schubmodul) u. nach dem Vf. auf Grund der Vorstellung, daß das Reißen ein durch die Spannungen bewirktes Schmelzen darstellt, für die Reißfestigkeit  $F = 0,3 \rho Q$  ( $\rho$  D.,  $Q$  Schmelzwärme pro Masseneinheit). Es wird gezeigt, daß beide Theorien zueinander in Beziehung gesetzt werden können. Dies ergibt sich über das Gitterpotential, das auf  $F/E = 0,1 Q/A$  ( $A$  Sublimationswärme pro Masseneinheit) führt u. aus der Beziehung  $Q/A \sim 6 d/L$ , welche eine Folge der Vorstellung ist, daß das Schmelzen längs der Mosaikgrenzen erfolgt. Dabei ist  $F/E = S/G$  gesetzt worden, was näherungsweise zulässig ist. Zahlenmäßig ergeben sich für  $L/d$  theoret. u. experimentell aus den Röntgenbefunden größenordnungsmäßig übereinstimmende Werte von 100—200. (Philos. Mag. [7] 40. 1227—33. Dez. 1949. London, Univ., Birkbeck Coll.)

KOCHENDÖRFER. 200

B. G. RIGHTMIRE, *Mechanismus des stationären Kriechens in Metallen*. Beim stationären Kriechen hängt nach DUSHMAN der Logarithmus der Fließgeschwindigkeit linear von der Spannung ab. Aus der Neigung dieser Geraden hat DUSHMAN geschlossen, daß ein Elementarvorgang ca. 1000 Atome umfaßt. Vf. dagegen berechnet aus der Aktivierungsenergie 10 Atome für einen solchen Vorgang. Zur Erklärung nimmt er an, daß die Versetzungslinien nicht als Ganzes wandern, sondern in Einzelteilen, die nacheinander ihre Potentialschwelle überschreiten. Mit dieser Vorstellung kann die Größe, die Konz. u. die Wandergeschwindigkeit abgeschätzt werden. Dies wird für Al, Ag u. Pt durchgeführt. Es ergibt sich, daß Al verhältnismäßig wenige rasch wandernde Versetzungen enthält, welche für die beobachteten Gleitlinien verantwortlich sein können. (Physic. Rev. [2] 75. 1627. 15/5. 1949. Massachusetts Inst. of Technol.) KOCHENDÖRFER. 200

R. KAMEL, *Messung der inneren Reibung von festen Stoffen*. Durch transversale freie u. erzwungene Schwingungen an Stäben wird die innere Reibung von Glas u. von verschied. Metallen im Frequenzgebiet von 10—1000 Hz bestimmt. Bei den Übergangsmetallen Ni, Pd u. Pt war dies jedoch nicht möglich, da die Resonanzkurven zwei eng benachbarte Maxima aufwiesen u. somit die Halbwertsbreite undefiniert war. Im allg. zeigt die innere Reibung als Funktion der Frequenz ein ausgeprägtes Maximum. Aus der Lage desselben konnte nach der Theorie von ZENER gezeigt werden, daß die Ursache der inneren Reibung interkristalline therm. Ströme sind, als Folge der thermoelast. Effekte. Bei Stahl ergaben sich zwei Maxima, von denen eines wahrscheinlich einem ferromagnet. Beitrag zuzuschreiben ist. (Physic. Rev. [2] 75. 1606. 15/5. 1949. Cairo, Fouad I. Univ.) KOCHENDÖRFER. 200

## B. Anorganische Chemie.

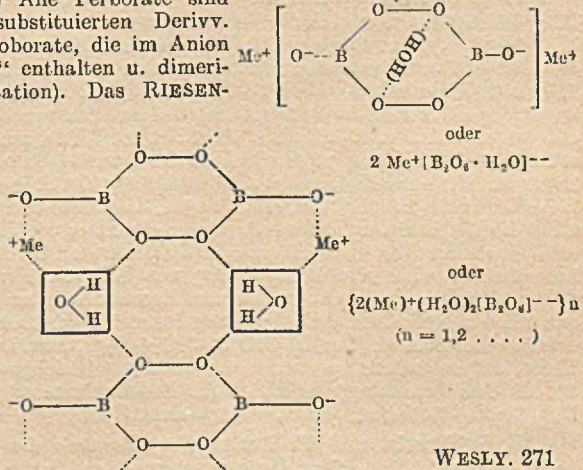
Georges Carpéni, *Beitrag zur Untersuchung der hydratisierten Abkömmlinge der Borsäure*.

1. Mitt. „*Isohydrischer Punkt*“ und (*Isopoly*-) Borate 4 Mitt. *über den isohydrischen Punkt*. (3. vgl. C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. [1949.] 89.) Die Forderung des isohydr. Punktes zwingt dazu, in Borsäurelsgg. nur ein einziges Gleichgewicht zwischen 2 Ionen oder Moll. anzunehmen:  $HB_3O_6 \rightleftharpoons H_2BO_3$ . Enge Beziehungen können zwischen der Anordnung



der Borsäure- u. Isopolyborsäure-Ionen oder -Moll. in Lsg. oder in festem Zustand aufgestellt werden; sie führen zu folgenden Ergebnissen: 1. Alle untersuchten Borsäureverbb. können durch homogene Formeln mit 3-wertigen, 3fach koordinierten B-Atomen dargestellt werden; 4fach koordinierte B-Atome erscheinen nur im krist. Zustand u. als kristallograph. Folgeerscheinung. Eine Darst. des wahrscheinlichen Ablaufs der Bldg. verschied. krist. (Isopoly-)Borsäuremoll. aus gesätt. Lsgg. wird abgeleitet. Unter Berücksichtigung des Verh. der Hydrate wird ein Vers. zur Klasseneinteilung gemacht u. die Art jedes gebundenen Wassermol. festgelegt. Es wird die Arbeitshypothese aufgestellt: Die positiven, stark solvatisierten Ionen können durch H-Brücken unter Mitwrgk. von Schichten sek. Solvatisierung koordinativ an O-Mittelpunkte gebunden werden. Diese Hypothese wird den beiden beobachteten Unstetigkeiten der Löslichkeit u. der Gefrierpunktniedrigung gerecht. In mehreren Zahlentafeln werden der Name, die Formel, das Verhältnis B:Metall u. besondere Eigg. der zahlreichen synthet. u. natürlichen Borate angegeben. Viele Formelbilder zeigen die Struktur von Verbb. mit 3-wertigem, 3fach koordiniertem u. 4fach koordiniertem B, die wahrscheinliche Struktur der Penta-, Tetra- u. Monoborate oder ihrer Dimeren sowie die Natur der Kristallwassermoleküle. Eine weitere Zahlentafel gibt über die Dehydratisierung der synthet. Borate Aufschluß. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 344—56. März/April 1949. Paris, Fac. des Sci.; Labor. d'Electrochimie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie.) WESLY. 271

Georges Carpéni, *Beitrag zur Untersuchung der hydratisierten Abkömmlinge der Borsäure*. 2. Mitt. *Die Struktur der Alkaliperborate und die Frage der (wahren und Pseudo-) Persalze*. (1. vgl. vorst. Ref.) Alle Perborate sind Pseudopersalze, aber keine substituierten Derivv. der Säure  $H_2O_2$ . Es sind Orthoborate, die im Anion  $H_2O_2$  als „Konstitutionswasser“ enthalten u. dimerisiert sind (Resonanzperhydratation). Das RIESEN-FELDSche Verh. verschied. Perborate hängt nur von der Art der verschied. hydratisierbaren Kationen ab. Die K-,  $NH_4$  u.  $Tl$ -Salze mit wasserfreiem Kation oder ohne sek. Hydratationsschicht sind prakt. vollständig dissoziiert (s. obenst. Formel). Die Li- u. Na-Salze sind teilweise dimerisiert oder teilweise assoziiert (s. nebenst. Formel). Alle beobachteten Eigg. lassen sich mit Hilfe dieser Strukturen deuten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 742—45. Sept./Okt. 1949.)



G. Grube und H. Speidel, *Zur Kenntnis des Siliciummonoxyds*. 1. Mitt. *Die Abscheidungsformen des Siliciummonoxyds aus der Dampfphase*. Vff. erhitzen Gemische von feinstgепulvertem Si u. geglühtem Quarz in verschied. Mengenverhältnissen in einem einseitig geschlossenen Ni-Rohr im Vakuum auf  $1250^\circ$ . In 4 Stdn. bilden sich im kälteren Teil des Rohrs zwei deutlich unterschiedene Kondensationszonen: eine außerordentlich voluminöse, hell- bis dunkelbraune Substanz bei  $1000-1100^\circ$  u. nach niedrigeren Temp. zu eine schwarze glasige Masse. Die Zus. beider Sublimationsprodd. liegt etwa zwischen  $SiO_{1,07}$  u.  $SiO_{1,18}$ . Der Einfl. der Zus. des Ausgangsgemischs ist sehr gering. Röntgenograph. zeigt die braune Substanz die Linien des krist. Si u. daneben einen breiten Ring mit  $d = 4,1 \text{ \AA}$ , der dem amorphem  $SiO_2$  zugeordnet werden kann. Die schwarze Substanz liefert dagegen nur einen einzigen breiten Ring mit  $d = 3,6 \text{ \AA}$ , der weder beim Si noch beim  $SiO_2$  auftritt. Vff. nehmen daher an, daß die schwarze Substanz amorphes  $SiO$  ist. Der analyt. stets beobachtete O-Überschuß ist möglicherweise auf eine nachträgliche oberflächliche Oxydation zurückzuführen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 339—40. Dez. 1949. Stuttgart, KWI für Metallforschung, Inst. für physikal. Chem. der Metalle.)

B. REUTER. 272

G. Grube und H. Speidel, *Zur Kenntnis des Siliciummonoxyds*. 2. Mitt. *Die Bildungswärme des gasförmigen Siliciummonoxyds*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. beobachten, daß Pt beim Glühen im  $H_2$ -Strom, sobald eine  $SiO_2$ -haltige Substanz, z. B. ein Rohr aus Pythagorasmasse, zugegen ist, bei  $1350^\circ$  starke Schmelzerscheinungen zeigt, die auf eine Si-Aufnahme des Pt über die Gasphase zurückzuführen sind. Beim Glühen in Ggw. von



Si-Pulver an Stelle von  $\text{SiO}_2$  oder statt in einer  $\text{H}_2$ - in einer Ar-Atmosphäre tritt die Erscheinung nicht auf.  $\text{SiO}_2$  wird also offenbar durch  $\text{H}_2$  zu einer flüchtigen Verb. red., deren Dampfdruck höher als der des Si ist. Die Red. zum Si findet erst im Kontakt mit dem Metall unter Legierungs- bldg. statt. Vff. bestimmen die Reaktionsdrucke nach der Mitführungsmeth. durch Überleiten des mit  $\text{SiO}$  beladenen  $\text{H}_2$  über Fe. Durch Extrapolation auf die Strömungsgeschwindigkeit Null werden für 1200, 1300, 1400 u. 1500° die  $\text{SiO}$ -Gleichgewichtsdrucke 0,03, 0,09, 0,28 u. 0,62 mm Hg erhalten. Daraus wird für die Rk.  $[\text{SiO}_2] + (\text{H}_2) = (\text{SiO}) + (\text{H}_2\text{O})$  die Wärmetönung zu  $-112 \pm 6$  kcal berechnet. Weiter wird die Bildungswärme von gasförmigem  $\text{SiO}$  aus krist. Si u.  $\text{O}_2$  nach  $[\text{Si}] + \frac{1}{2}(\text{O}_2) = (\text{SiO})$  zu  $+32 \pm 6$  kcal bei 1600° K berechnet. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 341—43. Dez. 1949.)

B. REUTER. 272

H. v. Wartenberg, *Über Siliciummonoxyd*. Um zu prüfen, ob sich das zweifellos als Gas beständige  $\text{SiO}$  auch als solches kondensiert oder dabei in ein Gemisch von Si u.  $\text{SiO}_2$  zerfällt, vergleicht Vf. die Reaktionswärme von Umsetzungen dieses Kondensats mit der eines Gemisches von Si u.  $\text{SiO}_2$ . Hierfür eignet sich die Red. von sauren  $\text{AgF}$ -,  $\text{CuF}_2$ -, u.  $\text{HgF}$ -, bes. aber von HF-haltigen  $\text{AgClO}_4$ -Lsgg. durch Si bzw.  $\text{SiO}$  zu den Metallen. Dabei werden für die Rk.  $4 \text{AgClO}_4 + \text{Si} + 6 \text{HF} = 4 \text{Ag} + 4 \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $214 \pm 1$  kcal u. für die Rk.  $4 \text{AgClO}_4 + 2 \text{SiO} + 12 \text{HF} = 4 \text{Ag} + 4 \text{HClO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$   $247 \pm 2$  kcal erhalten. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung eines Korrekturgliedes wegen der verschied. Konz. der beiden Lsgg. die Bildungswärme von festem, amorphem  $\text{SiO}$  nach  $\text{Si} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SiO}$  zu  $+103 \pm 3$  kcal. Unter Benützung der von GRUBE u. SPEIDEL (vgl. vorst. Ref.) gefundenen Bildungswärme des gasförmigen  $\text{SiO}$  ( $32 \pm 6$  kcal) errechnet sich die Verdampfungswärme von  $\text{SiO}$  bei 1600° zu 70 kcal. Durch Vgl. mit fl. Ag, das eine sehr ähnliche Verdampfungswärme hat (64 kcal bei 1500°) kann der Dampfdruck des amorphen  $\text{SiO}$  größenordnungsmäßig zu  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $7 \cdot 10^{-1}$ , 7, 70 u. 200 mm bei 900, 1200, 1300, 1500, 1800 u. 2000° geschätzt werden. — Die Analyse des für die Unters. benutzten, durch Sublimation von  $\text{SiO}_2$  u. Si im Vakuum erhaltenen  $\text{SiO}$  ergab die Zus. 95,2%  $\text{SiO}$ , 4%  $\text{SiO}_2$ , 0,5% (Fe, Al) $_2\text{O}_3$ , 0,5%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Der  $\text{SiO}_2$ -Geh. scheint zur Umhüllung u. zum Schutz des thermodynam. gerade an der Stabilitätsgrenze liegenden  $\text{SiO}$  wesentlich zu sein. Folgende Eigg. des  $\text{SiO}$  werden bestimmt:  $D_{\text{pykn.}} = 2,18$ .  $\text{SiO}$  ritzt leicht Bergkristall, nicht Topas, die Härte entspricht der des Si; es fluoresciert nicht im UV; bei der Elektrophorese erscheint es wie Si u.  $\text{SiO}_2$  stark negativ geladen; es ist bei heller Rotglut noch ein Nichtleiter u. wird bei 1000° nicht von S angegriffen. — Zum Schluß wird eine Beobachtung von KÖNIG diskutiert, der beim Erhitzen eines Quarzrohres im Hochvakuum bis zum Zusammensinken (ca. 2000° K) eine Abscheidung von  $\text{SiO}$  an der kalten Gefäßwandung feststellt. Vf. kann zeigen, daß sich unter der Annahme einer Dissoziation des  $\text{SiO}_2$  in  $\text{SiO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  bzw. in  $\text{Si} + \text{O}_2$  ganz überwiegend  $\text{SiO}$  bildet, das außerdem wegen seines sehr hohen Gleichgewichtsdrucks davonflieht u. sich an der Gefäßwandung abscheidet. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 53. 343—47. Dez. 1949. Göttingen, Univ., Anorg.-chem. Inst.)

B. REUTER. 272

W. Feitknecht und H. Buser, *Zur Kenntnis der nadeligen Calcium-Aluminiumhydroxysalze*. 9. Mitt. über Doppelhydroxyde und basische Doppelsalze. (8. vgl. C. 1950. I. 1956.) Vff. stellen einige nadelige Ca-Al-Hydroxysalze durch Mischen einer Lsg. von Na-Aluminat u. überschüssigem NaOH mit Ca-Salzlsg. her u. identifizieren sie röntgenographisch. Das Sulfat der Zus.  $6 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ , als Mineral *Ettringit*, krist. hexagonal. Die Gitterkonstanten werden in Übereinstimmung mit BANNISTER (Mines Mag. 24. [1936.] 324) zu  $a = 11,2 \text{ \AA}$  u.  $c = 21,4 \text{ \AA}$  gefunden. — Das Röntgendiagramm des Chromats, dem Vff. die Formel  $6 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$  geben, ist dem des Sulfatettringits sehr ähnlich mit  $a = 11,4 \text{ \AA}$  u.  $c = 21,5 \text{ \AA}$ . — Ein erstmalig von MYLLUS (Acta Acad. Aboensis, Math. Phys. VII, 3 [1933]) beschriebenes Jodat der Zus.  $5 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \text{Ca}(\text{JO}_3)_2 \cdot 34 \text{H}_2\text{O}$  gibt ein den Ettringiten weitgehend entsprechendes Röntgendiagramm mit  $a = 11,15 \text{ \AA}$  u.  $c = 20,9 \text{ \AA}$ . Vff. nehmen daher an, daß die Verb. als  $6 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}_2(\text{JO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$  formuliert werden muß. — Die Struktur des nadeligen Chlorats unterscheidet sich wesentlich von der des Ettringits, steht jedoch derjenigen der plättchenförmigen Ca-Al-Hydroxysalze nahe. Das Chlorat läßt sich hexagonal mit  $a = 5,76 \text{ \AA}$  u.  $c = 10,95 \text{ \AA}$  indizieren. Die Struktur des nadeligen *Formiats* scheint sehr ähnlich zu sein. (Helv. chim. Acta 32. 2298—2305. 1/12. 1949. Bern, Univ., Inst. für anorg., analyt. u. physikal. Chem.)

B. REUTER. 302

J. D. Fast, *Ein Gerät zur Herstellung von Metallen mit genau bekanntem Gehalt an Verunreinigungen*. Es wird eine App. zur Darst. von sehr reinem Fe mit genauer Festlegung des Geh. an C, O u. N beschrieben. Das Schmelzen erfolgt durch induktive Heizung u. kann in allen Phasen verfolgt werden, da der Schmelztiegel sich in einem  $\text{H}_2\text{O}$ -gekühlten Glasgefäß befindet. Durch Hinzufügen genau bekannter Mengen von festen oder gas-



förmigen Verunreinigungen kann der Einfl. dieser Beimengungen auf die Eigg. des reinen Fe untersucht werden. Bei größeren Fe-Mengen (>1 kg) kann der Einfl. des  $N_2$  nur aus dem unterschiedlichen Verh. von  $O_2$ - oder C-haltigem Fe mit u. ohne  $N_2$ -Zusatz abgeleitet werden. (Philips' techn. Rdsch. 11. 245—48. Febr. 1950.) SARRY, 346

Jacques Bénard, *Untersuchungen über die Verschiedenheiten der Zusammensetzung des Eisen(II)-oxyds.* Zur Herst. des für die Unterr. verwendeten reinsten  $Fe_2O_3$  unterwirft man  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24 H_2O$  6mal hintereinander der fraktionierten Kristallisation, red. die warme wss. Lsg. mit  $SO_2$ , versetzt mit einer kochenden Lsg. von  $(COONH_4)_2$ , filtert u. trocknet den Nd. von  $(COO)_2Fe$  bei  $130^\circ$  u. glüht ihn bei  $700^\circ$  im offenen Muffelofen. Zur Gewinnung von reinem FeO wird das so erhaltene  $Fe_2O_3$  bei einer Temp. von  $800$ — $900^\circ$  mit einer äquimol. Mischung von  $H_2$  u. Wasserdampf in einem besonderen, bildlich dargestellten Quarz-Rohr red. u. durch Aufspritzen von eiskaltem W. auf gewöhnliche Temp. abgekühlt. Durch Red. des  $Fe_2O_3$  mit trockenem, reinem  $H_2$  bei  $700^\circ$  erhält man reines Fe; durch Red. des  $Fe_2O_3$  mit einer Mischung von  $H_2$  u. Wasserdampf bei  $450^\circ$  gewinnt man reines  $Fe_3O_4$ . Eine bestimmte Menge FeO wird innig mit einem 10%ig. Überschuß von Fe oder  $Fe_3O_4$  gemischt. Man erhitzt die Mischung in einem zugeschmolzenen Quarz-Rohr 8—24 Stdn. auf Temp. zwischen  $580^\circ$  (untere Grenze der Beständigkeit des FeO) u.  $1040^\circ$  (Grenze, jenseits der  $SiO_2$  mit FeO reagiert). Das Rohr wird nach dem Verlassen des Ofens rasch in einem Hg-Bad abgekühlt. Man darf annehmen, daß die krit. Zersetzungszone des Oxyds ( $350$ — $500^\circ$ ) in 10 Sek. durchlaufen wird. Die neben FeO eine gewisse Menge Fe u.  $Fe_3O_4$  enthaltenden Proben werden zerkleinert u., überschichtet mit Ae., zwischen die Pole eines kräftigen Elektromagneten gebracht, um die einzelnen Phasen magnet. zu trennen. Die sich nicht an den Polen sammelnden Teilchen werden 5—6mal der Einw. eines stärkeren Magneten ausgesetzt, bis schließlich eine auf das Magnetfeld nicht mehr ansprechende Fraktion zurückbleibt. Die durch Erhitzen im Bombenrohr auf verschied. Temp. erhaltenen Proben werden folgenden Unterr. unterworfen: 1. Best. der Elementarzelle mit Röntgenstrahlen; 2. analyt. Best. des  $Fe^{++}$  u.  $Fe^{+++}$ ; 3. Best. der magnet. Eigg., bes. der paramagnet. Suszeptibilität des FeO u. des angenäherten Geh. an ferromagnet. Verunreinigungen. Die Versuchsergebnisse lassen die Annahme zu, daß die FeO-Phase zwischen  $570$  u.  $1100^\circ$  beständig ist. Im einzelnen ergibt sich: 1. Die Grenze zum Fe hin entspricht über  $750^\circ$  sehr genau der theoret. Zus. des FeO (77,7% Fe). 2. Die Grenze zum  $Fe_3O_4$  hin erreicht bei  $1100^\circ$  75,9% Fe u. scheint diesen Wert bei höheren Temp. nicht zu überschreiten. 3. Der Schnittpunkt der beiden Grenzkurven bei  $580^\circ$ , der dem Gleichgewicht zwischen den 3 Phasen FeO, Fe u.  $Fe_3O_4$  entspricht, liegt bei 76,9% Fe. 4. In diesem ganzen Konzentrationsgebiet wächst die Gitterkonstante linear mit dem Fe-Gehalt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. Mises au point D. 109—16. März/April 1949. Vitry, Labor. du Centre Nat. de la Recherche Scientifique; Lyon, Fac. des Sciences.) WESLEY, 346

Oskar Glemser und Josef Einerhand, *Über höhere Nickelhydroxyde.* Aus den bei der calorimetr. Titration einer stark alkal. Persulfatlsg. mit  $Ni(NO_3)_2$ -Lsg. beobachteten Knickpunkten der Titrationskurve entnehmen Vff., daß prim. ein röntgenamorphes, leicht zersetzliches Prod. der Zus.  $NiO_2 \cdot xH_2O$  (I) entsteht, das mit  $Ni(OH)_2$  weiter zu  $Ni_2O_3 \cdot xH_2O$  mit dem Röntgendiagramm von  $\beta$ - $NiOOH$  (II) reagiert. II bildet mit weiterem  $Ni(OH)_2 \cdot Ni_2O_4 \cdot xH_2O$ , das die Linien von  $Ni_2O_2(OH)_4$  (III) zeigt. — Durch anod. Oxydation oder durch Fällung einer  $Ni(NO_3)_2$ -Lsg. mit  $Br_2$  u. KOH entsteht bei Zimmer-temp. schwarzes II, das durch Lagern unter W. u. 0,1 n NaOH oder durch Erhitzen auf  $115^\circ$  in III übergeht. Umgekehrt kann III auch wieder zu II oxidiert werden. Beim Kochen mit W. gehen II u. III in ein Prod. der Zus.  $NiO_{1,16} \cdot xH_2O$  über, das wahrscheinlich NiO enthält. — Das gleichfalls schwarze III wird elektrolyt. bei  $40$ — $60^\circ$  oder durch Fällung mit  $Br_2$  u. KOH zwischen 50 u.  $100^\circ$  dargestellt. Seine Zus. wird durch Analyse u. isobaren Abbau ermittelt. In Ggw. von W. u. 0,1 n NaOH ist III beständig. Potentialmessungen zeigen, daß ein etwaiger O-Überschuß in III auf die Ggw. von II u. gegebenenfalls auch I zurückzuführen ist. — Bei anod. Oxydation zwischen  $70$  u.  $80^\circ$  entsteht ein blauschwarzes Prod. der Zus.  $NiO_{1,22-1,07} \cdot xH_2O$  (IV), das durch Fällung bei  $100^\circ$  nicht rein zu erhalten ist. IV krist. im C 19-Typ u. ist mit dem grünen Co-Hydroxyd, das nach FEITKNECHT (Helv. chim. Acta 21. [1938.] 766; Kolloid-Z. 92. [1940.] 257 u. 93. [1940.] 66) die Zus.

$4Co(OH)_2 \rightleftharpoons CoOOH$  hat, sowie mit bas. Ni- u. Co-Salzen isomorph. IV muß danach als  $4Ni(OH)_2 \rightleftharpoons NiOOH$  mit einer Doppelschichtenstruktur formuliert werden (vgl. nächst. Ref.). — Beim Schmelzen von metall. Ni mit  $Na_2O_2$  bzw.  $K_2O_2$  u. vorsichtiger Hydrolyse des gebildeten  $NaNiO_2$  bzw.  $KNiO_2$  entsteht  $\gamma$ - $NiOOH$  (V), das im gleichen Typ wie IV krist. u. eine Doppelschichtenstruktur  $3NiOOH \rightleftharpoons NiOOH$  hat. V kann



leicht weiteroxydiert werden.— Aus  $K_2[Ni(CN)_4]$ -Lsg. läßt sich ein Prod. fällen, das gleichfalls die Zus.  $NiOOH$  hat u. von Vff. als  $\alpha$ -*NiOOH* (VI) bezeichnet wird. VI krist. im C6-Typ u. hat wahrscheinlich ebenfalls eine Doppelschichtenstruktur u. die Konstitutionsformel  $4NiOOH \left\langle \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \end{array} \right\rangle NiOOH$ . (Z. anorg. Chem. 261. 26—42. Febr. 1950. Aachen, Rhein.-Westfäl. TH, Inst. für anorg. Chem. u. Elektrochem.) B. REUTER. 348

Oskar Glemser und Josef Eiererhand, *Die Struktur höherer Nickelhydroxyde*. VII. untersuchen die in der vorst. referierten Arbeit beschriebenen Prodd. röntgenograph. u. elektronenmikroskopisch. Die Struktur von  $NiO_{1,22-1,07} \cdot xH_2O$  (IV) (Bezifferung wie in vorst. Ref.) leitet sich vom C19-Typ ab. Hexagonale Zelle mit  $a = 3,07 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c = 23,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ; rhomboedr. Zelle mit  $a = 7,93 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 22^\circ 19'$ ;  $V = 63,18$ . In der rhomboedr. Zelle ist keine ganze Zahl von Moll. unterzubringen. Die gleiche Erscheinung beobachtete FEITKNECHT bei dem isomorphen grünen Co-Hydroxyd, bei dem er entsprechend der Formel  $1Co(OH)_2 \cdot \frac{1}{4}CoOOH$  annahm, daß sich  $1Co(OH)_2$  auf den dem C19-Typ gemäßen Gitterplätzen befindet, während  $\frac{1}{4}CoOOH$  ungeordnet dazwischen eingelagert ist. FEITKNECHT formulierte diese Doppelschichtenstruktur  $4Co(OH)_2 \left\langle \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \end{array} \right\rangle CoOOH$ . Bei Annahme der entsprechenden Anordnung  $4Ni(OH)_2 \left\langle \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \end{array} \right\rangle NiOOH$  errechnet sich D.röntg. = 2,96 in guter Übereinstimmung mit  $D.2\theta_4 = 2,95$ . Für die Atomlagen in der rhomboedr. Zelle ( $1Ni$  in 000 u.  $2OH$  in  $uuu$ ,  $\bar{u}\bar{u}\bar{u}$  mit  $u = 0,370$ ) ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung der beobachteten u. berechneten Intensitäten. Der Homogenitätsbereich von IV kann auf einen unterschiedlichen Geh. an  $NiOOH$  zurückgeführt werden; mit steigendem O-Geh. findet eine Dehnung der c-Achse bis zu  $23,9 \text{ \AA}$  statt. —  $\gamma$ -*NiOOH* (V) krist. ebenfalls nach dem C19-Typ. Hexagonale Zelle mit  $a = 2,82 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c = 20,65 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ; rhomboedr. Zelle mit  $a = 7,07 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 23^\circ$ ;  $V = 51,7$ ;  $u = 0,377$ . Hier ist zwischen  $NiOOH$ -Schichten  $NiOOH$  ungeordnet eingelagert. Aus  $D.2\theta_4 = 3,85$  folgt, daß hier die Konst. nicht  $4NiOOH \left\langle \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \end{array} \right\rangle NiOOH$  (D.röntg. = 3,68), sondern  $3NiOOH \left\langle \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \end{array} \right\rangle NiOOH$  (D.röntg. = 3,89) sein muß. —  $\beta$ -*NiOOH* (II) krist. im C6-Typ Hexagonale Zelle mit  $a = 2,81 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,84 \text{ \AA}$ . Die blättchenförmigen Kristallite sind stark gestört: Die einzelnen Schichten sind beliebig gegeneinander verschoben (ARNFELT-Struktur). —  $\alpha$ -*NiOOH* (VI) krist. ebenfalls im C6-Typ mit  $a = 2,81 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c \sim 8 \text{ \AA}$ . Das Röntgendiagramm zeigt nur Kreuzgitterinterferenzen, wie sie von FEITKNECHT bei der  $\alpha$ -Form von Metallhydroxyden mit Doppelschichtenstruktur beobachtet worden sind. Vff. nehmen daher für VI die analoge Konst.  $4NiOOH \left\langle \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \end{array} \right\rangle NiOOH$  an. Dabei ergibt sich D.röntg. = 3,49 bei  $D.2\theta_4 = 3,204$ . —  $Ni_3O_2(OH)_4$  (III) hat ein hexagonales Gitter mit  $a = 3,04 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $c = 14,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ;  $Z = 1$ ; D.röntg. = 3,91;  $D.2\theta_4 = 3,33$ . Vff. nehmen an, daß die Schichten wie bei IV aufgebaut sind, daß die Schichtenfolge jedoch eine andere ist. Die Kristallite haben eine ausgeprägte laminare Ausbildung. Es werden Folien bis zu  $15000 \text{ \AA}$  Ausdehnung bei sehr geringer Dicke beobachtet. (Z. anorg. Chem. 261. 43—51. Febr. 1950.) B. REUTER. 348

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

G. F. Walker, *Wasserschichten des Vermiculits*. Vermiculit besteht aus talkähnlichen Schichten von  $9,26 \text{ \AA}$  Höhe, die mit Wasserschichten von  $4,95 \text{ \AA}$  Höhe abwechseln. Beim Erhitzen auf  $110^\circ$  verliert der Vermiculit etwa die Hälfte seines Wassergeh. ohne sichtbare Änderung seines Gitterbildes. Vf. zeigt, daß in Wirklichkeit wohl eine Änderung der Struktur eintritt, die aber durch die sofortige erneute Wasseraufnahme an der Luft verwischt wird. Wird die Vermiculitprobe sofort nach dem Erhitzen in ein dünnes Glas eingeschlossen, so ergibt die röntgenograph. Unters. Wasserschichten von  $2,54 \text{ \AA}$  Dicke. Die ursprüngliche Wasserdoppelschicht geht bei  $110^\circ$  in eine Wassereinzelschicht über. Die große Rehydrationsfähigkeit wird mit der großen Kationenaustauschfähigkeit des Vermiculits in Zusammenhang gebracht. In natürlichen Vermiculiten sind die Austauschstellen immer mit Mg-Ionen besetzt, von denen jedes mit einer Wasserschale in Form von 6 im Oktaeder angeordneten Wassermoll. umgeben ist. Das übrige W. ist weniger fest gebunden; wird dieses bei  $110^\circ$  abgegeben, so verteilen sich die im Oktaeder angeordneten Wassermoleküle. Diese haben aber das Bestreben, wieder in die Oktaederanordnung zurückzukehren u. veranlassen so die große Neigung zur Rehydratation. Die Maße der Wasserschicht sind davon abhängig, welche Ionen die austauschfähigen Plätze besetzen. (Nature [London] 163. 726—27. 7/5. 1949. Aberdeen, Macaulay Inst. for Soil Res.) W. FABER. 380



**G. L. Miropolskaja**, *Über die Lithologie der erzführenden Schichten in Eisenerzlagerstätten von Omutninsk*. In den Bruckstücken sind in der Hauptfraktion die *Aleurite*, in der Nebenfraktion die *Pelite* u. untergeordnet die *Psammite* enthalten. Im psammitreichen Gestein ist der Geh. an schweren Fraktionen erhöht. Mit  $>15\%$  sind die führenden Erzminerale: *Magnetit*, *Ilmenit*, *Epidot*, *Zoisit*, mitunter *Pyrit*, *Chlorit* u. *Leptochlorit* enthalten. Zu den Nebenmineralien mit 1—15% gehören *Hydrogoethit*, *Granat*, *Titanit*, *Biotit*, *Picotit*. Mit  $<1\%$  sind accessor. *Turmalin*, *Rutil*, *Staurolith*, grüne *Hornblende*, *Disthen*, *Muskovit*, *Apatit*, *Glaukophan*, *Sillimanit* vertreten. Der Prozentgeh. an führenden Mineralien ist starken, häufig gesetzmäßigen Schwankungen unterworfen. Die leichten Fraktionen sind mineralog. ziemlich einheitlich. Führend sind Quarz mit 40—65% *Plagioklase* mit 8—40% u. *Flinte* mit 5—20%. Nebengesteine sind *Chalcedon* u. *Orthoklas*, accessor. sind *Mikroclin*, *Opal*, *Sericit*, *Chlorit* u. *Muskovit*. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 67. 129—32. 1/7. 1949. Kasan, Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR, Geolog. Inst.)

LEBTAG. 382

**Emil Lehmann**, *Das Keratophyr-Weilburgit-Problem*. Zusammenfassende u. vergleichende Auswertung umfangreicher früherer Arbeiten des Vf., aus der vom chem. Gesichtspunkt hervorzuheben ist: Für einen Teil der Keratophyre ist eine eigenartige Zwitterstellung hinsichtlich der Zugehörigkeit zur Natron- bzw. Kali-Gesteinsreihe charakterist., für die als Ursache eine selbständige, nicht an eine der üblichen Mineralphasen gebundene Alkaliwanderung angenommen wird. Anzeichen für eine Assimilation fremden Materials sind nicht gefunden worden. Die Weilburgite haben im Mittel 60 bis 70 Vol.-% Feldspäte (Orthoklas, Albit, Kalinatronfeldspat u. Anorthoklas) u. 25 bis 35 Vol.-% Chlorit als Hauptgemengteile, wobei der wechselnd hohe Carbonatgeh. als magmafremd nachgewiesen wurde. Die Alkalivariabilität zwingt auch bei den Weilburgiten zur Gliederung in eine Kali-, eine Natron- u. eine intermediäre (Haupt-)Gruppe. Der Chlorit ist eindeutig ein Prod. unmittelbarer Kristallisation aus dem weilburgit. Magma u. nicht durch Umwandlung ortho- oder metasilicat. Mg-Fe-Verbb. entstanden. Während das Keratophyrmagma als das Resultat einer langdauernden Großdifferenziation angesehen werden kann, erweisen sich die Weilburgite als durch den Hinzutritt vornehmlich einer leichtflüchtigen Phase basalt. Ursprungs entartete Keratophyre. Wegen der Bedeutung der leichtflüchtigen Komponente (vor allem  $H_2O$ ) allogenen magmat. Herkunft wurde dieser Aufschmelzungs Vorgang vom Vf. als „Allopyrogenese“ bezeichnet. Trotz seiner wahrscheinl. 500° nicht allzu weit übersteigenden Temp. verlor die  $H_2O$ -Geh. dem weilburgit. Magma eine bes. hohe Mobilität. (Heidelberger Beitr. Mineral. Petrogr. 2. 1—166. 1949. Gießen.)

SPANGENBERG. 382

**F. Dixey**, *Moderne Methoden zum Aufsuchen von Erzen*. Beschreibung der neuesten Ergebnisse zum Auffinden von Lagerstätten nach magmat. Messungen, nach der Gravitations-, seism., elektr. Meth. u. auf Grund radioakt. Messungen. (Nature [London] 164. 171—74. 30/7. 1949.)

ENSSLIN. 384

**B. A. Klopotoski**, *Gips-Ssolontschake des südlichen Grusinien*. In dem Tal der Kura haben sich durch Erosion u. Denudation aus einem Strome von Dolerit-Lava tafelfbergartige Hügel gebildet, bei denen eine Doleritdecke von 20—30 m Dicke die darunterliegenden weicheren Schichten von kalk- u. sulfathaltigem Gestein geschützt hat. Auf diesen Doleritresten haben sich kastanienfarbige Steppenböden gebildet. Unter einem Humushorizont tritt in einer Tiefe von 20—60 cm häufig ein bis zu 50 cm mächtiger, lockerer Horizont auf, der bis zu 60% mit Gips angereichert ist. Dieser liegt unmittelbar auf dem dolerit. Muttergestein auf. Dieser Gipshorizont kann sich weder durch unmittelbare Verwitterung aus dem darunterliegenden Dolerit noch als Illuvialhorizont durch die Auswaschung von Sulfaten aus dem darüberliegenden Horizont gebildet haben; mindestens das Sulfation muß von der Seite her zugewandt sein. Seine Quellen sind tonig-sandige Gesteinsarten des oberen Eozäns an den Abhängen des Gebirges, die neben Carbonaten auch Sulfate enthalten. Der Zutritt der Schwefelsäure erfolgte also zu einer Zeit, in welcher der Dolerit noch nicht wie heute in Form von Erhöhungen im Tal der Kura auftrat, sondern als Bodenschicht des Tals in Verb. mit den Gesteinsarten des oberen Eozäns stand. Dabei trat leichtlös.  $Na_2SO_4$  zum Dolerit, das sich mit dem dort gebildeten Calciumcarbonat in Gips umsetzt. (Почвоведение [Bodenkunde] 1949. 110—14. Febr.)

JACOB. 385

—, *Analyse durch den Neutronen-Meiler. Eine neue Schätzungsmethode für Gallium und Palladium in Meteoriten*. Durch Vergleichsbestrahlungsmessungen der zu analysierenden Substanz mit einem Standardpräp. in einem Meiler wird der Ga-Geh. in Meteoriten zu 10—100 Teilen auf  $10^6$  Teile bestimmt. Pd ist zu 1—5 Teilen im Meteoriten vorhanden. Bei Bestrahlung von Pd mit langsamen Neutronen werden die radioakt. Isotope  $^{108}Pd$  (Halbwertszeit 13 Stdn.) u.  $^{110}Pd$  (Halbwertszeit 26 Min.) erzeugt. Allg. kann der Neu-



tronen-Meiler zur quantitativen Analyse geringer Konz. benutzt werden. Das Verf. ist von der Einw. anderer Elemente frei. (Atomies 1. 16—17. Aug. 1949.) G. SCHMIDT, 397

Hans Schneiderböhn, Erzlagerstätten. Kurzvorlesungen zur Einführung und zur Wiederholung. 2. Aufl. Stuttgart: Piscator-Verl. 1949. (XV + 326 S. m. 4 gef. Tab.) 8<sup>o</sup> DM 14,—.

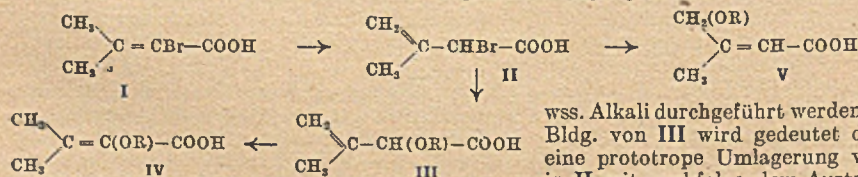
## D. Organische Chemie.

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

Camille Sandorfy, *Untersuchung über die Rolle der Substituenten und der Heteroatome im Benzolkern*. Die Diagramme der Mol.-Bahnen verschied. monosubstituierter u. Mono-heteroatom-Deriv. des Bzl. werden bestimmt u. mit Hilfe der Angaben von 2 Diagrammtafeln, in denen die Elektronegativität des Substituenten u. seine Entfernung zum Rest des Mol. sich ändern, aufgezeichnet. Die in diesen 2 Tafeln enthaltenen Diagramme sind unabhängig von der Wahl der Parameter, die die wirklichen Heteroatome kennzeichnen, sie ermöglichen die rasche Aufzeichnung der Diagramme der fraglichen Verb., selbst wenn man gezwungen ist, die jetzt angenommenen Parameter zu verändern. Die genannten Tafeln ermöglichen die Trennung der reinen mesomeren von der induktiven Wrkg. u. die Unters. der Überlagerung beider Wirkungen für die verschied. Werte der Elektronegativität u. der Entfernung. Daraus lassen sich neue Kenntnisse über die Art dieser Wirkungen ableiten. Es zeigt sich, daß die mesomere mit der induktiven Wrkg. einhergeht oder gegen diese arbeitet, um zu verhindern, daß sich zu große Abweichungen in der äquivalenten Verteilung der Ladungen eines Mol. einstellen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 615—26. Juli/Aug. 1949. Paris, Centre de Chimie Théorique de France.) WESLEY, 400

W. von E. Doering und T. C. Aschner, *Stereochemische Isomerisierung von Alkoholen*. (Vgl. auch C. 1948. II. 70.) Der von Vff. für die stereochem. Isomerisierung (Racemisierung, partielle Racemisierung, Epimerisierung oder cis-trans-Umwandlung) von Alkoholen mit Alkoholaten früher aufgestellte Mechanismus  $>C=O + >C \begin{matrix} H \\ \rightleftharpoons \\ ONa \end{matrix}$   $>CHONa + >C=O$  verlangt die Ggw. von Oxydationsmitteln als Bedingung für das Zustandekommen der Isomerisierung. Vff. konnten jetzt zeigen, daß (—)-Methylphenylcarbinol (I) in Ggw. von  $KOC(CH_3)_3$ , bei sorgfältigem Ausschluß von Luft, Peroxyden u. Carbonylverb. (Spezialapp.) bei 100° nicht racemisiert wird, dagegen tritt bei Zugabe des Redoxsyst. Fluorenon (II)—Fluorenonol (III) 56% ig. Racemisierung ein. Auch (—)-2-Methylbutanol-1 war gegen Na oder Al-Isopropylat beständig, in Ggw. von Benzophenon, II + III oder Heptaldehyd wird die Verb. jedoch racemisiert. — Vff. halten es für unwahrscheinlich, daß bei den verhältnismäßig tiefen Temp. dieser Isomerisierungen H<sub>2</sub>-Abspaltung aus den Alkoholen u. anschließend Enolisierung der entstandenen Carbonylverb. eintritt, wie HÜCKEL u. WAGNER-JAUBERG annehmen, umso mehr, als es ihnen jetzt gelang, auch  $\alpha$ -u.  $\beta$ -Fenchol (IV) im Rohr bei 165° in Ggw. von  $NaOC(CH_3)_3$  u. II + III zu epimerisieren. Hier kann bei dem Keton, Fenchon (V), keine Enolisierung erfolgen. Vff. vermuten daher, daß die an sich sehr langsame Einstellung des Gleichgewichts zwischen IV u. V beschleunigt wird durch die Kreuz-Rk. III + V  $\rightleftharpoons$  II + IV, die mit mittlerer Geschwindigkeit verlaufen muß. Auch sonst werden stereochem. Isomerisierungen durch ein Redoxsyst., das ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht besitzt, katalysiert (vgl. BAKER u. ADKINS, C. 1941. II. 328), die Höhe des Redoxpotentials spielt dabei keine Rolle. (J. Amer. chem. Soc. 71. 838—40. März 1949. New York, Columbia Univ.) KRESSE, 400

L. N. Owen und M. U. S. Sultanbawa, *Anionotroper und prototroper Wechsel in dem  $\alpha$ -Brom- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylsäure-System*. Unterss. zeigen, daß die bei der Behandlung von  $\alpha$ -Brom- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylsäure (I) mit Na-Alkoholat in der entsprechenden alkoh. Lsg. entstehende  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ - $\beta$ -dimethylacrylsäure (IV) durch einen prototropen Wechsel aus  $\alpha$ -Alkoxy- $\beta$ -methylbuttersäure (III) hervorgeht, wobei das Mengenverhältnis von IV zu III mit der Dauer der Rk. wächst. Der umgekehrte Vorgang kann durch Erwärmen mit



wss. Alkali durchgeführt werden. Die Bldg. von III wird gedeutet durch eine prototrope Umlagerung von I in II mit nachfolgendem Austausch des Broms gegen Alkoxy, obgleich die  $\beta$ - $\beta$ -Dimethylacrylsäure selbst nicht in  $\beta$ -Methylen-



buttersäure übergehen kann. Vff. nehmen eine Beeinflussung der  $\alpha$ . $\beta$ / $\beta$ . $\gamma$ -Isomerisation durch das Br-Atom an. Es müßte weiter eine Isomerisation zu der  $\gamma$ -substituierten  $\beta$ . $\beta$ -Dimethylacrylsäure (V) eintreten, was aber nicht beobachtet wird. In wss. NaOH dagegen finden sich bei Durchführung der Verss.  $\alpha$ -Ketoisovaleriansäure (Ketoform der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ . $\beta$ -dimethylacrylsäure (IV, R = H),  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylbuttersäure (III, R = H),  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -oxycrotonsäure (V, R = H). (Nature [London] 163. 997—98. 25/6. 1949. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) SCHIPKE. 400

William A. Waters und C. G. M. de Worms, *Eine kinetische Untersuchung der Hydrolyse von Diisopropylfluorphosphonat*. Die Geschwindigkeit der nach  $R_2POF + H_2O \rightarrow R_2POOH + HF$  mit anschließender Folge-Rk.  $R_2POOH + H_2O \rightarrow RPO(OH)_2 + RH$  (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O) verlaufenden Rk. wird bei 25° in wss. Lsg. titrimetr. gemessen. Es werden mit F-beständigem Bakelit überzogene Cu-Gefäße verwandt; als Lösungsvermittler werden bis zu 5% A. zugesetzt, die die Hydrolysegeschwindigkeit nicht merklich ändern. Die Rk. verläuft als Autokatalyse u. ist in ca. 3 Tagen beendet; sie ist eine H<sup>+</sup>-Ionenkatalyse, wie die Unabhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Fluorphosphonatkonz. sowie Verss. mit Chloracetatpuffern sowie mit HCl-Zusatz zeigen. Bei konstantem p<sub>H</sub> ist die Rk. von 1. Ordnung; für die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich bei p<sub>H</sub> 7  $k = 0,006 \text{ Stdn.}^{-1}$  (= Anfangsgeschwindigkeit in W.); p<sub>H</sub> 3,0,  $k = 0,0122$ ; p<sub>H</sub> 1,7,  $k = 0,102$ ; p<sub>H</sub> 1,3,  $k = 0,225$ . Es wird als wahrscheinlich angesehen, daß die Hydrolyse unter Anlagerung eines Protons an den doppelt gebundenen O über ein Phosphoniumkation I verläuft; durch Anlagerung eines OH<sup>-</sup> würde ein Komplex II mit der Koordinationszahl 5 (Struktur analog PF<sub>5</sub>) entstehen können, der direkt in die Endprodd. zerfällt. In alkal. Lsg. ist die Hydrolyse ebenfalls sehr rasch (vgl. SAUNDERS u. STACEY, C. 1949. I. 977). (J. chem. Soc. [London] 1949. 926—28. April. Porton, Wilts., Ministry of Supply.) REITZ. 400

K. J. Laidler und J. P. Hoare, *Die molekulare Kinetik des Harnstoff-Urease-Systems*. 1. Mitt. *Die kinetischen Gesetze*. Die Geschwindigkeit der durch Urease katalysierten Hydrolyse von Harnstoff wurde bei Harnstoffanfangskonz. von ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  bis ca.  $3 \cdot 10^{-1}$  Mol/Liter bei 30° u. p<sub>H</sub> 6,2 (6,6) gemessen. Aus den bei den einzelnen Konz. durch Extrapolation erhaltenen Anfangsgeschwindigkeiten ergibt sich die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Harnstoffkonz.; bei niederen Konz. ist die Steigung der Kurve  $\log v : \log c_0$  gleich 1 (lineare Änderung der Geschwindigkeit v mit der Anfangskonz. c<sub>0</sub>), wird bei höheren Konz. gleich 0 u. schließlich negativ (vgl. auch HOWELL u. SUMNER, J. biol. Chemistry 104. [1934.] 619). Die Rk. ist bzgl. der Zeit höherer Ordnung als bzgl. der Konz., wodurch angezeigt wird, daß die Rk. durch Reaktionsprodd. behindert wird; Zusatz von NH<sub>4</sub>-Ionen (als NH<sub>4</sub>-Acetat) bewirkt eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Um die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Konz. zu deuten, nehmen Vff. in Erweiterung der Vorstellung von MICHAELIS u. MENTEN (Biochem. Z. 49. [1913.] 333) die Bldg. eines Intermediärkomplexes an, bei dem zum Eintreten der Rk. ein H<sub>2</sub>O-Mol. u. ein Harnstoffmol. in benachbarten Stellungen am Ureasemol. adsorbiert werden müssen; bei hohen Konz. wird der Harnstoff an beiden Stellungen adsorbiert, wodurch die Rk. verhindert wird. Diese Auffassung entwickeln Vff. quantitativ nach der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme u. vergleichen die theoret. Geschwindigkeitsgleichung mit den experimentell ermittelten Werten, wobei sich Abweichungen im Konzentrationsbereich unmittelbar vor dem Maximum ergeben, die auch bei Verss. bei anderen p<sub>H</sub>-Werten u. Temp. beobachtet wurden. Für diese Abweichungen gibt es verschied. Erklärungsmöglichkeiten; möglicherweise ist auch ein ganz anderer Reaktionsmechanismus anzunehmen. Einige andere evtl. in Frage kommende Reaktionsmechanismen werden kurz angedeutet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2699—2702. 16/8. 1949. Washington, D. C., The Catholic Univ. of America.) CORTE. 400

Ss. W. Sawgorodni, *Die Anwendung des Borfluorids als Katalysator in der organischen Chemie*. (Vgl. C. 1937. II. 1989 u. 1946. I. 170.) Zusammenfassende Literaturübersicht über die Anwendung von BF<sub>3</sub> als Katalysator bei organ. Rkk., die in folgende Reaktionsgruppen eingeteilt werden: 1. Kondensations-Rkk.; 2. Rkk. der Anlagerung an ungesätt. Verb.; 3. Rkk. der Isomerisierung u. Cyclisierung; 4. Rkk. der Polymerisierung u. 5. sonstige Reaktionen. — 277 Literaturangaben. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 302—30. Mai/Juni 1949. Woronesh.) v. FÜNER. 400

Alfred Weissler, *Ultraschalluntersuchung der molekularen Eigenschaften von Flüssigkeiten*. 4. Mitt. *Cyclische Verbindungen*. (3. vgl. J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 93.) Vf. ermittelt mittels eines Ultraschallinterferometers die Schallgeschwindigkeit bei 30° von folgenden 22 cycl. Verb.: Bzl., Cyclohexen, Cyclohexan, Dicyclohexyl, Cyclopenten, Cyclopentan, Dicyclopentyl, Furan, Tetrahydrofuran, Dihydropyran, Tetrahydropyran,



*Pyridin, Piperidin, Pyrrol, Pyrrolidin, Thiophen, Thiazol, 1,4-Dioxan, Morpholin, 1,4-Thioxan, Tetralin u. Chinolin.* Zwischen der Schallgeschwindigkeit u. der Molekularstruktur bestehen Zusammenhänge, so verursacht die Substitution von N, O oder S in dem Kohlenstoffring eine Abnahme der adiab. Kompressibilität. Die mol. Schallgeschwindigkeit ist beinahe mehr eine additive Eig. als die Mol.-Refraktion. Es ist daher möglich, die Schallgeschwindigkeit in reinen Fl. mit einer Genauigkeit von wenigen Prozent aus der Molekülstruktur u. der D. vorauszusagen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 419—21. Febr. 1949. Naval Res. Labor.) FALKENHAGEN. 400

R. E. Stuckey, *Die Absorptionsspektren stickstoffhaltiger organischer Verbindungen.* 2. Mitt. *Benzylidenderivate von Hydantoin und Thiohydantoin.* (1. vgl. C. 1949. I. 181.) Der Einfl. der chromophoren Gruppierung  $C_6H_5 \cdot C=C \cdot C=O$ , die nach WILDS (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1985) bei  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Ketonen mit einem arom. Kern in Konjugation die UV-Absorption beherrscht, — unabhängig davon, ob sie in offener Kette oder in einem Ringsyst. vorkommt — überwiegt auch im *cis-5-Benzylidenhydantoin* (I) so stark, daß in alkoh. Lsg. durch HCl keine Änderung, durch Alkali — auch in wss. Lsg. — nur eine Verbreiterung der Absorptionsbande u. Verringerung des Maximums eintritt; hierbei ist es nicht zu entscheiden, ob diese Veränderungen auf einer Enolisierung oder einer bloßen Ionisierung beruhen. Präpp. von I, die durch alk. u. durch saure Kondensation gewonnen worden sind, zeigen keinen Unterschied in ihrem Verh. u. liefern bes. keinen Beweis für die Auffassung von HAHN u. EDICOTT (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 2740), daß einer gelben bzw. farblosen Form die Lactim- bzw. Lactamstruktur entspreche. Während beim 1,3-Dimethylderiv. von I die UV-Absorption keine Abhängigkeit vom  $pH$  erkennen läßt, bewirkt Alkali beim 3-Methylderiv. eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu größeren Wellenlängen, beim 1-Methylderiv. jedoch tieferegreifende Veränderungen. Im letzteren Falle kann Elektronenverschiebung eintreten. Resonanz oder das Überwiegen einer Struktur mit der Gruppierung  $C_6H_5 \cdot C=C=N$  können diese Veränderungen erklären. Ähnliches spektrales Verh. zeigen in alkal. Medium die 2-Thioderivate. Die Einführung einer p-ständigen Methoxygruppe (*5-p-Anisylidenhydantoin*) bewirkt ebenso wie der Ersatz von O durch S eine Verschiebung des Absorptionsmaximums ins Sichtbare, u. zwar um durchschnittlich 15 bzw. 50  $m\mu$ . Der Grundcharakter der vom  $C_6H_5 \cdot C=C \cdot C=O$  bestimmten Absorption bleibt auch erhalten, wenn, wie im *5-Benzyliden-2-iminthiazolidon*-(4), ein ganz anderes Ringsyst. vorliegt. — Von folgenden 12 Verbb., gelöst in reinem A. u. in 0,01 n alkoh. Natriumäthylat, werden die UV-Absorptionskurven von ca. 220—440  $m\mu$  mitgeteilt: *cis-5-Benzylidenhydantoin* (I), *5-Benzyliden-1-methylhydantoin*, *5-Benzyliden-3-methylhydantoin*, *5-Benzyliden-1,3-dimethylhydantoin*, *Cinnamoylharnstoff*, *Acetylbenzylidencrescintin*, *2-Thio-5-benzylidenhydantoin*, *2-Thio-5-benzyliden-3-methylhydantoin*, *2-Thio-5-benzyliden-1,3-dimethylhydantoin*,  $C_{12}H_{11}ON_2S$  (aus A. gelbe Kristalle, F. 139°), *2-Imino-5-benzylidenthiazolidon*-(4), *2-Methylthio-5-keto-4-benzylidendihydroglyoxalin* u. *2-Methylthio-5-keto-4-benzyliden-1-methyl-dihydroglyoxalin*. Die Verbb. wurden nach bekannten, teilweise modifizierten Verff. dargestellt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 207—12. Jan. Preston, Home Office Labor.)

NAFZIGER. 400

H. Gerding und F. A. Haak, *Das Ramanspektrum von 4,5-Dibromcyclohexen*-(1). Das RAMAN-Spekt. von *4,5-Dibromcyclohexen*-(1) wurde in  $CCl_4$ -Lsg. bei Zimmertemp. gemessen. Allem Anschein nach sind keine völlig depolarisierten Linien vorhanden, womit das Fehlen jeglicher Symmetrieelemente im Mol. bewiesen wird. — RAMAN-Frequenzen s. Original. (Recueil Trav. chim Pays-Bas 68. 336. Mai 1949. Amsterdam.) HENKEL. 400

G. Rivero und R. Bonifazi, *Molekularrefraktion der Nitrobenzaldehyde*. Es wurde zunächst die Löslichkeit der 3 Nitrobenzaldehyde in Bzl. bei 23,7° bestimmt. Weiter wurden die Dichten u. die Brechungsindizes von o-, m- u. p-Nitrobenzaldehyd in Benzollsg. bei 25, 30 u. 35° gemessen u. die Mol.-Refr. berechnet. Es zeigte sich, daß die Mol.-Refr. mit dem Abstand der Substituenten im Benzolkern von 36,1 auf 38,4 bei 25° ansteigt. (Ann. Chim. applicata 39. 484—88. Aug. 1949. Neapel, Univ., Chem. Inst.) MARSSON. 400

Hermann Schüler, Adalbert Woeldike und Lieselotte Reinebeck, *Zur Phosphoreszenz organischer Substanzen*. Während LEWIS u. KASHA (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 2100 u. 67. [1945.] 994) zur Phosphoreszenz organ. Substanzen in den Vorspektren (blaues Zerfallsleuchten) Triplett- u. Singulett-Übergänge des Gesamtmol. sehen u. die Hauptspektren (grünes Zerfallsleuchten) als Ionenspektren des Gesamtmol. deuten, schreiben Vff. beide Spektren Mol.-Brückstücken zu. Der Vorteil dieser Annahme liegt darin, daß man auf Eigg. isolierter Moll. in der Gasphase zurückgreifen kann, bei denen keine Störungen durch Nachbarkräfte existieren. Vff. weisen auf die Ähnlichkeit zwischen Phosphoreszenzleuchten u. einem bestimmten Emissionsleuchten in der Glimmerentladung hin. Dieses Emissionsleuchten entsteht durch Zerfall angeregter Moll., bei denen eines



der Mol.-Bruckstücke zurückbleibt u. leuchtet. Die Beweisführung stützt sich zunächst nur auf einfache arom. Verbb. (*Toluol, Äthyl-, n-Propyl- u. Isopropylbenzol, Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzylalkohol, Phenyläthyl- u. Phenylpropylchlorid*). Damit werden bei diesen Substanzen die Phosphoreszenzerscheinungen in der festen Phase mit Prozessen an isolierten Gasmoll. in Verb. gebracht u. auf das Leuchten freier Radikale zurückgeführt. (Z. Naturforsch. 4a. 124—30. Mai 1949. Hechingen, Max Planck-Inst.)

SPEER. 400

Th. Förster, *Neuere Untersuchungen über die Phosphoreszenz organischer Stoffe in festen Lösungen*. Krit. Zusammenfassung der in den letzten Jahren erschienenen Berichte über die Phosphoreszenz organ. Stoffe in festen Lösungen. Die LEWIS-KASHAsche Deutung des phosphoreszierenden Zustandes als Triplettzustand der absorbierenden Moll. (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 2100) erklärt zwanglos dessen bemerkenswerte Eigenschaften. Der Paramagnetismus ist eine notwendige Eig. eines solchen Triplettzustandes, die lange Lebensdauer eine Folge des Interkombinationsverbotes zwischen Singlett- u. Triplettzustand. Die allg. Existenz des phosphoreszierenden Zustandes folgt aus der quantentheoret. zu begründenden Existenz eines solchen Triplett-Anregungszustandes zwischen dem Singlett-Grundzustand u. dem Singlett-Anregungszustand niedrigster Energie. Die unterschiedliche Aktivierungsenergie der Hochtemperatur-Phosphoreszenz von Farbstoffen u. einfachen organ. Verbb. ist aus der verschied. Mol.-Größe ebenfalls zwanglos zu begründen. Eine Schwäche der Deutung besteht darin, daß in dem einzigen bisher untersuchten Falle die paramagnet. Suszeptibilität des phosphoreszierenden Zustandes geringer gefunden wurde, als sie für einen Triplettzustand zu erwarten ist. Es fehlt auch noch eine Deutung der Polarisierungseigg. der Tieftemperatur-Phosphoreszenz. In Anbetracht dieser noch bestehenden Unstimmigkeiten werden die neueren Versuchsergebnisse auch vom Standpunkt der anderen Deutungen betrachtet. Trotz der noch nicht beseitigten Widersprüche dürfte die Auffassung der LEWISSchen Schule diejenige sein, die am besten mit den vorliegenden Beobachtungen über die Phosphoreszenz u. den geläufigen Vorstellungen über die Elektronenstruktur der Moll. übereinstimmt. (Naturwiss. 36. 240—45. 1949. Göttingen, Univ., Max Planck-Inst. für physikal. Chem.)

WESLY. 400

J. W. Smith und D. Cleverdon, *Eine neue Methode zur Extrapolation dielektrischer Polarisationsdaten auf unendliche Verdünnung und erneute Berechnung der scheinbaren molekularen Polarisation von Nitrobenzol in verschiedenen Lösungsmitteln*. Nach Diskussion der Mängel der bisherigen Extrapolationsformeln für die DE. wird für verd. Lsgg. polarer Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln nachst. Formel vorgeschlagen:  $\epsilon_{12} = \epsilon_1 + \alpha \cdot w_2 + \alpha' \cdot w_2^2$  u.  $v_{12} = v_1 + \beta \cdot w_2$  ( $\epsilon = DE.$ ,  $w_2 =$  Gewichtsanteil des gelösten Stoffes,  $v =$  spez. Vol., Index 12 die Lsg., Index 1 das Lösungsm.,  $\alpha, \alpha', \beta$  Konstanten). Vf. wenden ihre Extrapolationsmeth. auf vorhandene Messungen zahlreicher Autoren an verd. Lsgg. von *Nitrobenzol* in den verschiedensten Lösungsmitteln an. Sie erhalten merklich einheitlichere  $\mu$ -Werte für ein bestimmtes Lösungsm., als sie die bisherigen Auswertungen lieferten. Für die Lösungsmittel Hexan, Decan, Cyclohexan, Dekalin, Dioxan,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , Ae. u.  $CHCl_3$  ist  $P_{200}$  eine lineare Funktion von  $\epsilon_1 - 1/\epsilon_1 + 2$ . Lsgg. in Bzl., Xylol u. Chlorbenzol fallen dagegen heraus. (Trans. Faraday Soc. 45. 109—21. Jan. 1949. London, Battersea Polytechnic, Dep. of Chem.)

W. MAIER. 400

Noel S. Bayliss und J. C. Riviere, *Photoleitung in Naphthalin und Anthracen*. Ebenso wie bei anderen Verbb. mit konjugierten Doppelbindungen stellen Vf. bei Naphthalin u. Anthracen einen lichtelektr. Effekt fest. Nach vorausgegangenen Schmelzen wurde bei einem Elektrodenabstand von 0,5 mm ein Photostrom in der Größenordnung von  $10^{-8}$  A bei 50—360 V Klemmspannung u. Bestrahlung mit UV-Licht im Vakuum ermittelt. Durch Luft wird der Photostrom gelöscht. Der Strom gehorcht nicht dem OHMSchen Gesetz, die  $i-v$ -Abhängigkeit ist vielmehr exponentiell. Durch Filterung ergab sich, daß die Linie von 1849 Å des Hg-Spektr. für den Photostrom verantwortlich ist. (Nature [London] 163. 765. 14/5. 1949. Univ. of Western Australia, Dep. of Chem.)

STUDT. 400

Willis A. Adcock und Robert H. Cole, *Die Leitfähigkeit von einigen Paraffinketten-Elektrolyten in starken Feldern*. Vf. beschreiben eine Brückenmeth. zur Best. der elektr. Leitfähigkeit  $A$  von koll. Elektrolyten bei hohen Feldstärken (Verwendung von kurzzeitigen Spannungstößen). Auf diese Weise wurde  $A$  der wss. Lsgg. von *Hexadecylpyridoniumjodat* (I, Konz.  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  bis  $6 \cdot 10^{-3}$  Mol/Liter) u. von *Octadecylpyridoniumjodat* (II,  $c = 0,2 \cdot 10^{-3}$  bis  $6,8 \cdot 10^{-3}$ ) bei 25° gemessen; die Feldstärken wurden zwischen 20000 u. 90000 V/cm variiert. Die prozentuale Zunahme von  $A$  beim Übergang von  $E = 0$  auf  $E = 100$  kV/cm (erhalten durch Extrapolation der bei niedrigeren Feldstärken gemessenen  $A$ -Werte auf  $E = 100$ ) beträgt bei I: 1,9 ( $c = 1,06 \cdot 10^{-3}$ ), 14,2 (1,43), 36,6 (2,01), 39,8 (2,39), 45 (5,88); entsprechend bei II: 2,2 (0,205), 14,5 (0,329), 69,8 (0,622).



85,6 (0,989), 93,0 (1,71), 80,0 (3,52) u. 62,4 (6,80). Ohne Diskussion der Ergebnisse. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2835—38. 16/8. 1949. Brown Univ., Metcalf Res. Labor., Dep. of Chem.) FUCHS. 400

Carl R. Lindegren und Carl Niemann, *Die scheinbaren Ionisationskonstanten von Acetylhydrazid und Glycylhydrazid*. Es wurden Lsgg. aus Acetylhydrazid (I) oder Glycylhydrazid (II) mit NaCl hergestellt, welche hinsichtlich I 0,1 n bzw. II 0,05 n u. bzgl. NaCl 0,05, 0,10 u. 0,20 n waren. Diese Lsgg. werden mit 0,10 n HCl bei  $24 \pm 1^\circ$  bzw.  $25 \pm 2^\circ$  potentiomet. titriert. Für I wurde für die Rk.:  $[\text{CH}_3\text{CONHNH}_2]^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONHNH}_2 + [\text{H}]^+$  für  $\text{pK}'_A$  der Wert 3,24 u. für II für die Rkk.:  $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2]^{++} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2]^+ + [\text{H}]^+$  u.  $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2]^{++} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2 + [\text{H}]^+$  die Werte 2,38 bzw. 7,69 ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1504. April 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., u. Gates and Crellin Laborr.) HANS HOFFMANN. 400

D. I. Stock und C. W. Davies, *Die colorimetrische  $\text{p}_H$ -Messung sowie die Dissoziationskonstanten einiger zweiwertiger Metallmalonate*. Die colorimetr.  $\text{p}_H$ -Messung bietet den Vorteil geringeren apparativen Aufwandes trotz einer Reproduzierbarkeit auf 0,01  $\text{p}_H$ -Einheiten. Die höhere Genauigkeit elektr. Messungen wird durch die nicht genügend genau bekannten Flüssigkeitspotentiale u. Aktivitäten aufgehoben. Bromphenolblau wird als Indicator zur Messung u. Feststellung der möglichen Genauigkeit von wahren Wasserstoffionenkonz. u. der Ionenassoziation in Malonatlsgg. benutzt. Als Vergleichslsgg. werden nicht Standardpufferlsgg. wegen der erwähnten Schwierigkeiten benutzt, sondern teilweise neutralisierte Mandel- u. Benzoesäurelsgg., deren  $\text{p}_H$ -Wert exakt berechnet werden kann. Der Farbton hängt von der Konz. der beiden farbigen Zustände des Indicators ab, dieser wiederum von den Aktivitätskoeffizienten u. der Wasserstoffionenkonzentration. Die Aktivitätskoeffizienten werden für Ionenstärken bis 0,05 nach der von DAVIES modifizierten Gleichung von DEBYE-HÜCKEL innerhalb 2% Genauigkeit berechnet. Farbgleichheit zeigt gleiche  $\text{H}^+$ -Aktivität von Vergleichslsg. u. der mit den Chloriden von Ba, Ca, Mg, Cd, Mn, Co, Ni u. Cu versetzten Malonatlsg. an, daraus werden die Dissoziationskonstanten der Metallmalonate berechnet, die von  $196 \cdot 10^{-4}$  bis  $0,028 \cdot 10^{-4}$  fallen. Aus den Werten werden die Ionenradien abgeschätzt. Da bei verdünnteren Lsgg. die Aktivitätskoeffizienten genügend genau berechenbar sind, sollten die Aktivitäten berücksichtigt werden u. die Differenzen des Indicatorfarbtones nicht als Salzfaktor bezeichnet werden. (J. chem. Soc. [London] 1949, 1371—74. Juni. London, Battersea Polytechnic u. Aberystwyth, Wales, Edward Davies Chem. Labor.) SCHÜTZA. 400

A. F. Trotman-Dickenson, *Die Basenstärke von Aminen*. VI. nimmt an, daß die Amin-Ionen infolge ihrer gegenüber den freien Aminen größeren Solvatation beim Messen ihrer Dissoziationskonstanten im W. stabiler erscheinen als in inerten Lösungsmitteln. Die Stabilisierung ist bei den Ionen der zweiwertigen Amine am größten, bei einwertigen am kleinsten, wie sich aus Messungen der katalyt. Wirksamkeit von 13 prim., sek. u. tert. Aminen bei der Zers. von Nitramid in Anisol ergibt. Die Folgerungen dieser Anschauung werden besprochen in Hinblick auf die relative Solvatationsstärke von Lösungsmitteln, die Neutralisation von Nitroäthan durch Methylamine, die Ionisationsentropie von Methylamin-Ionen, die Substitutionskonstanten aromat. Basen, die Dissoziationskonstanten von Aminosäuren u. auf die Stabilität der Ag-Ammin-Ionen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1293—97. Mai. Oxford, Univ., Phys. Chem. Labor.) NIEMITZ. 400

A. I. Lebedewa, *Elektrolytische Hydrierung von Dimethylacetylenylcarbinol*. 2. Mitt. Über den Einfluß der Kathodenoberfläche und der Konzentration von Dimethylacetylenylcarbinol im Elektrolyten. (1. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) [1948.] 1161.) VI. stellt fest, daß die Geschwindigkeit der elektrolyt. Hydrierung von Dimethylacetylenylcarbinol (I) von der Art der Oberfläche der Ag- u. Cu-Elektroden abhängig ist. Folgende Elektroden wurden untersucht: glattes Cu, Kontaktkupfer auf Fe, Cu-Fläche mit Schmirgelpapier gereinigt, Elektrolyt-Cu, Cu-Schwamm (elektrolyt. auf Cu aufgetragen) u. Ag auf Cu aus  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. aufgetragen (Kontakt Silber auf Cu). Die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrolyt. Hydrierung ist bei Cu-Schwamm am höchsten, die Bildung von Dimethylvinylcarbinol erfolgt an der Ag-Elektrode am schnellsten. Bei der Hydrierung ohne Durchmischung in schwachalk. Elektrolyten beträgt die günstigste Konz. an I 150 g pro Liter Elektrolyt. Poröse Diaphragmen haben keinen wesentlichen Einfl. auf die Hydrierungsgeschwindigkeit. Ausführliche Beschreibung der Versuchsbedingungen vgl. Original. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 69—74. Jan. 1949.) OEHRN. 400

D. N. Griffin, *Der kritische Punkt von Nitromethan*. Es wird eine Meth. aufgezeigt, welche es ermöglicht, die Werte für  $t_c$ ,  $p_c$  u.  $d_c$  für FII. mit hohen krit. Temp. auf graph. Wege zu ermitteln. Auf diesem Wege wurden die folgenden krit. Konstanten für Nitromethan erhalten:  $t_c = 315 \pm 1^\circ$ ,  $p_c = 915 \pm 15/\text{sq. in.}$ ,  $d_c = 0,352 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ . (J. Amer.



chem. Soc. 71, 1423—26. April 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Jet Propulsion Labor.)

HANS HOFFMANN. 400

J. W. Leech, *Messung der spezifischen Wärmen einiger organischer Flüssigkeiten nach der Abkühlungsmethode*. Da das Abkühlungsgesetz  $d\Phi/dt = k\Phi^n$  nicht exakt gilt, wobei  $\Phi$  die Temperaturdifferenz zwischen dem die zu untersuchende Fl. enthaltenden Gefäß u. der Umgebung bedeutet, wird eine neue Meth. zur Ermittlung von  $d\Phi/dt$  entwickelt. Im Temperaturbereich 40—70° werden die spezif. Wärmen folgender Verb. gemessen: *Athylloxalat* 1,814+0,0027 T Joule/g; *Athylisovalerat* 1,899+0,0045 T; *Isobutylcarbinol* 2,208+0,0084 T; *n-Butylcarbinol* 2,180+0,0063 T; *sek.-Butylcarbinol* 2,367+0,0052 T; *Dimethyläthylcarbinol* 2,609+0,0093 T u. *Diäthylcarbinol* 2,744+0,0042 T Joule/g. Die Genauigkeit wird auf 0,25% geschätzt, eine besondere Reinigung der Verb. wurde nicht durchgeführt. (Proc. phys. Soc., Sect. B 62, 390—98. 1/6. 1949. London, Univ.)

SCHÜTZA. 400

Esther Nicolini und Paul Laffite, *Dampfdichten und latente Verdampfungswärmen reiner organischer Flüssigkeiten*. Vf. gibt die Dampfdichten u. latenten Verdampfungswärmen von 2.2.4-Trimethylpentan, 2.2-Dimethylbutan, Diisopropyläther, Dimethyl- bzw. Diäthylformal in Abhängigkeit von der Temp. (0—70°) an. Die Dampfdichten wurden dadurch bestimmt, daß die M. m der Fl. in die Meßanordnung eingeführt wurde. Die D. wurde nach der Gleichung  $m = V \cdot \delta + v \cdot d$  berechnet, worin V das Vol. der Dampfphase, v dasjenige der fl. Phase,  $\delta$  die gesuchte Dampfdichte u. d die D. der Fl. ist. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229, 935—36. 7/11. 1949.)

WASCHK. 400

Christian Emil Jensen, *Der Einfluß von Metallionen auf die Viscosität wäßriger Lösungen von Hyaluronsäure*. Vf. stellte das in wss. Lsg. anscheinend stabile K-Salz der Hyaluronsäure dar durch Fällung einer in bekannter Weise hergestellten Hyaluronsäure mit alkoh. CH<sub>3</sub>COOK-Lösung. Die Unters. des Einfl. einiger Kationen auf die Viscosität dieser Salzlsg. ergab, daß Fe(II)- u. Fe(III)-Ionen eine Abnahme der Viscosität bewirken, ebenso Cu(II)-Konz. über 0,01 molar. Kleinere Cu(II)-Konz. verursachen die Bldg. eines Gels. (Acta chem. scand. 3, 584—88. 1949. Copenhagen, Denmark, Univ., Inst. of Legal Med.)

NIEMITZ. 400

—, *o-Aminophenol*. Gute Kristalle von o-Aminophenol werden durch Sublimation erzeugt. Rhomb. Tafeln nach (0 1 0) mit (1 1 1), (1 2 1), (2 1 2), (1 0 0). Raumgruppe Pbc<sub>2</sub>a oder Pcab; a = 7,85, b = 19,74, c = 7,25 Å oder a = 7,26, b = 7,71, c = 19,51 Å oder a = 7,84, b = 7,28, c = 19,7 Å; Z = 8; D<sub>röntg.</sub> = 1,282 oder 1,328; Brechungsindizes n<sub>x</sub> = 1,618, n<sub>y</sub> = 1,632, n<sub>z</sub> = 1,774; 2V = 39° oder 67°; positive Doppelbrechung. Mol.-Refr. R<sub>ber.</sub> = 32,4; R<sub>beob.</sub> = 31,8; F. 173°. (Analytic. Chem. 21, 531—32. 18/4. 1949.)

HILLER. 400

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

A. Lauchenauer und H. Schinz, *Eine neue Modifikation der Reaktion nach Oppenauer*.

Nach einer Übersicht über die bisher vorgeschlagenen Modifizierungen der Oxydation von Alkoholen zu Carbonylverb. nach OPPENAUER, die die Umkehrung der Red. nach MEERWEIN-PONNDORF darstellt, geben Vf. eine Ausführungsmeth. an, die die bisherigen Nachteile vermindert. Danach wird als Wasserstoffakzeptor eine Carbonylverb. benutzt, deren Kp. höher als der des darzustellenden Aldehyds liegt, so daß letzterer die am tiefsten sd. Komponente des Gemisches wird u. fortlaufend abdest. werden kann. Der zu oxydierende Alkohol wird durch Umsatz mit Al-Isopropylat unter vermindertem Druck in die Al-Verb. übergeführt. Zur Darst. aliph. Aldehyde wird als Wasserstoffakzeptor die Al-Verb. übergeführt. Zur Darst. aliph. Aldehyde wird als Wasserstoffakzeptor meist *Zimtaldehyd* (I), für alicycl. Aldehyde *Anisaldehyd* verwendet; es wurden ferner Vers. mit *Piperonal*, *Veratrumaldehyd*, *m-Nitrobenzaldehyd* u. *Benzophenon* ausgeführt. *Benzochinon* u. *Anthrachinon* waren ungeeignet. Die Meth. läßt sich auf Alkohole mit mehr als 10 C-Atomen wegen des Mangels an genügend hochsd., leicht zugänglichen Wasserstoffakzeptoren kaum anwenden. Bei der Oxydation von  $\beta$ -y-ungesätt. Alkoholen kann eine Verschiebung der Doppelbindung in die  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung eintreten. Die Vers. zur Oxydation von 1-[ $\beta$ -Oxyäthyl]-cyclohexen-(1) u. 3-Oxymethylheptanon-(2)-äthylacetat waren erfolglos.

Versuche: Die benutzte App. wird ausführlich beschrieben. Die zu oxydierenden Alkohole werden bei vermindertem Druck, so daß ihr Kp. noch mindestens 100° beträgt, mit Al-Isopropylat bei erhöhter Temp. u. Absaugen des Isopropylalkohols in die Al-Verb. übergeführt. Zur Oxydation alicycl. Alkohole wird das Oxydationsmittel, 125—150% der berechneten Menge, auf einmal zugegeben, ebenfalls bei aliph. Aldehyden bei Verwendung fester Oxydationsmittel, während fl. Oxydationsmittel, 170—190%, während der Rk. allmählich eingetragen werden. Die Badtemp. beträgt anfangs 125° u. wird während der Rk. langsam erhöht bei einem Druck, bei dem der entstehende Aldehyd zwischen 70 u.



90° übergeht. —  $\alpha$ -Cyclocitral, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, durch Oxydation von  $\alpha$ -Cyclogeraniol mit Anisaldehyd; 66% (Ausbeute); Kp.<sub>12</sub> 75°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9251; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4701; Mol.-Refr. 45,92. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH gelbe Nadeln, F. 157°. —  $\beta$ -Cyclocitral, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, wie vorst. aus  $\beta$ -Cyclogeraniol; 78%; Kp.<sub>14</sub> 94°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9544; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4961; Mol.-Refr. 46,61. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH orangefarbene Nadeln, F. 172—173°. — Dihydrocyclocitral, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, wie vorst. aus Dihydrocyclogeraniol; 70—75%; Kp.<sub>13</sub> 77°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9148; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4614; Mol.-Refr. 46,30. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH gelbe Nadeln, F. 148 bis 149°. —  $\Delta^{3,4}$ -2,2,4-Trimethyltetrahydrobenzaldehyd, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O, wie vorst. aus  $\Delta^{3,4}$ -2,2,4-Trimethyltetrahydrobenzylalkohol; 58%; Kp.<sub>12</sub> 80°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,9354; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4731; Mol.-Refr. 45,66. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 164—165° (Chlf.-CH<sub>3</sub>OH). — Citronellal (III), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, aus Citronellol (II) mit Zimtaldehyd (I); 25—35%; Kp.<sub>12</sub> 84°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8527; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4461; Mol.-Refr. 48,25. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH orangegelbe Blättchen, F. 76°. — Dihydrocitronellal, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O, wie vorst. aus Dihydrocitronellol; 27%; Kp.<sub>12</sub> 81°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8253; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4257; Mol.-Refr. 48,47. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH gelbe Blättchen, F. 93°. — 5-Methylhexen-(4)-al-(I), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O, wie vorst. aus 5-Methylhexen-(4)-ol-(I); 37%; Kp.<sub>30</sub> 60°; D.<sub>20</sub><sup>4</sup> = 0,8568; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4364; Mol.-Refr. 34,26. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH gelbe Nadeln, F. 133°. — Citral, aus Geraniol mit Piperonal; 30%. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH rote Nadeln, F. 134°. — Isolavandulal, aus dl-Lavandulol mit I, wurde nicht rein isoliert. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH rote Nadeln, F. 155°. — Bei der Oxydation von II mit Chinon wurde kein III erhalten, sondern ein Prod. mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH orangegelbe Nadeln, F. 139°, wobei es sich um das Deriv. von Isopulegon handeln könnte, das beim Schmelzen in dasjenige des Pulegons übergeht. (Helv. chim. Acta 32. 1265—74. 15/6. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) SPAETH. 450

L. Dedussenko, Über eine Synthese von Butylisopropylacetylen. Nach der von THORN, HENNION u. NIEWLAND beschriebenen Meth. (J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 796) hat Vf. erstmalig Butylisopropylacetylen hergestellt. Bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> bilden sich Isobutter- u. Valeriansäure, wodurch die Konst. bewiesen wird.

Versuche: Butylisopropylacetylen, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, aus Isopropylacetylen-MgBr u. Butylsulfat; Ausbeute ca. 14%; Kp. 142—145°; D.<sub>20</sub><sup>2,5</sup> = 0,7665; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4182; Mol.-Refr. 40,87. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 290—92. Febr. 1949. Aserbaidshaner Ind.-Inst., Labor. für organ. Chemie.) OEHRN. 530

M. Ss. Malinowski, Je. Je. Wolkowa und N. M. Morosowa, Über die Darstellung von Alkoholen nach Grignard über Olefinoxyde. 2. Mitt. Synthese von 2,2-Dimethylbutanol-(4) und 2,2-Dimethylpentanol-(5) über Äthylenoxyd und von Heptanol-(2) und 2-Methylhexanol-(5) über Propylenoxyd. (1. vgl. Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 18. (80.) [1948.] 1833.) Die vorst. genannten Alkohole stellen Vf. nach GRIGNARD aus Alkyl-MgBr-Verbb. u. Olefinoxyden dar u. geben ein neues Schema für den Reaktionsverlauf an. — 2,2-Dimethylbutanol-(4), C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O. GRIGNARD-Verb. aus 31 g tert.-Butylchlorid + 12 g Mg bei -10° mit 15 g Äthylenoxyd (I) in Ae. versetzen, nach 24 Std. Ae. abdest., Toluol zufügen u. 3 Std. im Wasserbad erwärmen. Nach Zersetzen mit Eis + HCl u. Abtrennen der Toluolschicht ausäthern u. fraktionieren, Kp. 140—142°; n<sub>D</sub><sup>15</sup> = 1,4323; D.<sub>4</sub><sup>15</sup> = 0,844; MR<sub>D</sub> = 31,29; Ausbeute 4,5 g. — 2,2-Dimethylpentanol-(5), C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O. GRIGNARD-Verb. aus 30 g 2,2-Dimethylbromopropan + 5 g Mg bei -10° mit 9 g I in Ae. versetzen, nach 24 Std. Ae. abdest., mit Eis zers. u. fraktionieren, Kp. 158—162°; n<sub>D</sub><sup>17</sup> = 1,4315; D.<sub>4</sub><sup>17</sup> = 0,82; MR<sub>D</sub> = 35,76; Ausbeute 7 g. Urethan, F. 234°. — 2-Methylhexanol-(5), C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O, analog aus 28 g Isobutylbromid + 5 g Mg u. 12 g Propylenoxyd, Kp. 148—150°; n<sub>D</sub><sup>11</sup> = 1,4321; D.<sub>4</sub><sup>11</sup> = 0,822; MR<sub>D</sub> = 35,84; Ausbeute 4,5 g. — Heptanol-(2), C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O, analog aus 28 g n-Butylbromid, Kp. 155—158°; n<sub>D</sub><sup>11</sup> = 1,4240; D.<sub>4</sub><sup>11</sup> = 0,8270; MR<sub>D</sub> = 35,60; Ausbeute 6 g. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 114—17. Jan. 1949. Gorki, Univ., Labor. für organ. Chemie.) OEHRN. 560

J. W. Cornforth, E. Fawaz, L. J. Goldsworthy und Robert Robinson, Eine Synthese von Acylamidomalondialdehyden. Acylamidomalondialdehyde konnten durch Erhitzen von 2-substituierten Oxazol-4-aldehyden mit verd. Alkali in guter Ausbeute erhalten werden. Obwohl der Oxazolring sonst gegen Alkali sehr stabil ist, trat bei diesen Deriv. leicht Spaltung ein. Die Oxazol-4-aldehyde sind wiederum zugänglich aus den entsprechenden Säurechloriden oder Nitrilen durch Red. nach ROSENMUND bzw. STEPHEN. Die erhaltenen Verbb. sind krist. u. stabil. Nach dem UV-Spekt. ist die Enolform vorherrschend, entsprechend entstehen bei der Kondensation mit prim. Aminen Deriv. des  $\alpha,\beta$ -Diaminoacrylaldehyds. Bei der Kondensation mit d-Penicillamin bildeten sich zum Teil antibiot. wirksame Substanzen, die durch Penicillinase inaktiviert wurden.



Versuche: *Chlormalondialdehyd*, aus 1.1.2.3.3-Pentachlorpropan nach D. R. P. 261 689 über 1.2.3.3-Tetrachlorpropan, Kp.<sub>15</sub> 54°, aus Bzl. u. einigen Tropfen Aceton Prismen, F. 145—146°. *Chlormalondialdehyd tetraäthylacetal*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>12</sub> 116—120°. — *Benzylaminomalondialdehyd tetraäthylacetal*, C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub>N, aus vorst. Verb. u. Benzylamin, Kp.<sub>0,5</sub> 80—85°. Mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin hieraus wahrscheinlich *Benzylaminomalondialdehyd mono-2.4-dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus A., F. 211—213° (Zers.). Mit NH<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>OH bei 150° entstand nur wenig *Aminomalondialdehyd tetraäthylacetal*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, Öl. — *1-Methoxy-2-phenyläthylidenaminomethylcyanid*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>, aus Aminomethylcyanidhydrogensulfat (in W. mit KOH-Lsg. gegen Methylorange neutralisiert) u. Phenylacetimidomethyläther in A. unter Eiskühlung u. heftigem Rühren, Kp.<sub>0,1</sub> 100°; bei -10° leidlich stabil, bei Zimmertemp. rasche Rotfärbung. — *1-Äthoxy-2-phenyläthylidenaminomethylcyanid*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>, Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 125°. — *4-Cyano-2-benzylloxazol*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>, aus 1-Methoxy-2-phenyläthylidenaminomethylcyanid, Amcinsäureester u. K-Äthylat in Ae. u. Zers. des Salzes mit sd. Essigsäure. Nach Dest. aus Ae. Prismen, F. 59°. — *4-Cyano-2-benzylglyoxalin*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>, aus dem vorst. erwähnten K-Salz u. Ammonsulfatlg.; aus W. lange Nadeln, F. 192,5—194°. — *2-Benzylloxazol-4-carbonsäurechlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NCl: 1-Äthoxy-2-phenyläthylidenaminoessigsäureäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N (aus Glycinäthylesterhydrochlorid u. dem Iminoäther), Kp.<sub>0,5</sub> 130—135°, formylieren u. das K-Salz mit HCl in A.-Ae. cyclisieren zu *2-Benzylloxazol-4-carbonsäureäthylester*, F. 74—75°. *2-Benzylloxazol-4-carbonsäure*, F. 156—158°, anschließend mit SOCl<sub>2</sub> in Chlf. ins Säurechlorid überführt, aus PAe. Prismen, F. 62°. — *2-Benzylloxazol-4-aldehyd*, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus dem Säurechlorid mit Pd + BaSO<sub>4</sub> in sd. Xylol, aus PAe. dünne Prismen, F. 72°. *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Bzl. mkr. kleine orangefelbe Nadeln, F. 224°. Auch aus dem Cyanid mit SnCl<sub>2</sub>-HCl in Äther. — *Phenylacetamidomalondialdehyd*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N, durch Kochen von 2-Benzylloxazol-4-aldehyd mit n NaOH oder durch gleiche Behandlung des STEPHEN-Reduktionsprod., wobei als Nebenprod. *2-Benzylloxazol-4-carboxamid*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 168—169°, erhalten wurde. Dialdehyd, aus PAe. lange Nadeln, F. 108°. *Mono-2.4-dinitrophenylhydrazon*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, ziegelrote Kristalle, F. 187—190°. — *β-Anilino-α-phenylacetamidoacrylaldehyd*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus dem Dialdehyd u. Anilinsulfat in wss. Lsg., aus A. gelbe Prismen, F. 235—237°. — *Benzamidomalondialdehyd*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, entsprechend durch alkal. Hydrolyse von 2-Phenylloxazol-4-aldehyd, aus PAe. Prismen, F. 76—77°. In Ae. bildete sich mit Benzylamin ein *Benzylaminsalz*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N·C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N, aus A., F. 136—137°, das beim Schmelzen im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> *β-Benzylamino-α-benzamidoacrylaldehyd*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, bildete, aus A. Täfelchen, F. 61—62°. Mit Anilin entstand *β-Anilino-α-benzamidoacrylaldehyd*, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 152—153°. *Dinitrophenylhydrazon*, fast schwarz. Mit 2 Moll. d-Penicillamin oder Penicillaminmethyl-ester u. 1 Mol. Phenylacetamidomalondialdehyd wurden Kondensationsprodd. gewonnen, die jedoch nicht in reiner krist. Form erhalten werden konnten. — *Hexamidomalondialdehyd*, C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, durch alkal. Hydrolyse von 2-Amyloxazol-4-aldehyd, aus PAe. Nadeln, F. 66—87°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1549—53. Juni. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.; Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.)

NEZEL 670

Edward T. Roe, John T. Scanlan und Daniel Swern, *Fettsäureamide*. 1. Mitt. *Darstellung von Ölsäureamid und 9.10-Dioxystearinsäureamid*. Es wird die bes. sorgfältige Darst. von *Ölsäureamid* (III), *N*-substituierten *Ölsäureamiden* u. den entsprechenden *9.10-Dioxystearinsäurederiv.* nach bekannten Methoden beschrieben.

Versuche: *Ölsäureamid* (III), C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>ON, durch Eintropfen von *Ölsäurechlorid* (IV) in 29% ig. NH<sub>4</sub>OH in der Kälte u. Extraktion mit PAe. (Meth. A), 79% (Ausbeute), F. 76°, oder durch 6std. Erhitzen von *Ölsäuremethylester* (I) mit 27,6% ig. NH<sub>4</sub>OH auf 175° im Autoklaven (B), 42%, oder aus in fl. NH<sub>3</sub> u. 6std. Erhitzen auf 165—180° (C), 75%, oder durch 2std. Erhitzen von *Ölsäure* (II) mit Formamid auf 230° (D), 50%, oder durch 5std. Erhitzen von II mit Acetylharstoff auf 215—230° (E), 41%, oder durch 2std. Erhitzen von II mit Harnstoff auf 230° (F), 34%. — 2std. Erhitzen von II mit Acetamid auf 225—240° unter Abdest. der CH<sub>3</sub>COOH gab kein reines III, das Prod. wurde nicht näher untersucht. — *N-Methylölsäureamid* (Meth. A), durch Eintropfen von IV in kalte 25% ig. wss. Methylaminlg., Erwärmen auf 40°, Abtrennen der öligen Schicht, Aufnehmen in PAe. u. Köhlen, F. 34,5—35°; 70%. — *N-n-Butylölsäureamid*, nach B aus IV u. n-Butylamin in PAe., F. 29,5—30°; 83%. — *N-n-Dodecylölsäureamid*, nach C aus II u. Dodecylamin unter N<sub>2</sub> während 35 Min. bei 230° unter Entfernung des gebildeten W., aus A., F. 53,5—54°, 86%, oder, nach D aus I wie Meth. C, aber mit 3std. Erhitzen auf 230°; 6%. — *N-Phenylölsäureamid*, nach E durch 6std. Erhitzen von II u. Anilin auf 230°, aus PAe., F. 45,5 bis 46°; 73%. — *N-Acetylölsäureamid*, durch 4std. Kochen von III mit Acetanhydrid, aus Aceton, F. 51,5—52°; 23%. — *N-2-Oxyäthylölsäureamid*, nach F durch 2std. Kochen von II mit Äthanolamin, aus PAe., F. 63—64°. — *N-Äthylölsäureamid*, nach A,



F. 34,5–35° (Pac.); 89%. — *N-n*-Propylölsäureamid, nach B, F. 32° (Pac.); 85%. — *N-n*-Amylölsäureamid, nach C, F. 30–30,5° (Pac.); 60%. — *N-n*-Hexylölsäureamid, nach C, F. 31–31,5° (Pac.); 68%. — *N-n*-Octylölsäureamid, nach D, F. 39,5–40,5° (A.); 65%. — *N-n*-Decylölsäureamid, nach C, F. 46° (A.); 68%. — *N-n*-Tetradecylölsäureamid, nach C, F. 60–61° (A.); 83%. — *N-n*-Hexadecylölsäureamid, nach C, F. 65,5–66° (A.); 87%. — *N-n*-Octadecylölsäureamid, nach C, F. 70° (A.); 89%. — *N-o*-Tolylölsäureamid, nach E, F. 44–44,5° (Pac.); 58%. — *N-α*-Naphthylölsäureamid, nach E, F. 61,5–62° (Aceton); 34%. — *N-β*-Naphthylölsäureamid, nach E, F. 73,5–74° (Aceton); 44%. — Aus den beiden *rac.* 9.10-Dioxystearinsäuren, F. 95 bzw. 130°, wurden dargestellt: *N-n*-Amyl-9.10-dioxystearinsäureamid, nach C, F. 101° (Aceton); 62%, bzw. F. 140,5° (A.); 44%. — *N-n*-Decyl-9.10-dioxystearinsäureamid, nach C, F. 108,5–107° (A.); 77%, bzw. F. 140,5° (A.); 55%. — *N-n*-Octadecyl-9.10-dioxystearinsäureamid, nach C, F. 107,5–108° (A.); 77%, bzw. F. 139,5–140° (Butanol); 76%. — *N-2*-Oxyäthyl-9.10-dioxystearinsäureamid, nach F, F. 110,5–111° (A.); 55%, bzw. F. 152° (A.); 68%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2215–18. Juni 1949. Philadelphia, Pa., Eastern Regional Res. Labor.)

HÜCKSTÄDT. 810

Otto Th. Schmidt und Hans Heiss, *Dimethylen-d-gluconsäure*. In der *Dimethylengluconsäure* von HENNEBERG u. TOLLENS [1895] (vgl. auch SCHMIDT, Fiat-Ber. 36.II. 90) sind die Methylengruppen an den Oxygruppen 2.4 u. 3.5 gebunden; die 6-Stellung ist frei. Dies ergibt sich daraus, daß die Verb. in 6-Methylgluconsäure u. in Dimethylenzuckersäure, deren Konst. bekannt ist, umgewandelt werden kann (vgl. auch MEHLTRETTER, MELLIES, RIST u. HILBERT, C. 1948. II. 181).

Versuche: *Dimethylen-d-gluconsäure*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>, aus Gluconsäure-γ-lacton, Formalinsg. u. HCl bei 0°, Kristalle aus W., F. 220°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +45,6 ± 1,5° (in W.). *Methyl-ester*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, Kristalle aus absol. A., F. 151°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +38,8 ± 0,4° (in W.); +13,8 ± 0,3° (in Methanol.) — *Monomethyl-dimethylengluconsäuremethyl-ester*, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus vorst. Methyl-ester u. CH<sub>3</sub>J + AgO, Prismen aus Chlf. + CCl<sub>4</sub>, F. 116°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +33,6 ± 0,5° (in W.). — *6-Monomethylgluconsäure*, durch Hydrolyse der vorst. Verb., Sirup. *Phenylhydrazid*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, lanzettförmige Kristalle aus absol. A., F. 143°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +13,8 ± 0,3° (in W.). Misch-F. mit dem Phenylhydrazid der 6-Methylgluconsäure aus 6-Methylglucose 142–143°. — *6-Methyl-d-mannonsäurephenylhydrazid*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, durch Epimerisierung der 6-Methylgluconsäure (aus Dimethylengluconsäure) mit Chinolin u. Umsetzung des erhaltenen Sirups mit Phenylhydrazin, prismat. Tafeln aus *n*-Propanol, F. 178°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –3,5 ± 0,7° (in W.). Aus den Mutterlaugen nach weiterem Einengen *6-Methylgluconsäurephenylhydrazid*. — *Dimethylenzuckersäure*, durch Oxydation von Dimethylengluconsäure mit KMnO<sub>4</sub> u. KOH. Veresterung des resultierenden Sirups mit methanol. Salzsäure liefert den krist. Ester, F. 157°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +33,8° (in W.). (Chem. Ber. 82. 7–11. Jan. 1949.)

MATSCHKE. 850

Irving Allan Kaye und I. Minsky, *Darstellung von N-substituierten Aminoacetalen*. Vff. haben eine Anzahl N-substituierter Aminoacetale der allg. Formel: R'–N(R'')–CH<sub>2</sub>–CH(OR)<sub>2</sub> dargestellt, wobei R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R' u. R'' = H-, Alkyl-, N-substituiertes Aminoalkyl oder heterocycl. Gruppen sind. Die Verb. wurden gewonnen durch Kochen von *Chloracetaldehyddiäthylacetal* oder *Chloracetaldehyddimethylacetal* mit 1 oder 2 Äquivalenten des entsprechenden Amins unter Rückfluß. Die Reaktionsdauer ist abhängig von der Natur des Amins u. beträgt 3–5 Tage.

Versuche (besondere Reaktionszeiten sind in Klammern gesetzt; die %-Zahlen bedeuten die Ausbeuten): *β-Diäthylaminoacetaldehyddimethylacetal*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N, (24 Tage), Kp.<sub>764</sub> 155–163°; 24,4%. *Methyljodid*, F. 75–76°. — *β-[Di-n-propylamino]-acetaldehyddimethylacetal*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>22</sub> 96–97°; 53,2%. *Methyljodid*, F. 53–55°. — *β-[Diallylamino]-acetaldehyddimethylacetal*, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 77–83°; 44,8%. *Oxalat*, F. 61–62°. — *β-n-Butylaminoacetaldehyddimethylacetal*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 86–90°. *Hydrochlorid*, F. 158,5° (Zers.); 76,6%. — *β-[Di-n-butylamino]-acetaldehyddimethylacetal*, C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 119 bis 120°; 68,3%. *Oxalat*, F. 98–99°. — *β-[Di-n-butylamino]-acetaldehyddiäthylacetal*, C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 115,5–117,5°; 81%. *Methyljodid*, F. 72–73°. — *β-Methylallylaminoacetaldehyddimethylacetal*, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>23</sub> 75°; 57,8%. *Oxalat*, F. 185–186,5°. — *β-[Dimethylallylamino]-acetaldehyddimethylacetal*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>13</sub> 102–104°; 35%. *Hydrochlorid*, F. 116–117°. — *β-Cyclohexylaminoacetaldehyddimethylacetal*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, (16 Stdn.), Kp.<sub>17</sub> 118–119°; 77,8%. *Hydrochlorid*, F. 139–140°. — *β-Cyclohexylaminoacetaldehyddiäthylacetal*, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>23</sub> 141–145°; 80%. *Hydrochlorid*, F. 120,5–121°. — *β-Piperidinacetaldehyddimethylacetal*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, (20 Stdn.), Kp.<sub>19</sub> 94–96°; 91,7%. *Methyljodid*, F. 134,5–134,8°. — *β-Piperidinacetaldehyddiäthylacetal*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 110°; 80,5%. *Methyljodid*, F. 118–119°. — *β-Morpholinoacetaldehyddimethylacetal*, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>19</sub> 107 bis 108°; 76,3%. *Hydrochlorid*, F. 136–138° (Zers.). — *β-Morpholinoacetaldehyddiäthyl-*



acetal, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N, Kp.<sub>25</sub> 123°; 70,8%. Hydrochlorid, F. 146—147° (Zers.). — β-Benzylaminoacetaldehyddimethylacetal, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 147—149°; 72,7%. Hydrochlorid, F. 110 bis 111° (Zers.). — β-[N-Benzyl-N-methylamino]-acetaldehyddimethylacetal, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, (6½ Stdn.), Kp.<sub>13</sub> 130—132°; 60%. Hydrochlorid, F. 107—108° (Zers.). — β-[N,N-Dibenzylamino]-acetaldehyddimethylacetal, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>0,03</sub> 96°; 73,9%. Hydrochlorid, F. 154° (Zers.). — β-[N-(Phenyläthyl)-amino]-acetaldehyddimethylacetal, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 149—153°; 43%. Hydrochlorid, F. 109—111° (Zers.). — β-((-1-Methyl-4-diäthylaminobutyl)-amino)-acetaldehyddimethylacetal, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N, Kp.<sub>10</sub> 137,5—139°; 38,2%. Hydrochlorid, F. 131—132° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 71, 2272—73, Juni 1949, New York, Brooklyn Coll., Dep. of Chem.)] MOHR. 930

G. R. Yohe, Eva O. Blodgett und Wm. F. Loranger, 4-n-Butyl-2.6-di-tert.-butylphenol. Die vorgenannte Verb. wurde in Anlehnung an die Meth. von STEVEN (Ind. Engng. Chem., ind. Edit. 35, [1943.] 655—60) auf folgendem Wege dargestellt: Isobutylene wird in 4-n-Butylphenol (Darst. s. RICE u. HARDEN, C. 1936, II. 70), dem etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt ist, so lange eingeleitet, bis die theoret. Gewichtszunahme leicht überschritten ist, die Reaktionslg. mit Na-Carbonat neutralisiert, durch Zusatz von Bzl. getrocknet u. dest., viscose Fl., Kp.<sub>6</sub> 144—144,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5019; D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,920; Ausbeute 68%. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2273, Juni 1949, Urbana, Ill., Illinois State Geol. Survey, Geochem. Sect.) MOHR. 1020

George H. Cleland und Carl Niemann, Einige Beobachtungen über die Dakin-West-Reaktion. An einigen Umsetzungen wird gezeigt, daß die alkal. Kondensation von α-Aminosäuren mit Essigsäureanhydrid nach DAKIN u. WEST, die nach Acetylierung der Aminogruppe u. Ringschluß über das Azlacton einer α-Acetamino-β-ketosäure durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung zu Acetaminoketonen führt, allgemeinere Anwendbarkeit besitzt. Außer mit Essigsäureanhydrid reagierten α-Aminosäuren mit den Anhydriden der Propionsäure, Buttersäure, Methoxyessigsäure u. Benzoesäure unter Bldg. der entsprechenden Acylaminoalkyläthyl- bzw. -propyl-, -butyl-, -methoxymethyl- u. -phenylketone. Mit Säurechloriden an Stelle der Anhydride wurden nur sehr schlechte Ausbeuten erhalten. Dagegen ließen sich die Anhydride mit Erfolg durch Säurefluoride ersetzen. Als Kondensationsmittel war außer Pyridin auch Na-Acetat brauchbar. — Während Dipeptide genau wie α-Aminosäuren unter den Bedingungen der DAKIN-WEST-Rk. 1 Mol CO<sub>2</sub> entwickelten, war dies bei Diketopiperazinen nicht der Fall. Es sind also nur solche α-Aminosäuren zur Kondensation mit Säureanhydriden befähigt, welche Azlactone mit einem akt. H-Atom bilden können. — Konkurrenz-Rkk. stören bei β-Oxy-α-aminosäuren, wo der alkal. Katalysator die intramol. Wasserabspaltung begünstigt, u. bei der Glutaminsäure, wo die Neigung zur Bldg. von Pyrrolidincarbonsäure die Azlactonbildg. beschränkt.

Versuche (alle FF. korr.): 1-Phenyl-2-acetaminobutanon-(3), durch Erhitzen: 1. von 0,075 Mol dl-Phenylalanin (I) mit 0,5 Mol Pyridin u. 0,64 Mol Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad; 79% (Ausbeute), 2. von 0,01 Mol I u. 0,05 Mol Na-Acetat in 10,11 Mol Essigsäureanhydrid auf 130° (46%), 3. von 0,012 Mol I mit 0,1 Mol Pyridin u. 0,11 Mol Acetylchlorid auf 60° (8%). u. Aufarbeitung durch Wasserdampfst., Behandeln des Rückstands mit überschüssiger NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Herauslösen mit Ae. u. Umkristallisieren aus Xylol, Nadeln vom F. 98—99°. — 1-Phenyl-2-propionylaminopentanon-(3), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, durch ½ std. Erhitzen von 0,02—0,03 Mol I mit 0,2 Mol Pyridin u. 0,2 Mol Propionsäureanhydrid zum Sieden, Eindampfen im Vakuum, Behandeln mit Bicarbonatlg., Herauslösen mit Ae. u. Chlf. u. Kristallisieren aus Ligroin, aus wss. Aceton Nadeln, F. 67—68° (40%); Oxim, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 95% ig. A. Nadeln, F. 152—153°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, aus Äthylacetat oder 95% ig. A. gelbe Nadeln, F. 153—154°. — 1-Phenyl-2-butyrylaminohexanon-(3), C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>N, durch 3 std. Erhitzen von 0,02 Mol I mit 0,2 Mol Pyridin u. 0,2 Mol Buttersäureanhydrid auf 140—145°, Aufarbeitung wie oben u. Umkristallisieren aus Xylol, aus Ligroin Nadeln, F. 59—60°; Oxim, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus W. Nadeln, F. 145—146°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, nach Umkristallisieren aus A. u. Äthylacetat hellgelbe Nadeln, F. 173—174°. — 1-Methoxy-3-methoxyacetyl-amino-4-phenylbutanon-(2), C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, durch 1 std. Erhitzen von 0,03 Mol I mit 0,15 Mol Pyridin u. 0,15 Mol Methoxyessigsäureanhydrid auf 115°, nach der üblichen Aufarbeitung hellgelbes Öl, das nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte (78%); p-Nitrophenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>, aus 95% ig. A. dicke orangefarbige Rhomben, F. 179—181°; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>5</sub>, aus Chlf. hellgelbe Nadeln, F. 168—169°; Semicarbazon, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus W. Rosetten von Nadeln, F. 116—117°. — α-Benzaminopropiophenon, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, durch 2,5 std. Erhitzen von 0,034 Mol dl-Alanin mit 0,15 Mol Pyridin u. 0,15 Mol Benzoesäureanhydrid auf 130 bis 135°, nach der üblichen Aufarbeitung Umkristallisieren aus Ligroin u. wss. A., Prismen, F. 104—105°; Oxim, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus wss. A. aus Nadeln bestehende Rosetten, F. 157



bis 158°; das Keton gibt unter der Einw. von kalter konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *2,5-Diphenyl-4-methyl-oxazol*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON, aus Ligroin Prismen, F. 81—82°. — *α-Benzamino-β-phenylpropiofenon*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, 1. durch 2std. Erhitzen von 0,015 Mol I, 0,1 Mol Pyridin u. 0,1 Mol Benzoesäureanhydrid auf 140—145° (44%), 2. durch 2std. Erhitzen von 0,01 Mol N-Benzoyl-dl-phenylalanin mit 0,075 Mol Pyridin u. 0,05 Mol Benzoesäureanhydrid auf 130—135° (36%), 3. durch 1std. Erhitzen von 0,012 Mol I, 0,1 Mol Pyridin u. 0,12 Mol Benzoylchlorid auf 135—140° (9%), 4. durch 2std. Erhitzen von 0,012 Mol I mit 0,1 Mol Pyridin u. 0,1 Mol Benzoylfurid auf 135—140° (39%), aus wss. A. lange Nadeln, F. 146—147°; *Oxim*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 95% ig. A. Nadeln, F. 188—189°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 841—43. März 1949. California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. of Chem.)

NAFZIGER. 1060

Louis W. Georges und Carl Hamalainen, *Einige neue polyhalogenierte Phenylisocyanate*. Um durch Carbamylierung von Cellulose feuerbeständige Baumwolltextilien zu erhalten, stellten Vff. folgende Verbb. dar (Ausbeuten in [ ]): *2,5-Dichlorphenylisocyanat*, beim Einleiten von Phosgen (I) in eine sd. Lsg. von 2,5-Dichloranilinhydrochlorid in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (II) unter Rühren, Kp.<sub>3-4</sub>, 83—84°; [62%], identifiziert als *Bis-[2,5-dichlorphenyl]-harnstoff*, C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, F. 289° (korr.). — *2,4,6-Trichlorphenylisocyanat*, C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>ONCl<sub>3</sub>, wie vorst. aus 2,4,6-Trichloranilinhydrochlorid, Kristalle aus Pae., F. 64—65°; [61%]; *Bis-[2,4,6-trichlorphenyl]-harnstoff*, F. 295° (korr.). — *2,4,6-Tribromphenylisocyanat*, C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>ONBr<sub>3</sub>, beim Einleiten von HCl in die Lsg. von 2,4,6-Tribromanilin in II bis zur Bldg. des Hydrochlorids u. folgendem Einleiten von I wie vorst., Kristalle aus Pae., F. 92—94°; [39%]; *Bis-[2,4,6-tribromphenyl]-harnstoff*, F. 323° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 743—44. Febr. 1949. New Orleans, La., Southern Regional Res. Labor.) REISNER. 1180

Gustav Ehrhart, *Synthesen von α-Aminosäuren*. Die Kondensation des durch Red. von Isonitrosoacetessigester erhältlichen Aminoacetessigesters kann durch Festlegung mit einem Säurechlorid hintangehalten werden; der so erhaltene *Phenylacetylaminooacetessigester* (I) führt nach Hydr'erung zum *Phenylacetylaminoo-β-oxy-n-buttersäureester* u. durch dessen HBr-Versäufung zu *dl-Threonin* u. *dl-Allothreonin*. — Ebenso können die leicht alkylierbaren *Acyllaminooacetessigester* zur Synth. von *α-Aminosäuren* verwendet werden.

Versuche: *Phenylacetylaminooacetessigester* (I), C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, aus 500 g Acetessigester in Eisessig durch Zutropfen der konz. wss. Lsg. von 300 g NaNO<sub>2</sub> bei 0—10°, Zugabe von viel 30% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Eis nach 1 Stde., Red. mit 800 g Zn-Staub in der Kälte, Filtration, Zugabe von 600 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COCl u. viel NaOCOCH<sub>3</sub> u. Ausziehen mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Ausbeute 660 g, kristallin. *Phenylhydraxon*, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus wenig A. hellgelbe Nadelchen, F. 120—121°. *Semicarbazon*, F. 160°. — Nach Hydrierung von 26,3 g I in Isopropanol mit RANEY-Ni bei 100°, Eindampfen im Vakuum, Kochen der 26 g Öl mit 40% ig. HBr, Eindampfen im Vakuum, Lösen in W., erneutem Eindampfen, Lösen in A. u. Zugabe von konz. NH<sub>4</sub>OH werden 10—12 g *dl-Threonin*, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, vermischt mit etwas *dl-Allothreonin*, erhalten; F. 235—236°. — *Phenylacetylaminooacetessigsäuremethylester* (II), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 20 g Isonitrosoacetessigsäuremethylester in Eisessig + Eis durch Zn-Staub-Red. u. Zugabe von 22 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>COCl; Ausbeute 21 g; F. 143° (Essigester). Die Red. kann auch mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durchgeführt werden. — Nach Zugabe von 46,4 g II zu 4,6 g Na in 80 cm<sup>3</sup> A. u. dann von 22 g ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub>, 2std. Kochen, Absaugen u. Eindampfen entstehen 45—48 g *Phenylacetylaminomethylsulfäthylacetessigsäuremethylester*, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, F. 135—136° (A.). Daraus *dl-Methionin*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, durch Erwärmen mit 2nNaOH bis zur Lsg., Zugabe von 2nHCl, Abgießen, Kochen des Rückstandes mit 46% ig. HBr, Vakuumdest., Lösen des Rückstandes in W., Neutralisation mit NaOCOCH<sub>3</sub> u. Zugabe von A.; F. 275° (Zers.). — *Phenylacetylaminobenzylacetessigsäuremethylester*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, aus II u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl, F. 176—177° (CH<sub>3</sub>OH). Daraus durch 1std. Kochen mit 45% ig. HBr, Versetzen mit W., Ausschütteln mit Ae. Eindampfen der wss. Lsg., Lösen in W. u. Neutralisieren mit NaOCOCH<sub>3</sub>, *Phenylalanin*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, F. 263° (Zers.). — Aus II u. Isobutyljodid entsteht *Phenylacetylaminoisobutylacetessigsäuremethylester*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, F. 158—159° (A.). Daraus mit HBr *dl-Leucin*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. — *Phenylacetylaminopropylacetessigsäuremethylester*, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, F. 174—174,5° (CH<sub>3</sub>OH). *dl-Valin*, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. — *Phenylacetylaminop-methoxybenzylacetessigsäuremethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, F. 165—166°. Daraus *dl-p-Methoxyphenylalanin*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. (Chem. Ber. 82. 60—63. Jan. 1949. Frankfurt a. M.-Höchst, Farbwerke Höchst, Pharmazeut.-wiss. Labor.) NITZSCHE 1270

Philip Weiss und Joseph B. Niederl, *Die Darstellung von 3,4-Bis-[3'-methyl-4'-oxy-5'-allylphenyl]-hexadien-(2,4)*. Als unmittelbares Vorprod. bei der Synth. diente das *3,4-Bis-[3'-methyl-4'-allyloxyphenyl]-hexadien-(2,4)*, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> (aus A. Kristalle vom F. 67,5 bis 68°), das durch 6std. Erhitzen von *3,4-Bis-[3'-methyl-4'-oxyphenyl]-hexadien-(2,4)* mit



2,2 Mol Allylbromid in Ggw. von 2 Mol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in sd. wasserfreiem Aceton mit einer Ausbeute von 59% dargestellt u. durch Umkristallisieren aus verd. A. gereinigt wurde. Der Allyläther wurde mittels einer CLAISEN-Umlagerung durch 5 std. Siedenlassen in Diäthylamin unter N<sub>2</sub> in 32% ig. Ausbeute in 3,4-Bis-[3'-methyl-4'-oxy-5'-allylphenyl]-hexaden-(2,4) (I), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, umgewandelt. Die rote, gummiartige, nicht kristallisierbare Substanz wurde durch 4std. Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetat (II), C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>, (Ausbeute 68%, aus verd. A. Kristalle, F. 125—126°) sowie in entsprechender Weise mit Propionsäureanhydrid in das Dipropionat (III), C<sub>32</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (Ausbeute 61%, F. 114—115°), übergeführt. Die *östrogene Wrkg.* der neuen Verb. wurde an ovariektomierten weiblichen Ratten geprüft; in einer 100  $\gamma$ -Dosis ergab III in 20%, II in 25% u. I in 35% einen vollen Östrus, während Kontrolltiere mit 0,65  $\gamma$  Standard-USP.-Östron in 40% der Fälle positiv reagierten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1134—35. März 1949. New York, Univ., Chem. Laborr. of Washington Square Coll.) NAFZIGER. 2220

Charles L. Bickel,  $\beta$ -Alkoxyderivate von 2-Chlorchalkon.  $\beta$ -Äthoxy-2-chlorchalkon (I) u.  $\beta$ -Propoxy-2-chlorchalkon (II) werden aus o-Chlorphenylbenzoylacetylen u. den entsprechenden Alkoholen, wie früher beschrieben (C. 1948. II. 1185; J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 866), dargestellt: ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C=CCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $\rightarrow$  ClC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-C(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)=CHCOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Das Ineinanderüberführen der verschied.  $\beta$ -Alkoxyderiv. gelingt im Gegensatz zur Umesterung, die schon durch Spuren einer Base katalysiert wird, nur unter Einw. größerer Mengen KOH in Ggw. des entsprechenden Alkohols als Reagens u. Lösungsmittel. Durch konz. HCl wurde I u. II in o-Chlortribenzoylmethan verwandelt, das durch KOH zu 50% in Benzoesäure u. o-Chlorbenzoesäure gespalten wird.

Versuche: I, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl, leicht lösl. in Ae. u. lösl. in PAe., F. 39°. — II, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Cl, wenig lösl. in PAe., F. 55°. Auch aus 20 g  $\beta$ -Methoxy-2-chlorchalkon durch 5std. Kochen in 50 cm<sup>3</sup> Propanol-(1) mit 1,5 g KOH u. Versetzen mit Wasser. (J. Amer. chem. Soc. 71. 336. Jan. 1949. Exeter, N. H., Phillips Exeter Academy, Thompson Labor.) FAASS. 2260

H. F. Fierz-David, L. Blangey und M. Uhlig, Untersuchungen über Derivate der  $\beta,\beta'$ -Diphenyladipinsäuren. Durch direkte Nitrierung von  $\beta,\beta'$ -Diphenyladipinsäure (I) wurde die p,p'-Dinitroverb. II erhalten. Die o,o'- u. die o,p'-Dinitroverb. bildeten sich dabei nur zum ganz geringen Teil. Die rac.- u. die meso-Form von II wurden zur Diaminoverb. red. u. diese nach SANDMEYER umgewandelt. Mit der diazotierten Diaminoverb. wurden mehrere Azofarbstoffe hergestellt, die die Eigg. saurer Wollfarbstoffe besaßen, wohl gute Affinität zur Faser, aber schlechte Egalisierungseigg. zeigten. Die Halogenderiv. waren in besserer Ausbeute durch direkte Halogenierung zu erhalten. Während jedoch die Nitrierung leicht eintrat, mußte zur Halogenierung in sd. Eisessig mit doppeltem Halogenüberschuß gearbeitet werden. Es entstanden ausschließlich die p,p'-Verbindungen. Bei Sulfurierungsvers. unter wechselnden Bedingungen trat stets Wasserabspaltung zu Diketoheptahydrochrysen (III) ein. Die Bromierung der Säurechloride von I führte nach Eingießen in CH<sub>3</sub>OH zur  $\alpha,\alpha'$ -Dibromverb. IV. Durch HBr-Abspaltung mit alkoh. NaOH wurde das Na-Salz der Diphenylmuconsäure erhalten. Beim Vers., aus der Dibromverb. die Dioxyverb. zu gewinnen, konnte nur ein Monolacton dieser Säure isoliert werden. Die elektrolyt. partielle Hydrierung in alk. Lsg. führte zu Dihydrodiphenylmuconsäure (V) mit cis- u. trans-Form. Bei der Nitrierung von V wurde die p,p'-Dinitroverb. VI gebildet, aus der die Diaminoverb. dargestellt wurde, die dann zu Azofarbstoffen gekuppelt wurde. Gegenüber den oben angeführten Farbstoffen traten nur geringe Farbvertiefungen bei der Kupplung mit den jeweils entsprechenden Komponenten ein. V gab mit Maleinsäureanhydrid keine Dienkondensation. Die erwähnte Wasserabspaltung zu Chrysenderiv. verlief bei den Nitro- u. Halogenderiv. erheblich schwerer. Wurde der I-Dimethylester mit aliph. GRIGNARD-Verb. zu tert. Diolen umgesetzt, so konnten diese zu Chrysenderiv. cyclisiert werden, während bei arom. Substituenten Wasserabspaltung in der aliph. Kette eintrat. Die Stereoisomerie von I scheint auf den Ringschluß ohne Einfl. zu sein. cis-V ließ sich mit Acetanhydrid u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht zum Ring schließen, was als Beweis für die cis-Konfiguration angesehen werden kann. Bei der Bromierung der isomeren Diketoheptahydrochrysen u. anschließende HBr-Abspaltung war unter eingetretener Luftoxydation Oxy-o-chrysenchinon erhalten worden.

Versuche (FF. korr.):  $\beta,\beta'$ -[p,p'-Dinitrodiphenyl]-adipinsäure (II), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, meso-Form, durch Nitrierung von I (meso-Form) unterhalb 30°, aus Eisessig, F. 337 bis 338° (Zers.). Entsprechend aus der rac.-Form die rac.-p,p'-Dinitrodiphenyladipinsäure, aus Bzl., F. 262—263°. Chromsäureabbau beider Formen lieferte p-Nitrobenzoesäure, F. 238—239°. — meso- $\beta,\beta'$ -[p,p'-Dinitrodiphenyl]-adipinsäuredimethylester, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus n-Butanol dünne Nadeln, F. 234—235°. rac.-Dimethylester, aus Bzl., F. 136—137°. —

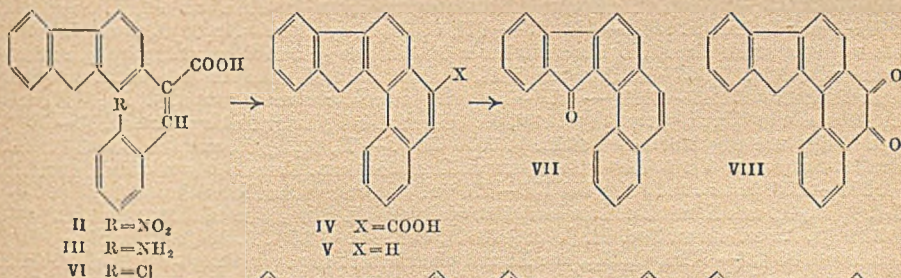


meso- $\beta$ - $\beta'$ -[p,p'-Diaminodiphenyl]-adipinsäure, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, durch Zn-Staubred. der Nitroverb.; Reinigung durch Umfällen u. Kohlebehandlung. Entsprechend auch die rac. Verbindung. — meso- $\beta$ - $\beta'$ -[p,p'-Dioxydiphenyl]-adipinsäure, aus der Diazoverb. der vorst. Säure; Reinigung gelang nicht. *Dibenzoylderiv.*, C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>, aus A. gelbliche Kristalle, F. 233—234°. Kupplung der diazotierten p,p'-Diaminodiphenyladipinsäure mit R-Salz gab tiefrot, mit SCHÄFFER-Salz gelbstichig roten, mit  $\beta$ -Naphthol  $\beta$ - $\beta'$ -[p,p'-(Azonaphthol-(2))-diphenyl]-adipinsäure, C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, als blutroten u. mit 1-p-Sulfofenyl-3-methylpyrazolon-(5) citronengelben Farbstoff. — meso- $\beta$ - $\beta'$ -[p,p'-Dibromdiphenyl]-adipinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, durch Bromierung von meso-I in Eisessig in Ggw. von Fe-Pulver, aus Eisessig, F. 325—326° (Zers.). *rac.-Verb.*, aus Bzl., F. 172,5—173,5° (mit mol. Kristallbenzol). — meso-p,p'-Dibromdiphenyladipinsäurediäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, aus A., F. 150 bis 151°. — meso-p,p'-Dichlordiphenyladipinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, entsprechend in sd. Eisessig, aus Eisessig, F. 308—309°. *Diäthylester*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A., F. 139—140°. — *rac-p,p'-Dichlordiphenyladipinsäure*, aus Bzl., F. 199—200°. — *cis-Diketohezahydrochrysen* (III), C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus *rac.-I* mit 20% ig. Oleum unter Eiskühlung, aus A., F. 184—184,5°. *trans-Diketohezahydrochrysen* (III) aus Anisol, F. 291—293°. —  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta'$ -diphenyladipinsäuredimethylester (IV), C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, meso-I mit SOCl<sub>2</sub> in Säurechlorid überführen u. in Ggw. von etwas J unter Belichtung in der Siedehitze mit 10% ig. Bromüberschuß behandeln. Nach 3std. Kochen in eisgekühltes CH<sub>3</sub>OH eintropfen, Kristalle, F. 190—191°. Weitere Isomeren konnten aus der Mutterlauge nur als öliges Gemisch erhalten werden, wie auch die Bromierung der *rac.-I* ein öliges Gemisch ergab. Die HBr-Abspaltung aus der vorst. Verb., F. 190—191°, mit alkoh. NaOH gab das Na-Salz der Muconsäure, das zur weiteren Identifizierung in die von BESCHKE (Liebigs Ann. Chem. 384. [1911.] 143) beschriebene *Diphenylhexenolidsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, übergeführt wurde, aus A., F. 182—183°. Aus dem Silbersalz der *Diphenylmuconsäure* wurde mit CH<sub>3</sub>J der *Dimethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, F. 113 bis 114° u. mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J der *Diäthylester*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, F. 73—74° dargestellt. —  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta'$ -diphenyladipinsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, durch Verseifung von IV mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (80%); aus CH<sub>3</sub>OH/W., F. 255—257°. —  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\beta,\beta'$ -diphenyladipinsäuremonolacton, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, aus IV nach 5std. Kochen mit 2 n Sodalg.; aus CH<sub>3</sub>OH/W., F. 157—158°. — *trans-Dihydrodiphenylmuconsäure* (V), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, durch Red. des Na-Salzes der Diphenylmuconsäure an der Hg-Kathode; F. 298—299°. *Dimethylester*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 112—113°. Daneben *cis-Form*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 193—194°. *Dimethylester* aus Ligroin, F. 42—43°. Beim Erhitzen der tiefershm. Säure mit der gleichen Menge Se auf 200—220° während 5 Stdn. konnte diese in die höherschm. Form umgewandelt werden. — *trans-p,p'-Dinitrodihydrodiphenylmuconsäure* (VI), C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus der vorst. *trans-Verb.*; aus Eisessig, F. 292 bis 293°. *Dimethylester*, aus n-Butanol, F. 193—194°. Die Dinitrosäure wurde zur Diaminoverb. red., die nicht gereinigt werden konnte u. sich beim Erwärmen zersetzte. Es wurden hieraus verschied. Azofarbstoffe hergestellt. — II ließ sich mit Oleum nicht cyclisieren, wohl aber wurde aus dem Säurechlorid mit AlCl<sub>3</sub> in Tetrachloräthan eine unrel. Verb., F. 190—190,5°, erhalten, die beim Abbau mit CrO<sub>3</sub> 4-Nitrophthalsäureanhydrid gab, so daß die Bldg. von *Dinitrodiketohezahydrochrysen* anzunehmen ist. Ein entsprechender Ringschlußvers. mit der Dibromverb. ergab eine Verb. vom F. 343—345°. — *Tetraäthylhexahydrochrysen*, C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>; Meso-I-dimethylester wurde mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgJ umgesetzt u. in Eisessig mit konstant sd. HBr erwärmt, wobei Nadeln vom F. 139—139,5° (aus Ligroin) entstanden. Die Dehydrierung mit Se oder S gab keine eindeutigen Resultate. Nur kleinere Mengen Chrysen konnten isoliert werden. Entsprechend waren die Ergebnisse mit Propyl-MgBr. *Dimethylchrysen*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>, F. 240—241,5°, wurde aus I-Dimethylester (*rac.*) nach der Vorschrift von GOLBERG u. ROBINSON (C. 1942. II. 1797) erhalten. *Trinitrobenzolat*, C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus Bzl. F. 225,5—226°. *cis-Diketohezahydrochrysen* ergab bei der Bromierung ein Prod. vom F. 196,5—198° u. die *trans-Verb.* ein Prod. vom F. 208 bis 212° (Zers.). Bei der HBr-Abspaltung aus den beiden Chrysenen wurde ein dunkelrotes, flockiges Prod. erzielt, das als *Oxychrysenchinon* erkannt wurde. *Acetylderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, aus Eisessig gelbrote Nadeln, F. 256—256,5°. *Benzoylderiv.*, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Eisessig hellrote Kristalle, F. 240—241°. Aus der dunkelroten Substanz bildete sich mit o-Phenylendiamin das entsprechende *Chinoxalin*, C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>; aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 294—294,5°. *Chinoxalin* aus dem *Acetylderiv.*: gelbe Nadeln, F. 253—253,5°; aus dem *Benzoylderiv.*, C<sub>31</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 271—272°. — *Trioxychrysentribenzolat*, C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Das rote amphio-Oxy-o-chrysenchinon wurde mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> red. u. mit kleinen Portionen Benzoylchlorid geschüttelt. Aus Eisessig Kristalle, F. 243—244°. (Helv. chim. Acta 32. 1414—33. 1/8. 1949. Zürich, TH, Techn.-chem. Labor.) NEZEL 2300

J. W. Cook und E. F. M. Stephenson, *Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe*. 33. Mitt. *Die Synthese von Naphtho-[1.2':1.2]-fluoren und Naphtho-[2'.1':2.3]-fluoren*. (32. vgl. BADGER, C. 1948. I. 321.) Die Kondensation von *Fluoren-2-essigsäure* (I) mit o-Nitrobenzaldehyd ergab o-Nitro- $\alpha$ -2-fluorenylzimtsäure (II). Das Diazoniumsalz der



aus II durch Red. erhaltenen Aminosäure III konnte zu *Naphtho-[1'.2':1.2]-fluoren-3'-carbonsäure* (IV) nach PSCHORR ringgeschlossen werden, die beim Decarboxylieren *Naphtho-*



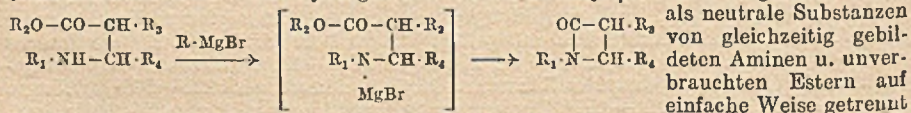
[1.2':1.2]-fluoren (V) lieferte. Die III entsprechende Chlor-säure VI konnte nach HEWETT (C. 1940. II. 622) nicht zu IV ringgeschlossen werden. Die Chromatoxydation von Vergab eine Mischung von *Naphtho-[1'.2':1.2]-fluorenon* (VII) u. *Indeno-[3'.2':3.4]-phenanthren-9.10-chinon* (VIII). Ein Ring-schluß der III in die 3-Stellung bei der PSCHORR-Synth. unter Bldg. des isomeren *Naphtho-[2'.1':2.3]-fluorenon* (IX) konnte nicht beobachtet werden. — *1.1'-Dinaphthylmethan-2-carbonsäure* (X), zugänglich aus der entsprechenden Ketosäure konnte über *10-Acetoxy-1.2; 7.8-dibenzanthracen* (XI) in *1.2;7.8-Dibenzanthranol* (XII) übergeführt werden. Die Oxydation des *1.2;7.8-Dibenzanthracens* (XIII) mit OsO<sub>4</sub> (vgl. C. 1942. II. 650) lieferte *3.4-Dioxy-3.4-dihydro-1.2;7.8-dibenzanthracen* (XIV), dessen Bichromatoxydation *1.2;7.8-Dibenz-3.4-anthrachinon* (XV) u. als Nebenprod. *1.2;7.8-Dibenz-3.4.5.6-anthradichinon* (XVI) ergab. Mit PbO konnte XV schließlich in IX übergeführt werden, offenbar über eine intermediär gebildete Benzilsäure. Analog erfolgte auch der Abbau von *1.2-Benz-3.4-anthrachinon* (XVII) in *2.3-Benzfluorenon* (XVIII); Isomere konnten nicht gefunden werden (vgl. auch J. chem. Soc. [London] 1935. 1319). — Die Kondensation von *Indan-1.2-dicarbon-säure* (XIX) mit β-Naphthyl-MgBr oder mit Tetralin in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. die Umsetzung von *4'-Keto-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-2.3-benzfluoren* (XX) mit Bromacetessig-ester waren keine brauchbaren Rkk. für die Darst. des IX.

Versuche: I, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, durch Chlormethylierung von Fluoren in einer Lsg. von Paraformaldehyd u. HCl in Eisessig in Ggw. von ZnCl<sub>2</sub> bei Zimmertemp., Umsetzen der mit W. gefällten Chlormethylverb. mit gesätt. wss. KCN in sd. Aceton u. Verseifen des erhaltenen Nitrils mit konz. HCl in sd. Eisessig, F. 178—180°, neben *2.2'-Difluorenylmethan*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>, aus dem neutralen Rückstand durch Sublimation bei 225—240°/0,015 mm, aus Eisessig u. PAE. F. 201—202°. I besser aus 2-Acetylfluoren u. Ammoniumsulfid (vgl. DETAR u. CARMACK, J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 2028) in Dioxan bei 160—170° u. Verseifen des erhaltenen Amids mit konz. HCl in sd. Eisessig (7 Stdn.) aus 50%ig. A., Sublimieren bei 0,003 mm u. aus Bzl. F. 183°. — II, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, aus I u. o-Nitrobenzaldehyd in Essigsäureanhydrid in Ggw. von Triäthylamin bei 85—95° u. Extrahieren der benzol. Lsg. des mit W. gefällten Reaktionsprod. mit verd. Sodalsg., aus 50%ig. Essigsäure, 50%ig. A. u. Bzl. + Ligroin gelbe Nadeln, F. 215—216° (Zers.). — *o-Chlor-α-2-fluorenylzimtsäure* (VI), C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus dem Na-Salz von I mit *o*-Chlorbenzaldehyd in Essigsäureanhydrid bei 130—140° u. Zers. mit W., aus wss. Aceton u. Bzl. Nadeln, F. 229—231°. — *trans-2-o-Chlorstyrylfluoren*, C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl, als neutraler Anteil des Reaktionsprod. aus Ligroin hellgelbe Kristalle, F. 138—139°. — *o-Amino-α-2-fluorenylzimtsäure* (III), C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, durch Red. von II in verd. NH<sub>3</sub> mit FeSO<sub>4</sub> auf dem Wasserbad, aus A. u. Bzl. gelbe Nadeln, F. 217,5—219,5°. — IV, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, durch Diazotieren von III in A. + konz. HCl mit Amylnitrit bei 10—15° u. Zers. des gelben Diazoniumchlorids mit Cu-Pulver bei Zimmertemp., nach dem Reinigen über das Na-Salz aus Essigsäure u. Bzl. + 10%ig. A., F. 250—251°.



neben wenig einer weniger leicht lösl., nicht untersuchten Säure vom F. 269—271°. — V, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>, aus IV mit Cu-Pulver bei 260—280° u. Sublimieren des Reaktionsprod. bei 300—320°/0,2—0,4 mm, nach dem Chromatographieren in PAe. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus dem PAe.-Eluat Tafeln, F. 158,5—159,5°. — VII, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O, aus V mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in sd. Eisessig als weniger stark am Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> absorbierbarer Anteil des gelben Oxydationsprod., aus A. orange Nadeln, F. 152—153° neben VIII, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, durch Eluieren mit Chlf., aus Bzl. gelbe Tafeln, F. 243—244°. — 1.1'-Dinaphthylketon-2-carbonsäureazin, C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus der Säure in 90% ig. Hydrazinhydrat u. KOH in sd. Diäthylenglykol, später bei 190—195°, aus Essigsäure cremefarbene Tafeln, F. 301—303°. — X, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus dem alkal. Filtrat des Na-Salzes des Vorst. durch Ansäuern u. Extrahieren u. Extrahieren mit Bzl., aus Bzl. F. 207—208° (schm. teilweise bei 150—170° u. erstarrt wieder bei höheren Temp.). — XI, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus X mit ZnCl<sub>2</sub> in Essigsäureanhydrid u. Eisessig nach FIESER u. HERSHBERG (J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 1895), aus Bzl. + 15% A. Nadeln, F. 255—256°; Ausbeute 85%. — XIII, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>, aus XI mit einer äther. Lsg. von Butyl-MgBr in sd. Bzl., Zers. mit verd. HCl u. Kochen der vom Ae. befreiten organ. Schicht mit Zn-Staub u. 2nNaOH, nach dem Reinigen an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule aus Bzl. + Methanol F. 197—198°. — XIV, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch Hydrolysieren des aus XIII in Bzl. + Pyridin mit OsO<sub>4</sub> bei Zimmer-temp. erhaltenen Komplexes (vgl. CRIEGEE, l. c.) mit 10% Mannit enthaltend 1% ig. KOH u. Methylenchlorid, F. 226—228° (Zers.); Diacetylverb., aus Bzl. + A. (1:1) Nadeln, F. 225—226,5°. — 3- (oder 4)-Methoxy-1.2;7.8-dibenzanthracen, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O, durch Methylieren des durch Dehydratisieren von XIV in sd. Eisessig (+ wenig konz. HCl) erhaltenen Phenols mit Dimethylsulfat, aus Ligroin F. 182,5—183,5°. — XV, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus XIV mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in sd. Essigsäure aus Tetrachloräthan u. Sublimieren bei 0,3 mm, rote Nadeln, F. 310° (Zers.); Phenazinderiv., C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, aus Tetrachloräthan F. 327—329° (Zers.). — XVI, C<sub>22</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, als in Tetrachloräthan unlösl. Anteil des Oxydationsprod. von XIV, aus Diäthylenglykol orange Nadeln F. > 340° (Zers.); Bisphenazinderiv., C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, aus o-Dichlorbenzol gelbe Kristalle, F. > 360°. — XV ferner aus XIV mit Azodicarbonsäureäthylester bei 100—115°, F. 310°. — IX, C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O, aus XV mit PbO bei 260—270° u. Sublimieren des Reaktionsprod. bei 0,3 mm, aus Bzl. + A. (1:2) orangefarbene Nadeln, F. 252—253°. — Naphtho-[2.1':2.3]-fluoren, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>, aus IX mit 50% ig. Hydrazinhydrat bei 200—210° im Rohr F. 171,5—173° oder Tafeln vom F. 178,5—179,5°. — XVIII, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O, aus XVII, wie IX aus XV, aus A. F. 150,5—152,5°; Ozim, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 230—231°. — cis-XIX, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus dem Anhydrid mit sd. W., Blättchen, F. 197—198° (Zers.); Methyl ester, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, mit Diazomethan, aus Hexan. F. 72—73°, cis-XIX, ferner durch Hydrieren von Inden-2.3-dicarbonsäure oder dessen Äthylester in A. in Ggw. von Pd/Kohle oder Pd-Schwarz F. 190—192°, bzw. F. 187—189° (Zers.). — trans-XIX, C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, aus cis-XIX mit wss. KOH auf dem Wasserbad u. Füllen mit Säure, F. 228°; Methyl ester, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Methanol Nadeln, F. 73—74°. — Eine Säure C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> konnte bei der Kondensation von XX mit Bromacetessigester mit Zn in sd. thiophenfreiem Bzl. erhalten werden, aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 167—168° (J. chem. Soc. [London] 1949. 842—48. April. Glasgow, Univ.) GOLD. 2900

Robert W. Holley und Ann D. Holley, *Synthese und Reaktionsvermögen einiger 1-Alkyl-2-azetidinone. (N-Alkyl-β-lactame)*. Durch intramol. Kondensation von β-Alkylamino-säureestern mit Hilfe von Äthyl-MgBr wurden vier N-Alkyl-β-lactame dargestellt, welche



u. durch Dest. oder Umkristallisieren gereinigt werden konnten. Zwischen der durch potentiometr. Titration bestimmten Basizität der Ausgangsester u. der Ausbeute an Lactamen konnte kein Zusammenhang festgestellt werden, während bei stärker bas. Estern durch eine teilweise Selbstkondensation eine geringere Lactamausbeute zu erwarten gewesen wäre. Dagegen scheint eine ster. Hinderung der Lactambldg. durch umfangreiche Substituenten nachgewiesen zu sein. — Bei der alkal. Hydrolyse der Alkylazetidinone in ca. 0,5 n Lsg. an Lactam u. NaOH in 86% ig. A. wurden in allen Fällen Reaktionskonstanten für eine Rk. 2. Ordnung gefunden. Für die Aktivierungsenergie ergab sich annähernd 18 kcal/Mol., was der Größenordnung nach mit dem für geradkettige einfache Amide ohne Alkylsubstituenten berechneten Wert übereinstimmt. Die Alkoholyse mit 0,5 n HCl in absol. A., deren Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls gemessen wurde, verlief wie die alkal. Verseifung mit den N-Alkyl-β-lactamen viel leichter als die vergleichsweise durchgeführte Alkoholyse von Diäthylpropionamid. Dennoch waren die untersuchten Verb. weit weniger reaktionsfähig als die Penicilline.



Versuche:  $\beta$ -Methylaminopropionsäureäthylester (I),  $C_8H_{15}O_2N$ , durch Vermischen von 1 Mol Acrylsäureäthylester mit 1,1 Mol Methylamin in absol. A. unter Kühlen u. 2tägiges Stehenlassen bei Zimmertemp., Fl., Kp.<sub>17</sub> 64,5—65,5°;  $n_D^{22} = 1,4218$ ; 48% (Ausbeute). —  $\beta$ -Aminohydrozimsäureäthylester (II),  $C_{11}H_{15}O_2N$ , durch Umsetzen des Chlorhydrats des  $\beta$ -Aminohydrocinnamoylchlorids mit absol. A., Fällen des Esterchlorhydrats,  $C_{11}H_{15}O_2N \cdot HCl$  (aus absol. A. + PAe.-Ae., F. 136—139°) mit Ae. u. Freisetzen des Esters mit 15%ig.  $Na_2CO_3$ -Lsg. u. Ausäthern; 88%. —  $\beta$ -Benzylaminohydrozimsäureäthylester (III),  $C_{15}H_{21}O_2N$ , durch 5std. Erhitzen von II (20 Millimol) mit Benzylchlorid (10 Millimol) auf 70°, Abtrennen von II durch Verdünnen mit Ae., Abkühlen im Eisschrank u. Filtrieren, Fällen des Esterchlorhydrats,  $C_{15}H_{21}O_2N \cdot HCl$  (aus A.-PAe., F. 179—182°, [Zers.]) durch Versetzen mit alkoh. HCl, Einengen u. Verdünnen mit absol. Ae. und Zerlegen des Salzes. —  $\beta$ -Benzhydrylamino-hydrozimsäureäthylester (IV),  $C_{24}H_{25}O_2N$ , durch 5std. Erhitzen von II (20 Millimol) mit Benzhydrylchlorid (10 Millimol) auf 95° u. Aufarbeitung entsprechend der vorst. Verb., aus absol. A. Kristalle, F. 65—67°; 89%; Chlorhydrat,  $C_{24}H_{25}O_2N \cdot HCl$ , aus A.-PAe., F. 180—191° (Mikroskop) u. 212—214° unter Zers. (Capillare). — *N*-Alkyl- $\beta$ -lactame: Zur 0,4 n Lsg. des  $\beta$ -Aminoesters in absol. Ae. fügt man die äquimol. Menge ca. 2 n. äther. Äthyl-MgBr-Lsg. so schnell, wie es die Gasentw. erlaubt, läßt vor Feuchtigkeit geschützt 1,5 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln stehen, zerlegt dann mit überschüssiger 10%ig.  $NH_4Cl$ -Lsg., äthert aus u. bringt im Vakuum zur Trockne. Man bestimmt das Neutralisationsäquivalent durch Titration, versetzt mit der berechneten Menge alkoh. 4 n HCl, verdampft den A., vermischt mit absol. Ae., filtriert vor Chlorhydrat, vertreibt den Ae. vollständig u. zieht den Rückstand mit sd. Ligroin aus; das rohe  $\beta$ -Lactam wird durch Dest. oder Umkristallisieren gereinigt. — 1-Methylazetidinon-(2),  $C_4H_7ON$ , wegen großer Löslichkeit in W. wurde mit gesätt.  $NH_4Cl$  zerlegt u. mit Chlf. statt Ae. ausgeschüttelt, sehr hygroskop. Fl., Kp.<sub>18</sub> 69,5—70°; 11%. — 1-Benzylazetidinon-(2),  $C_{16}H_{19}ON$ , hygroskop. Fl., Kp.<sub>2</sub> 98—112°; 5%. — 1-Benzyl-4-phenylazetidinon-(2),  $C_{16}H_{15}ON$ , Fl., Kp.<sub>15</sub> 160—162°;  $n_D^{22} = 1,5799$ ; 45%. — 1-Benzhydryl-4-phenylazetidinon-(2),  $C_{22}H_{19}ON$ , aus Ligroin Kristalle, F. 98,5—100,5°; 3,3%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2124—29. Juni 1949. Pullman, Wash., State College of Washington, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) NAFZIGER. 3040

Robert W. Holley und Ann D. Holley, 2-Azetidinon ( $\beta$ -Propiolactam). Die intramol. Alkoholabspaltung mit Hilfe von GRIGNARD-Reagens, die bei  $\beta$ -Alkylaminosäureestern zu N-Alkyl- $\beta$ -lactamen führte (s. vorst. Ref), ließ sich mit Erfolg auch auf einen nicht alkylierten  $\beta$ -Aminosäurester übertragen u. auf diese Weise — wenn auch mit schlechter Ausbeute — den viergliedrigen unsubstituierten Lactamring des Azetidinons-(2) (I),  $C_3H_5ON$ , herstellen. Diese Substanz ist eine krist., neutrale, in W., A. u. Chlf. sehr leicht, in Ae. u. Bzl. mäßig lösl. Verb., die sich durch Umkristallisieren aus Ae. oder Dest. (Kp.<sub>15</sub> 106°) reinigen ließ. Die Hydrolyse mit Alkali ergab  $\beta$ -Alanin, die Alkoholyse mit HCl  $\beta$ -Alaninäthylester; die Aktivierungsenergie der alkal. Hydrolyse war etwa 16 kcal/Mol. Aus vergleichenden kinet. Messungen ergab sich, daß bezüglich der Hydrolysegeschwindigkeit I viel reaktionsfähiger ist als der fünfgliedrige Pyrrolidon-(2)-Ring u. das geradkettige *N*-Methylacetamid, aber nur wenig reaktionsfähiger als die 1-Alkylazetidinone-(2). Im Vgl. zu Benzylpenicillin war es jedoch reaktionsträge, vertrug ohne Veränderung die 16std. Einw. von Methanol bei 50° u. war nach 16std. Einw. von Diäthylamin bei 50° nur zu 2% umgesetzt. Ebenso war I reaktionsträge im Vgl. zu Propiolacton, wie die Beständigkeit gegenüber gesätt. NaCl-Lsg. zeigte. — Gegen Staphylococcus aureus hatte I keine Wirksamkeit, selbst nicht bei der 1000fachen für Benzylpenicillin wirksamen Konzentration. — Für die Darst. von I wird folgende Vorschrift gegeben: Zu  $\beta$ -Alaninäthylester in absol. Ae. läßt man die äquimol. Menge ca. 2 n. äther. Äthyl-MgBr-Lsg. in  $\frac{1}{2}$  Stde. eintropfen, setzt nach fast 2std. Stehen gesätt.  $NH_4Cl$ -Lsg. zu, trennt den Ae. ab u. schüttelt die Wasserschicht mit Chlf. aus, Nach Vertreiben der Lösungsmittel wird das Rohprod. in der für N-Alkylazetidinone-(2) beschriebenen Weise aufgearbeitet (Ausbeute an rohem I 16%) u. durch Dest. bei Kp.<sub>2</sub> 80—100° u. Umkristallisieren aus Ae. gereinigt; hygroskop. Kristalle vom F. 73—74°, die sich bei längerem Erhitzen auf 80° zersetzen u. sich bei 70°/2 Torr sublimieren lassen (Ausbeute an reinem Prod. 0,76%). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2129—31. Juni 1949.) NAFZIGER. 3040

Kenyon Hayes, 2-Nitro-4-furaldehydsemicarbazon, ein Isomeres von Furacin. Vf. beschreibt die Darst. von 2-Nitro-4-furaldehydsemicarbazon (I). Im Gegensatz zu dem isomeren Furacin (5-Nitro-2-furaldehydsemicarbazon, II) besitzt I nur geringe antibakterielle Wrkg., es verhindert in synthet. Medium in einer Konz. von 1:100000 des Wachstums von E. coli. Auch die Löslichkeit von I (90 mg/Liter) ist bedeutend geringer als die von II (2/2 mg/Liter). — 3-Furaldehyd, aus 3-Furoylchlorid durch Hydrierung in Ggw. von Pd-BaSO<sub>4</sub> u. Thioharnstoff, Isolierung über die Bisulfidverb., Kp.<sub>55</sub> 71—73°;



*Semicarbazon*, Nadeln, F. 210—211°; *3-Furaldehyddiacetat*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, aus vorst. Verb. nach GILMAN u. BURTNER, A. (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 2903), F. 46—47°, Kp.<sub>15</sub> 118—119°. — *2-Nitrofuralddehyddiacetat* (+ 1 Mol CH<sub>3</sub>COOH), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N, aus vorst. Verb. mit rauchender HNO<sub>3</sub> in Eisessig, aus Ae., F. 133—134°. Zur Darst. wurde die rohe, ölige Verb. mit Pyridin auf 60° erhitzt, mit Ae. verd. u. das nach Entfernen der Pyridinsalze u. der Lösungsmittel zurückbleibende Öl mit Semicarbazid-HCl in 10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. A. am Rückfluß erhitzt. I, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, gelbe Nadeln, F. 215° (Zers.), UV-Absorptionsmaxima bei 250,0 u. 347,5 mμ. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2581—83. Juli 1949. Norwich, N. Y., Eaton Labor. Inc.)

KRESSE. 3051

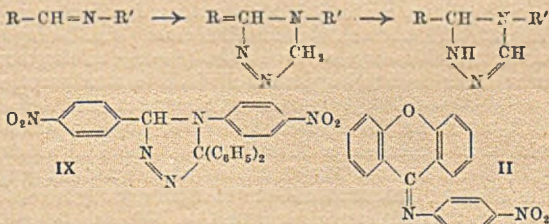
D. F. Elliott und Charles Harington, *Bakteriostatische Eigenschaften in der Reihe der Aminosäuren*. 2. Mitt. *Weitere Untersuchungen mit Alaninderivaten*. (I. vgl. C. 1949. I. 502.) Vff. stellten Alaninderiv. dar, in der Annahme, daß diese als Antagonisten des Tyrosins u. Tryptophans auftreten u. somit störend auf das Wachstum von Bakterien einwirken könnten, die für ihren Stoffwechsel arom. Aminosäuren benötigen. So wurde β-Phenylalanin in p-Stellung mit der Guanidino-, Guanidinomethyl-, p-Aminophenylsulfonyl- u. SH-Gruppe substituiert. Von den dargestellten Substanzen besaß nur β-3-Thionaphthalin gegen Strept. haemolyticus in der Verdünnung 1:20000 wachstumshemmende Wirkung. Der Syntheseweg der einzelnen Verb. ist aus dem Versuchs- teilt ersichtlich.

Versuche: *Acetamido-4-nitrobenzylmalonsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus der Na-Verb. des Acetamidomalonsäureäthylesters u. 4-Nitrobenzylbromid in A., F. 190°. — *Acetamido-4-aminobenzylmalonsäureäthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, durch Red. vorst. Verb. mit RANEY-Ni bei Zimmertemp. u. Druck in A.; aus Bzl. Prismen, F. 132°. — *Acetamido-4-guanidinobenzylmalonsäureäthylesterpikrat*, C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>12</sub>N<sub>7</sub>, aus vorst. Amin u. Cyanamid durch 8std. Kochen in A. mit einem Äquivalent HCl. Nach dem Ausziehen des öligen Rückstandes mit kaltem W. wird das Filtrat mit überschüssigem festen NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in das Nitrat überführt, dieses am anderen Tag in heißem W. gelöst u. mit Ammoniumpikrat das Pikrat dargestellt. Aus A. Plättchen, F. 190—191°. — β-p-Guanidinophenylalaninmonohydrochlorid, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus vorst. Pikrat durch Kochen mit 3n HCl, Pikrinsäure mit Bzl. abtrennen, die wss. Schicht zur Trockne einengen, mit heißem W. lösen u. mit wss. NH<sub>3</sub> auf pH 4 bringen. Zur Reinigung das rohe Monohydrochlorid in das Monopikrat, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>7</sub>, F. 226—228° (Zers.), überführen u. daraus wie beschrieben das Monohydrochlorid darstellen; Kristalle, F. 240—242° (Zers.). — *Acetamido-4-guanidinomethylbenzylmalonsäureäthylesterpikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>12</sub>N<sub>7</sub>. Das Hydrochlorid der entsprechenden 4-Aminverb. wurde in die freie Base übergeführt u. in warmem Phenol gelöst u. mit S-Methylisothioharnstoffsulfat auf 115° erhitzt. Nach 2½ Stdn. kühlen, Phenol mit Ae. herauslösen, die Verb. mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> u. etwas HNO<sub>3</sub> ins Nitrat überführen u. daraus das Pikrat herstellen. Aus A., F. 169—171°. — β-p-Guanidinomethylphenylalaninmonohydrochlorid, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl, aus Vorst. wie oben. Aus heißem W. Plättchen, F. 290—292° (Zers.). Gibt positive SAKAGUCHI u. Ninhydrin-Reaktion. — p-Nitrophenyl-p-tolylsulfon, C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS, durch Oxydation des Sulfids mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Essigsäure unter vorsichtigem Erwärmen; blaßgelbe Prismen, F. 176°. — p-Nitrophenyl-ω-brom-p-tolylsulfon, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NBrS. Vorst. Verb. (14 g) bei 190° schm. u. rühren, 8 g Br<sub>2</sub> zusetzen, abkühlen lassen, aus Essigsäure kristallisieren u. das Prod. erneut mit einem kleinen Überschuß in der Schmelze bromieren. Aus Essigsäure u. Methyläthylketon, F. 174—176° (nicht ganz rein). — *Acetamido-p-[p-nitrophenylsulfonfyl]-benzylmalonsäureäthylester*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus der Na-Verb. des Acetamidomalonesters in absol. A. u. vorst. Verb. in Dioxan nach 3½std. Kochen. Aus A. Prismen, F. 196°. — β-p-[p'-Nitrophenylsulfonfyl]-phenylalanin, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, aus vorst. Ester mit HBr (1,7) in Essigsäure während 4 Stdn. unter Rückfluß. Die Säure wird aus dem Hydrobromid mit wss. NH<sub>3</sub> freigemacht; Nadelbüschel, F. 236—238° (Zers.). — β-p-[p'-Aminophenylsulfonfyl]-phenylalanin, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, das Hydrobromid der vorst. Nitroverb. in 50%ig. A. suspendieren, ein Äquivalent HBr zusetzen u. in Ggw. von PtO<sub>2</sub> hydrieren. Den Rückstand der Hydrierungslsg. in W. lösen u. am Kp. mit wss. NH<sub>3</sub> neutralisieren. Bei 0° über Nacht scheidet sich die Verb. aus; Tafeln, F. 267—269° (Zers.). — p-[Benzylthio]-benzoesäure, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S, p,p'-Dicarboxydiphenylsulfid in rl. NH<sub>3</sub> lösen, mit Na in geringem Überschuß versetzen, die blaue Farbe mit etwas NH<sub>4</sub>Cl beseitigen u. Benzylchlorid in 50%ig. Überschuß zusetzen. Nach dem Verdampfen des NH<sub>3</sub> in siedendem W. lösen, filtrieren u. über Nacht bei 0° aufbewahren. Das ausgeschiedene Na-Salz wird heiß in W. gelöst u. mit HCl angesäuert. Aus Essigsäure Prismen, F. 189—190°. *Äthylester*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S, aus A. Prismen, F. 60°. — p-[Benzylthio]-benzhydrazid, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S, aus dem Ester u. Hydrazinhydrat in A. auf dem Wasserbad im Druckgefäß während 17 Stdn.; Tafeln, F. 166°. *Toluol-p-sulfonylderiv.*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, durch Zusatz von Toluol-p-sulfonylchlorid in Pyridin. Aus Essigsäure, F. 180°. — p-[Benzylthio]-benzaldehyd,



C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>OS, aus vorst. Hydrazid nach MCFADYEN u. STEVENS (J. chem. Soc. [London] 1936. 584). Nach der Dest. aus A. schwachgelbe Blättchen, F. 70°. — 2-Phenyl-4-[4'-(benzylthio)-benzyliden]-oxazolone-(5), C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>NS. Ein inniges Gemisch des vorst. Aldehyds, Hippursäure u. geschmolzenem Na-Acetat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 15 Min. erhitzen. Aus Essigsäure orange Prismen, F. 186°. — α-Benzamido-4-[benzylthio]zimsäure, C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS. Aus Vorst. durch Kochen in 66%ig. A. mit 1% NaOH. Mit verd. HCl u. W. verdünnen. Beim Abkühlen Nadeln, F. 210—214°. — β-p-Mercaptophenyl-alanin, vorst. Säure mit HJ u. rotem P 3 Stdn. unter Rückfluß kochen. Da dabei ein Teil durch freies Jod zum Disulfid oxydiert wird, empfiehlt sich alles mit 4 n J<sub>2</sub>-KJ-Lsg. durchzuoxydieren u. die Disulfidoamino-säure, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 258—260° (Zers.), mit Zn-Staub u. HCl zu reduzieren. Hydrochloridhydrat, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, HCl, 2 H<sub>2</sub>O, Büschel winziger Nadeln, Zers. bei 222° (Sintern u. Dunkelfärbung bei 200°). — Thionaphthen-3-aldehyd in 42%ig. Ausbeute aus Thionaphthen-3-carbonsäurechlorid durch Red. mit Pd-BaSO<sub>4</sub> in sd. Xylol unter Einleiten von H<sub>2</sub> u. Röhren, F. 54° oder in 63%ig. Ausbeute durch Red. nach MCFADYEN aus Thionaphthen-3-carbonsäuremethylester über Thionaphthen-3-carbonsäurehydrazid, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub>S, aus 30%ig. CH<sub>3</sub>OH Nadelbündel, F. 176—177°. — Thionaphthen-3-carboxylolol-p-sulfonylhydrazid, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, aus 80%ig. Essigsäure, F. 201—203°. — 2-Phenyl-4-[3'-thionaphthenylmethyliden]-oxazolone-(5), C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, aus dem Aldehyd u. Na-Hippurat in Acetanhydrid bei 100° während 30 Min.; aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 219—220°. — N-Benzoyl-β-[3-thionaphthenyl]-alanin, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>·NS, aus dem Oxazolone mit HJ/P in Essigsäure. Aus Eisessig Plättchen, F. 226—228°. — β-[3-Thionaphthenyl]-alanin, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS, durch 24std. Kochen des Benzoylderiv. mit konz. HCl u. Eisessig; Tafeln, F. 248—250° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1374 bis 1378. Juni. Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) NEZEL, 3071

Ahmed Mustafa, Die Einwirkung von Diazomethan und von Diphenyldiazomethan auf Nitroanile. In Fortsetzung der Arbeiten über die Einw. von Diazomethan auf arom. Verbb. (vgl. SCHÖNBERG u. MUSTAFA, C. 1949. I. 597) werden die Umsetzungsprodd. von Diazomethan mit Anilen von Aldehyden u. Ketonen beschrieben. Während Benzylidenanilin, Benzyliden-p-bromanilin, p-Nitrobenzyliden-β-naphthylamin, m-Nitrobenzyliden-β-naphthylamin u. m-u. p-Nitroanilozanthen (I u. II) nicht mit äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> reagieren, liefern p-Nitrobenzyliden-p- u. m-nitranilin (III u. IV), m-Nitrobenzyliden-p-nitranilin (V), 2,4-Dimethoxybenzyliden-p-nitranilin (VI) u. p-Nitrobenzyliden-p-bromanilin (VII) 4,5-Diaryl-4,5-dihydro-1,2,4-triazole. Bei ihrer therm. Zers. zerfallen sie unter Gasentw. u. Rückbildg. der Anile. Es wird als wahrscheinlich angesehen, daß bei der therm. Zers. eine C-C-Bindung gelöst wird (vgl. hierzu SMITH u. PINGS, J. Org. Chemistry 2. [1947.] 23). Diphenyldiazomethan (VIII) liefert mit III 2,2-Diphenyl-1,5-di-[p-nitrophenyl]-1,2-dihydro-1,3,4-triazol (IX), aus dem durch Pyrolyse u. Hydrolyse III zurückgebildet wird.



Versuche: II, C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus Xanthon mit sd. SOCl<sub>2</sub> u. Umsetzen des Verdampfungsrückstandes mit p-Nitranilin in sd. Bzl., aus Bzl. + PAe. gelbe Kristalle, F. 182°. — I, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, analog, F. 178°. — VI, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus 2,4-Dimethoxybenzaldehyd u. p-Nitranilin bei 150°, aus Bzl. + PAe. gelbe Kristalle, F. 148°. — 4,5-Di-[p-nitrophenyl]-4,5-dihydro-1,2,4-triazol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus III u. äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus Bzl. gelbe Kristalle, F. 180—181° (Zers.); liefert bei 270° III zurück. — 4-[p-Nitrophenyl]-5-[m-nitrophenyl]-4,5-dihydro-1,2,4-triazol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, analog aus IV, gelbe Kristalle, F. 128—129° (Zers.). — 4-[m-Nitrophenyl]-5-[p-nitrophenyl]-4,5-dihydro-1,2,4-triazol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus V, F. 170° (Zers.). — 4-[2'-4'-Dimethoxyphenyl]-5-[p-nitrophenyl]-4,5-dihydro-1,2,4-triazol, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus VI, aus A. gelbe Kristalle, F. 160° (Zers.). — 5-[p-Bromphenyl]-4-[p-nitrophenyl]-4,5-dihydro-1,2,4-triazol, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br, aus VII, aus A., F. 161° (Zers.). — IX, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, aus VIII u. III in sd. Bzl. (4 Stdn.), aus A. rotbraune Kristalle, F. 230°. — III, C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus IX mit sd. wss. HCl (D. 1,18), aus Bzl. gelbe Kristalle, F. 198°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 234—36. Jan. Cairo, Ägypten, Fouad I Univ. Fac. of Science.) GOLD, 3150

Thomas L. Gresham und Thomas R. Steadman, Eine Diels-Alder-Reaktion mit Formaldehyd. HCHO (I) reagiert mit 2-Methylpentadien-(1,3) (II) unter Bldg. von 2,4-Dimethyl-5,6-dihydropyran-(1,2) (III). III liefert mit KMnO<sub>4</sub> oder tert.-Butylperoxyd cis-3,4-Dioxy-2,4-dimethyl-5,6-dihydropyran-(1,2) (IV). Hydrierung von III führt zu 2,4-Di-



*methyltetrahydropyran* (V), das zu *3-Methyl-5-oxocaprinsäure* (VI) u. *Methylbernsteinsäure* (VII) oxydiert werden kann. Da auch mit  $\text{CH}_3\text{CHO}$  eine Addition an II unter Bldg. eines Pyranringes stattfindet, kann angenommen werden, daß Aldehyde allg. zu dieser Rk. befähigt sind. An Butadien u. Piperylen findet keine Addition von I statt.

Versuche: III,  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$ : 1,5 Mol II u. 0,75 Mol  $\alpha$ -Polyoxymethylen wurden im Druckgefäß 6,5 Stdn. auf  $185^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit entwässertem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet u. destilliert. Ausbeute 61,2%; Kp.<sub>760</sub> 126—127°;  $n_D^{20} = 1,4401$ ;  $D_4^{20} = 0,877$ ; Mol.-Refr. 32,9. — IV,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ : Zu 600  $\text{cm}^3$  W. u. 82,5 g III wurden bei  $15\text{--}20^\circ$  233 g  $\text{KMnO}_4$  gelöst in 3 Liter warmem W., innerhalb von 3 Stdn. unter Rühren zugefügt. Nach 2 Tagen wurde  $\text{MnO}_2$  abfiltriert, das Filtrat eingengt u. mit Ae. extrahiert. Die Hauptmenge Ae. wurde abdest. u. die Reste mit dem W. durch Dest. mit  $\text{CCl}_4$  entfernt. Ausbeute 25,6%; F.  $74,0\text{--}74,5^\circ$  ( $\text{CCl}_4$ ). Nach einigen Tagen F.  $90\text{--}90,5^\circ$ . IV wurde auch aus 0,5 Mol III u. 90 g tert.-Butylperoxyd, gelöst in 270 g absol. tert. Butylalkohol mit  $5\text{ cm}^3$  0,5%ig.  $\text{OsO}_4$ -Lsg. dargestellt. Ausbeute 5,2 g. — V,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ : 56 g III wurden mit 13 g RANEY-Ni 3 Stdn. hydriert. Dest. des filtrierten Reaktionsgemisches lieferte 47 g V; zur Reinigung wurde das Rohprod. 2 Stdn. mit 2 g Na gekocht. Kp.  $118\text{ bis }119^\circ$ ;  $D_4^{25} = 0,8422$ ;  $n_D^{25} = 1,4188$ ; Mol.-Refr. 34,2. — Oxydation von V: Zu 149 g  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 750  $\text{cm}^3$  W. u. 224 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurden 65 g V bei  $30\text{--}40^\circ$  unter Rühren zugefropt. Unoxydiertes V wurde durch Wasserdampfdest. entfernt u. der Rückstand mit Ae. extrahiert. Das Säuregemisch enthielt 62% VI u. 38% VII u. lieferte das VI-Semiacarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ , F.  $169,5\text{--}170,5^\circ$ . — VII,  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ , krist. nach 2 Wochen aus dem Säuregemisch aus; F.  $109\text{--}110^\circ$  (J. Amer. chem. Soc. 71. 737—38. Febr. 1949. Brecksville, O., B. F. Goodrich Res. Center.)

HILDEGARD BAGANZ. 3201

S. M. McElvain und John F. Vozza, *Piperidinderivate*. 20. Mitt. *Darstellung und Reaktionen von 1-Methyl-3-piperidon*. (19. vgl. C. 1949. II. 660.) Zur Darst. von *1-Methyl-3-piperidohydrochlorid* (VI) wurde ein neues Verf. der Herst. des benötigten  $\gamma$ -[*Methyl-N-carbäthoxymethylamino*]-buttersäureäthylesters (IV) ausgearbeitet, das ausgehend von *Butyrolacton* über *1-Methyl-2-pyrrolidon* (I),  $\gamma$ -*N-Methylaminobuttersäurehydrochlorid* (II) u. verschied. weitere Zwischenstufen führt, da aus II direkt kein Ester zu erhalten war. Die alkal. Kondensation der Base aus VI (V) mit *Benzaldehyd* (III) führte zu einem Gemisch von *Phenyl-[1-methyl-3-ketopiperidin-(4)]-carbinol* (VII) u. *1-Methyl-4-benzal-3-piperidon* (VIII), das durch Kristallisation zunächst nicht getrennt werden konnte; wurden VII u. VIII in die Hydrochloride übergeführt u. daraus in Ae. die Basen freigemacht, so gelang die Trennung, wobei VII als Gemisch der beiden möglichen Racemate erhalten wurde. VII u. VIII bilden offensichtlich einen Mol.-Komplex, der durch Überführung in die Hydrochloride zerstört wird u. sich genügend langsam bildet, um die Basen unmittelbar nach ihrer Freimachung zu trennen. Die Strukturen von VII u. VIII wurden durch Red. zu *1-Methyl-4-benzylpiperidin* (X) bewiesen. VII ließ sich nicht dehydratisieren, während VIII leicht zu VII hydratisiert wird, dagegen macht die Hydrierung Schwierigkeiten, vielleicht wegen einer Komplexbildung aus VIII u. einem hydroxylhaltigen Reduktionsprodukt. Die saure Kondensation von VI mit III ging wesentlich langsamer vor sich als die alkal. u. führte zu einem Gemisch der Hydrochloride von VIII u. *1-Methyl-2-benzal-3-piperidon* (IX), was durch Red. u. Vgl. der Derivv. mit synthet. Mischungen der entsprechenden Derivv. von X u. *1-Methyl-2-benzylpiperidin* (XI) bewiesen wurde. Bei der alkal. Kondensation von V mit III ist offensichtlich die Reaktivität der 2-Stellung durch das in Nachbarstellung befindliche bas. N-Atom vermindert, während bei der sauren Kondensation diese Wrkg. durch die positive Ladung des N-Atoms aufgehoben ist. In beiden Fällen entsteht, im Gegensatz zu der Kondensation von *1-Methyl-4-piperidon* mit III, kein Dibenzalderivat. V gibt mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  *1-Methyl-3-phenyl-3-oxypiperidin*.

Versuche: *1-Methyl-2-pyrrolidon* (I). *Butyrolacton* wurde im Autoklaven unter starker Kühlung mit 2 Mol fl. Methylamin versetzt u. die Mischung 4 Stdn. auf  $280^\circ$  erhitzt,  $90\text{--}93\%$  (Ausbeute); Kp.  $201\text{--}202^\circ$ . *Hydrochlorid*, F.  $86\text{--}88^\circ$  (absol. A.). —  $\gamma$ -*N-Methylaminobuttersäurehydrochlorid* (II). I wurde mit konz.  $\text{HCl}$  8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung von W. u. überschüssiger Säure unter vermindertem Druck wurde der feste Rückstand mit kaltem, absol. Aceton geschüttelt, aus A. Kristalle,  $90\%$ , F.  $120\text{--}121^\circ$ . II ließ sich mit alkoh.  $\text{HCl}$  nicht verestern u. gab auch kein N-Benzoylderivat. —  $\gamma$ -[*Methyl-N-carbäthoxymethylamino*]-buttersäureäthylester (IV). Eine konz. wss. Lsg. von  $\text{KOH}$  wurde unterhalb  $12^\circ$  mit der alkoh. Lsg. von II unter Rühren u. dann mit Chloressigsäure in A. versetzt. Nach 48 Stdn. wurde mit  $\text{HCl}$  kongosauer gemacht, abfiltriert u. unter vermindertem Druck zu einer klaren, hellbraunen, halbfesten M. eingedampft. Diese wurde in A. aufgenommen u. mit alkohol.  $\text{HCl}$  kräftig geschüttelt. Nach 2tägigem Stehen wurde 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erwärmt, A. u. überschüssige  $\text{HCl}$  unter vermindertem Druck entfernt u. der Rückstand nach Kühlung mit



Ae. u. dann mit  $\text{NH}_3$  in Ae. unter kräftigem Schütteln bis zum Auftreten eines starken  $\text{NH}_3$ -Geruches versetzt. Die Fl. wurde von dem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Nd. abgossen u. fraktioniert. Als Vorlauf wurde I mit 25% Ausbeute erhalten, dann ging IV über, Kp.<sub>10</sub> 133—137°;  $n_D^{25} = 1,4380$ . Der Rückstand wurde in A. gelöst, mit überschüssiger HCl behandelt u. nach Abtrennung von etwas  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus der A.-Lsg. ein krist. Prod. erhalten, das aus dem Hydrochlorid des Halbesters der zweibas. Säure von IV bestand, F. 121—122°, daraus durch nochmalige Veresterung wie vorst. IV, Gesamtausbeute 46%. — *1-Methyl-3-piperidonhydrochlorid* (VI), aus IV nach PRILL u. MCELVAIN (J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 1233). — *Phenyl-[1-methyl-3-ketopiperidyl-(4)]-carbinol* (VII),  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , u. *1-Methyl-4-benzal-3-piperidon* (VIII),  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}$ . 10 g VI in 60%ig. A. wurden mit 7 g Benzaldehyd (III) u. 7,5 g KOH 15 Min. kräftig geschüttelt. Nach 4tägigem Stehen in der Dunkelheit wurde das feste Prod. abfiltriert u. in Ae. zur Trennung von KCl aufgenommen, daraus 10,7 g, F. 123—128° (Zers.). 9,2 g dieses Gemisches wurden in absol. Ae. mit überschüssiger HCl behandelt, das Gemisch der Hydrochloride in W. aufgenommen u. mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Überschuß versetzt. Die freien Basen wurden ausgeäthert u. die Lsg. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach 1std. Kühlung wurden 4 g VIII abfiltriert, F. 112 bis 113°. Aus dem Filtrat wurden mit HCl 4,9 g VII-Hydrochlorid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{NCl}$  erhalten. F. 192—202° (Zers.). Dieses Hydrochlorid wurde auch aus VIII in feuchtem Ae. mit HCl erhalten, F. 176—197° (Zers.). — VIII aus VII. 0,8 g VII-Hydrochlorid in 60%ig. A. wurden 15 Min. mit 0,3 g KOH geschüttelt. Nach 4tägigem Stehen in der Dunkelheit wurden 0,38 g Prod. erhalten, die über das Hydrochlorid gereinigt wurden; Ausbeute 0,15 g VIII, F. 111—113°. — *1-Methyl-4-benzylpiperidin* (X). a) 4-Benzylpyridin wurde zu *4-Benzylpiperidin* hydriert u. dieses katalyt. in Ggw. von Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder mit  $\text{CH}_3\text{J}$  methyliert, Kp.<sub>7</sub> 125—126°. Pikrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ , F. 184—186°. Jodmethylat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NJ}$ , F. 206 bis 207°. Hydrojodid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NJ}$ , F. 128—129°. b) VIII in Dioxan wurde unter n. Druck bei Raumtemp. in Ggw. von RANEY-Ni hydriert. Nach Aufnahme von 67% der theoret. Menge hörte die H<sub>2</sub>-Aufnahme auf. Nach Filtration wurde die Lsg. unter vermindertem Druck eingengt, der Rückstand in verd. HCl aufgenommen u. mit amalgamiertem Zn 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lsg. wurde abgossen, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  im Überschuß behandelt u. die Base mit Ae. extrahiert. Die Ae.-Lsg. wurde eingengt, etwas A. zugegeben u. mit  $\text{CH}_3\text{J}$  X-Jodmethylat erhalten, F. 200—205° (A.). c) VIII in Dioxan wurde unter Druck bei 250° über Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydriert, die Mischung filtriert u. eingedampft. Der Rückstand wurde mit HJ im Rohr 3 Stdn. auf 250° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde bei 50° mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bis zur Entfärbung behandelt, die Lsg. mit KOH alkal. gemacht, die Base mit Ae. extrahiert u. wie oben in X-Jodmethylat übergeführt, F. 200—204° (A.-Ae.). d) VII-Hydrochlorid in A. u. HCl wurde 16 Stdn. mit amalgamiertem Sn unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration wurden A. u. W. entfernt, der Rückstand in W. aufgenommen, die Lsg. mit KOH alkalisiert u. das Amin in Ae. aufgenommen. Nach Überführung in das Hydrochlorid wurde die Red. wiederholt u. aus der schließlich erhaltenen Base das Jodmethylat dargestellt, F. 199—205° (A.-Ae.). — VIII u. *1-Methyl-2-benzal-3-piperidon* (IX). Die Lsg. von VI u. III in absol. A. wurde mit HCl gesätt. u. die Mischung 3 Wochen in der Dunkelheit stehen gelassen. Die Mischung der Hydrochloride,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ONCl}$ , Ausbeute 43%, wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingedampft, III mit Ae. ausgeschüttelt u. die rote wss. Lsg. mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  alkalisiert, wobei eine dunkelbraune Färbung auftrat u. ein dunkles Öl sich abschied, das in Bzl. aufgenommen wurde. Bei Behandlung mit HCl wurde ein dunkler amorpher Nd. erhalten, F. 60 bis 73° (Zers.), aus dem kein reines Prod. isoliert werden konnte. — *1-Methyl-2-benzylpiperidin* (XI). 2-Benzylpyridin wurde zu *2-Benzylpiperidin* hydriert u. dieses über Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N-methyliert, Kp.<sub>13</sub> 128—129°. Pikrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4$ , F. 180—181°. Jodmethylat,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NJ}$ , F. 225—226°. Hydrojodid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NJ}$ , F. 120—121°. — Das Gemisch der Hydrochloride von VIII u. IX wurde in wss. A. über Pd-Kohle hydriert u. dann mit HCl u. amalgamiertem Zn 4 Stdn. gekocht. Durch Vgl. des Verh. beim Schmelzen der Pikrate u. Jodmethylate der erhaltenen freien Basen mit Gemischen der entsprechenden Derivv. von X u. XI wurde festgestellt, daß es sich bei dem Prod. der sauren Kondensation von VI mit III um ein Gemisch von VIII u. IX handeln muß, das bei der Red. ein Gemisch von X u. XI lieferte. — *1-Methyl-3-phenyl-3-oxypiperidin*. Aus VI in Bzl. wurde mit gesätt.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. — *1-Methyl-3-piperidon* (V) freigemacht u. mit Bzl. extrahiert. Die eingengte Bzl.-Lsg. wurde unter Rühren zu einer Lsg. von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  zugefügt. Nach 2std. Erwärmen wurde mit wss. HCl zersetzt, die wss. Schicht mit Ae. ausgeschüttelt u. mit KOH alkalisiert; das Prod. wurde mit Chlf. extrahiert, 60%, Kp.<sub>0,4</sub> 106—108°; wird an der Luft dunkel. Jodmethylat,  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{ONJ}$ , F. 239,5—240,5° (A.). Hydrochlorid, hygroskop. F. 134—136° (Zers.). — *1-Methyl-3-phenyl-3-acetoxypiperidinhydrochlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl}$ , durch 2std. Kochen von 3 g des vorst. Hydrochlorids in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit  $\text{CH}_3\text{COCl}$ . Nach Eindampfen unter vermindertem Druck wurden 2,4 g Prod. erhalten, F. 188—189°

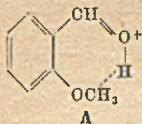


(A.-Ae.). (J. Amer. chem. Soc. 71, 896—900. März 1949. Madison, Wis., Univ., Labor, of Organ. Chem.) SPAETH, 3221

S. M. McElvain und Robert E. McMahon, *Piperidinderivate*. 21. Mitt. *4-Piperidin*, *4-Piperidinol* und einige ihrer Derivate. (20. vgl. vorst. Ref.) Die Darst. von *N-Benzoyldi-β-carbäthoxyäthyl-amin* in guter Ausbeute nach MCELVAIN u. STORK (J. Amer. chem. Soc. 68, [1946.] 1049) ermöglichte dessen Cyclisierung mit NaH zu *1-Benzoyl-3-carbäthoxy-4-piperidin* (IV), aus dem durch Hydrolyse u. Decarboxylierung *4-Piperidin* (I) erhalten wurde. Das Prod. der Kristallisation von I-Hydrochlorid aus A.-Ae. enthält nicht, wie früher (KUETTEL u. MCELVAIN, J. Amer. chem. Soc. 53, [1931.] 2692) angenommen, 1,5 Mol Kristall-A., sondern besteht aus dem Hydrochlorid des Diäthylketals von I, das sich in A. in Ggw. von Pt nicht hydrieren ließ, wohl aber in wss. Lsg. in Ggw. von etwas HCl. Das dabei entstehende Hydrochlorid von *4-Piperidinol* (II) wurde auch durch Hydrierung von *1-Benzoyl-4-piperidin* (Ia) zu *1-Benzoyl-4-piperidinol* (IIa) u. dessen Hydrolyse erhalten. I läßt sich leicht acylieren; die direkte Darst. von Ia aus IV ohne Verlust der 1-Benzoylgruppe gelang dagegen nur in schlechter Ausbeute. Ia gab bei der Kondensation mit Benzaldehyd (XII) in alkoh. HCl *1-Benzoyl-3,5-dibenzal-4-piperidin* (VI) in quantitativer Ausbeute, das bei der Alkoholyse mit alkoh. HCl das Hydrochlorid von *3,5-Dibenzal-4-piperidin* (XIII) lieferte, aus dem mit verd. Alkali die beständige freie Base erhalten wurde. Die alkal. Kondensation von Ia mit XII verlief wesentlich komplizierter u. lieferte ein Gemisch von *1-Benzoyl-3-benzal-4-piperidin* (V), *Phenyl-bis-[1-benzoyl-4-keto-3-piperidyl]-methan* (VII) u. einer Spur VI. In Ggw. der schwachen Base Na-Benzoat entstand in sehr langsamer Rk. nur VI. Vff. untersuchten ferner die Kondensation von Ia mit einer Reihe von substituierten Benzaldehyden. In Übereinstimmung mit dem in der 18. Mitt. (J. Amer. chem. Soc. 70, [1948.] 1820) vorgeschlagenen Mechanismus haben die Substituenten bei der sauren Kondensation einen wesentlich größeren Einfl. auf die Kondensationsgeschwindigkeit als in alkal. Medium. Die Geschwindigkeit nahm in der Reihe *Piperonal*, *Anisaldehyd*, XII, *p-Chlorbenzaldehyd*, *m-Nitrobenzaldehyd*, *p-Nitrobenzaldehyd* ab, während *o-Chlorbenzaldehyd* u. *o-Methoxybenzaldehyd* überhaupt keine Rk. gaben. Als Reaktionsprod. wurden ausschließlich die entsprechenden Dibenzylidenderivv. erhalten. Das Ausbleiben einer Kondensation von Ia mit *o-Methoxybenzaldehyd* wird durch die Ausbildg. einer Wasserstoffbrücke erklärt, die die Bldg. des für die Rk. erforderlichen Carboniumions verhindert (A). In alkal. Medium

reagierten alle untersuchten Aldehyde mit Ia ohne wesentliche Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Kondensation von Ia mit Cyanessigester gab *[1-Benzoyl-4-piperidyliden]-cyanessigsäureäthylester* (VIII), dessen Struktur durch seine Rk. mit wss. KCN-Lsg. zu *[1-Benzoyl-4-cyano-4-piperidyl]-cyanessigsäureäthylester* (IX) u. dessen Hydrolyse zu *4-[4-Carboxypiperidyl]-essigsäure* (X) bewiesen wurde. VIII gab mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr nicht das Prod. der 1,4-Addition, sondern das Mg-Enolat von VIII. Ia lieferte mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr das entsprechende 4-Phenyl-4-piperidinol, das durch alkal. Hydrolyse in *4-Phenyl-4-oxypiperidin* übergeführt wurde. Aus Ia u. Bromessigester wurde nach REFORMATSKI *[1-Benzoyl-4-oxypiperidyl]-essigsäureäthylester* (III) erhalten, der sich als bemerkenswert beständig gegenüber Dehydratisierungsverss. erwies.

Versuche: *1-Benzoyl-3-carbäthoxy-4-piperidin* (IV). NaH wurde unter N<sub>2</sub> vorsichtig mit Bzl. vermischt u. N-Benzoyldi-β-carbäthoxyäthyl-amin unter Rühren zugefügt. Nach Zugabe von etwas absol. A. wurde die Mischung grün u. es trat H<sub>2</sub>-Entw. ein. Die Mischung wurde unter schnellem Rühren 2½ Std. auf dem Wasserbad erwärmt, dann gekühlt u. mit CH<sub>3</sub>COOH u. W. versetzt. Nach 15 Min. wurde das gebildete Na-Acetat abfiltriert, Bzl. entfernt u. das Prod. als Rückstand mit 92% Ausbeute erhalten; es wurde nach mehreren Tagen fest, F. 56—59°. — *1-Benzoyl-4-piperidin* (Ia), C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. IV wurde 2 Stdn. mit 6 n HCl unter Rückfluß erwärmt, die gebildete Benzoesäure mit Ae. ausgeschüttelt u. beim Eindampfen der wss. Lsg. das rohe *4-Piperidin* (I)-Hydrochlorid erhalten, das in W. aufgenommen u. unter Zugabe von Chlf. benzoyliert wurde. Aus der Chlf.-Lsg. wurde Ia mit 70% (Ausbeute) als Fl. erhalten. Ein kleiner Teil davon wurde mehrere Monate in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, wurde dabei fest u. lieferte so Impfkristalle, F. 49—52°. *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 193,5—195° (Essigester-A.). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 196—198°. — *1-Diphenylacetyl-4-piperidin*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N, wie vorst. unter Verwendung von Diphenylacetylchlorid, Nadeln. F. 135—136° (Bzl.). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N<sub>5</sub>, F. 185—187°. — *1-Acetyl-4-piperidin*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, durch Acetylierung von I-Hydrochlorid, 49%, Kp.<sub>0,2</sub> 124—128°; D<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,144; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,5023; Mol.-Refr. 36,3. Das Prod. ist völlig mit W. mischbar, aber unlösl. in Äther. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 212—213° (A.). — *4,4-Diäthoxy-piperidin* (*4-Piperidondiäthylketal*)-Hydrochlorid (XI), C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NCl, durch mehrmalige Kristallisation von I-Hydrochlorid aus absol. A.-Ae., Ausbeute 21%, F. 138





bis 140°. Bei Behandlung dieses Salzes in A. in einer Hydrierapp. mit H<sub>2</sub> in Ggw. von PtO<sub>2</sub> fand zwar keine H<sub>2</sub>-Aufnahme statt, doch wurde eine höher schm. Form, F. 150°, erhalten. — *1-Benzoyl-4-piperidinol* (IIa), C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, durch Hydrierung von Ia in A. in Ggw. von RANEY-Ni bei 75° unter Druck während 2 Stdn. oder in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, quantitativ, F. 70—73°. — *1-Benzoyl-4-piperidyl-N-phenylcarbaminal*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus IIa u. Phenylisocyanat, F. 184—185° (PAe.). — *4-Piperidinol-(II)-Hydrochlorid*, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ONCl. IIa wurde mit 20%ig. wss. HCl 1 Stde. gekocht, die entstandene Benzoesäure mit Bzl. ausgeschüttelt u. die wss. Lsg. eingedampft, 50%, F. 151—153° (A.-Ae.). II-Hydrochlorid wurde auch durch Hydrierung von XI in W. u. etwas HCl in Ggw. von PtO<sub>2</sub> mit 43% Ausbeute erhalten, F. 148—149°. — *1-Benzoyl-3.5-dibenzal-4-piperidon* (VI), C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N. Die Lsg. von Ia u. 2 Äquivalenten Benzaldehyd (XII) in absol. A. wurde unter Kühlung mit HCl gesättigt. Nach 3 Tagen betrug die Ausbeute an VI 97%, große gelbe Kristalle, F. 165 bis 167° (CH<sub>3</sub>OH; A.). VI wurde auch bei der Kondensation von Ia mit XII in 65%ig. wss. A. in Ggw. von Na-Benzoat nach 10 Monaten mit 65% Ausbeute erhalten. — *1-Benzoyl-3.5-bis-[p-methoxybenzal]-4-piperidon*, C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N, 91%, F. 177—178°. — *1-Benzoyl-3.5-dipiperonyliden-4-piperidon*, C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N, 99%, F. 196—197°. — *1-Benzoyl-3.5-bis-[p-chlorbenzal]-4-piperidon*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>, 73%, F. 194—195°. — *1-Benzoyl-3.5-bis-[m-nitrobenzal]-4-piperidon*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, Ausbeute nach 670 Stdn. 61%, F. 205—207°. — *1-Benzoyl-3.5-bis-[p-nitrobenzal]-4-piperidon*, C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, Ausbeute nach 670 Stdn. 52%, F. 226—228°. — *1-Benzoyl-3.5-dibenzyl-4-piperidon*, C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, durch Hydrierung von VI in A. in Ggw. von PtO<sub>2</sub> bis zur Aufnahme von 2 H<sub>2</sub>, 40%, F. 130—131° (Bzn.). *Semip-carbazon*, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, Nadeln, F. 162—165° (A.-W.). — *1-Benzoyl-3.5-dibenzal-4-piperidinol*, C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>N, durch Hydrierung von VI in A. in Ggw. von PtO<sub>2</sub> unter Rühren, bis keine H<sub>2</sub>-Aufnahme mehr stattfand, 45%, F. 111—114° (Bzn.). — *3.5-Dibenzal-4-piperidon-(XIII)-Hydrochlorid*, durch 2std. Kochen der mit HCl gesätt. alkoh. Lsg. von VI, 62%, gelbe Kristalle, F. 274—276° (A.). — XIII, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>ON, aus dem vorst. Hydrochlorid mit 5%ig. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. bei Raumtemp. während 2 Stdn., blaßgelbe Kristalle, F. 183—184° (A.). — *3.5-Dibenzyl-4-piperidinolhydrochlorid*, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>ONCl, durch Hydrierung von XIII-Hydrochlorid in A. in Ggw. von PtO<sub>2</sub>, bis keine H<sub>2</sub>-Aufnahme mehr stattfand, 73%, F. 288—291°. — *1-Benzoyl-3-benzal-4-piperidon* (V), C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, u. Phenyl-bis-[1-benzoyl-4-keto-3-piperidyl]-methan (VII), C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 10 g Ia in A. wurden mit 5,3 g XII u. 1 g KOH 2 Wochen stehengelassen. Die gebildeten Kristalle, 3,6 g wurden in heißem Essigester gelöst u. daraus beim Abkühlen 2,3 g V erhalten, F. 236—240°, die nun nicht in heißem Essigester lösl. waren. Aus dem Filtrat wurde VII als Pulver erhalten, F. 272—274° (A.). Aus der ursprünglichen Reaktionsmischung wurde nach weiterem Stehen noch mehr VII erhalten, Gesamtausbeute 29%. Aus den Mutterlaugen wurden 0,05 g VI isoliert. — Die Prodd. der Kondensation von Ia mit anderen arom. Aldehyden wurden nicht näher untersucht; sondern nur die Reaktionsgeschwindigkeiten u. Ausbeuten bestimmt, vgl. Original. — [1-Benzoyl-4-piperidyliden]-cyanessigsäureäthylester (VIII), C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ia wurde mit Cyanessigester, wasserfreiem Ammonacetat, CH<sub>3</sub>COOH u. absol. Bzl. unter Entfernung des gebildeten W. 1 Stde. auf 125° erhitzt. Nach Verdünnung mit Bzl. wurde mit W. u. gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. ausgeschüttelt u. aus der Bzl.-Lsg. ein dunkelrotes Öl erhalten, das mit sd. Ae. extrahiert wurde, 76%, F. 84—86°. — [1-Benzoyl-4-cyano-4-piperidyl]-cyanessigsäureäthylester (IX), C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. a) VIII in A. wurde mit KCN in W. behandelt, die Mischung gekühlt u. mit konz. HCl u. W. versetzt. Nach 25 Min. bei Raumtemp. wurde in 5%ig. kalte HCl eingegossen u. das ölige Prod. in Bzl. aufgenommen, daraus IX mit 96% Ausbeute, F. 119—121° (Bzl.-PAe.). b) VIII wurde ½ Stde. mit 10%ig. wss. KCN-Lsg. geschüttelt u. die Lsg. mit 10%ig. HCl neutralisiert. IX wurde mit Bzl. extrahiert, 93%. — *4-Carboxypiperidyl-(4)-essigsäure* (X)-Hydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NCl. IX wurde in 25%ig. HCl 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die gebildete Benzoesäure nach dem Abkühlen mit Ae. ausgeschüttelt, die wss. Lsg. eingedampft, der Rückstand mit 30%ig. KOH bis zur Beendigung der NH<sub>3</sub>-Entw. erwärmt, die alk. Lsg. mit konz. HCl angesäuert u. eingedampft. Der Rückstand wurde mit sd. absol. A. extrahiert, die A.-Lsg. filtriert, eingengt u. bis zum Auftreten einer Trübung mit Ae. versetzt. Nach Filtration wurde das Filtrat über Nacht gekühlt u. X mit 76% Ausbeute erhalten, F. 217—219° (A.-Ae.). — Bei der Rk. von VIII mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr wurde nach der Zers. mit 10%ig. HCl VIII zurückgewonnen; 1-Benzoyl-4-phenyl-4-piperidylessigsäureäthylester konnte nicht erhalten werden. — [1-Benzoyl-4-oxyl-4-piperidyl]-essigsäureäthylester (III), C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N. Ia u. Zn wurden in absol. Ae. u. absol. Bzl. unter N<sub>2</sub> unter Rühren mit Bromessigester erwärmt. Nach 2½ Stdn. wurde abgekühlt, CH<sub>3</sub>OH u. CH<sub>3</sub>COOH zugefügt u. in W. gegossen. Nach Ansäuern mit CH<sub>3</sub>COOH wurde mit Bzl. extrahiert u. daraus III mit 92% Ausbeute erhalten, gelbes Öl, Kp.<sub>0,2</sub> 205—215°. — *4-Phenyl-4-oxypiperidinhydrochlorid*, C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ONCl. Ia in absol. Bzl. u. absol. Ae. wurde mit der Lsg. von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr in Ae. behandelt. Nach 1std. Rühren wurde mit NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. zersetzt u. aus der Ae.-Lsg.



ein gelbes Prod. erhalten, das mit KOH in W. u. A. 3 Stdn. gekocht wurde. Nach Entfernung des A. wurde W. zugegeben, die Mischung mit Ac. extrahiert u. die Ac.-Lsg. mit HCl behandelt, 16%, F. 202—204° (A.-Ae.). (J. Amer. chem. Soc. 71, 901—06. März 1949. Madison, Wis., Univ., Labor. of Organ. Chem.) SPAETH. 3221

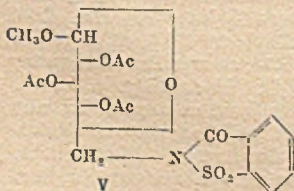
W. H. Linnell und M. J. H. Smith, *Darstellung und optische Spaltung von Acridyl-(5)-N-alaninäthylester*. Die Auffindung von d-Aminosäuren in antibiot. wirkenden Polypeptiden gab zu der Vermutung Anlaß, daß mit ihnen die antibiot. Wrkg. verknüpft sei. Es zeigte sich aber, daß synthet. Peptide, die d-Aminosäuren enthielten, keinerlei Wachstumshemmung an Bakterien bewirkten. Vielmehr scheint vor allem das Ringsyst. der Antibiotica ihre Wrkg. zu bedingen, so wie es für *Gramicidin S* und *Tyrocidin* angenommen werden darf. Vff. untersuchen deshalb die Wrkg. von *Acridyl-(5)-N-alaninäthylester* (II), einer Substanz, bei dem ein antibakteriell wirkender Kern — 5-Aminoacridin — u. eine Aminosäure — Alanin — kombiniert sind. Wegen der besseren Löslichkeit in W. wurde das Diacetat verwandt.

Versuche: 5-Chloracridin, flache, gelbe Platten, F. 118°. 10,7 g liefern in 40 g Phenol bei 80° nach Zusatz von 8,9 g Alanin, 2std. Erhitzen auf 120—125°, Eingießen in Ac., Filtration u. Waschen mit 10%ig. NH<sub>4</sub>OH 95% *D,L-Acridyl-(5)-N-alanin* (I), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus viel A. gelbes, körniges Pulver, F. 214° (Zers.); lösl. nur in Eisessig. *Monooacetat*, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, mit kaltem Eisessig nach Äthylätherzugabe; hellgelbes Pulver, F. 226° (Zers.). *Monohydrochlorid*, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl, mit alkoh. HCl nach Äthylätherzugabe; gelbes, in W. lösl. Pulver, F. 170° (Zers.). — *I-Äthylester* (II) C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, zu 80% aus I, A. u. HCl nach Gießen auf 10%ig. NH<sub>4</sub>OH + Eis u. Ausziehen des Öls mit Chlf.; aus 70%ig. A. hellgelbe Prismen, F. 75°; unlösl. in W., leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln; grünlische Fluorescenz der verd. alkoh. Lsg. im UV u. Sichtbaren. *II-Diacetat*, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, aus Bzl. gelbe, nadelige Kristalle, F. 117°. *II-Monohydrochlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, aus der Veresterungsmischung durch Abkühlen; gelbe Nadeln, F. 193°. *II-Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, gelbes Pulver, F. 194°. *Styphnat*, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>10</sub>N<sub>5</sub>, F. 178°. *Pikrolonat*, C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>N<sub>6</sub>, F. 227° (Zers.). — *II-(+)-Tartrat*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, aus 8 g II u. 4 g (+)Weinsäure in A. zu 87%; F. 165° (Zers.); [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +18° (4% in W.). — (+) *Acridyl-(5)-N-alaninäthylester* (+)tartrat, aus 20 g der vorst. Verb. durch Kristallisation aus 80%ig. A.; Ausbeute 7 g; F. 118°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +54,5° (4% in W.). — (+) *Acridyl-(5)-N-alaninäthylester*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2 g (+) Tartrat in 50 cm<sup>3</sup> W. + 30 cm<sup>3</sup> Bzl. durch tropfenweise Zugabe von 1%ig. NH<sub>2</sub>OH, wobei der jedesmal ausfallende Nd. in das Bzl. geschüttelt wird; Ausbeute 1,05 g; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +128° (2% in 96%ig. A.). *Pikrat*, C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>9</sub>N<sub>5</sub>, F. 175°. — (-) *Acridyl-(5)-N-alaninäthylester* (-)tartrat, aus der Mutterlauge des (+) Ester-(+)tartrats bei Zimmer-temp. durch Abfiltrieren des Nd. nach 2 Tagen, Beseitigung des Lösungsm. u. Umkristallisieren des Rückstandes aus absol. A. bis zur konstanten Drehung; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -19,5° (4% in W.); kein scharfer Schmelzpunkt. — (-) *Acridyl-(5)-N-alaninäthylester*, Isolierung wie die (+)-Verb.; gelbes, viscoses Öl; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -122° (2% in 96%ig. A.). (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 28—33. Jan. 1949. London, Univ., School of Pharm.) KRONEBERG. 3221

Frank Kipnis und John Ornelat, *Thiophen-2-methylisothiuroniumchlorid* und 2-[*Thiophen-2'-methylthio*]-4-methyl-6-oxypyrimidin. *Thiophen-2-methylisothiuroniumchlorid*, Thiophen-2-methylchlorid u. Thioharnstoff in absol. A. wird 5 Stdn. lang unter Rühren gekocht u. dann dest., um die flüchtigen Verb. zu entfernen, u. mit trockenem Ae. gewaschen, Kristalle, F. 160—161°; Ausbeute 98%. — 2-[*Thiophen-2'-methylthio*]-4-methyl-6-oxypyrimidin, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, vorst. Verb. (0,06 Mol), frisch dest. Acetessigester (0,085 Mol) u. absol. A. wird unter Rühren auf 0° abgekühlt u. dann eine alkoh. Lsg. von Na-Äthylat (0,161 Mol) innerhalb einer Stde. zugetropft. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemp. wird das Lösungsm. im Vakuum abdest. u. der Rückstand mit Eisessig lackmussauer gemacht. Der dabei resultierende Nd. wird mit W. gewaschen u. aus A. umkrist., F. 161°; Ausbeute 50%. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2271. Juni 1949. Morris Plains, N. J., American Home Foods, Inc., Res. Labor.) MOHR. 3252

E. Hardegger und O. Jucker, *Derivate der 3,6-Anhydroglucose und des Glucose-6-jodhydrins*. In Ergänzung früherer Mitt. (Helv. chim. Acta 31, [1948.] 2247) wird die Umwandlung von 3,4-Diacetyl-2-tosyl-β-methylglucosid-6-jodhydrin in das am C<sup>2</sup>

tosylierte Chinovosederiv. II durch katalyt. Hydrierung beschrieben. Einw. von Alkali auf 3,4-Diacetyl-2,6-ditosyl-β-methylglucosid führte zum 2-Tosyl-3,6-anhydro-β-methylglucopyranosid (III). Dem daraus hergestellten Ditosylat muß eine pyranoide Form zukommen, da das entsprechende Furanosid IV, dessen Darst. beschrieben wird, sich nach F. u. opt. Drehung als ident. mit dem von OHLE u. WILCKE (Ber. dtsh. chem. Ges. 71, [1938.] 2316) auf anderem Wege hergestellten 3,6-Anhydrodito-

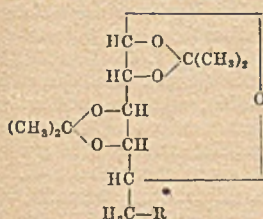




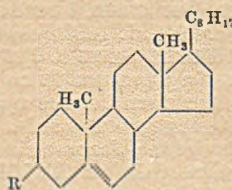
*sylylfuranosid* erwies u. sich von dem aus III erhaltenen Ditosylat erheblich unterscheidet. Ein weiteres an C<sup>2</sup> tosyliertes Deriv. VII der *3,6-Anhydroglucose* wurde dargestellt, für das auf Grund der C- u. H-Werte, der Abwesenheit von N u. der spezif. Drehung von  $-20^\circ$  die Konst. einer  $\beta$ -1,4-Diacetyl-2-tosyl-3,6-anhydroglucopyranose angenommen wird. Das Saccharinderiv. V konnte aus 2,3,4-Triacetyl- $\beta$ -methylglucosid-6-jodhydrin (I) mit Saccharinnatrium leicht erhalten werden, ebenso das *Pyridiniumtosylat* VI. Einen nicht geklärten Verlauf nahm die Umsetzung von I mit Pyridin u. AgNO<sub>2</sub>. Das in W. u. verd. HCl unlösl. Reaktionsprod. schmolz bei 222° u. enthielt keinen N. Sämtliche, auch früher beschriebene 1-Acetyl-2-tosylglucosederiv. haben die Eig., daß sie FERLINGSche Lsg. auch beim Kochen nicht reduzieren.

Versuche: 3,4-Diacetyl-2-tosyl- $\beta$ -methylchinovosid (II), C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>S, aus 3,4-Diacetyl-2-tosyl- $\beta$ -methylglucosid-6-jodhydrin in CH<sub>3</sub>OH mit RANEY-Ni, Diäthylamin u. H<sub>2</sub>, aus A. Nadeln, F. 141°;  $[\alpha]_D = +1,4^\circ$  (c = 0,3 in Chlf.). — 4-Acetyl-2-tosyl-3,6-anhydro- $\beta$ -methylglucopyranosid, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>S, aus 2-Tosyl-3,6-anhydro- $\beta$ -methylglucopyranosid (III) mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin, aus Feinsprit F. 92°;  $[\alpha]_D = +20,5^\circ$  (c = 1,1 in Chlf.). — 2,5-Ditosyl-3,6-anhydro- $\beta$ -methylglucopyranosid (IV), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>, aus 3,6-Anhydro- $\beta$ -methylglucopyranosid mit Tosylchlorid u. Pyridin, aus CH<sub>3</sub>OH feine Blättchen, F. 130°;  $[\alpha]_D = +60^\circ$  (c = 1,0 in Chlf.). —  $\beta$ -1,4-Diacetyl-2-tosyl-3,6-anhydroglucopyranose (VII), C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>S.  $\alpha$ -1,3,4-Triacetyl-2,6-ditosylglucose in A. mit NH<sub>3</sub> sättigen u. nach Eindampfen Rückstand mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin behandeln, aus A. F. 116°;  $[\alpha]_D = -16^\circ$  (c = 0,9 in Chlf.). — Saccharinderiv. V, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>NS, aus 2,3,4-Triacetyl- $\beta$ -methylglucosid-6-jodhydrin (I) mit Saccharinnatrium in Diäthylenglykol u. W., aus CH<sub>3</sub>OH F. 210°;  $[\alpha]_D = -22^\circ$  (c = 0,8 in Chlf.). V ist geschmacklos u. in den üblichen organ. Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAc. gut löslich. —  $\beta$ -1,2,3,4-Tetraacetylglucose-6-pyridiniumtosylat (VI), C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>12</sub>NS, aus  $\beta$ -1,2,3,4-Tetraacetylglucose-6-jodhydrin u. Ag-Tosylat in Pyridin, aus Bzl.-Ac. F. 230° (Zers.);  $[\alpha]_D = -20^\circ$  (c = 0,7 in W.). — Umsetzung des Jodhydrins I mit Pyridin u. AgNO<sub>2</sub>, gab aus CH<sub>3</sub>OH feine Nadeln, F. 222°;  $[\alpha]_D = -18^\circ$  (c = 0,4 in CH<sub>3</sub>OH), unlösl. in W. u. 2n HCl. (Helv. chim. Acta 32, 1158—62. 2/5. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) AMELUNG. 3400

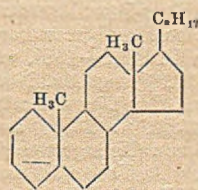
H. Schmid und P. Karrer, Über die Umsetzungsprodukte von Toluolsulfonsäureestern mit Lithiumaluminiumhydrid. Toluolsulfonsäureester setzen sich mit LiAlH<sub>4</sub> in sd. Bzl.-Ac., manchmal erst nach Stdn., um. Dabei wird entweder der p-Toluolsulfonsäurerest durch H ersetzt (I-Menthyltosylat zu p-Menthan, 6-Toluolsulfodiäceton-D-galaktose < 1.5 > [I])



I R = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>(p)  
II R = H

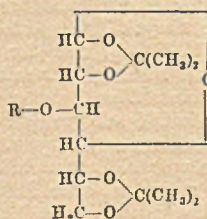


III R = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>(p)  
IV R = H

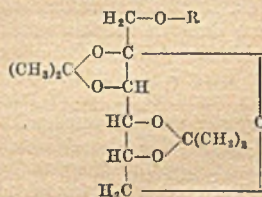


V

zu Diaceton-D-fucose < 1.5 > [II], Cholesterintosylat [III] zu Cholesten [IV] u. wahrscheinlich Isocholesten [V], oder der Ester wird reduktiv zum Alkohol aufgespalten; so entsteht aus der Diaceton-3-p-tosyl-D-glucose < 1.4 > (VI) Diaceton-D-glucose < 1.4 > (VII), aus 1-Tosyl- $\beta$ -diaceton-D-fructose < 2.6 > (VIII)  $\beta$ -Diaceton-D-fructose < 2.6 > (IX) u. aus Phenyltosylat Phenol; neben p-Toluolsulfonsäure wurden stets weitere Reduktionsprod. der p-Toluolsulfonsäure gebildet.



VI R = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>(p)  
VII R = H



VIII R = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>(p)  
IX R = H

Versuche (unter Mitarbeit von P. Dinkel und H. Bickel): 6,85 g l-Menthyltosyl-ester (F. 93—96°) liefern nach 1/2std. Extraktion mit 30 cm<sup>3</sup> Ae. + 0,84 g LiAlH<sub>4</sub> im Sieden, Gießen auf Eiswasser, Zugeben von etwas Alkali, Absaugen, Waschen mit Ae., Ausziehen der wss. Phase mit dieser Ae.-Lsg. u. Dest. neben 1,3 g Ausgangsprod. ein Öl, Kp.<sub>750</sub> 165—167°, das hauptsächlich aus p-Menthan neben sehr wenig Menthen besteht.



— 6,43 g 6-Toluolsulfodiäceton-D-galaktose  $<1.5>$  (I), F. 89–91° (Ac.-Pae. u. CH<sub>3</sub>OH), führen in Bzl. nach Abdest. des Lösungsm. bis auf 7 cm<sup>3</sup>, Zusatz von 14 cm<sup>3</sup> Ae. + 0,63 g LiAlH<sub>4</sub>, 12std. Kochen, Zusatz von weiteren 0,3 g LiAlH<sub>4</sub>, 18std. Kochen, Zugabe von Essigester, Gießen auf Eiswasser u. Aufarbeitung zu 2,24 g Diäceton-D-fucose  $<1.5>$  (II), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, Kp. bei 120° Luftbadtemp./11 mm;  $[\alpha]_D^{14,5} = -51,5^0$  (c = 1,613, Chlf.). Daraus D-Fucose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>, in 85%ig. Ausbeute; F. 139–142° (absol. A.);  $[\alpha]_D^{13,5} = +75,0^0$  Enddrehung (c = 1,560 in W.). — 6,54 g Cholesterintosylester (III), F. 131–132°, bilden in Bzl. nach Einengen auf 20 cm<sup>3</sup>, Versetzen mit 40 cm<sup>3</sup> Ae. + 0,46 g LiAlH<sub>4</sub>, 20std. Kochen u. Aufarbeitung 4,15 g Kristalle (F. 62–64°), die in Pae. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zweimal chromatographiert wurden; aus den letzten Fraktionen wurden 0,73 g Cholesten (IV), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>, gewonnen; F. 91–92° (Ac.-A. u. Aceton);  $[\alpha]_D^{16} = -52,9 \pm 2^0$  (c = 1,40, Chlf.). Aus den ersten Fraktionen der zweiten Chromatographie wurden nach nochmaliger Reinigung an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,78 g Isocholesten (V), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>, erhalten; aus Ae.-A. u. Aceton, F. 78–79°;  $[\alpha]_D^{19} = +80 \pm 2^0$  (c = 1,500 in Chlf.). — Aus 4,09 g Diäceton-3-p-tosyl-D-glucose  $<1.4>$  (VI, F. 121–122°), erhält man in Bzl. mit Ae. + 0,58 g LiAlH<sub>4</sub> nach 28std. Kochen unter Wasserausschluß, Aufarbeitung, Umlösen der Kristallmasse aus Ae.-Pae., Aufnehmen in W. zunächst 0,1 g VI zurück, dann nach Sättigen der wss. Lsg. mit KCl durch Ausschütteln mit Ae. reine Diäceton-D-glucose  $<1.4>$  (VII), F. 110–111°;  $[\alpha]_D^{15} = -18,4^0$  (c = 1,20 in W.). Aus dem ursprünglichen, alkal. Filtrat läßt sich durch Ansäuern p-Toluolsulfinsäure gewinnen, F. 87–88° (Ac.-Pae.). —  $\beta$ -Diäceton-1-p-tosyl-D-fructose  $<2.6>$  (VIII), aus  $\beta$ -Diäceton-D-fructose  $<2.6>$  (IX), F. 95–97°, u. p-Tosylchlorid in Pyridin nach 16std. Rk. u. Gießen auf Eiswasser; F. 83–84° (CH<sub>3</sub>OH-W. u. Ae.-Pae.). 7,55 g VIII geben in Ae. + 0,70 g LiAlH<sub>4</sub> nach 48std. Kochen u. Aufarbeitung 3,5 g IX, die von unveränderter VIII durch Aufnehmen in W., Filtration, Aussalzen mit KCl u. Ausäthern gereinigt wurden;  $[\alpha]_D^{13,5} = -33,2^0$  (c = 2,50 in W.). Aus der Ae.-Pae.-Mutterlauge konnte durch Dest. bei 90–100°/11 mm p,p'-Ditolyldisulfid, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>, isoliert werden; F. 44–45° (A.-W.). — Nach 2½ tägiger Extraktion von 7,84 g Phenyltosylat, F. 93–94,5°, mit Ae. + 1,19 g LiAlH<sub>4</sub>, Aufarbeitung, Ansäuern des alkal. Filtrats, Ausziehen mit Ae., vorsichtigem Eindampfen, erneutem Ausziehen mit Ae. in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., Eindampfen, Aufnehmen in W. u. Füllen mit Br<sub>2</sub> wurde Tribromphenolbrom, F. 94–95° (A.-W.), erhalten. Der in W. unlösl. Rückstand bestand aus p,p'-Ditolyldisulfoxyd, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 77–78° (absol. A.). (Helv. chim. Acta 32. 1371–78. 1/8. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) NITZSCHE. 3400

Yves-René Naves und Pierre Bachmann, Über das 4-Phenylsemicarbazon des  $\beta$ -Jonons. Vff. beschrieben früher (vgl. C. 1944. I. 1093) ein Phenylsemicarbazon des  $\beta$ -Jonons (I) vom F. 157,5–158°, während BÜCHLI, SEITZ u. JEGGER (vgl. C. 1950. I. 46) F. 160° (160 bis 162°) angeben. Neue Verss. ergaben den F. zu 161,5–162° (korr.). Die Absorption alkoh. Lsgg. von I zeigt ein Maximum bei 290 m $\mu$  ( $\epsilon = 30050$ ), während früher (vgl. C. 1950. I. 1856)  $\epsilon = 29550$  angegeben wurde. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Jononsemicarbazon (II) lagert es sich teilweise in  $\alpha$ -Jononsemicarbazon um. Bei kurzem Erhitzen von II mit Anilin erhält man I, während das im C. 1944. I. 1093 beschriebene Prod., F. 151 bis 152°, eine Mischung von I mit dem  $\alpha$ -Jononderiv. darstellt. (Helv. chim. Acta 32. 966. 2/5. 1949. Vernier-Genève, L. Gioiaudan et Cie. S. A., Labor. de recherches.) OFFE. 3550

G. W. Perold, K. Meyerhans, O. Jeger und L. Ruzicka, Zur Kenntnis der Triterpene. 140. Mitt. Über weitere Abbaureaktionen des Friedelins. (139. vgl. C. 1950. I. 1099.) Das aus dem im Kork enthaltenen pentacycl. Triterpenketon Friedelin, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, mit SeO<sub>2</sub> erhältliche Norfriedelin (IV), C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>, mit der Gruppierung  $-\text{CO}-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-$  im Ring A gibt mit Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in Eisessig oder mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 80° ein neutrales Oxydationsprod. C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub> (I), welches zu dem Dimethylester C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub> (II) verestert u. auch wieder rückverseift werden konnte. Die OsO<sub>4</sub>-Oxydation von I führt zu einem Dianhydrid C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> (III), womit eine in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zur Anhydridgruppe vorhandene, nicht hydrierbare Doppelbindung nachgewiesen wurde. Demnach ist I das Anhydrid einer instabilen  $\alpha$ - $\beta$ -ungesätt. Norfriedelensäure; mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> wird demnach die C-C-Bindung zwischen den beiden CO-Gruppen gespalten. — Der weitere Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Abbau von III u. die Ozonisation von I führen zu einem Oxydationsprod. C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O (V), das eine CO-Gruppe enthält u. nach CLEMMENSEN zu dem gesätt. KW-stoff C<sub>25</sub>H<sub>44</sub> (VI) red. werden kann. V kann ferner zu einem Alkohol C<sub>25</sub>H<sub>44</sub>O (VII) red. werden, womit erwiesen ist, daß es ein gesätt., tetracycl. Keton ist, das noch 4 Ringe des ursprünglichen C-Gerüsts enthält. — I reagiert nicht mit alkohol. KOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IV führt dagegen zu einer Säure C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> (VIII), deren COOH-Gruppe ster. nicht behindert ist; sie enthält eine Doppelbindung, die auf Grund des UV-Absorptionsspektr. nicht in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zur COOH-Gruppe angeordnet sein kann. Ihr Methylester läßt sich mit OsO<sub>4</sub> zu einem gesätt. Oxyllacton C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> (IX) oxydieren. Wahrscheinlich ist VIII eine  $\beta$ - $\gamma$ -ungesätt. Säure;



sie verliert leicht CO<sub>2</sub> unter Bldg. eines Gemisches von *KW*-stoffen C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>, aus dem mit alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine einheitliche *Verb.* C<sub>22</sub>H<sub>42</sub> erhalten werden konnte. Durch Se-Dehydrierung kommt man von VIII zu 1.2.5.6-Tetramethylnaphthalin (X), einem ungesätt. *KW*-stoff C<sub>24</sub>H<sub>30</sub> oder C<sub>22</sub>H<sub>38</sub> mit einem Benzolring, einem gesätt. *KW*-stoff C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>, verschied. von VI, u. einer vollständig aromatisierten *Verb.* C<sub>21</sub>H<sub>18</sub> bzw. C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>, die auf Grund des Absorptionsspektr. als *alkyliertes Chrysen* angesprochen wird.

Versuche (Alle FF. korr., bestimmt in einer im Hochvakuum evakuierten Capillare): *Norfriedelendisäuredimethylester* (II), C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, aus 0,3 g *Norfriedelendisäureanhydrid* (I) in 75 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH durch 4std. Kochen mit 0,3 cm<sup>3</sup> 50%ig. KOH, Zugabe von 4 cm<sup>3</sup> (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, 4std. Kochen, Abdampfen im Vakuum, Zugabe von verd. NaOH, Ausziehen mit Ae.-Chlf., Anspritzen mit CH<sub>3</sub>OH, Lösen in PAe.-Bzl. (1:1), Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Eluierung mit dem gleichen Gemisch; Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, W., F. 158°; [α]<sub>D</sub> = +7° (c = 0,94 in Chlf.). — Die alkal. Verseifung von II mittels 0,5 n alkoh. KOH führte nach 3std. Kochen, Eindampfen im Vakuum, Ausschütteln des in W. aufgeschlämmten Rückstandes mit Ae.-Chlf., Waschen mit verd. NaOH zu einem in den Laugeschichten vorhandenen schwerlös. Salz, das mit verd. Säure zerlegt wurde; Aufnehmen in Ae.-Chlf. u. Umkristallisieren aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH; F. 238° (Zers.); es liegt I, C<sub>29</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, vor; [α]<sub>D</sub> = -44° (c = 1,17 in Chlf.). — Die Ozonisation von I in CCl<sub>4</sub>, Essigester oder Dioxan führt nach Eindampfen bei 50° im Vakuum, Kochen mit W., Aufnehmen in Ae.-Chlf., u. üblicher Aufarbeitung zu Prodd., die in PAe.-Bzl. (1:1) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurden; Eluierung mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch; aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH Nadeln von V, C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O, F. 208–209°; [α]<sub>D</sub> = +38° (c = 1,10 in Chlf.). Mit Benzopersäure oder CrO<sub>3</sub> bei 20° läßt sich V nicht oxydieren. — *Norfriedelandioldisäureanhydrid* (III), C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub>, aus 0,17 g I in 7 cm<sup>3</sup> Bzl. durch 45 tägige Rk. mit 0,101 g OsO<sub>4</sub> u. 0,1 cm<sup>3</sup> Pyridin im Dunkeln, Eindampfen im Vakuum, Lösen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. 17std. Schütteln mit 3,4 g Mannit u. 0,5 g KOH in 35 cm<sup>3</sup> W. bei 20°; aus Bzl., F. 212°; [α]<sub>D</sub> = -2° (c = 1,27 in Chlf.). — 0,111 g III liefern nach Lösen in wenig Chlf., 16std. Rk. mit 0,129 g (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Pb in Chlf. bei Zimmertemp., Verdünnen mit Ae., Ausschütteln mit W. u. Filtrieren eines Nd. der Zus. C<sub>26</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>Pb · 2 H<sub>2</sub>O, der ein hydratisiertes *Pb*-Salz der *Norfriedelandioldisäure* sein dürfte. Der in Ae. lös. Anteil lieferte nach Aufarbeitung, Zugabe von W. zum Rückstand, 1½std. Kochen, Zugabe von Ae. u. Aufarbeitung eine neut. ale Substanz, die in PAe.-Bzl. (1:1) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde u. sich als V erwies. — V läßt sich mit amalgamiertem Zn-Staub in Eisessig + wenig konz. HCl nach Chromatographie zu dem *KW*-stoff C<sub>25</sub>H<sub>44</sub> (VI) reduzieren; aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH, F. 165–166°; [α]<sub>D</sub> = +15° (c = 0,96 in Chlf.). Bei der Red. mit Na in A. führt V dagegen nach Chromatographie des Rohprod. in PAe.-Bzl. (1:1) an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu dem *Alkohol* C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O (VII); aus Ae.-PAe. Nadeln, F. 193–194°; [α]<sub>D</sub> = +16° (c = 0,75 in Chlf.). *Tribromacetal*, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>, aus VII in Bzl. + Pyridin u. Tribromacetylchlorid in Bzl.; aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 237 bis 238° (Zers.). — Die Oxydation von IV in sd. A. u. 2%ig. äthanol. KOH, die tropfenweise zugegeben wird, mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in A. führt nach Kochen, Einengen, Ansäuern, Ausäthern, Ausziehen mit Soda u. Aufarbeitung zur *Säure* C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub> (VIII); aus Chlf.-Essigester u. Chlf.-Methanol kleine Nadeln, F. 249–250° (Zers.); [α]<sub>D</sub> = -51° (c = 0,99 in Chlf.). *Methylester*, C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>, mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, nach Chromatographie in PAe.-Bzl. (10:1) aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH lange, flache Nadeln, F. 166°; [α]<sub>D</sub> = -50° (c = 1,03 in Chlf.). *Athylester*, C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>, mit A. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Reinigung ebenfalls durch Chromatographie; aus A.-W. Nadeln, F. 99–100°; [α]<sub>D</sub> = -48°. VIII u. ihre Ester geben mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> eine gelbe Farbreaktion. Der Methylester läßt sich in Ae. mit OsO<sub>4</sub> nach 14 tägigen Stehen bei Zimmertemp. im Dunkeln, Abdampfen, Aufnehmen in einem Gemisch aus Bzl., A., Mannit, KOH u. W., 3std. Kochen, Aufarbeitung, Chromatographie u. Eluierung mit Ae. zu dem *Oxylacton* C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> (IX) oxydieren; Nadeln, F. 236–237° (Ac.). Die ungesätt. Säure VIII gibt nach Einschmelzen im Hochvakuum, 1½std. Erhitzen auf 270°, 2std. Kochen mit 0,5 n KOH u. Chromatographie der neutralen Anteile in PAe. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein Gemisch der *KW*-stoffe C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>, das mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> reagiert; F. 120–140° (Chlf.-CH<sub>3</sub>OH); [α]<sub>D</sub> = +26° (c = 0,78 in Chlf.). Dieses Gemisch läßt sich durch ½std. Kochen mit A. u. weniger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> quantitativ zu einem einheitlichen *KW*-stoff C<sub>22</sub>H<sub>42</sub> isomerisieren; aus Chlf.-CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 158–159°; [α]<sub>D</sub> = -19° (c = 0,89 in Chlf.); Rk. mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Nach 6std. Rk. von in einem Rohr im Hochvakuum mit Se eingeschmolzener ungesätt. Säure VIII bei 260–270°, dann 15 Stdn. bei 330°, Ausspülen mit Ae., Waschen mit verd. NaOH u. Abdest. des Ae. wurden 3 Fraktionen erhalten; die bei 100–225°/11 mm übergehende wurde in Pentan an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert, zunächst mit Pentan u. dann mit Hexan-Bzl. (100:1) u. PAe.-Bzl. (1:1) eluiert; aus den beiden letzteren Eluaten wurde eine Substanz erhalten, die sich fraktioniert sublimieren ließ; der bei tieferer Temp. sublimierende Anteil bestand aus 1.2.5.6-Tetramethylnaphthalin (X), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>, F. 115–116°. *Trinitrobenzolat*, C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 181–182°. Aus der 2. Fraktion der Dehydrierung



ließ sich nach Chromatographie in Pentan ein *Dehydrierungsprod.*  $C_{24}H_{38}$  oder  $C_{25}H_{38}$ , F. 143–144° (A.) isolieren;  $[\alpha]_D = +3^\circ$  (c = 1,05 in Chlf.). Ein Trinitrobenzoladdukt wurde nicht gegeben. Dieselbe Verb. wurde auch aus der hochsd. Fraktion der Dehydrierung erhalten, wenn diese in Pentan chromatographiert wurde; sie liegt dann bei der Eluierung mit Pentan in dem zweiten der gewonnenen verschied. Eluate vor; aus dem ersten werden flache Nadeln des *KW-stoffes*  $C_{25}H_{44}$  isoliert; F. 155–156° (A.-W.);  $[\alpha]_D = +26^\circ$  (c = 0,25 in Chlf.); keine Rk. mit  $C(NO_2)_4$ ; nicht ident. mit VI. — Die weitere 114std. Se-Dehydrierung der zunächst erhaltenen Dehydrierungsprod. im Vakuum bei 330° führt neben X zu einem *Di-* oder *Trimethylchrysen*  $C_{25}H_{10}$  oder  $C_{21}H_{18}$ , aus A.-W., dann Hochvakuumsublimation, F. 153–155°; braunrote  $C(NO_2)_4$ -Reaktion. (Helv. chim. Acta 32. 1246–57. 15/6. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.)

NITZSCHE. 3550

C. B. Roth und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 141. Mitt. *Vergleich des Euphol mit Kryptosterin*. (140. vgl. vorst. Ref.) Es sollten die Zusammenhänge zwischen *Kryptosterin* (VII) aus Hefe u. *Euphol* (I) aus Euphorbium, isomere, zweifach ungesätt. tetracycl. Terpenalkohole, geprüft werden. Vorsichtige  $CrO_3$ -Oxydation von I führt zu *Euphadienon* (II), das nach dem UV-Absorptionsspektr. isolierte CO-Gruppen enthält. WOLFF-KISHNER-Red. von II liefert *Euphadien* (III), das zu dem einfach ungesätt. *Euphen* (IV) hydriert werden kann. Dieses entsteht auch aus *Euphenol* (*Dihydroeuphol*) mit  $CrO_3$  über *Euphenon* (VI). Da IV nicht mit *Kryptosten* (V, von RUZICKA u. Mitarbeitern, Helv. chim. Acta 27. [1944.] 488, als *Dihydrolanosten* bezeichnet) u. auch nicht mit irgendeinem anderen bereits bekannten einfach ungesätt., tetracycl. KW-stoff  $C_{30}H_{52}$  ident. ist, muß I ein von VII verschied. C-Gerüst haben oder/u. sich von diesem in der Lage der reaktionsträgen Doppelbindung unterscheiden; diese besitzt bei IV analoge Eig. wie die nicht hydrierbare Doppelbindung des isomeren V. Aus dem Infrarotspektr. wird entnommen, daß sie in beiden Fällen 4fach substituiert sein muß. IV u. V liefern bei vorsichtiger  $CrO_3$ -Oxydation isomere *Verbb.*  $C_{30}H_{48}O_2$  mit ident. UV-Absorptionsspektrum.

Versuche (Alle FF. korr. u. in einer im Hochvakuum evakuierten Capillare bestimmt): *Euphadienon* (II),  $C_{30}H_{48}O$ , a) aus 200 mg Euphol (I) u. 1 g Cu-Pulver durch 8minütiges Erhitzen auf 330°, Versetzen mit Chlf., Abfiltrieren, Chromatographie an  $Al_2O_3$  u. Eluierung mit PAe.; Ausbeute 110 mg; b) aus 870 mg I in Bzl. durch Oxydation mit 1,08 g  $CrO_3$  in wss. Essigsäure, 40std. Schütteln u. Chromatographie der neutralen Anteile; Ausbeute 504 mg; aus Ac.- $CH_3OH$  oder  $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ , F. 119–120°;  $[\alpha]_D = +69^\circ$  (c = 0,992 in Chlf.). *Semicarbazon*,  $C_{31}H_{51}ON_3$ , Reinigung durch Chromatographie u. Eluierung zunächst mit PAe.-Bzl. (1:1) zur Beseitigung von unverändertem II, dann mit Ac.- $CH_3OH$  (1:1); F. 181–182° ( $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ ). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{39}H_{52}O_4N_4$ , F. 151–152° ( $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ ). — Nach Lösen von 80 mg II in absol. A., 1std. Kochen mit 0,4 cm<sup>3</sup>  $N_2H_4 \cdot H_2O$ , 36 std. Erhitzen des Prod. mit der Lsg. aus 200 mg Na in 3 cm<sup>3</sup> A. im Rohr auf 195°, Aufarbeitung u. Chromatographie in PAe. an  $Al_2O_3$  wurden 70 mg *Euphadien* (III),  $C_{30}H_{50}$ , erhalten; aus  $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ , F. 102°;  $[\alpha]_D = +38^\circ$  (c = 1,055 in Chlf.). — *Euphenon* (VI),  $C_{29}H_{50}O$ , a) aus 2,2 g II durch mehrstd. Hydrierung mit 1,1 g vorhydriertem 5%ig. Pd- $CaCO_3$ -Katalysator, Aufarbeiten, Chromatographie u. Eluierung mit PAe.; Ausbeute 2 g; b) aus 287 mg Euphenol in Bzl. durch 140std. Oxydation mit 390 mg  $CrO_3$  in wss. Eisessig bei Zimmertemp.; die Neutralteile wurden chromatographiert; Ausbeute 174 mg; aus  $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ , F. 68°;  $[\alpha]_D = +66^\circ$  (c = 0,864 in Chlf.). *Semicarbazon*,  $C_{31}H_{53}ON_3$ , Reinigung durch Chromatographie u. Eluierung mit Ac.- $CH_3OH$  (1:1); F. 125° ( $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ ). *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{39}H_{54}O_4N_4$ , F. 126–127° ( $CH_3OH$ ). — *Euphen* (IV),  $C_{30}H_{52}$ , a) aus III durch  $PtO_2$ -Hydrierung in Essigester-Eisessig bis zur Aufnahme von 1  $H_2$ , Aufarbeitung u. Chromatographie in PAe.; b) aus VI ähnlich wie III aus II; F. 60,5–61° ( $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ );  $[\alpha]_D = +34^\circ$  (c = 1,009 in Chlf.). — 291 mg IV in Eisessig lassen sich mit 197 mg  $CrO_3$  in 90%ig. Essigsäure nach 4std. Rk. bei 40° u. 15 Stdn. bei Zimmertemp., Aufarbeitung u. Chromatographie der Neutralteile in PAe. zu 138 mg der gelb gefärbten *Verb.*  $C_{30}H_{48}O_2$  oxydieren; F. 75,5–76,5° ( $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ );  $[\alpha]_D = +24^\circ$  (c = 1,303 in Chlf.). — Eine *isomere Verb.*  $C_{30}H_{48}O_2$  entsteht zu 216 mg, wenn 314 mg *Kryptosten* (V), F. 72–73°, ebenso oxydiert werden; F. 117–118° ( $CH_2Cl_2$ - $CH_3OH$ );  $[\alpha]_D = +90^\circ$  (c = 0,681 in Chlf.). (Helv. chim. Acta 32. 1620–26. 1/8. 1949.)

NITZSCHE. 3550

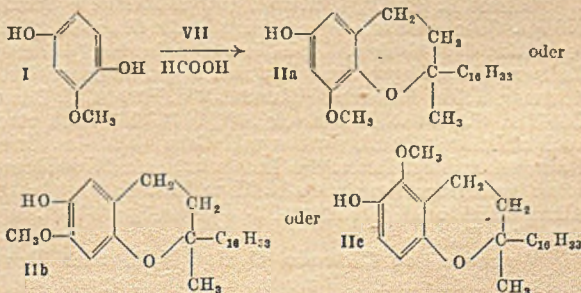
K. Seitz und O. Jeger, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 142. Mitt. *Über die Isolierung eines unbekannt. tetracyclischen Alkohols*  $C_{30}H_{50}O$  aus „shea-nut“-Öl. (141. vgl. vorst. Ref.) HEILBRON u. Mitarbeiter (J. chem. Soc. [London] 1949. 444) beschrieben die Isolierung eines 2fach ungesätt., tetracycl. *Alkohols*  $C_{30}H_{50}O$  (I), den sie *Butyrospermol* nannten. Die Verb. ist ident. mit einem von Vff. aus „shea-nut“-Öl (von der Sapotaceae *Butyrospermum Parkii*) erhaltenen Alkohol. Bei der Isolierung von *Basseol* (III) wurden 3% Unverseifbares erhalten, aus dem nach Acetylierung neben  $\beta$ -Amyrinacetat (IV) u. Lupeolacetat



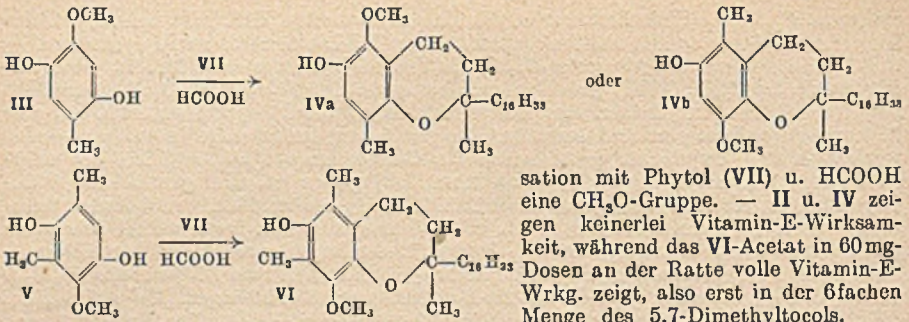
ein *Acetat*  $C_{32}H_{52}O_2$  (II) isoliert wurde, das sich zu I verseifen ließ. I ist nicht ident. mit III, denn das I-Acetat läßt sich im Gegensatz zum III-Acetat nicht zu IV cyclisieren. — II läßt sich zu dem *Dihydroacetal*  $C_{32}H_{54}O_2$  (V) hydrieren, aus dem der entsprechende *Dihydroalkohol*  $C_{30}H_{52}O$  (VI) gewonnen werden kann. Ein *Triol*  $C_{30}H_{52}O_3$  (VII) entsteht aus II durch  $OsO_4$ -Oxydation. Aus diesen Rkk. folgt, daß I doppelt ungesätt. ist, eine leicht reagierende u. eine reaktionsträge Doppelbindung besitzt u. tetracycl. ist. — Die vorsichtige  $CrO_3$ -Oxydation von I liefert die *Carbonylverb.*  $C_{30}H_{44}O$  (VIII), die wahrscheinlich ein zweifach ungesätt. Keton ohne Konjugation ist. VIII gibt bei der  $OsO_4$ -Oxydation ein *Ketodiol* (IX), das sich mit  $Pb(OCOCH_3)_4$  spalten läßt, wobei *Aceton* nachgewiesen werden kann. Durch diese Rk. ist die Verschiedenheit des I von III wiederum gezeigt, denn letzteres besitzt eine  $CH_2$ -Gruppe. In der Lage der reaktionsfähigen Doppelbindung ist I Kryptosterin u. Euphol ähnlich. — VI läßt sich zum *Dihydroketon*  $C_{30}H_{50}O$  (X) oxydieren, dessen WOLFF-KISHNER-Red. den ungesätt. tetracycl. KW-stoff  $C_{30}H_{52}$  (XI) liefert, verschied. von allen bisher bekannten tetracycl. KW-stoffen. In XI ist nach dem Infrarotspektr. die Doppelbindung anscheinend vollständig substituiert.

Versuche (Alle FF. korr. u. in einer im Hochvakuum evakuierten Capillare bestimmt): 500 g „shea-nut“-Öl liefern nach 5std. Kochen mit alkoh. KOH, Abgießen der heißen Lsg., Verdünnen mit 1 Liter W., Extraktion mit Pae., Waschen mit 50%ig. A. u. Abdest. des Lösungsm. ca. 15 g Unverseifbares als goldgelbes, zähes Öl. Nach 1std. Kochen von 160 g Unverseifbarem mit 320 cm<sup>3</sup> Pae., Abfiltration von 53 g einer bei etwa 150° schm. Substanz, 1½std. Acetylierung des nach Eindampfen des Filtrats erhaltenen Rückstandes mit Acetanhydrid u. fraktionierter Kristallisation aus A. wurden zunächst Spitzenfraktionen aus  $\beta$ -*Amyrinacetat* (IV) u. *Lupeolacetat* (IV) erhalten, F. oberhalb 150°; nach Einengen der Mutterlaugen wurden bei ca. 100° schm. Kristalle isoliert, die nach dem Dreieckschema aus A. umkrist. wurden; Ausbeute 1 g II,  $C_{32}H_{52}O_2$ ; lange Nadeln, F. 140–141°;  $[\alpha]_D^{20} = +11^\circ$  (c = 1,09 in Chlf.). Die Verseifung mit 5%ig. methanol. KOH in wenig Bzl. führt zu I,  $C_{30}H_{50}O$ , F. 108–109° (Chlf.- $CH_3OH$ );  $[\alpha]_D^{20} = -13^\circ$  (c = 1,08 in Chlf.). — Hydrierung von II mit vorhydriertem  $PtO_2$  führt zu V,  $C_{32}H_{54}O_2$ , F. 133–135° (Chlf.-A.);  $[\alpha]_D^{20} = +8^\circ$  (c = 1,12 in Chlf.); Rk. mit  $C(NO_2)_4$ . Alkal. Verseifung führt wie bei I zu VI,  $C_{30}H_{52}O$ , aus Chlf.- $CH_3OH$  Nadeln, F. 103,5–104,5°;  $[\alpha]_D^{20} = -12^\circ$  (c = 1,11 in Chlf.). — 450 mg I liefern in Bzl. nach 15std. Oxydation mit  $CrO_3$  in verd. Essigsäure, Eingießen in 2 n NaOH, Aufarbeitung, Chromatographie u. Eluierung mit Pae. 420 mg *Dienketon* VIII,  $C_{30}H_{46}O$ , aus Ae.- $CH_3OH$  lange Nadeln, F. 77–78°;  $[\alpha]_D^{20} = -36^\circ$  (c = 0,90 in Chlf.). — VII,  $C_{30}H_{52}O_3$ , aus 936 mg II in absol. Ae. durch 6tägige Rk. mit 508 mg  $OsO_4$ , Abdampfen, Aufnehmen in Bzl., Zugabe von 5 g Mannit in 2 n NaOH u. A., 4std. Kochen, Aufarbeiten, Chromatographie u. Eluierung mit Ae.; Ausbeute 750 mg; aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 160–161°;  $[\alpha]_D^{20} = -24^\circ$  (c = 1,19 in Chlf.). — Nach ähnlicher  $OsO_4$ -Oxydation von VIII, Aufarbeitung, Chromatographie in Bzl., Eluierung mit Bzl.-Ae. (1 : 1) wurde IX als Öl erhalten, das während 6 Stdn. in Eisessig mit  $(CH_3COO)_2Pb$  gespalten wurde; nach Zugabe von W. u. Dest. konnte *Aceton* als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 126–127° (A.) nachgewiesen werden. — 118 mg VI in Bzl. geben durch 15std. Schütteln mit  $CrO_3$  in verd. Essigsäure bei Zimmertemp., Aufnehmen in Ae., Ausschüteln mit 2 n NaOH, Aufarbeitung, Chromatographie u. Eluierung mit Pae. 100 mg X,  $C_{30}H_{50}O$ , aus Chlf.- $CH_3OH$  Nadeln, F. 76–77°;  $[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$  (c = 0,735 in Chlf.). — XI,  $C_{30}H_{52}$ , aus X in A. +  $N_2H_4 \cdot H_2O$  durch ½std. Kochen, 14std. Erhitzen mit  $NaOC_2H_5$  im Rohr auf 170°, Aufarbeitung, Lösen des Öls in Pentan, Chromatographie, Abkühlen der ersten Eluate auf -80° u. Bespritzen mit A.; aus Ae-A. Prismen, F. 45–47° (Helv. chim. Acta 32. 1626–32. 1/8. 1949.) NITZSCHKE. 3550

P. Karrer und K. Dürr, *Tocole mit Methoxygruppen*. Um zu prüfen, ob die für die Vitamin-E-Wrkg. der Tocolen notwendigen  $CH_3$ -Gruppen auch ohne Wirkungsminderung durch  $CH_3O$ -Gruppen ersetzt werden können, wurden aus entsprechenden Hydrochinonderivv. ein *Monomethoxytolcol* (II), ein *Methylmethoxytolcol* (IV) u. *5,7-Dimethyl-8-methoxytolcol* (VI) dargestellt (s. nebenst. Formeln). *3,5-Dimethyl-2-methoxyhydrochinon* (V) wurde über mehrere Stufen aus *3,5-Dimethyl-2-methoxyphenol* gewonnen. *2,5-Dimethoxyhydrochinon* verliert bei der Kondens-







sation mit Phytol (VII) u. HCOOH eine CH<sub>3</sub>O-Gruppe. — II u. IV zeigen keinerlei Vitamin-E-Wirksamkeit, während das VI-Acetat in 60mg-Dosen an der Ratte volle Vitamin-E-Wirkg. zeigt, also erst in der 6fachen Menge des 5,7-Dimethyltolcol.

Versuche: 5- oder 7- oder 8-Methoxytolcol (II), aus 2 g 2-Methoxyhydrochinon (I), 4,4 g VII, 20 cm<sup>3</sup> absol. HCOOH u. 20 cm<sup>3</sup> absol. Bzl. durch 4std. Erwärmen auf dem Wasserbad im N<sub>2</sub>-Strom, Abdest. des Bzl., Eingießen in W., Ausziehen mit Ac., Aufarbeitung u. Chromatographie des resultierenden Öls in PAe. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; die mittleren Zonen lieferten 3,2 g Öl, das in Pyridin mit Acetanhydrid acetyliert wurde; Eingießen in W. u. Ausäthern (II-Acetat, C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, Ausbeute 3 g, Dest. bei 200—205° Luftbadtemp./0,025—0,03 mm); Verseifung in CH<sub>3</sub>OH mit NaOCH<sub>3</sub>; II, C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, hochviscoses Öl, Kp. bei 180—190° Luftbadtemp./0,03 mm. II-Allophanat, C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus den mittleren Zonen des Chromatogramms in Bzl. durch Sättigen mit HOCN, 5tägiges Stehen bei 4°, 3 Tage bei Zimmertemp.; Pulver aus absol. A., F. 105—107°. — 2-Methyl-5-methoxyhydrochinon (III), aus 7,5 g 2,5-Dioxy-4-methoxybenzaldehyd, 280 cm<sup>3</sup> 6n HCl, 60 cm<sup>3</sup> A., 24 cm<sup>3</sup> Eisessig u. 240 g amalgamiertem Zn durch CLEMENSEN-Red. nach 10std. Kochen u. Ausäthern; Ausbeute 51%; F. 124° (Chlf.). — Die Kondensation mit VII wurde wie bei II durchgeführt; 8-Methyl-5-methoxy- oder 5-Methyl-8-methoxytolcol (IV)-Acetat, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, hochviscoses, gelblich gefärbtes Öl, Kp.<sub>0,025-0,03</sub> bei 200—220° Luftbadtemp.; IV-Allophanat, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 100—103°. — Die Kondensation von 2,5-Dimethoxyhydrochinon mit VII u. HCOOH führt unter Abspaltung einer CH<sub>3</sub>O-Gruppe zu einem Methoxytolcol-acetat, C<sub>20</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, das nicht näher untersucht wurde; Kp.<sub>0,01-0,02</sub> bei 195—200° Luftbadtemp. Es führte zu einem zu 97% reinen Methoxytolcol; schwach gelb gefärbtes Öl. — 3,5-Dimethyl-2-methoxy-4-nitrosophenol, aus 3,5-Dimethyl-2-methoxyphenol durch Nitrosierung mit NaNO<sub>2</sub> in wss.-alkoh. HCl, Eingießen in W. u. Aufnehmen in Ae.; die Verb. konnte nicht krist. erhalten werden. Sie liefert nach Pt-Hydrierung in absol. A. 3,5-Dimethyl-2-methoxy-p-aminophenol. Das Hydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl, bildet in verd. HCl (1:5) mit FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O in wss. HCl ca. 50% 3,5-Dimethyl-2-methoxychinon-(1,4), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus W. lange, gelbe Nadeln, F. 59°. Daraus in CH<sub>3</sub>OH 3,5-Dimethyl-2-methoxyhydrochinon (V), C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, durch Red. mit wss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; aus Ligroin feine Nadelchen, F. 101°. — Aus V entsteht wie II 5,7-Dimethyl-8-methoxytolcol (VI)-Acetat, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,01-0,02</sub> bei 210 bis 220° Luftbadtemp.; VI-Allophanat, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 159—161° (absol. A.) (Helv. chim. Acta 32. 1361—67. 1/8. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) NITZSCHKE. 3800

J. W. McBain, Harriette Huff und A. P. Brady, Penicillin G als Elektrolyt und Kolloidelektrolyt. Vff. untersuchen den Aggregatzustand von Penicillinsalzen in wss. Lsg., bisher teils als Kolloidelektrolyt, teils als mol. gelöst gefunden, auf Grund von Leitfähigkeits-, Oberflächenspannungsmessungen, der Gefrierpunkte u. durch Vpl. der Lösungsfarbe verschied. konz. wss. Lösungen. Sie finden, daß Na-Penicillin G über 0,25 mol. ein Kolloidelektrolyt, in geringerer Konz. ein n. Elektrolyt ist. Die Ergebnisse sind durch Diagramme verdeutlicht. (J. Amer. chem. Soc. 71. 373—74. Jan. 1949. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem.) SCHIPE. 3850

Walton B. Geiger, Chetomin, eine antibiotische Substanz aus Chaetomium cochloides. 3. Mitt. Zusammensetzung und funktionelle Gruppen. Chetomin (I) wird von Chaetomium cochloides, Ch. spirale u. Verticillium cinnabarium (= Acrostalagmus cinnabarinus) in das Kulturmedium abgegeben u. ist akt. gegen Grampositive, wie z. B. Staph. aureus, in Verdünnung 1:500 Millionen (WAKSMAN u. BUGIE, J. Bacteriol. 48. [1944.] 527; GEIGER, CONN u. WAKSMAN, J. Bacteriol. 48. [1944.] 531). Mit einem weitgehend gereinigten, wenn auch nicht krist. Prod. wurden zahlreiche Abbau- u. Umsetzungsverss. gemacht, wonach I anscheinend ein Deriv. des Indols ist, eine Thiosulfenester-, eine Methylimid- u. eine prim. Amidgruppe sowie 4 akt. H enthält. Es wird inaktiviert durch Oxydationsmittel, Alkali u. heiße Säure. RANEY-Ni- oder Zn-Staub-Red. in Eisessig ergibt S-freies Desthiochetomin (II).

Versuche: Chetomin, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, nach Reinigung durch Chromatographie an Darco G-60 aus Bzl./Methanol u. Umfällung aus Chlf./PAe., F. 215° (Zers., nach Sin-



tern bei 185°);  $[\alpha]_D^{22} = +360^\circ$  ( $c = 1\%$  in Chlf.);  $\lambda_{\max} = 278, 287, 297 \mu$  (in A.) (Kurve s. Original); Mol.-Gew. (in  $C_2H_4Br_2$ ) 310 (in Aceton anscheinend Dimerisation); enthält eine acetylierbare Gruppe, ist katalyt. nicht reduzierbar, aus organ. Lsg. mit W. nicht auswaschbar, wird von Pikrinsäure oder  $HgCl_2$  nicht gefällt; verbraucht bei der Hydrolyse 3 Äquivalente Alkali unter Entw. von  $CO_2$  u.  $NH_3$  (als Ammoniumpikrat,  $C_6H_5O_7N_4$ , aus wss. A. gelbe Nadeln, F. 158—163°); mit Xanthydril in Eisessig wird ein *Dixanthydril*deriv. erhalten, F. 139°, nicht bakteriostatisch. *Desthiochetomin* (II),  $C_{16}H_{19}O_3N_3$ , aus Chlf./Pac. weißes Pulver, F. 180°, nach Sintern bei 145—150°;  $[\alpha]_D^{22} = +202^\circ$  ( $c = 1\%$  in Chlf.); ohne antibakterielle Eig.;  $\lambda_{\max} = 277, 284 \mu$ . 295  $\mu$  (Kurve s. Original); Zn-Staubdest. von II liefert ein skatolähnliches hellgelbes Öl,  $Kp_{0,15} 140^\circ$ , *Pikrat*,  $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_5O_7N_3$ , F. 148°; *Xanthydril*deriv. von II,  $C_{16}H_{19}O_3N_3 \cdot 2C_{15}H_3O$ , F. 122° nach Sintern bei 115°. (Arch. Biochemistry 21. 125—31. März 1949. New Brunswick, N. J., Agricult. Exp. Stat., Dep. of Microbiol.) GIBIAN. 3850

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

Ö. Bryde und A. Banderet, *Über die durchschnittliche Abweichung der molekularen meßbaren Größen einer polydispersen Probe*. Vff. diskutieren die Bldg. von Durchschnittswerten u. teilen sie in mehrere verschied. Typen ein, wobei sie eine große Anzahl von meßbaren Größen berücksichtigten, die von mol. Verhältnissen abhängig sind. Eine von ihnen vorgeschlagene neue Terminologie erleichtert die Übersicht bes. für das Gebiet der makromol. Chemie. (Acta chem. scand. 3. 554—59. 1949. Sköyve, Norwege, Papiirindustriens Forskningsinst., u. Mulhouse, Frankreich, Ecole Supérieure de Chimie.) NIEMITZ. 4000

Ss. R. Rafikow, W. W. Korschak und G. N. Tschelnokowa, *Untersuchungen im Gebiet hochmolekularer Verbindungen*. 18. Mitt. *Über das mittlere molekulare Gewicht der Gemische von Polymerhomologen*. (17. vgl. C. 1950. I. 73.) Zur Unters. des Einfl. des Polydispersionsgrades hochmol. Verb. auf die mittleren Werte von nach verschied. Verf. bestimmten Mol.-Geww. wurden Fraktionen von *Adipinsäurepolyestern* mit *Äthylenglykol* u. *Dekamethylenglykol* vermischt, danach die Mol.-Geww. viscosimetr. u. chem. bestimmt. Die erhaltenen Meßergebnisse werden zur Bestätigung eines theoret. Verf. zur Berechnung der mittleren Mol.-Geww. benutzt. Zur halbqualitativen Kennzeichnung des Polydispersionsgrades wird der Begriff des Polydispersionskoeff. eingeführt (Verhältnis des Gewichtszahlenwertes für das mittlere Mol.-Gew.); er zeigt die Ggw. niedermol. Fraktionen im polymeren Gemisch an u. liefert die Ausgangsdaten zur Beurteilung des Reaktionsmechanismus. Es wird eine graph. Meth. zu seiner Darst. gegeben, die zudem als Kriterium bei der Beurteilung der Richtigkeit der angewandten Mol.-Gew.-Bestimmungsmeth. dienen kann. Berechnet werden Mn u. Mo (numer. u. gewichtsmäßiges Mol.-Gew.) u. deren mittlere Werte. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 90—95. Jan./Febr. Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. WILPERT. 4010

R. S. Spencer und G. D. Gilmore, *Zustandsgleichung für Polystyrol*. Prakt. Überlegungen fordern die Notwendigkeit der Aufstellung einer brauchbaren Zustandsgleichung für Polystyrol. Eine einigermaßen ausreichende Formel ist folgende vereinfachte Abwandlung der Gleichung von VAN DER WAALS:  $(P + \pi)(V - \omega) = R \cdot T$ , wobei P der äußere Druck,  $\pi$  der innere Druck oder die Kohäsionskraft, V das Vol. eines Grundmol.,  $\omega$  das durch Extrapolation ermittelte Vol. beim absol. Nullpunkt, R die Gaskonstante u. T die absol. Temp. ist. Wenn man P u.  $\pi$  in lbs/sq.in. u. V u.  $\omega$  in  $cm^3/g$  ausdrückt, ist  $R = 11,6$ . Man erhält dann  $(P + 27,000)(V - 0,822) = 11,6 T$ . Die Übereinstimmung mit den genau beschriebenen Kompressibilitätsmessungen ist gut. Widersprüche in den Werten bei Raumtemp. für die Schallgeschwindigkeit u. die Kohäsionskraft bei Quellungsmessungen werden kurz erörtert. (Vgl. auch C. 1950. I. 300.) (J. appl. Physics 20. 502—06. Juni 1949. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) OVERBECK. 4010

J. W. Ballou und J. C. Smith, *Dynamische Messungen der physikalischen Eigenschaften von Polymeren*. Es werden dynam. Methoden zur Messung der elast. u. dämpfenden Eigv. von Hochpolymeren (*Nylon* u. *Polyäthylenglykolterephthalatpolymere*) in Faden- u. Filmform über vier Frequenzdekaden von 3—30000 Schwingungen/Sek. beschrieben. Die experimentellen Werte aus den drei verschied. für diesen Bereich notwendigen Methoden wurden vergleichbar gemacht durch Schaffung eines Parameters für jede Meth., aus einem entsprechenden VOIGT-Modell (Vgl. von Elastizität u. Viscosität), das sich ebenso verhalten würde wie die Paste des Polymeren. Es werden Beispiele von der Anwendung dieser Techniken zur Charakterisierung von Hochpolymeren gegeben. Die Wrkg. der Frequenz u. der chem. u. physikal. Struktur auf den ermittelten Parameter wird erörtert, gleichzeitig die Frage des Wärmeverlustes, der sich aus der cycl. Differentialdeformation ergibt. Ferner wird die Anwendung von zwei Methoden zur Charakterisierung des Härte-tempera-



turverh. von Hochpolymeren beschrieben. (J. appl. Physics 20. 493—502. Juni 1949. Buffalo, N. Y., E. I. du Pont de Nemours u. Co.) OVERBECK. 4010

R. S. Higginbotham und G. A. Morrison, *Fraktionierung von Stärke*. 1. Mitt. *Bestimmung von Amylose in Gegenwart von Amylopektin*. Die beschriebene Meth. zur Best. von Amylose beruht auf dem unterschiedlichen Verh. von Amylose u. Amylopektin gegenüber Jod. Die absorbierte Jodmenge wird einmal potentiometr., zum anderen durch Messung der Farbintensität des Jod-Komplexes bestimmt. Amylose absorbiert bis zu 21% Jod, während Amylopektin nur 0,5% u. weniger absorbiert. Die verhältnismäßig einfache App., die als einzigen Spezialteil ein empfindliches Galvanometer enthält, wird beschrieben. Die colorimetr. Meth. ist jedoch weniger zweckmäßig, da die Jod-Komplexe von Amylose u. Amylopektin von verschied. Stärkearten unterschiedliche Absorptionscharakteristika haben. (J. Textile Inst. 40. T 201—07. April 1949. British Cotton Ind. Res. Assoc.) MATSCHKE. 4050

R. S. Higginbotham und G. A. Morrison, *Fraktionierung von Stärke*. 2. Mitt. *Trennung von Amylose und Amylopektin*. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch Zusatz bestimmter Fällungsmittel zu bes. präparierten wss. Stärkepasten wird eine quantitative Trennung von *Amylose* u. *Amylopektin* erreicht. Vff. verwenden hierzu Butanol, Pyridin u. Isoamylalkohol. Pyridin gibt in entsprechenden Konz. die gleichen Werte wie Butanol, jedoch ist die Löslichkeit der Stärke in heißem wss. Pyridin besser als in heißem W. bzw. in heißem, mit Butanol gesätt. Wasser. Amylalkohol ist weniger spezifisch. Entscheidend für den Erfolg der Meth. ist eine vollkommene Dispersion der Stärke vor der Behandlung mit einem Fällungsmittel. Dieses muß unter mildesten Bedingungen erreicht werden, d. h. die Stärke darf dabei chem. möglichst nicht verändert werden, was durch Quellen u. anschließendes Lösen erreicht wird. Sago, Mais, Tapioka u. Kartoffelstärke differieren merklich in der Quellungs- u. Lösungszeit. Zur Feststellung irgendwelcher chem. Modifikationen stellen Vff. die Triacetate von reiner Amylose, Amylopektin u., wenn möglich, auch von der entsprechenden Stärke her. Diese Meth. scheint zuverlässiger als die Best. des Reduktionswertes bzw. der Alkaliempfindlichkeit zu sein. Als Lösungsm. für die Viscositätsmessungen der Triacetate hat sich Nitroäthan als zweckmäßig erwiesen. In den meisten Fällen zeigt sich  $\eta_{sp}/c$  in Abhängigkeit von  $c$  oder  $\eta$  in der graph. Darst. als lineare Funktion. Die eigentliche Viscosität  $[\eta]$  wird durch Extrapolation bestimmt. Werte für die Konstante  $k'$  in der HUGGINSschen Gleichung werden berichtet. Von den untersuchten Stärkearten läßt sich Sago-Stärke am leichtesten in die Komponenten trennen. Als Kriterium für die Reinheit von Amylose u. Amylopektin gilt die Jodabsorption. Durch wiederholte Kristallisation von Amylose aus sehr verd. Lsg. in W., das mit Butanol gesätt. ist, werden Grenzwerte von 21% „Jodabsorption“ erreicht, während die Werte von Amylopektin zwischen 0,1—0,5% schwanken. Die Behauptung, daß Amylopektin durch die Behandlung mit Cellulose von Amylose befreit werden kann (vgl. BATES, FRENCH u. RUNDLE, C. 1945. I. 1374; PACSU u. MULLEN, C. 1941. II. 1510; TANRET, Bull. Soc. chim. France, Mém. 1915, 83) wird nicht bestätigt. Amylose bildet mit Fettverunreinigungen einen Komplex, der mit Jod keine Blaufärbung gibt. Bei Verwendung vollständig entfetteter Cellulose ändert sich die Blaufärbung nicht. (J. Textile Inst. 40. T 203—19. April 1949.) MATSCHKE. 4050

Dexter French, Melvin L. Levine, J. H. Pazur und Ethelda Norberg, *Untersuchungen über die Schardinger-Dextrine*. *Darstellung und Löslichkeitscharakteristika von alpha-, beta- und gamma-Dextrinen*. Auf Grund der guten Löslichkeitsverhältnisse von SCHARDINGER-Dextrinen in W. u. 60%ig. Propanol konnte ein Seltens zu ihrer Trennung u. Reinigung gegeben werden. Die Meth. hat den Vorteil, daß man gut krist. Substanzen erhält. Die Kristallformen der einzelnen Dextrin-Propanol-Komplexe sind so charakterist., daß sie leicht unter dem Mikroskop voneinander unterschieden werden können.

Versuche: *Alpha-Dextrin*,  $[\alpha]_D = +150,5 \pm 0,5^\circ$  ( $c = 1$  in W.). — *Beta-Dextrin*,  $[\alpha]_D = +162,5 \pm 0,5^\circ$  ( $c = 1$  in W.). — *Gamma-Dextrin*,  $[\alpha]_D = +177,4 \pm 0,5^\circ$  ( $c = 1$  in W.). — *Identifikation der SCHARDINGER-Dextrine*: Beim Eindunsten von Lsgg. mit 2—5% alpha-Dextrin in Ggw. von InJod in 1 mol. KJ-Lsg. auf einem Objektträger bildet dieses blauschwarze, hexagonale Kristalle, während bei höherem alpha-Dextringeh. Nadeln erhalten werden, die Dichroismus farblos blauschwarz zeigen. Beta- u. gamma-Dextrine geben mit Jod-Jodkali-Lsg. braungelbe Komplexe, die aber nicht charakterist. sind. Aus 60%ig. Propanol kristallisieren die Dextrine beim Eindunsten auf dem Objektträger in charakterist. Kristallformen, alpha-Dextrin in blättrig-gespaltenen Nadeln oder hexagonalen Platten, beta-Dextrin in Parallelogrammen, gamma-Dextrin in quadrat. Platten oder rechteckigen Stäbchen. *Löslichkeit der Dextrine in W.*: alpha-Dextrin 14,5 g/100 ml; beta-Dextrin 1,88 g; gamma-Dextrin 23,2 g. Löslichkeit in 60%ig. Propanol: alpha-Dextrin 0,4—1,2 g/100 ml; beta-Dextrin 0,54 g; gamma-Dextrin 6,27 g. An Hand



einer ausführlichen Tabelle werden die Löslichkeiten in Ggw. von Fällungsmitteln gezeigt. *Dextrin-Acetate*: Durch Acetylierung der trockenen Dextrine mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Drehungen der Acetate: Alpha:  $[\alpha]_D = +105,5 \pm 0,5^\circ$  ( $c = 1$  in Chlf.); Beta:  $[\alpha]_D = +122,0 \pm 0,5^\circ$  ( $c = 1$  in Chlf.); Gamma:  $[\alpha]_D = 138,5 \pm 0,5^\circ$  ( $c = 1$  in Chlf.). Löslichkeiten: Alpha (g/100) 0,22 in Toluol, 1,39 in Methanol, 8,84 in Essigester, 0,67 in Butylacetat, Beta: 0,24 in Toluol, 2,54 in Methanol, sehr gut in Essigester, 0,67 in Butylacetat. Gamma: sehr gut lösl. in Toluol, Methanol u. Essigester, 11,0 in Butylacetat. (J. Amer. chem. Soc. 71. 353—56. Jan. 1949. Iowa, Agricult. Exper. Stat.) MATSCHKE. 4050

**Dexter French, Melvin L. Levine und J. H. Pazur, Untersuchungen über die Schardinger-Dextrine.** 2. Mitt. Darstellung und Eigenschaften von Amyloheptaose. (1. vgl. vorst. Ref.) Durch Ringspaltung von SCHARDINGERS beta-Dextrin (*Cycloheptaamylose*) mit verd. HCl stellten Vff. Amyloheptaose her u. diskutieren die Kinetik dieses hydrolyt. Abbaues. Eine Hydrolyse von 2% führt demnach zu einer Amyloheptaose von 95% ig. Reinheit, weiße, glasige Substanz, leicht lösl. in W. u. unlösl. in A., Mol.-Gew. 1200 (Best. der Reduktionskraft nach der alkal. Ferricyanidmeth.), 1206 (Jodtitration von Aldosen), berechnet 1154.

Versuche: *Cycloheptaamylose*:  $[\alpha]_D = +163,2 \pm 0,5^\circ$ . — Die kinet. Messungen werden ausführlich beschrieben. — *Amyloheptaose*, durch Hydrolyse von 100 g Cycloheptaamylose mit 400 ml 0,001n Salzsäure bei 99° (7 Stdn.),  $[\alpha]_D = +175,5^\circ$  ( $c = 2$  in W.). — *Kaliumamyloheptaonat*, LEVINE, FOSTER u. HIXON (C. 1945. I. 414). — *Amyloheptaosephenylhydraton*, nach BERGMANN u. MACHEMER (Ber. dtsch. chem. Ges. 63. [1930] 322). (J. Amer. chem. Soc. 71. 356—58. Jan. 1949.) MATSCHKE. 4050

**C. E. Hall, Elektronenmikroskopische Aufnahmen von kristallinem Edestin.** Bei der Elektronenmikroskopie von Edestin-Kristallen wurden Bilder erhalten, die eine mol. Anordnung zeigen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2951—52. 16/8. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Techn., Dep. of Biol.) ROHRLLICH. 4070

Anna Stejnmlg, Über die Natur der Bindung des Phosphors im Rübenpektin. (121 gez. Bl. m. Tab. u. graph. Darst.) 4° (Maschinenschr.) Karlsruhe, TH, Diss. v. 28/5. 1949.

—, Synthetische Methoden auf dem Gebiet der metallorganischen Verbindungen. Teil I—V. K. A. Kotscheschkow und T. W. Talatalajewa, Synthetische Methoden auf dem Gebiet der metallorganischen Verbindungen des Lithiums, Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cæsiums. Moskau-Leningrad. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1949. (380 S.) 34 Rbl. [russ.].

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

**Hans von Euler, Biochemische Untersuchungen an diploiden und triploiden Espen aus normalen und röntgenbestrahlten Pollen.** Die untersuchten Espen wurden erhalten durch verschied. Kreuzungen zweier Sorten (♂ tetraploid, ♂ u. ♀ diploid), deren Pollen zum Teil vorher mit Röntgendosen von 500—1000 r bestrahlt waren. Die daraus gezüchteten Pflanzen waren fast ausnahmslos di- u. triploid ( $2n = 38$ ,  $2n = 57$ ). — Die schon früher bekannten Größenunterschiede von Blättern di-, tri- u. tetraploider Espen wurden auch hier beobachtet. Der Geh. an Ribonucleinsäure (vgl. C. 1949. I. 1265) war in den triploiden Blättern (auf mg Trockengewicht berechnet) weit größer als in den diploiden. Auch der Geh. an Chlorophyll schien in den triploiden Blättern etwas höher zu liegen, während für Ascorbinsäure, Katalase, Bernsteinsäure- u. Citronensäuredehydrase kein Unterschied gefunden wurde. Ein um 40% erhöhter Geh. an Faktor Z in den triploiden Espen könnte auch auf die Wrkg. anderer Faktoren (Biotin, Hemmstoffe) zurückzuführen sein. (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 26. Nr. 30. 1—19. Mai 1949. Stockholm, Univ., Inst. für organ. chem. Forsch.) ERXLEBEN. 4101

—, *Strahlung und Leben.* Auszug aus dem 6. Halbjahrsbericht der US-ATOMENERGIE-KOMMISSION über die biol. u. medizin. Gesichtspunkte der Atomenergie, über das Isotopenprogramm u. die Verwendung von Zeigerelementen. Die Strahlenschäden an Geweben u. Organen, der Widerstand der Zelle gegen Strahlung sowie die Genveränderung u. damit eng verbunden das Vererbungsproblem werden behandelt. Die an Pflanzen beobachteten Mutationen werden beschrieben. Die Ergebnisse von Bikini bzgl. Strahlenschäden an Pflanzen u. Tieren werden ausgewertet. (Atomics 1. 83—91. Okt. 1948—15. Nov. 1949.) G., SCHMIDT. 4102

**H. Drescher, Blutbefunde strahlengeheilter Carcinome.** Unters. des Blutstatus bei 125 Frauen, die wegen Collum- oder Corpuscarcinom in den Jahren 1931—42 percutane Röntgenbestrahlung, in den meisten Fällen auch Radiumbestrahlung, erhalten hatten, u. geheilt waren. Die Befunde im roten Blutbild (Hb., Reticulocyten-, Erythrocytenwerte)



entsprachen der Norm. Im weißen Blutbild teilweise Verminderung der Leukocyten, mäßige Erhöhung der Lymphocytenwerte, teilweise Vermehrung der Eosinophilen, (Ascaridiasis?). Thromboocytenzahl u. Senkung normal. Es wird die Frage gestellt, ob Zusammenhang zwischen Bestrahlung u. Spätblutbild u. damit ein „Strahlenschaden“ besteht. (Zbl. Gynäkol. 71. 1161—64. 1949. Tübingen, Univ.-Frauenklinik.)

HOHENADEL 4160

**H. Schoen**, *Strahlentherapie der Mundkrankheiten unter besonderer Berücksichtigung des Carcinoms*. Vortrag anlässlich des Deutschen Dentisten-Kongresses vom 8.—11. Juni 1949. Anwendung von Röntgenstrahlen jeder Wellenlänge, von  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Strahlen zur Behandlung der im Bereich der Mundhöhle auftretenden Carcinome u. Sarkome sowie der Schleimhauttuberkulose, des Lupus u. der Osteomyelitis. (Dtsch. dentist. Z. 3. 240—41. 20/6. 1949. Karlsruhe, Stadt. Krankenanstalten.)

KLESSE 4160

**Roderich Helmke**, *Über die Röntgennachbestrahlung von Carcinomen und Sarkomen der Haut*. Vollständig exstirpierte Carcinome der Haut nachzubestrahlen ist überflüssig u. sogar nachteilig. Bei Carcinomen der Haut, die nicht im Gesunden exstirpierbar sind, kommt dagegen nur Bestrahlung in Frage. Bei Sarkomen der Haut (bes. Melanosarkomen) ist jede Operation, auch Probeexcision, kontraindiziert. Gute Ergebnisse werden bei blauen u. Pigmentnaevi erzielt mit Bestrahlung von 15000 r u. anschließender Entfernung mit der Diathermieschlinge. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 8. 50—53. 15/1. 1950. Dresden-Friedrichstadt, Stadtkrankenhaus, Hautklinik.)

HOHENADEL 4160

—, *Therapeutische Anwendung von radioaktiven Isotopen*. Mitt. über die Anwendung von  $^{131}\text{J}$  bei Schilddrüsenkrebs, radioakt. P bei Polycythämie u. Leukämie u. radioakt. Na bei Blasenkrebs. (Lancet 258. 218—19. 4/2. 1950.)

HILDEGARD BAGANZ 4160

**Karl Lennert**, *Über ein lipoblastisches Sarkom des Mediastinums, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der bösartigen Fettgeweschwülste*. Kurzer klin. u. ausführlicher Sektionsbefund über ein seltenes manskopfgroßes lipoblast. Sarkom des Mediastinums, das infiltrierend in den rechten Vorhof eingewachsen war, mit kleinen Metastasen an der linken Herzkammer. Histolog. zeigte sich eine starke Polymorphie der Tumorzellen, mit Riesenzellbildg., zahlreichen, vor allem pathol. Mitosen u. ausgedehnten Nekrosen. Die Thymusdrüse wird neben dem Fettgewebe des Mediastinums als Ausgangspunkt des Tumors in Betracht gezogen. Die Seltenheit echter Lipo-Sarkome wird betont. (Frankfurter Z. Pathol. 61. 78—91. 1949. Erlangen, Univ., Pathol. Inst.)

HOHENADEL 4160

**Hans Linser**, *Chemismus des Lebens. Das biolog. Weltbild der Gegenwart*. Wien: Universum Verl. Ges. 1948 (249 S. m. 93 Abb. i. Text, 12 Tab., 8 Kunstdrucktafeln u. 1 Beil.) 8° S 38,50.

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

**Helen K. Porter**, *Die Hemmung pflanzlicher Phosphorylasen durch  $\beta$ -Amylase und die Entdeckung einer Phosphorylase in Gerste*. Die Wrkg. von Phosphorylase (I) aus Kartoffeln oder Bohnen wurde durch Extrakte aus ungekeimter Gerste oder durch krist.  $\beta$ -Amylase (II) gehemmt. Ebenso bewirkten Auszüge aus Weizen, Hafer u. Roggen eine 70 bis 80% ig. Hemmung der I-Aktivität gegenüber *Glucose-1-Phosphat*. I wurde im Gerstenextrakt nachgewiesen, nachdem die störende Wrkg. der II durch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  soweit vermindert war, daß nur noch teilweise Hemmung erfolgte. (Biochemic. J. 45. XXXVII. 1949. London, Imperial Coll. of Sci and Technol., Res. Inst. of Plant Physiol.)

ERXLBEN 4210

**N. R. Lawrie und John Yudkin**, *Studien über biochemische Anpassung. Wirkung der Diät auf die Verdauungsphosphatasen der Ratte*. Ratten wurden 6—7 Monate mit einer von 4 Diäten ernährt, deren prozentuale Zus. an Casein, Zucker u. Schweinefett sehr verschieden war. Hoher Zuckergeh. (55—70%) der Nahrung bewirkte verminderte Bldg. von Phosphatasen im Verdauungstrakt, hoher Proteingeh. dagegen eine Zunahme an Enzym. (Biochemic. J. 45. 438—40. 1949. Cambridge, Addenbrook's Hosp., Biochem. Labor., u. London, Univ., King's Coll. of Household and Soc. Sci.)

ERXLBEN 4210

**Allan L. Graffin und Severo Ochoa**, *Teilweise Reinigung von Isocitronensäuredehydrogenase und Oxalbernsteinsäurecarboxylase*. Isocitronensäuredehydrogenase u. Oxalbernsteinsäurecarboxylase (vgl. C. 1949. II. 430) aus Acetonextrakt von getrocknetem, pulverisiertem Taubenmuskel wurden durch fraktionierte Fällungen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. A. teilweise gereinigt. Dabei wurden die Aktivitäten auf das 6fache gebracht (Ausbeute 15%). Eine Trennung der beiden Aktivitäten konnte nicht beobachtet werden. — Die früher (C. 1946. I. 361) bei manometr. Verss. gefundene Hemmung der enzymat. Decarboxylierung von Oxalbernsteinsäure wurde unter Zuhilfenahme eines opt. Testes bestätigt. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 205—10. Jan. 1950. New York, New York Univ., Coll. of Med.)

HESSE 4210



C. E. Cardini, A. C. Paladini, R. Caputto, L. F. Leloir und R. E. Trucco, *Isolierung des Coenzym der Phosphoglucomutase*. Nach früheren Arbeiten der Vff. (Arch. Biochemistry 18. [1948.] 201; 19. [1948.] 339) existiert ein Coenzym (I) der Phosphoglucomutase, dessen Identität mit Glucose-1.6-diphosphat vermutet wurde. Die Richtigkeit dieser Annahme wird jetzt bewiesen. Die Isolierung des (auch im Muskel des Kaninchens nachgewiesenen) I gelang aus Hefe. Dazu muß das begleitende *Fructosediphosphat* durch Erhitzen der alkal. Lsg. (90°; ½ Stde.) gespalten werden. Nach Entfernen des anorgan. Phosphates konnte I durch Fälln mit Pb-Acetat u. Behandeln des Nd. mit H<sub>2</sub>S sowie durch weitere Reinigung (Fällen als Ba-Salz, Freisetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Fälln mit Aceton u. nochmalige Fällung als Ba-Salz) in 70% ig. Reinheit erhalten werden. — I wird nachgewiesen an seinem Einfl. auf die Umwandlung von Glucose-1-phosphat in Glucose-6-phosphat durch Extrakte aus getrockneter Bierhefe. Der Nachw. der Konst. von I beruht auf folgenden Beobachtungen: vorsichtige saure Hydrolyse führt zur Abspaltung von Phosphat u. zum Auftreten einer reduzierenden Aldehydgruppe; dabei sinkt [α]<sub>D</sub> von +63° (für Diphosphat berechnet +70°) auf +30 bis +32° (für Glucose-1-phosphat: +34 bis +35°); Eigg. von Osazon sowie Verh. bei enzymat. Spaltung; aus synthet. gewonnener 1.6-Dibromtriäcetylglucose wird mit Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ein akt. I erhalten. — Es wird der Geh. an I in Geweben (Leber, Niere, Muskel, Gehirn, Herz) von Ratte, Kaninchen u. Kröte ermittelt. (Arch. Biochemistry 22. 87—100. Mai 1949. Buenos Aires, Fundación Camponar, Inst. de Investigaciones Bioquímicas.) HESSE. 4210

D. E. Hughes und D. H. Williamson, *Cozymasesynthese bei Lactobacillus arabinosus 17-5*. *Lactobacillus arabinosus 17-5* wurde auf dem Medium von BARTON-WRIGHT mit ungenügender *Nicotinsäure* (I) (1,67 · 10<sup>-7</sup> mol.) gezüchtet u. nach 16—18 Stdn. verwendet. Die Glykolyse der gewaschenen Suspension wurde manometr. gemessen, *Cozymase* (II) u. I wurden nach MELLWAIN u. HUGHES (Biochem. J. 43. [1948.] 61) bestimmt. Die 16—18 Stdn. alten Zellen synthetisierten nach Zusatz von I (4 · 10<sup>-5</sup> mol.) die II am besten. Änderung des Alters der Zellen u. der Konz. der I verringerten die Synth. von II. (Biochem. J. 45. XXXVI. 1949. Sheffield, Univ., Med. Res. Council, Unit for Res. in Cell Metabolism, Dep. of Biochem.) ERKLEBEN. 4210

Siegfried Windisch, *Sporobolomyces holsaticus n. sp.* Es wird ein aus Futterhefe isolierter, hefeähnlicher roter Pilz beschrieben, der eine neue Art der Gattung *Sporobolomyces* darstellt. Der extrem aerophile Pilz zeigt keine Gärfähigkeit u. vermag nur Monosen, wie Dextrose, Lävulose, Mannose u. Xylose, zu assimilieren. Von N-Verbb. werden Ammoniumsulfat, KNO<sub>3</sub>, Pepton, Harnstoff u. Asparagin gut, schwächer Glykokoll u. sehr schwach Tryptophan assimiliert. (Arch. Mikrobiol. 14. 287—90. 1949.) HARTIG. 4270

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

Adelheid Müller und W. Schwartz, *Untersuchungen zur Erdölbakteriologie*. 1. Mitt. In 43 asept. entnommenen Ölproben aus verschied. Erdölsonden (Maikop, Hannover, Pechelbronn, Heide usw.) ließen sich mkr. u. kulturell durchweg Mikroorganismen nachweisen, u. zwar gewöhnliche *Aerobier*, *aerobe Paraffinspalter*, *Anaerobier* u. *Desulfurikanten*. Der Keimgeh. an gewöhnlichen Aerobiern lag zwischen 2 · 10<sup>4</sup> u. 3,5 · 10<sup>6</sup> pro cm<sup>3</sup>. Die bakteriolog. Unters. von Ölsanden u. Ölkreiden erbrachte den experimentellen Nachw., daß mindestens ein Teil der in den Ölsanden gefundenen Bakterien bereits in der Lagerstätte vorhanden ist; ein erheblicher Teil dürfte jedoch sek. in das Öl eingewandert sein (vermutlich Infektion durch Bohrschlamm während des Bohrprozesses). Im Bohrschlamm wurde eine Keimdichte an Aerobiern von 1 · 10<sup>7</sup> pro cm<sup>3</sup> nachgewiesen. (Arch. Mikrobiol. 14. 291—308. 1949. Mahlum, Labor. für Mikrobiol.) HARTIG. 4300

Zeissler, *Anaerobe Bacillen als Krankheitserreger bei Menschen und Tieren*. Übersichtsvortrag (1. Teil). (Dtsch. tierärztl. Wschr. 56. 101—03. 1/4. 1949.) HARTIG. 4300

A. D. Mc Ewen und Marjory B. White, *Schwankungen der baktericiden und bakteriostatischen Eigenschaften der Milch*. Die bakterio- u. baktericide Wrkg. von Milchproben gegen *Str. uberis*, *Str. dysgalactiae* u. *Str. agalactiae* wurde untersucht u. der bakteriostat. u. baktericide Titer bestimmt. (Veterin. Rec. 62. 27—30. 21/1. 1950. Edinburgh, Moredun Inst.) IRRGANG. 4320

S. Dagley und E. A. Dawes, *Faktoren, die den Polysaccharidgehalt von Escherichia coli beeinflussen*. *Escherichia coli* wurde auf bekanntem Aminosäure-Medium gezüchtet; darauf wurden die Zellen mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert u. der Geh. an reduzierenden Zuckern bestimmt. Ohne Zucker im Medium wurden 7% Polysaccharide gespeichert, bei Ggw. von Glucose (I), Lactose oder Galaktose (II) 18%. Mit Mannose oder Fructose nahm die Speicherung nur wenig zu. Die optimale Verwertung von I u. II lag bei p<sub>H</sub> 7,5. — Wachstumsverss. in verschied. Medien (Aminosäure-Nährmedium oder Glucose-NH<sub>4</sub>-Salz-Medium)



zeigten, daß die Polysaccharidspeicherung in der stationären Wachstumsphase in 40 Stdn. auf die Hälfte zurückging. (Biochemic. J. 45. XXVI—XXVII. 1949. Leeds, School of Med., Dep. of Biochem.) ERXLEBEN. 4330

**B. S. Mehrotra**, *Der Einfluß der verfügbaren Kohlenhydrate auf die Ammoniakanhäufung durch Penicillium notatum Westl. Penic. notat.* wurde auf 20 (g) Pepton, 1 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,5 MgSO<sub>4</sub>, 0,5 KCl, 0,01 FeSO<sub>4</sub>, W. ad 1000 mit bzw. ohne 2% Dextrose (I) kultiviert. In Abwesenheit von I war bei geringem Wachstum u. entsprechend geringem NH<sub>3</sub>-N-Verbrauch eine wesentlich beschleunigte u. verstärkte NH<sub>3</sub>-Bldg. festzustellen. Für gutes Wachstum ist also die Ggw. von I Voraussetzung. Hieraus ergibt sich auch die Bedeutung der verfügbaren Kohlenhydrate (II) im Boden für den Getreideertrag. Allerdings dürfen auch nicht zu viel II anwesend sein, da die Bodenorganismen dann wesentlich II als einzige Energiequelle benutzen u. damit den höheren Pflanzen Nährstoffe entziehen würden anstatt die anderen organ. Substanzen des Bodens aufzuschließen. Ferner dürfen keine parasitären Pilze im Boden anwesend sein, die bei II-Zugabe sich stark vermehren u. die höheren Pflanzen schädigen würden. (Current Sci. 18. 446—47. Dez. 1949. Allahabad, Univ., Botany Dep.) GIBIAN. 4340

**A. W. el Borolossy und G. A. H. Buttle**, *Die Wirkung der Kombination von Penicillin und Sulfonamiden auf Infektionen mit gramnegativen Krankheitserregern.* 1. u. 2. Mitt. Vff. untersuchten die Wrkg. des *Penicillin-Na* (I) in Kombination mit einem Sulfonamid: *Sulfathiazol* (II), *-diazin* (III), *-merazin* (IV), *-mezathin* (V) u. *-pyrazin* (VI) auf folgende gramnegative Erreger: *Bact. coli*, *Salm. typhi*, *Salm. enteritidis*, *Shigella flexneri* u. *Proteus vulgaris* in vitro u. durch die infektionseinschränkende Wrkg. an der Maus. In absteigenden Konz. wurden die Wirkungsschwellen ermittelt, um für sich allein unwirksame Dosen kombinieren zu können. Gegen *coli* in vitro waren III, VI, II gut u. besser als V, IV dagegen kaum wirksam. Mit geringen I-Mengen zusammen waren III, VI am besten, II geringer, IV wenig u. V nicht wirksam. Mit höheren I-Zusätzen (dicht unter der Schwellendosis) wurde bei allen 5 Sulfonamiden Bakteriostase deutlich. Verss. an der Maus ergaben eine bessere therapeut. Wrkg. bei Kombination beider Stoffgruppen als mit Sulfonamiden allein, während relativ hohe I-Dosen allein unwirksam blieben. Ähnlich verliefen die ebenfalls in extenso berichteten Verss. mit *Salm. typhi*. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 82—88. Febr. 1950. London, Univ., Dep. of Pharmacol.) ZÖLLNER. 4340

**Georg Dorner und Theo Lammers**, *Zur Frage des quantitativen Penicillinnachweises.* Die verschied. *Penicillin*-Nachweisverf. werden besprochen u. in ihrer Anwendbarkeit verglichen. Von den Diffusionsverf., dem Loch-, Zylinder- u. Filtrierpapieretest, hat sich bei den Vff. der letztere am besten bewährt. Zur genauesten Best. geringster *Penicillin*-konz. wird das Verdünnungsverf. empfohlen, wofür ein Verdünnungsschema für *Penicillin*-Serumbestimmungen angegeben wird. Auf Fehlermöglichkeiten wird hingewiesen, vereinfachte Techniken werden mitgeteilt; Einzelheiten im Original. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 389—94. 28/5. 1949. Mainz, Univ., Hautklinik.) A. HEUSNER. 4340

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

**H. Chick und E. B. Slack**, *Verteilung und Nährwert von Stickstoffsubstanzen in der Kartoffel.* Der Gesamt-N in den untersuchten Kartoffeln betrug 1,7—2%, davon waren 40—50% Protein-N. Der Preßsaft roher Kartoffeln enthielt 30% seines N als Protein-N, der Rest verteilte sich auf freie Aminosäuren, Amide u. N-Basen. Aus dem Preßsaft wurden 2 lösl. Proteine, u. zwar ein  $\alpha$ - u. ein  $\beta$ -Globulin erhalten. Nährwert u. Ausnutzung des N (untersucht an wachsenden jungen Ratten) waren am besten, wenn die Kartoffeln vor dem Kochen 2 mm dick geschält wurden. Der wachstumsfördernde Wert des Kartoffel-N nahm beim Lagern ab, am wenigsten bei Lagerung bei 5°. — Fütterte man statt des Preßsaffes von rohen Kartoffeln das aus ihm gewonnene *Tuberin* (I) als alleinige N-Quelle, dann war die Wachstumswrkg. nicht besser. Die beobachtete Verdaulichkeit des N betrug 76 für die ganze Kartoffel, 65 für I, 83 für den Preßsaft. I u. die proteinfreie Fraktion des Preßsaffes zusammen zeigten eine gewisse additive Wachstumswrkg., die sich nicht durch ihren Geh. an Aminosäuren erklären läßt. (Biochemic. J. 45. 211—21. 1949. London, Lister Inst. of Preventive Med. u. Cambridge, Univ., Biochem. Labor.) ERXLEBEN. 4420

**W. W. Meinke, Bryant R. Holland und L. R. Richardson**, *Die Proteine der chinesischen Talgnuß.* 2. Mitt. Nährwert. Aus *Sapium sebiferum* wurde in der früher (J. Amer. Oil Chemist's Soc. 25. [1948.] 418) beschriebenen Weise Mehl hergestellt u. als Nahrungsquelle für Aminosäuren u. Vitamin B an Ratten getestet. Es enthielt für die Erzielung n. Wachstums ungenügende Mengen an *Lysin* (I) u. *Methionin* (II), doch war es zusammen mit I + II dem Eialbumin an Wrkg. etwas überlegen. Von den Vitaminen des B-Komplexes waren vor allem *Riboflavin* u. *Pantothensäure* in nicht genügendem Maße vorhanden. Das Nuß-



mehl enthält in den verfütterten Mengen keine für die Ratte tox. Stoffe. (Arch. Biochemistry 22. 339—44. Juli 1949. Texas, Coll. Stat., Texas Agricult. Exp. Stat. Biochem. and Nutrition Dep., u. Texas Engng. Exp. Stat.) ERXLBEN. 4420

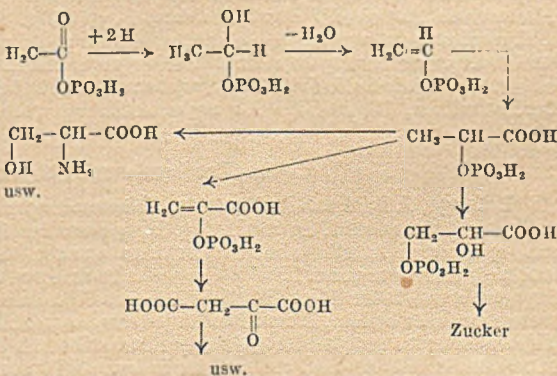
P. Karrer, C. H. Eugster und D. K. Patel, *Über Inhaltsstoffe einiger Equisetumarten*. Aus Equisetum palustre werden neben den früher aufgefundenen Verb. *Palustrin* (I) (KARRER u. EUGSTER, C. 1948, II. 1194), *Dimethylsulfon* (II) u. *Thymin* (III) (KARRER u. EUGSTER, C. 1950, I. 79), *Nicotin* (IV; *Pikrat*, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>, F. 214—214,5°), eine unbekannte *Base* (*Hydrochlorid*, F. 245°) u. eine unbekannte *Säure* (Kp<sub>0,005</sub> 150—155°) isoliert. Equisetum arvense enthält außer IV (MANSKE, C. 1945, II. 1331) auch I u. II. In Equisetum hiemale werden II, wenig IV, *Ferulasäure* (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F. 170—171°), sehr wenig *Kaffeensäure* u. eine *Säure* (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (F. 266—267°) aufgefunden. In Equisetum maximum wird vorläufig II festgestellt. — Die Ansicht von FRÖHNER (vgl. KOCH, Lehrb. d. Intoxikationen, [1906.] 1013), daß das Alkaloid von Equisetum palustre nicht der Pflanze, sondern einem auf ihr wachsenden Pilz entstamme, wird dadurch widerlegt, daß in einem auf E. palustre gezüchteten Pilz u. auch seinem Kulturfiltrat keine Alkaloide nachweisbar sind. (Helv. chim. Acta 32. 2397—99. 1/12. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) BOIT. 4420

Fritz Neuwald und Käthe Harder, *Chamillin, ein Inhaltsstoff der Kamillenblüten mit spasmolytischen (acetylcholinantagonistischen) Wirkungen*. (Vorl. Mitt.) Vfl. konnten aus Kamillenblütenextrakten einen bisher nicht beschriebenen Stoff krist. erhalten, der spasmolyt. wirksam war: er besaß antagonist. Eig. gegen *Acetylcholin* am isolierten Kaltblüterorgan. Dieses *Chamillin* ist kein Glykosid, krist. aus Methanol vorwiegend monoklin., F. 117—118°; nach Sublimation Übergang in eine andere Modifikation vom F. 169—172°. (Z. Naturforsch. 4b. 309. Okt./Nov. 1949. Hamburg, Staatsinst. für angewandte Botan.) ERXLBEN. 4420

Melvin Calvin, *Der Weg des Kohlenstoffs bei der Photosynthese*. 6. Mitt. (Vgl. auch C. 1948, II. 1095.) *Chlorella*, *Scenedesmus* oder Blätter höherer Pflanzen wurden verschied. Zeiten in He-Atmosphäre belichtet u. sofort darauf im Dunkeln mit markiertem <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> (als NaHCO<sub>3</sub>) geschüttelt; im Vgl. zu nicht belichteten Kontrollen fand sehr gesteigerte CO<sub>2</sub>-Aufnahme statt. Die Größe der Dunkelfixierung von CO<sub>2</sub> nach Belichtung hing in gleichem Maße wie bei der gewöhnlichen Photosynth. vom CO<sub>2</sub>-Druck ab. — Zur Best.

der Assimilationsprodd. wurden die Pflanzen sofort nach Beendigung des Vers. mit heißem A. extrahiert. Nach den kurzen Versuchszeiten (weniger als 90 Sek.) waren fast alle radioakt. Stoffe noch in A. löslich. Die Unters. des konz. Äthylalkoholextraktes erfolgte mittels Filtrierpapierchromatographie (zweidimensional, verschied. Lösungsmittel als Entwickler). Anschließend wurden die Stoffe durch Röntgenphotos der Filterbogen lokalisiert. Die bei Dunkelfixierung vorbelichteter Algen erhaltenen Assimilationsprodd. waren genau dieselben wie bei n. Photosynthese. — Nach 90 Sek. dauernder Photosynth. waren 15 bis 20 Verb. entstanden, die alle identifiziert wurden u. über 90% des fixierten <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> enthielten. Nach einem Vers. von 5 Sek. fand man nur 4—5 Stoffe, hauptsächlich *Phosphoglycerinsäure* (I), als erstes nachweisbares Prod. der Assimilation. I wurde aus größeren Ansätzen auch chem. isoliert. — Zur Best. des Assimilationsverlaufs mußte die Haftstelle bzw. die Geschwindigkeit des Einbaus von <sup>14</sup>C bei den isolierten Stoffen festgestellt werden. Die Anwendung bekannter Abbau-Rkk. ergab: Nach 30 Sek. Photosynth. waren in der *Hexose* die C-Atome 3 u. 4 radioakt., nach wenigen Min. auch 2 u. 5, nach mindestens 5 Min. erst 1 u. 6. Bei *Bernsteinsäure* u. ähnlich bei *Äpfelsäure* erschien <sup>14</sup>C zuerst in den Carboxylgruppen, dann in 2 u. 3. Bei *Alanin* erfolgte der Einbau von <sup>14</sup>C in der Carboxylgruppe, dann in der α- u. zuletzt in der β-Stelle. — Aus den Ergebnissen der Abbaupers. u. aus der chem. Natur der zahlreichen Assimilationsprodd. werden Schlüsse auf den Assimilationsverlauf gezogen u. zwei mögliche Cyclen angegeben (s. obenst. Formel). (J. chem. Educat. 28. 639—57. Dez. 1949. Berkeley, California Univ.) ERXLBEN. 4460

Hans Hänni, *Beitrag zur Biologie und Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule der Kartoffel, verursacht durch Phytophthora infestans* (Mont.) de By. *Phytophthora infestans* (I)





ließ sich auf Hafermehlgeleatine u. Kartoffel-Glucose-Pepton-Agar schlecht züchten wegen ungenügender Sporenbldg.; dagegen gelang die Anzucht gut auf gesunden Knollenhälften anfälliger Sorten unter geeigneten Versuchsbedingungen. Impfte man gesunde, desinfizierte Knollen an einer Stelle mit einer Zoosporensuspension von I, dann erfolgte das stärkste Wachstum des Pilzes bei 15—24°; I wuchs nicht in allen Knollenschichten gleich schnell, doch waren anfällige Knollen nach 14 Tagen zu  $\frac{2}{3}$  zerstört. Bei suboptimalen Temp. für I wurden ihm die Abwehr-Rkk. der Knolle gefährlich. Bei 18° wurde verschied. Wachstum von I bei verschied. gedüngten Knollen beobachtet; hoher Geh. an *Amino-N* förderte das Wachstum. I konnte in der Knolle überwintern, doch war seine Entw. in kühlen Lagerräumen so gering, daß sie durch die schwachen Abwehrkräfte selbst anfälliger Sorten kompensiert wurde. Für den Befall mit I war nicht das Alter, sondern die Größe der Staude maßgebend. Die Witterung von Herbst bis Frühjahr ist verantwortlich für das Entstehen von Primärherden; bei feuchtem Wetter konnten die Konidien von I über größere Strecken u. Höhenunterschiede geweht werden. Für die indirekte Bekämpfung von Epidemien sind Sortenwahl, Düngung, Pflanzzeit usw. wichtig, die direkte besteht im vorbeugenden Besprengen mit Fungiciden, vor allem *Cu-Verbb.* (z. B. *Bordeauxbrühe*). Erfolgreich erwies sich das „Abrennen“ erkrankter Stauden mit *Dinitrokresolsalzen*. (Phytopathol. Z. 15. 209—86. Mai; 287—332. Aug. 1949. Zürich, ETH, Inst. für Pflanzenbau u. Inst. fürs pezielle Botan.) ERXLBEN. 4490

Lothar Behr, *Über den Einfluß von narkotisch wirkenden Stoffen auf die Wundperidermbildung und die Resistenz der Kartoffelknolle gegenüber Phytophthora infestans de By. und Vertretern der Gattung Fusarium Lk.* (Vgl. vorst. Ref.) Als Versuchsmaterial dienten Knollen der *Phytophthora*-resistenten W-Sorte *BRA 23/31*, sowie verschied. anfällige Kultursorten. Nach Narkose mit *Methyl-, Athyl-, n-Propyl-, n-Butylalkohol* oder *Chlf.* waren die Knollen nicht mehr imstande, unter ihren Wundflächen Periderm zu bilden. Die narkot. Grenzkonz. waren für alle untersuchten Sorten gleich; bei den Alkoholen bestätigte sich das „Gesetz der homologen Reihen“ (Anwachsen der narkot. Kraft mit steigender Zahl der C-Atome im Mol.). Die *Phytophthora*-Resistenz der W-Sorte verschwand durch die Narkotica, die Anfälligkeit der übrigen Sorten stieg dadurch an. Vf. fand enge kausale Beziehungen zwischen Resistenzgrad u. Reaktionsgeschwindigkeit des befallenen, narkotisierten Gewebes. Unbehandelte Knollen aller Sorten waren resistent gegen die fakultativen Parasiten *Fusarium solani*, *F. solani v. Martii*, *F. avenacum*, *F. culmorum* u. *F. sambucinum*, wurden jedoch nach Narkose von ihnen befallen. Vf. nimmt an, daß die Resistenzverminderung in allen Fällen so zu erklären ist, daß die Narkotica die Bldg. fungicider Schutzstoffe (*Phytoalexine*) hemmen. (Phytopathol. Z. 15. 407—46. Okt. 1949. Berlin-Dahlem, Dienststelle für angewandte Vererbungslehre u. Immunitätszüchtung.) ERXLBEN. 4490

### E<sub>5</sub>. Tierchemie und -physiologie.

I. Banga, J. Baló und A. Nowotny, *Untersuchungen über die Eigenschaften der Albuminoide der Arterienwand.* In mit 1%ig. Essigsäure bereiteten Extrakten des Kollagens (I) aus gepulverten Achillessehnen u. Arterien wurden Viscosität (II) u. Strömungsdoppelbrechung (III) gemessen. I aus Sehnen war hochviscos u. zeigte starke III, I aus Arterien dagegen besaß keine II u. III. Es wird deshalb angenommen, daß I aus Sehnen Faserproteinstruktur besitzt, I aus Arterien jedoch ein globuläres Protein darstellt. Das Elastin (IV) aus Arterien ging bei fortgesetzter Extraktion mit W., WEBER-Lsg. u. 30% Harnstoff enthaltender WEBER-Lsg. viel leichter in Lsg. als IV aus Nackenband, obwohl der IV-Geh. im Nackenband weit höher ist als in Arterien. Das IV ist demnach im Nackenband fester gebunden als in den Arterien. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 2. 408—14. 1948/49. ausg. 15/6. 1949. Budapest, Univ., Abt. für Pathol. Anatomie.) HANSON. 4520

W. Sokolowskyj, *Kritische Bemerkungen zur Anwendung einiger Hormone in der Tiermedizin.* Vortragsmanuskript: die Möglichkeiten einer Therapie mit Sexualhormonen (bes. mit weiblichen) u. mit Hypophysenhormonen bei Haustieren, unter besonderer Berücksichtigung des Rindes, werden an Hand von Beispielen aus der eigenen Praxis des Vf. erläutert, die theoret. Deutung der Vorgänge gebracht. Die besondere Bedeutung der Hormontherapie für den Tierarzt wird in der Bekämpfung der Sterilität, Beeinflussung der Lactation u. in der Geburtshilfe gesehen. (Tierärztl. Umschau 4. 291—98. Okt. 1949. Schlingen/Allgäu.) DANNENBAUM. 4559

Hans-Erich Levens, *Beitrag zur hormonalen Beeinflussung des Blutbildes.* Die Veränderungen des roten u. weißen Blutbildes bei der glandulär-cyst. Hyperplasie zeigen Ähnlichkeit mit den nach Verabreichung von *Follikelhormon* beobachteten Erscheinungen. Als Ursache ist in beiden Fällen die Beeinflussung des hormonalen Syst. anzunehmen. (Med. Mschr. 3. 424—26. Juni 1949. Köln, Univ.-Frauenklinik.) EBERLE. 4559



**Heinrich Zahler**, *Über die Wirkung eines hochgereinigten luteinisierenden Hormons auf den Rattenhoden*. Ein rein luteinisierendes Präp. aus Vorderlappen (SCHERING-AG.), dargestellt aus alkal. Extrakten durch fraktionierte Fällung mit A. bei wechselndem  $pH$ , mit 1 luteinisierenden Einheit in 0,4 mg (Auswertung am hypophysenlosen infantilen Rattenweibchen), wird vom Vf. untersucht u. an männlichen Ratten (unterschiedliche Altersstufen u. hypophysenlose Tiere) ausgewertet. Eine eindeutige fördernde Wrkg. auf das Keimepithel ist als sek. Beeinflussung durch das hormonal angeregte Interstitium erklärbar, wie das auch durch intratestikuläre Injektion von Androgenen erzielt werden kann (ZÄHLER, HOHLWEG). Andere Beobachtungen am infantilen Tier scheinen dafür zu sprechen, daß der gleiche Wirkstoff, je nach den Umständen, neben einer fördernden auch eine hemmende Wrkg. auf das Interstitium ausüben kann. Beim hypophysenlosen Tier werden Zwischenzellen, Keimepithel u. accessor. Organe gleichmäßig gefördert. Die Bedeutung dieser Befunde wird diskutiert. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 317. 588—91. 1950. Berlin, Charité, Chirurg. Univ.-Klinik.) DANNENBAUM. 4559

**H. Spörri**, *Ist Follikelhormonmedikation bei ovariell bedingten Fortpflanzungsstörungen wertlos?* Unter Beibringung zahlreicher Schriftumsstellen bejaht Vf. die Möglichkeit einer Beeinflussung der Ovarialfunktion durch Follikelhormon (I) bei adäquater Dosierung u. zeitgerechter Verabreichung. Es erscheint ihm erlaubt, bei Ovarialdysfunktion (bes. Brunst ohne Ovulation u. Ovulation ohne Brunst bei Rindern) I therapeut. anzuwenden, zumal einzelne Autoren bei den genannten Störungen I der Anwendung gonadotroper Hormone sogar vorziehen. (Tierärztl. Umschau 5. 23—24. Jan. 1950. Zürich, Univ., Veterinär-physiol. Inst.) KLOCKMANN. 4559

**Fr. Hoffmann**, *Über die Behandlung des Harnröhrenprolapses von alten Frauen mit Follikelhormonen*. Der bei drei Patienten mit ausgesprochenen altersbedingten Schrumpfungsercheinungen der Scheide vorhandene Harnröhrenprolaps konnte durch eine kurzfristige Behandlung mit Follikelhormon behoben werden. Die Wirkungsweise dieses Hormons (Verbesserung der Durchblutung u. Zunahme der Elastizität u. des Turgors des Scheidengewebes) wird erörtert. (Zbl. Gynäkol. 72. 78—80. 1950. Essen, Evangel. Krankenhaus, Frauenklinik.) SCHWAIBOLD. 4559

**Erich Brazel**, *Neuer, beschleunigter Trächtigkeitsfrühnachweis bei Stuten*. GALLI-MAININI-Rk. bei männlichen *Bufo vulgaris*, *Bufo calamita* u. *Rana esculenta* (empfindlich für 25 I.E. Prolan). Technik: 2 Tiere. Seruminjektion in Lymphsack, Ablesung nach 3, 6 u. gegebenenfalls 24 Stunden. Urinentnahme durch Pipette oder Hautreizung: Bei Gravidität Spermienausschüttung nachweisbar. Empfohlen wird die Meth. auch für Veterinärmedizin. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 57. 62—65. 15/2. 1950. Karlsruhe, II. Med. Klinik.) MEYER-DÖRING. 4559

**Max Becker**, *Künstliche Erzeugung der Lactation*. Vf. berichtet über die Auslsg. der Lactation bei einer Ziege u. einer jungfräulichen Färse durch Behandeln mit Cyren B. Die Ziege erhielt mit einwöchigem Abstand am Rücken 2 subcutane Einspritzungen der Aufschwemmung von je 10 Tabletten „Cyren B forte ad usum humanum“ (entsprechend 10 mg Diäthylthioxydylbendpropionat) in aq. dest. Nach 1—2 Tagen Auftreten starker Brunst, nach einer Woche Vergrößerung des Euters, anschließend eine anhaltende Milchproduktion von täglich 1—1,5 Liter in n. Beschaffenheit, bes. auch bzgl. des Fettgehalts. Der Färse wurden analoge Aufschwemmungen von Cyren B forte-Tabletten subcutan am Hals injiziert, gleichfalls mit 10 mg Wirkstoff beginnend, jedoch in der folgenden steigenden Dosierung: nach 1 Woche 20, nach 2 Wochen 40, nach 3 Wochen 80-mg der wirksamen Substanz. Am 19. Tag starke Brunst, am 24. Tag Vergrößerung des Euters mit beginnender, allmählich steigender Lactation bei fast n. Beschaffenheit der (im Fettgeh. red.) Milch. Die Behandlung wurde mit „Cyren B ad usum vet.“ in 0,5% ig. ölgiger Lsg. weitergetrieben, ohne daß es hier jedoch gelang, prakt. bedeutungsvolle Milchmengen zu erzielen. Trotz mehrfacher Deckverss. während der hormonal erzeugten Brunst wurde keines der beiden Tiere tragend. (Mh. Veterinärmed. 4. 96—97. Mai 1949. Dresden, Sächs. Serumwerk A.-G., Wiss. Abt.) KLOCKMANN. 4559

**Gerd K. Döring, Hans Hermann Loescheke und Bruno Ochwald**, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung der Sexualhormone auf die Atmung*. Gibt man an männliche Versuchspersonen einmalige Dosen von 25 mg Follikel- bzw. 50 mg Corpus luteum-Hormon bzw. beides gleichzeitig u. bestimmt man vor u. 24 Stdn. nach dem Vers. die Erregbarkeit der Atmung auf  $CO_2$ , so findet man eindeutig eine Atmungssteigerung (Addition der Wrkg. beider Hormone). Daß die Atmungssteigerung keine Folge der Temperaturerhöhung ist, folgt aus einem Vers. mit *Pyriker*, dessen Zufuhr wohl kräftige Temperatursteigerung, aber keine Anregung der Atmung bewirkte. Wahrscheinlich greift die Hormonwrkg. direkt an den die Atmung regelnden nervösen Strukturen an u. ist nicht die Folge einer prim. erzeugten Acidose. Einflüsse der Wirkstoffe auf Alkalireserve u. arterielles  $pH$  sind



nicht völlig sicher. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 252. 216—30. 1950. Göttingen, Univ., Physiol. Inst. u. Münster, Univ., Frauenklin.) DANNENBAUM. 4559

J. C. Clayton, Audrey A. Free, J. E. Page, G. F. Somers und E. A. Woollett, *Aufnahme und Ausscheidung von dl-Thyroxin, das mit radioaktivem Jod markiert ist*. VII. stellten *dl-Thyroxin* (I), das in 3' u. 5' mit <sup>131</sup>J markiert war (BORROWS, CLAYTON u. HEMS, C. 1950. I. 1235), her u. untersuchten seine Aufnahme u. Ausscheidung an Ratten u. Katzen. Bei Ratten wurden 95% der oralen Dosis (1 mg/kg) aus dem Darm aufgenommen u. zum größten Teil in den ersten 4 Tagen ausgeschieden, im Harn hauptsächlich als Jodid, in den Faeces in organ. u. anorgan. Form. — Katzen erhielten 34 bis 100  $\gamma$ /kg entweder subcutan, intravenös oder direkt ins Duodenum injiziert. In allen Fällen stand der Geh. an <sup>131</sup>J im Blut u. in der Galle in Beziehung zueinander. Der Magen enthielt reichlich <sup>131</sup>J, die Schilddrüse sehr wenig. (Biochemic. J. 45. XX. 1949. Greenford, Middlesex, Res. Div., Glaxo Labor.) ERXLEBEN. 4562

Gotthart Schettler, *Schilddrüse und Cholesterin. Beitrag zur thyreostatischen Therapie mit Aminothiazol und Methylthiouracil*. Bei Meerschweinchen bewirkten Injektionen von *Aminothiazol* (I) Gewichtszunahme der Schilddrüse u. Anstieg des *Cholesterins* (II) im Blut bei sinkendem II-Geh. in Leber, Milz u. Niere. Dabei waren freies u. verestertes II wechselnd stark beteiligt. Bei Mäusen erwies sich das Gesamt-II nach Injektion von I gegenüber Kontrolltieren erniedrigt, nach Fütterung von *Thyreoidin* dagegen erhöht. Daraus wird geschlossen, daß die Schilddrüse in den II-Stoffwechsel eingreift, entweder durch Synth., endogenen Verbrauch oder Exkretion. — Bei Menschen mit Überfunktion der Schilddrüse steigt nach Verabreichung von I oder *Methylthiouracil* das meist erniedrigte Blut-II an. Diese Änderungen des II-Wertes hält Vf. für die Beurteilung der Drüsenfunktion für zuverlässiger als den Grundumsatz. (Z. ges. exp. Med. 115. 251—58. 1950. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) ERXLEBEN. 4562

Clemens-August Verbeek, *Erfahrungen in der Anwendung der sogenannten thyreostatischen Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der Chirurgie*. Bei 42 Fällen von Thyreotoxikosen wurde nach Behandlung mit *Methylthiouracil* (I) bzw. „*Thiomidil*“ (Dr. A. WANDER, Bern) zu einem namhaften Anteil eine auffallende Besserung der subjektiven Beschwerden beobachtet. Auch objektiv günstige Resultate konnten in Form einer Grundumsatzsenkung erzielt werden, die bes. eindeutig in Erscheinung tritt, je höher sich der Anfangswert beläuft u. je ausgeprägter die klin. Erscheinungen zu Beginn der Behandlung sind. Bei einer Gruppe schwererer Fälle mit 30—55% Steigerung des Grundumsatzes wurde in fast einem Drittel eine Senkung um 50—80%, in ca. der Hälfte um 30—40% erzielt. Von einer Vorbehandlung operationsreifer Fälle mit I, ebenso der Anwendung bei Rezidivstrumen mit Hyperthyreose oder bei Fällen, in denen die konservative Behandlung fraglich erscheint, wird aus näher erörterten Gründen abgeraten. (Aerztl. Wschr. 4. 515—19. 15/9. 1949. Frankfurt/Main, St. Marienkrankenhaus, Chirurg. Klin.) KLOCKMANN. 4562

Agnes Genewein und Manfred Weber, *Die interne Vorbereitung Basedow-Kranker zur Operation*. Es wird über 77 Fälle schwerster Thyreotoxikosen berichtet, die nach entsprechender medikamentöser Vorbehandlung trotz ursprünglicher Gegenindikation operativ behandelt werden konnten. Nach einer eingehenderen klin. u. pharmakol. Analyse des BASEDOW-Problems wird auf die Möglichkeiten u. eigene Erfahrungen der internen Vorbehandlung zur Strumektomie eingegangen. Es wird über Erfahrungen mit *Chineolal*, *Bellergal*, *Gynergen*, *Prominal* u. *Methylthiouracil* berichtet. (Med. Klin. 44. 948—51. 29/7. 1949. Nymphenburg, Krankenh.) IRRGANG. 4562

H. Meuser und H. Kreitner, *Hyperparathyreoidismus und Nierensteine*. Bei Parathyroideaadenom kann es neben den „klass.“ Erscheinungen auch zu Steinbildungen im Urogenitaltrakt kommen, wie Vf. an Hand einiger Krankengeschichten belegen. Nach operativer Entfernung des Adenoms kam es nicht wieder zur Steinablagerung. (Z. Urol. 43. 1—14. 1950. Wien.) MASSMANN. 4562

Hanns Wolf, *Der normale Zinkgehalt in Blut, Serum und Erythrocyten*. Da Zn unter den biol. akt. Schwermetallen als Bestandteil der Carboanhydrase große Bedeutung besitzt u. für den n. Ablauf hormonaler Vorgänge wichtig zu sein scheint, führte Vf. spektralphotometr. quantitative Zn-Bestimmungen in Blut, Serum u. Erythrocyten bei 68 gesunden männlichen u. weiblichen Versuchspersonen zwischen 18 u. 62 Jahren durch. Die physiol. Schwankungsbreite für Zn beträgt im Serum: 170—270  $\gamma$ -%, im Blut: 600 bis 900  $\gamma$ -%, während der mittlere Zn-Geh. der Erythrocyten bei 1300  $\gamma$ -% liegen dürfte. 70% des Zn-Vork. im Blut entfallen daher auf die Zellelemente u. nur 30% auf das Serum. Der hohe Zn-Geh. der Zellen mag auf ihrem hohen Geh. an Carboanhydrase beruhen. Geschlechtsdifferenzen konnten aus den Mittelwerten für den Zn-Geh. nicht abgelesen werden, auch eine Altersabhängigkeit bestand nicht. Bei 20 Parallelbestimmungen ergab



sich eine maximale Abweichung von  $\pm 9\%$  u. eine mittlere von  $4,1\%$ . (Klin. Wschr. 28. 105—06. 1/2. 1950. München, Univ., I. Med. Klin.) U. JAHN. 4572

**Peter Moser**, *Über eine Beziehung der experimentellen Methämoglobinämie zur speziellen Struktur der roten Blutzelle*. Mit Hilfe einer „Belastungsprobe der Erythrocyten“ suchte Vf. zu klären, ob die Hämoglobin (I)-Bldg. außer von der Konz. des angewandten Oxydationsmittels auch von den speziellen Zelldimensionen der roten Blutzellen abhängt. Normalen Versuchspersonen u. Kranken mit hämolyt. Ikterus wurden  $300\text{--}500\text{ mg NaNO}_2$  in  $10\%$  ig. Lsg. intraduodenal oder intravenös verabfolgt, um eine Hämoglobinämie zu erzeugen, die im Gegensatz zu der durch Phenylhydrazin erzeugten unschädlich ist u. keine Veränderungen an den Hämoglobin-Stromatin-Komplexen hervorruft. Die Dosiswirkungskurve des  $\text{NaNO}_2$  ergibt beim Gesunden eine lineare Beziehung zwischen der angewandten Menge u. der I-Menge (je kg Körpergewicht). Bei Kranken mit hämolyt. Ikterus wurde jedoch bei gleicher  $\text{NaNO}_2$ -Menge/kg eine weit geringere I-Bldg. gefunden. Während bei den n. Versuchspersonen die Hämoglobinämie innerhalb von  $6\text{--}7$  Stdn. abgeklungen war, traten bei den Kranken mit hämolyt. Ikterus am 2. u. 3. Tage nach der Nitritbelastung Membranveränderungen an den Erythrocyten ein, parallel zu einer typ. hämolyt. Krise. (Ein Drittel des Umfanges der betroffenen Zellen färbt sich mit Supravitalfarbstoffen nicht an.) Wird 30 Tage nach Milzexstirpation eine erneute Nitritbelastung durchgeführt, so reagieren erworbener u. connataler hämolyt. Ikterus nicht mehr mit hämolyt. Krise, u. die Werte des jetzt gebildeten I liegen innerhalb der Dosiswirkungskurve des Normalen. Der hämolyt. Ikterus scheint also einen Wechsel der physikal.-chem. Zustandsform der Zelle bzw. ihrer „Struktur“ zu bedingen, wobei die geringere I-Bildungsfähigkeit bei dieser Erkrankung eine Folge der verminderten Füllung der Zellen mit reifem, oxydationsfähigem Hämoglobin sein dürfte, ein Phänomen, das morpholog. als Sphärocytose beschrieben wird. Nach Erfahrungen des Vf. scheint sich die Nitritbelastung in der Frühdiagnose des larvierten connatalen hämolyt. Ikterus zu bewähren. (Klin. Wschr. 28. 93—94. 1/2. 1950. Frankfurt/M., Univ., Med. Klin.) U. JAHN. 4572

**Helen M. Muir und A. Neuberger**, *Weitere Untersuchungen über die Biogenese von Porphyrinen in Kaninchen*. (Vgl. C. 1949. II. 777.) Kaninchen erhielten folgende Verbb. injiziert:  $^{15}\text{NH}_2\text{--}^{14}\text{CH}_2\text{--COOH}$  (I),  $^{14}\text{CH}_3\text{--COOH}$  (II) u.  $\text{CH}_3\text{--}^{14}\text{COOH}$  (III). Das Porphyrin des Blutes wurde, wie früher beschrieben (Biochemic. J. 45. [1949.] 163), abgebaut u. lieferte *Methyläthylmaleinsäureimid* (IV) aus Ring 1 u. 2, *Hämatsäure* (V) aus Ring 3 u. 4 u.  $\text{CO}_2$  aus den Methingruppen. Bei Injektion von II oder III waren nur IV u. V radioakt., nach Zufuhr von I jedoch besaß auch das  $\text{CO}_2$  beträchtliche Aktivität. Daraus u. aus dem Verhältnis  $^{14}\text{C}/^{15}\text{N}$  in I u. dem Porphyrin war zu schließen, daß alle oder fast alle Methinbrücken aus I stammen u. daß I 2,4 mal so viel C- wie N-Atome geliefert hatte. — Bei II u. III ergab sich, daß die Ausnutzung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe weitgehender war als die der COOH-Gruppe. (Biochemic. J. 45. XXXIV. 1949. Hampstead, Nat. Inst. for Medic. Res.) ERXLBEN. 4572

**Georg Maurer**, *Wesen, Wert und Wichtigkeit der Blutkonserve*. Auf die Vorteile der Verwendung von Blutkonserven, bes. im Hinblick auf die luet. Infektionsmöglichkeit durch Frischblut, wird hingewiesen. Korrekt konserviertes, innerhalb der 1. Woche übertragenes Blut ist dem Frischblut gleichwertig; auf Vermeidung einer *Hepatitis*-Übertragung ist zu achten. (Med. Klin. 45. 1—4. 6/1. 1950. München-Perlach, Kreiskrankenh.) MARSSON. 4572

**Heinz Grunze, Hans-Jürgen Oettel und Karl Tauschwitz**, *Serumeiweißuntersuchungen mittels fraktionierter Ammonsulfatfällung in der Klinik*. Durch fraktionierte Eiweißfällung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (I) u. nephelometr. Best. der aufgetretenen Trübungen konnten bei Leber- u. Nierenkranken Kurvenformen gefunden werden, die eine Abgrenzung zwischen akut- u. chron.-entzündlichen Prozessen gestatten. Ein gemeinsames Charakteristikum der Leber- u. Nierenkrankheiten sind die qualitativen u. quantitativen *Albumin* (II)-Veränderungen. Im Gebiet einer I-Sättigung von  $55\text{--}70\%$  kommt es zum Auftreten neuer Maxima u. damit zur II-Spitzenaufsplitterung (vielleicht Auftreten von Dys- u. Paraproteinen). *Globulin* (III)-Vermehrungen kommen bes. bei akuten entzündlichen Prozessen vor. Nur bei fortgeschrittenen Neoplasien war die Gesamteiweißniedrigung stets ausgesprochen, die III-Vermehrung jedoch nur relativ. Techn. Einzelheiten der Meth. werden angegeben. (Z. klin. Med. 146. 44—67. 1950. Berlin, Charité, II. Med. Klin.) U. JAHN. 4574

**Adalbert Bohle, Fritz Hartmann und Wolfgang Pola**, *Serumeiweißveränderungen bei experimentellem Mausemyleid*. Beim experimentellen Mausemyleid war bisher nur neben einer Albuminverminderung eine Globulinvermehrung gefunden worden, deren Charakter Vff. durch elektrophet. Unters. zu differenzieren versuchten. 68 weißen Mäusen wurden in 3 Gruppen 12, 20 u. 30 Injektionen von *Hefenucleinsäure* verabfolgt u. laufend das Serumeiweißbild der Tiere überprüft. 12 Tiere bekamen eine Amyloidose der Milz. Das



Gesamteiweiß stieg bei den erkrankten Tieren an, ebenfalls fand man bei diesen die größten  $\gamma$ -Globulinvermehrungen, während die  $\alpha$ -Globuline nur bei den mit 30 Injektionen behandelten Mäusen während der letzten Stadien auf Kosten der  $\gamma$ -Globuline anstiegen. Die  $\beta$ -Globuline erfuhren nur bei den nicht erkrankten Tieren eine Vermehrung, die schon nach 12—20 Injektionen erkennbar wurde. Es wäre zu klären, ob bei starker Abnahme der Albumine u.  $\gamma$ -Globuline auf Kosten eines Anstiegs der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Globuline die Bedingungen für das Entstehen einer Amyloidnephrose bei der Maus gegeben sind. Vff. konnten jedoch selbst bei den mit 30 Injektionen behandelten Tieren keine morpholog. Zeichen einer Nephrose an den Nieren finden. Das Amyloid scheint also bei den durch Hefenucleinsäure hervorgerufenen Serumeiweißveränderungen im Mäuseorganismus nur ein Symptom für ein bestimmtes Stadium darzustellen. (Klin. Wschr. 28. 106. 1/2. 1950. Göttingen, Univ., Pathol. Inst.) U. JAHN. 4574

L. H. Finlayson und D. Hamer, *Freie Aminosäuren in der Hämolymphe von Calliphora erythrocephala* Meigen. Vff. ließen die durch Herzpunktion aus Larven von *Calliphora erythrocephala* gewonnene Hämolymphe direkt auf Filterstreifen ließen u. extrahierten die freien Aminosäuren (I) daraus mit 90% ig. Äthylalkohol. Sie bestimmten die I durch ein- u. zweidimensionale Filterstreifenchromatographie mit verschied. Lösungsmitteln. 12 Säuren wurden identifiziert, davon war *Phenylalanin* bisher nicht in der Hämolymphe anderer Larven gefunden. Übereinstimmend mit den Befunden von FLORKIN u. DUCHATEAU bei *Oyliscus marginalis* war der hohe Geh. an *Tyrosin* (2%). (Nature [London] 163. 843—44. 28/5. 1949. Birmingham, Univ., Cancer Res. Labor., Dep. of Zoology.) ERXLEBEN. 4578

S. S. B. Gilder, *Symptome und Anzeichen von experimentellem Vitaminmangel beim Menschen*. Nach einer krit. Betrachtung der Schwierigkeiten u. Fehlerquellen der angewandten Methoden wird eine zusammenfassende Darst. der Forschungsergebnisse über experimentellen Vitaminmangel gegeben. Diese Arbeiten erstrecken sich auf die *Vitamine A u. C*, sowie auf *Aneurin, Riboflavin, Nicotinsäure, Biotin u. Pyridoxin*. (Brit. med. J. 1950. I. 341—46. 11/2. London.) EBERLE. 4587

Werner Kollath, *Gebißverfall und Ernährung*. Vf. prüft den Einfl. des Fehlens der einzelnen Vitamine u. Spurenelemente auf die Entstehung der Caries u. kommt zu der Forderung, daß in der Durchschnittsnahrung genügend *Pantothensäure* enthalten sein muß. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 1517—25. 15/12. 1949. Hannover, Hohenzollernstr. 16.) KLESSE. 4587

H. H. Neumann, *Abnahme der Zahncaries während des Krieges*. Nach dem von Vf. zusammengestellten Beobachtungsmaterial aus Dänemark, Norwegen, Schweden u. Finnland ergibt sich, daß die in Norwegen u. Finnland beobachtete Abnahme der Carieserkrankungen während des Krieges nicht eine Folge des kriegsbedingten geringeren Zuckergenusses ist, sondern von der veränderten Brotzus. (Verwendung höher ausgemahlener Mehle) abhängt. (Brit. dental. J. 88. 58—60. 3/2. 1950.) KLESSE. 4587

H. Löhe, *Behandlung der Hauttuberkulose mit Vitamin D<sub>2</sub>*. Nach CHARPY hat sich für die Behandlung der Hauttuberkulose das *Vigantol forte* lokal am besten bewährt. Da die verwendeten hohen Dosen von 600000 I.E. teilweise zu schädigenden Nebenwirkungen führen, so wurde mit kleinen oralen Dosen (erfolgreich) gearbeitet. Die Heilerfolge sind tabellar. zusammengestellt u. werden mit den Ergebnissen anderer Kliniken verglichen. — Literatur. (Dermatol. Wschr. 120. 649—65. 1949. Berlin, Univ.-Hautklinik der Charité.) GLIMM. 4587

R. Rössle, *Mikroskopische Untersuchungen zur Frage der Heilung der Hauttuberkulose durch Vitamin D<sub>2</sub> (Vigantol forte)*. Bei den klin. mit Vitamin D<sub>2</sub> behandelten, an Hauttuberkulose Erkrankten, ergab die histolog. Nachprüfung auch bei klin. geheilten Fällen immer noch mkr. feststellbare Veränderungen. Die histolog. Heilung geschieht durch Bldg. einer sklerosierenden Narbe u. einer Rückbldg. der Epidermis. — Literatur. (Dermatol. Wschr. 120. 665—74. 1949. Berlin, Charité, Pathol. Inst.) GLIMM. 4587

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

A. Hoger, *Moderne Chemotherapeutica und Antibiotica*. Vortrag, gehalten auf dem Deutschen Dentisten-Kongreß 1949, mit Aufzählung der bis jetzt bekannt gewordenen chemotherapeut. Präpp. u. Antibiotica. (Dtsch. dentist. Z. 3. 243—44. 20/8. 1949.) KLESSE. 4600

G. Jorns, *Heilmittleinspritzungen in die Halsschlagader*. Injektion von Medikamenten in die Halsschlagader wird heute allgemeinlich fast nur zu diagnost. Zwecken (Arteriographie des Gehirns) vorgenommen. Die Besonderheiten u. Schwierigkeiten des Verf. sind teils gefäßtopograph., teils capillarphysiol. bedingt. Der Weg der injizierten Heilmittel führt vom Blut in den Liquor cerebrospinalis oder direkt ins Gehirn. Grundsätzlich



haben Stoffe, die vom Blut in den Liquor übergehen, Anionencharakter, die ins Gehirn direkt übergehenden Kationencharakter. Therapeut. wichtig ist meist die Durchtränkung des Gehirns u. Rückenmarks. Vf. weist auf die Wichtigkeit dieser Tatsache bei der Herst. u. Anwendung neuer Medikamente hin und stellt die Bedeutung der neuen Injektionsmeth. für moderne Chemotherapeutica (Sulfonamide u. Antibiotica) heraus (u. a. bes. von N. N. BURDENKO angewandt). Eine endgültige Beurteilung der Erfolge ist noch nicht möglich. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 714—17. 4/8. 1949. Arnstadt, Städt. Krankenhaus u. Poliklinik.) WESSEL. 4600

**Heinrich Hochmuth, Heilmittel Schall. Seine Anwendung in der Medizin.** Vf. beschreibt eine neue, „Tonschockgerät“ genannte Schallapp., die mit einer Frequenz von ca. 500 Hz bei einer Amplitude von 1 mm arbeitet. Die Tiefenwrkg. dieser Schwingungen ist etwa ebenso groß wie die der Ultraschallschwingungen. Das Gerät eignet sich zur Massage, zur örtlichen Behandlung von inneren Organen, zur Reflexzonen- u. Schockbehandlung. (Med. Techn. 3. 245—47. Dez. 1949. Berlin-Frohnau, Forstweg 36.) FUCHS. 4604

**Adolf Knappwost, Ultraschall und Zahnheilkunde.** Nach einigen ausführlichen allg. Angaben (Ultraschallgeneratoren, Ausbreitung, Vorgänge an Grenzflächen, Kavitationserscheinungen, Zellerstörung, Abbau von Eiweiß u. a.) wird kurz auf die Anwendung der Ultraschallwellen in der Zahnheilkunde eingegangen. Bes. wichtig ist hier die richtige Dosierung. Vf. hält zunächst weitere Unterss. für dringend notwendig, bevor bedenkenlos beschallt wird. Daneben sind durch die Ultraschallanwendung bes. Vorteile für die zahnärztliche Werkstoffkunde zu erwarten. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 1461—73. 1/12. 1949. Tübingen, Univ., Zahnärztl. Inst.) FUCHS. 4604

**Heinz Vieten, Die gezielte Bronchographie mit wasserlöslichen Kontrastmitteln.** Das bisher in der gezielten Bronchographie verwendete Jodöl (*Jodipin*) gibt zwar gute Kontrastwirkungen, doch mischt es sich nicht mit den Bronchialsekreten, haftet schlecht an der Bronchialwand, ist ungünstig für J<sub>2</sub>-überempfindliche Patienten u. kann wegen der langsamen Elimination Parenchym Schäden an der Lunge setzen, die Gefahren bei einer nachfolgenden Operation bringen können. Vf. prüfte daher das wasserlösl. Präp. *Joduron-B* (I) (CILAG-Schaffhausen), das mit Perabrodil chem. ident. ist u. nur zum Zwecke der Viscositätserhöhung Celluloseglykolsäureäther (Na-Salz) enthält. Die I-Konz. beträgt 50%, das spezif. Gewicht: 1,2323 bei 36° u. die Viscosität 4100 cP. Schon 3 Stdn. nach der Bronchographie war das Mittel in der Lunge nicht mehr nachzuweisen, während ½ Stde. nach der Unters. bereits ein Kontrastschatten in Nierenbecken u. Harnblase zu sehen war. *Perabrodil* (II) mit erhöhter Viscosität [BAXER] (zwei verschied. Lsgg. der Viscositäten: 4870 cP u. 8020 cP; 50% II) ist gleichfalls für die Bronchographie geeignet, doch ist für empfindliche Unterss. das Mittel mit der höheren Viscosität vorzuziehen. Alle bisher bekannten wasserlösl. Kontrastmittel sind gegenüber Hustenstößen empfindlicher als Jodöl (vorzeitige Alveolenfüllung), doch läßt sich diesen Präp. ein wasserlösl. Medikament (wie z. B. Penicillin oder Streptomycin) begeben. Obwohl Vf. keine Schädigungen nach II beobachtete, muß theoret. bei manchen Patienten mit einer Überempfindlichkeits-Rk. gegenüber dem II-Komplex (jedoch nicht gegenüber freiem J<sub>2</sub>) gerechnet werden. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 72. 270—81. Jan. 1950. Düsseldorf, Med. Akad., Chirurg. Klin.) U. JAHN. 4604

**Gerhard Grundmann, Die Wirkung kolloidaler Kieselsäurepulver auf die Wundheilung.** Vf. geht kurz auf die Unterschiede der Sandbehandlung u. der Behandlung mit Chemotherapeutica ein. Bes. gut können Krankheiten mit schwer zugänglichen oder resistenten Erregern durch die Sandbehandlung geheilt werden, obwohl keine keimtötende Wrkg. zu verzeichnen ist. Die Wirksamkeit beruht auf verschied. Faktoren: 1. Mechan. Fremdkörperwrkg.; durch Reizung wird die Wund-Rk. u. Wundsäuberung gefördert. 2. Bindegewebsvermehrung durch chem. Einw. des SiO<sub>2</sub>. Die Proliferation steht in engem Zusammenhang mit der Partikelgröße. 3. Adsorptionswrkg. der kolloidalen SiO<sub>2</sub>-Hydrate, die eine Resorption von Toxinen u. Gewebsgiften verhindert u. so eine schnellere Wundheilung herbeiführt. *Siliphen* (VASENOL-Werk Leipzig), ein Pulver, der ein Gemisch von krist., mineral. u. koll. Kieselsäure darstellt, wurde klin. erprobt. Da letztere bes. adsorptionsfähig ist, ist es leicht möglich, durch geeignete Zus. die Aufsaugfähigkeit des Präp. zu steuern. Bei der Heilung von Wunden u. Knochenhöhlen erwies sich die Kombination mit *Phenolcampher* als vorteilhaft. Die sogenannte CELUMSKYSche Lsg. (Lsg. von *Phenol* u. *Campher* in absol. A.) besitzt keine ätzende Wrkg. u. scheidet an das Wundsekret eine konstante Menge Phenol (1,3%) ab, die sämtliche Bakterien durch Ausfällung des Körpereiwisses abtötet. Die Schädigung des Gewebseiwisses des Wirtes kann durch die granulationsfördernde Wrkg. der Kieselsäure ausgeschlossen werden. Daneben wird auf die Anwendung von *Ulcusept*, einer durch UV-Bestrahlung aktivierten Salbe, die *Vitamin A*, *Vitamin F* u. koll. SiO<sub>2</sub> enthält, hingewiesen. (Zbl. Chirurg. 75. 158—69. 1950. Berlin-Friedrichshain, Krankenhaus, Chirurg. Klin.) HILDEGARDE BAGANZ. 4606



**Rudolf Schrader**, *Zur Frage der parenteralen Therapie mit Zuckerlösungen.* (Untersuchungen über die klinische Wirkung kleiner Mengen von Zuckergemischen.) Durch i. v. oder i. m. Injektion geringer Mengen (5—10 cm<sup>3</sup>) schwach hyperton. Zuckerlsgg. lassen sich — wie Beobachtungen an 280 Kranken und Belege aus der Literatur zeigen — besondere, bisher bei den hochprozentigen Zuckereinjektionen kaum beobachtete Wirkungen erzielen. Dabei sind Gemische verschied. Mono- u. Disaccharide gleichstarken Glucoselsgg. überlegen. Es wurde nicht nur die periphere Einw. auf die verschied. Durchblutungsstörungen beobachtet, sondern vor allem die zentrale Beeinflussung verschiedenster Störungen in der neuro-vegetativen Regulation. — Manche in der Literatur vorhandenen Widersprüche in der Bewertung der parenteralen Zuckertherapie erklären sich durch diese unterschiedliche Wrkg. kleiner u. großer Dosen. — Unters. an 20 Patienten zeigten außerdem eine „Umstimmung“, die sich u. a. in quantitativen Veränderungen der Serumproteine äußert. (Med. Mtschr. 3. 586—92. Aug. 1949. Frankfurt/Main.) NECKEL. 4608

**Hermann Peters**, *Die Meloiden und das Cantharidin. Ein vielseitiges Kapitel aus der medizinischen Entomologie.* Eine allg. Übersicht über die Entomologie der Meloiden („Ölkäfer“), zu denen die Spanische Fliege gehört, über die Chemie, Pharmakologie u. Anwendung des in den Ölkäfern enthaltenen *Cantharidins* in der Therapie mit histor. Hinweisen. Auffallend groß ist die *Cantharidin*-Empfindlichkeit des Menschen, verglichen mit der des Igels (ca. 2570 mal so groß). (Hippokrates 21. 22—26. 1950.) FREESE. 4612

**F. W. Degenring**, *Anästhesiebehandlung in der Praxis.* Die Anwendung von *Novocain* bei Myalgien, Krankheitszuständen der Sehnen, Verstauchungen, spastischen Gefäßzuständen, Migräne, Hautkrankheiten u. inneren Erkrankungen wird diskutiert. (Med. Klin. 44. 679—81. 27/5. 1949.) IRRGANG. 4614

**Hans Köhler**, *Versuch einer konservativen Behandlung des akuten Darmbrandes auf cuti-visceralem Wege mit Novocain.* Bericht über 47 Fälle von Darmbrand. Die reflektor. alget. Krankheitszeichen werden als diagnost. wichtig herausgestellt; vor Überbewertung der hochgradigen Linksverschiebung im Differentialblutbild wird bes. hinsichtlich der Abgrenzung vom akuten mechan. Ileus gewarnt. Bei 27 Patienten gelang der Vers. einer cuti-visceralen Beeinflussung mit *Novocain*, das nicht nur von symptomat. schmerzlindernder Wrkg. ist; frühzeitige Anwendung empfiehlt sich. (Med. Klin. 45. 8—11. 6/1. 1950. Dessau, Städt. Krankenanst., Innere Abt.) MARSSON. 4614

**E. Berge** und **H. Müller**, *Narkose mit Polamidon bei Hunden.* Vff. besprechen einleitend ausführlich die pharmakol. Wrkg. des 1941 von EHRHART u. SCHAUMANN in Höchst entwickelten *Polamidons* (I) (2-Dimethylamino-4.4-diphenylheptanons-(5)-Hydrochlorid) das in der Humanmedizin den Morphinpräpp. ebenbürtig zur Seite gestellt wird. Der Vorteil von I liegt in langdauernder, analget. Wrkg., Unwirksamkeit auf Atmung u. Kreislauf u. im Fehlen von Sucht- u. Abstinenzerscheinungen. Auf Grund seiner Eigg. u. Wirksamkeit auf die glatte u. quergestreifte Muskulatur beim Hund wurde geprüft, ob I auch allein als Narkoticum beim Hund geeignet ist. Gegenüber amerikan. Autoren fanden Vff. schon eine Dosis von 2—3 mg/kg (intravenös) zur Erzielung einer für kleinere chirurg. Zwecke nötigen Narkose, bei ½—1 Min. Injektionsdauer, immer ausreichend. Der Schlaf ist bedeutend tiefer als der Morphinschlaf. Der Grad der erreichten Analgesie ist individuell unterschiedlich. In 13 von 22 Fällen waren Analgesie, Narkose u. Nachschlaf ausgezeichnet, bei 3 gut, bei 6 geringe Unruhe. Die Operationsdauer schwankte zwischen 15 u. 60 Minuten. Körpertemp., Puls u. Atmung sind erheblich herabgesetzt, ohne jedoch schädliche Folgen zu hinterlassen. Die Bradycardie erreicht schon innerhalb 15 Min. nach Injektion ihren niedrigsten Wert. Die Dauer des Nachschlafes beträgt im Durchschnitt 3—5 Stunden. Eine Beziehung zwischen Lebensalter, Geschlecht u. Rasse der Patienten u. Empfindlichkeit gegenüber I konnte nicht festgestellt werden (Alter der Patienten zwischen 6 Monaten u. 14 Jahren). Komplikationen seitens Kreislauf u. Respirationsapp. bzw. Spätschäden traten nicht ein. Da auch die therapeut. Breite als sehr weit angenommen werden kann u. die akute tox. Dosis weit über der therapeut. liegt, wird das Präp. von Vff. als Narkoticum beim Hund empfohlen. (Tierärztl. Umschau 4. 372—77. Dez. 1949. Gießen, Justus Liebig-Hochsch., Chirurg. Veterinärklinik.) FREESE. 4614

**Otto Nacke** und **Marianne Weber**, *Über den Einfluß des Sulfonamidpräparates Supronal auf das nichtinfektiöse Fieber der Maus.* Verabreichung von *Supronal* (I) bewirkt rasche Entfieberung; es wurde untersucht, ob der Temperaturabfall die Überwindung der Infektion anzeigt, oder ob das Heilmittel die Wärmeregulierung beeinflußt. Bei männlichen weißen Mäusen wurde eine Temperatursteigerung durch intracerebrale Injektion von 0,01 cm<sup>3</sup> einer 1,5%ig. Lsg. von *Tetrahydro-β-naphthylamin* erzeugt. 4 Stdn. nach dem Fieberstich erhielt die Hälfte der Tiere 0,02 g I subcutan, 1 Stde. 45 Min. nach dieser Injektion bestand zwischen Vers.- u. Kontrollmäusen eine Temperaturdifferenz von 1,8°.



Zur Prüfung der I-Wrkg. auf das durch Bakterientoxine erzeugte Fieber wurden Mäusen 100 E. *Pyrifur* zusammen mit 0,02 g I intraperitoneal gegeben. 15 Min. nach der Injektion bestand zwischen I- u. Kontrollmäusen ein Temperaturunterschied von 1,2°. Alle Werte sind statist. gesichert. Beide Versuchsreihen zeigen, daß I an der Maus antipyret. auf das nicht infektiönsbedingte Fieber wirkt, u. daß somit bei Infektionen eine Entfieberung durch I noch nicht die Überwindung der Infektion bedeuten muß. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 207. 1—4. 1949. Münster, Univ., Frauenklin.)  
A. HEUSNER. 4619

Otto Nacke und Marianne Weber, *Über die Wirkung des Sulfathioharnstoffs (Badional) auf das nichtinfektiöse Fieber der Maus*. Die mit Supronal angestellten Verss. über die Wärmeregulation (vgl. vorst. Ref.) wurden auf *Badional* (I) ausgedehnt. Männliche weiße Mäuse, bei denen durch intracerebrale Injektion von *Tetrahydro-β-naphthylamin* Fieber erzeugt worden war, erhielten 5 Stdn. nach dem Fieberstich 0,025 g I in 0,1 cm<sup>3</sup> physiol. NaCl-Lsg. intraperitoneal injiziert. Nach 15 Min. lag die Temp. 1,6° unter derjenigen der Kontrolltiere (Wert statist. gesichert). In einem zweiten Vers. wurden gleichzeitig 100 E. *Pyrifur* u. 0,025 g I intraperitoneal gegeben. Nach 1½ Stdn. lag die Temp. der I-Tiere 0,8° unter derjenigen der Kontrollen; der Wert ist statist. nicht gesichert, jedoch ist die entfiebernde Wrkg. des I nach den vorangegangenen Verss. sehr wahrscheinlich. Somit ist auch bei I eine Entfieberung bei Infektionskrankheiten nicht unbedingt einer Heilung gleichzusetzen. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 207. 5—7. 1949. Münster, Univ., Frauenklin.)  
A. HEUSNER. 4619

Jürgen Klamroth, *Experimentelles zur Frage der Sulfaaddition und ihre praktische Anwendung*. Die Prüfung der Sulfaaddition, der bei gleichzeitiger Gabe verschiedener Sulfonamide erfolgenden Addition der Blutkonz. zu einem hohen Gesamtblutspiegel, geschah durch Vgl. der Blutspiegel eines kombinierten Präp., *Protocid-SCHERING*, mit seinen Einzelkomponenten *Globucid* (I) u. *Pyrimal M* (II). Gleichzeitig wurde der Sulfonamidgeh. des Harns geprüft; Best. nach der etwas modifizierten Meth. von MARSHALL. In den einzelnen Verss. wurden je 4 g der Einzelkomponenten u. des Kombinationspräp. gegeben. Bei dem Kombinationspräp. wurde nach 2 Stdn. der maximale Blutspiegel mit 24 mg-% erreicht (bei den Einzelkomponenten nach etwa 3 Stdn.), er lag zwischen den Werten für I u. II. Er hielt sich 2 Stdn. lang auf dieser Höhe, während er bei den Einzelkomponenten, vor allem bei I, rasch absank. 12 Stdn. nach Beginn bestand noch eine Blutkonz. von 8,4 mg-%. Bereits die ersten Urine enthielten deutliche Mengen Sulfonamide, insgesamt wurden in freier Form im Urin 59,4% der zugeführten Menge nachgewiesen. Bei einer über 7 Tage verteilten Gabe von 63 g *Protocid* hielt sich der Blutspiegel völlig konstant u. sank erst bei Verringerung der Dosierung langsam ab, die Ausscheidung im Urin geschah rasch u. gleichmäßig. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1503—05. 9/12. 1949. Berlin-Grünwald, Martin-Luther-Krankenhaus.)  
A. HEUSNER. 4619

Klaus Wechselberg und Edelgard Weidenbusch, *Zur Streptomycinbehandlung der tuberkulösen Meningitis und Milchartuberkulose*. Das Dosierungsschema von FANCONI ist dem von DERRÉ überlegen: nach ersterem 1 Recidiv unter 28, nach letzterem 12 Recidive unter 30 Fällen. *Streptomycin* wird intralumbal, auch intracysternal u. intramuskulär injiziert. Dosierungsschemen werden angegeben. (Klin. Wschr. 28. 32. 1/1. 1950. Köln, Univ., Kinderklin.)  
MEYER-DÖRING. 4619

Hans Greuel, *Cochlearis- und Vestibularisschäden bei Streptomycinbehandlung der Milchartuberkulose mit und ohne Meningitis*. Neben den Berichten über große Erfolge mit *Streptomycin* (I) bei tuberkulösen Erkrankungen, liegen Mitt. über neurotox. Schädigungen vor. Diese Erscheinungen, die sich vor allem als Störungen des Cochlearis-Vestibular-syst. bemerkbar machen, sollen im wesentlichen auf zu hoher Dosierung beruhen. Um diese Gefahr auszuschließen, wird die Kontrolle des I-Spiegels in Serum u. Liquor empfohlen. Als wirksame Mindestmenge wird 1 E./cm<sup>3</sup> angesehen. Vt. untersuchte 19 Fälle von Milchartuberkulose mit u. ohne Meningitis. Er stellte dabei nur wiederholten Vestibularausfall fest. (Med. Klin. 44. 1177—80. 16/9. 1949. München-Schwabing, Städt. Krankenhaus, Kinderabt.)  
HILDEGARD BAGANZ. 4619

John Sumner, *Exfoliative Dermatitis als Komplikation nach Streptomycinthherapie*. Kurze Mitt. über das Auftreten von Vitamin B-Mangel nach Verabreichung von *Streptomycin*. Die Erscheinung konnte durch *Benerva Compound* (1 mg *Aneurin*, 1 mg *Riboflavin* u. 15 mg *Nicotinsäure*) rückgängig gemacht werden. Die prophylakt. Anwendung von *Benerva* oder *Becosym* (ROCHE) verhinderte in der Folgezeit das Entstehen von Mangelkrankungen. (Lancet 258. 232. 4/2. 1950. Harefield Hospital, Middx.)  
HILDEGARD BAGANZ. 4619

K. H. Schäfer und E. Oppermann, *Hautschäden durch den Umgang und durch die Behandlung mit Streptomycin*. Eingehende, kasuist. belegte Darst. der *Streptomycin* (I)-



Dermatitis, die in erster Linie bei Ärzten u. Schwestern durch Kontakt, zuweilen auch bei Patienten durch parenterale Gaben auftritt. Befallen werden vor allem Augengegend u. Hände; in schweren Fällen können auch größere Hautbezirke überzogen werden. Verss., eine spezif. Allergisierung der Haut durch die üblichen Hauttests nachzuweisen, ergaben keine eindeutigen Resultate. Ferner gelang es nicht, mit Hilfe aufeinanderfolgender Injektionen von Seren I-sensibilisierter Personen u. von I einen allerg. Antikörper nachzuweisen. Trotzdem sind Vff. der Ansicht, die I-Dermatitis sei eine echte spezif. Allergie, was sie bes. aus dem klin. Erscheinungsbild folgern. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1491—95. 9/12. 1949. Göttingen, Univ., Kinderklin.) A. HEUSNER. 4619

F. W. Güttich, J. Weik und D. Wentz, *Streptomycinkontaktdermatitis*. Bei 5 von 9 Schwestern, die *Streptomycin*-Injektionen verabfolgten, traten Dermatitis, Conjunctivitis u. Allgemeinerscheinungen in erheblichem Maße auf. Die Hauttestproben waren in diesen Fällen positiv. Die Auslösung der Erkrankungen erfolgt durch Besonnung. Schutzmaßnahmen für das Pflegepersonal sind erforderlich. (Klin. Wschr. 28. 25—29. 1/1. 1950. St. Blasien, Grenzlandheilstätte.) MEYER-DÖRING. 4619

M. J. Lynch, *Nesselausschlag als Komplikation der Streptomycintherapie*. Ein Fall von tuberkulöser Meningitis wurde 6 Monate bei intrathekalen u. intramuskulären *Streptomycin*-Injektionen behandelt. Am 5. Tag nach Absetzen des Medikaments wurde ein Nesselausschlag festgestellt, verbunden mit Übelkeit u. verschied. Nebenerscheinungen. (Lancet 258. 234. 4/2. 1950. Cork, Fever Hosp. an House of Recovery.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

Josef Klosa, *Die Behandlung von Scheidenfluor mit „Evosin“, einem neuen Antibioticum aus Flechten*. Es wird über ein biol. Fluormittel berichtet. *Evosin* ist ein aus Flechten hergestelltes Antibioticum, das sich nur gegen die unerwünschten Bacillen in der Scheide u. nicht gegen die Milchsäurebakterien richtet. Durch Kombination mit Kohlenhydraten ist die Möglichkeit einer Glykogen- bzw. Milchsäurebdg. gegeben. Sein *Cystin*-Geh. soll die Oxydations- u. Reduktionsvorgänge beeinflussen u. Stoffwechsel sowie Abwehrkräfte anregen. (Therap. Gegenwart 1949. 383—84. Erfurt.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

Hans Breuer, *Über einen Fall schwerer toxischer Gesamtschädigung durch Ascariden nebst Vorschlägen zur allgemeinen Bekämpfung der Wurmplage*. Es wird über einen Fall von schwerer Ascaridenvergiftung berichtet, der Nieren- u. Herzhäden sowohl wie Anämie zur Folge hatte. Nach eingehender Beschreibung des Krankheitsverlaufes wird darauf hingewiesen, daß derartige toxin.-allerg. Schädigungen die Verhütung u. Bekämpfung des Wurmbefalles bes. dringlich erscheinen lassen. Als Therapeutica werden *Santonin*, *Ascaridol* u. *Chenopodiol* empfohlen. (Med. Klin. 45. 173—74. 10/2. 1950. Burghausen, Caritas-Krankenhaus.) HILDEGARD BAGANZ. 4620

G. Scheid und H. Mendheim, *Die medikamentöse Therapie der Ascaridiasis unter besonderer Berücksichtigung der gegenwärtigen Verhältnisse*. Nach Hinweis auf die Bedeutung der diätet. Vorbereitungen der Patienten werden die verschied. Anthelmintica besprochen. *Ascaridol* ist dem *Oleum Chenopodii* überlegen wegen geringerer Giftigkeit u. bekannten Wirkstoffgehalts. Wenig zuverlässig wirken *Santonin*,  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ , *Tetrachloräthylen* u. *Oleum Tanaceti*. Völlig ungiftig, gut verträglich u. wirksam ist *Helminal*. Weitgehend ungiftig u. sehr wirksam ist auch Hexylresorcin. (Med. Mschr. 3. 420—21. Juni 1949. München, Med. Univ.-Poliklin.) NECKEL. 4620

Erhardt, *Der Mandelsäureisoamylester („Mandaverm“), ein neues Wurmmittel für die Veterinärmedizin*. Der Mandelsäureisoamylester, als „Mandaverm“ (ASTA-WERKE, Brackwede i. W.) im Handel, erwies sich als sehr gut verträgliches Spezificum gegen Spulwurminfektionen der Katze, des Hundes, des Rot- u. Blaufuchses sowie des Pferdes. Bei einer überraschend guten Verträglichkeit ist bei Pferden u. Hunden nach der Applikation mit einem Arbeitsausfall nicht zu rechnen. Abführmittel sind nicht erforderlich. Applikation erfolgt mit der Nasenschlundsonde bei Pferden oder in Kapseln bei Hunden u. Fischen. Wiederholungskur kann, falls erforderlich, unbedenklich schon nach wenigen Tagen erfolgen. (Tierärztl. Umschau 4. 387—88. Dez. 1949. Brackwede i. W., Asta-Werke A. G.) FREESE. 4620

H. G. Niemand, *Kynoverm, ein neues Wurmmittel zur Bekämpfung von Endoparasiten beim Hund*. Eine Kombination von *Arecolin*, *Thymol* u. *Tetrachlorkohlenstoff*, mit Zusatz von *Atropin* u. *Ol. Ricini* zwecks Entgiftung, wurde auf wurmwidrige Wrkg. an Teilstücken von Spulwürmern in vitro nach MAGNUS geprüft. Diese Kombination (hier ohne *Ol. Ricini*) war auf Taenien in Verdünnung 1 : 2000000, auf Ascariden 1 : 800000 wirksam, während Ascariden in Verdünnung 1 : 10000 in durchlüfteter TYRODE-Lsg. für Kaltblüter abgetötet wurden. Die als zweckmäßig erkannte Kombination, heute als „Kynoverm“ (CHEMIA, Berlin) im Handel, zeigt gute Wrkg. gegen Band- u. Hakenwürmer u.



befriedigende bei Spulwürmern. Auch Coccidien werden anscheinend abgetötet. Eine gleichgünstige Wrkg. ist für Kynoverm auch in vivo anzunehmen. (Tierärztl. Umschau 4. 388—89. Dez. 1949.)  
FRESE. 4620

**K. Voit und W. Weiß, Zur Strychnindepotbehandlung. Strychnin (I)** besitzt in Dosen, die noch keine Krämpfe auslösen, eine günstige Wrkg. auf das Atmungszentrum, den Tonus der Herzmuskulatur u. ruft bei längerer Verabreichung eine Steigerung des Blutdrucks hervor. Die Wirkungsdauer von *Strychninnitrat* ist jedoch relativ kurz. Verschied. Präpp. werden angeboten, um wiederholte Injektionen zu vermeiden, z. B. *Movellan (Strychninsäure)*. *Invocan oleosum* (KNOLL A.G., Ludwigshafen) enthält in 1 cm<sup>3</sup> 5 mg I u. 40 mg eines Umwandlungsprod. von I. Seine Toxizität beträgt nur  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$  der von I. Neuerdings wird von der gleichen Firma ein wasserlös. Depotpräp., *Invocan forte*, hergestellt. Es enthält in 1 cm<sup>3</sup> 5 mg I u. 50 mg *Strychninoxid* als Lactat in wss. Lösung. Es wird als bes. wirksames Kreislaufmittel bei Infektionskrankheiten empfohlen. Abschließend wird die Dosierung u. die Wrkg. des Präp. bei verschied. Erkrankungen besprochen. (Therap. Gegenwart 1949. 367—69. Mainz, Med. Univ.-Klin.)

HILDEGARD BAGANZ. 4623

**P. Karrer, C. H. Eugster und P. Waser, Über Curarewirkung einiger Strychnidin- und Dihydrostrychnidinchloralkylate.** (Vgl. C. 1949. II. 1092.) Eine Reihe quartärer Ammoniumsalze des Strychnins, Strychnidins u. Dihydrostrychnidins wird dargestellt u. auf ihre Curarewirksamkeit u. Toxizität geprüft. Die den einzelnen Verbb. beigefügten Zahlen geben in der aufgeführten Reihenfolge an; 1. paralyt. Wirksamkeit in mg/kg Frosch (endolymphal), 2. Wirksamkeit nach der Head-drop-Meth. in mg/kg Kaninchen (intravenös), 3. Dosis minima letalis in mg/kg Maus (subcutan). — *Strychnidin*, aus Strychnin u. LiAlH<sub>4</sub>, in Ae. oder Tetrahydrofuran, F. 256°. — *Strychnidinjodmethylat* (19; 2,0; 140). — *Strychnidinchloromethylat* (8; 0,8; 35), F. 310°. — *Strychnidinchloräthylat* (10; 0,45; 10), F. 294° (Zers.). — *Strychnidinchlorpropylat* (23; 2,2; 210), F. 293,5—294,5°. — *Strychnidinchlor-n-butylat* (14; 1,2; 140), F. 280,5—281,5°. — *Strychnidinchlorbenzylat* (21; 0,9; 60), F. 292—293°. — *Dihydrostrychnidin-A-chloromethylat* (35; 1,6; 10), F. oberhalb 320°. — *Dihydrostrychnidin-A-chlorbenzylat* (28; 1,4; 65), F. 294—295° (Zers.). — *Strychninchloromethylat* (40; 3,0; 310), F. 288,5—291° (Zers.). — *Strychninchlorbenzylat* (33; 2,0; 200), F. 275,5° (Zers.). — Zum Vgl.: *d-Tubocurarinchlorid* (4,2; 0,15; 1,2). (Helv. chim. Acta 32. 2381—85. 1/12. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst., u. Basel, Bürgerspital.)

BOIT. 4623

**Olga Stark-Mittelholzer, Klinische und experimentelle Untersuchungen über das Hyperämie Mittel Trafuril.** Vf. prüft die Wrkg. von *Trafuril Ciba*, (= Tetrahydrofurfurylester der Nicotinsäure) (I) auf die menschliche Haut u. findet die Versuchsergebnisse anderer Autoren im allg. bestätigt. I zeigt unterschiedlich zum *Histamin* (II) keine Reflexerytheme. Es muß deshalb angenommen werden, daß I direkt auf die Hautgefäße ohne Vermittlung von II-Substanzen wirkt. Bei Normothermen zeigt sich bei abgekühlter Haut eine Reaktionsverzögerung von 5—15 Min. gegenüber einer n. temperierten Haut. Bei Akrocyanotikern kommt es gewöhnlich nicht zu einer Quaddel- bzw. Erythemblgd., oder die Rk. tritt erst nach 45—100 Min. in abgeschwächter Form auf. Bei künstlich erwärmter Hand von Akrocyanotikern stimmen die Reaktionsergebnisse vollkommen mit den Wirkungen bei Normothermen überein. In weiteren Verss. zeigt sich ein prinzipieller Unterschied zwischen II, II-Substanzen u. I. Auch der Adrenalineffekt wird durch I beeinflusst. Blutdruck u. Pulsfrequenz werden durch I bei intravenöser Applikation nur unwesentlich beeinflusst. Eine ausgesprochen therapeut. Wrkg. tritt weder bei Akrocyanosen noch bei Alopecia areata auf. Dagegen konnte bei *Ulcus cruris* eine wesentliche Beschleunigung des Heilverlaufes erzielt werden. (Dermatologica [Basel] 100. 23—44. 1950. Zürich, Univ., Dermatol. Klin.)  
ARNOLD. 4623

**Gustav Schimert, Über die spezifische Kreislaufwirkung des Honigpräparates M 2 Woelm und seine klinische Indikation.** Die Wrkg. des Honigs in Form des Präp. *M 2 Woelm* auf Herz u. Kreislauf ist komplex u. spezif. u. setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen: 1. Steigerung der Coronardurchblutung (beruhend auf Erweiterung der coronaren Strombahn u. Widerstandsverringering im coronaren Gefäßsystem); 2. einer cholinerg. Wirkungsphase, die sich in Frequenzverlangsamung u. Blutdrucksenkung äußert; 3. Steigerung der systol. Leistung des insuffizienten Herzens; 4. Regulierung extrasystol. Arrhythmien. Daraus ergeben sich folgende klin. Indikationen: 1. Alle Formen der Coronarinsuffizienz mit u. ohne Angina pectoris in kompensiertem u. dekompenziertem Zustand; 2. Myocarditis; 3. Myocardschäden nach Infekten; 4. alle Formen der Hypertonie; 5. als Unterstützung der Herzglykosid-Therapie bei allen Arten der cardialen Dekompensation; 6. zur Vorbereitung bei größeren operativen Eingriffen an kreislaufgefährdeten Patienten. (Med. Klin. 45. 65—70. 20/1. 1950. München, Univ., 2. Med. Klin.)  
MARSSON. 4623



**Hans Haferkamp**, *Beiträge zur Crataeguswirkung*. Vf. bespricht Chemie u. Pharmakologie der Wirkstoffe des Weißdorns mit seinen beiden Arten *Crataegus oxyacantha* u. *monogyna* u. fordert die Verwendung standardisierter Präparate. An Hand eigener Erfahrungen mit einem standardisierten Crataegus (I)-Präp. *Oxacant* (Dr. KLEIN, Zell-Harmersbach) wird vom Vf. die Anwendung besprochen u. die Wrkg. des Mittels gegen Digitalis (II) abgegrenzt. Bei Vorbehandlung des Herzens mit einem standardisierten I-Präp. benötigte Vf. zur Erreichung einer ausreichenden II-Wrkg. nur die halbe II-Dosis. Bes. günstige Wirkungen wurde bei dem sogenannten Altersherzen, bei Frühinsuffizienzen, die auf II schlecht oder gar nicht ansprechen, sowie bei infektiös geschädigten Herzen, postinfektiöser Myocardschädigung u. bei essentiellem Hochdruck festgestellt, während Einfl. auf die essentielle Hypotonie nicht erkennbar war. Bei Angina pectoris wurde die Anfallsbereitschaft herabgesetzt. I ist kein Ersatzmittel für II. (Hippokrat. 21. 13—17. 1950.)

FREESE. 4623

**Kurt Gnoth**, *Beitrag zur Behandlung der Stomatitis ulcerosa*. Vf. hat gefunden, daß die Zahnfleischentzündung, bes. die geschwürige Form, hauptsächlich bei Männern, u. zwar bei starken Rauchern auftritt u. konnte in mehreren Fällen feststellen, daß die durch das häufige Anzünden der Zigaretten mit rußendem Autobenzin mit der Atemluft in den Mund gelangenden Benzindämpfe als Ursache für die Schleimhautreizung anzusehen sind (plötzliche Heilung nach Benutzung von Streichhölzern!). — Zur Reinigung des Mundes benutzt Vf. zunächst H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. behandelt dann weiter mit 2%ig. *Trypaflavin*-Lsg., die er dem Yatron u. der Chromsäure vorzieht. (Dtsch. Zahnärztl. Z. 4. 1547. 15/12. 1949. Kirchheim, Krs. Mindelheim, Schwab.)

KLESSE. 4628

**Theodor Port**, *Neue Wege zur Cariesprophylaxe*. Bericht über die Cariesprophylaxe mittels F-Verbb. bzw. F-haltigem Trinkwasser. Als Optimum wird ein F-Geh. des Trinkwassers von 1:2000000 angesehen. Konz. >3:2000000 bzw. eine sonstige Hyperfluorose während der Entwicklungszeit des Zahnes verursachen Verfärbung u. Bröckelwerden des Zahnschmelzes sowie Hypoplasien. (Dtsch. med. Rdsch. 4. 200—03. 25/2. 1950. Weissenau, Kr. Ravensburg.)

KLESSE. 4628

**Hans Werner Berendt**, *Zur intravenösen Formoltoxoid-Therapie der Diphtherie*. (Vorläufige Mitt.) Bei 60 nach CREMER mit Formoltoxoid behandelten Diphtherie-Patienten wurden keine besseren Ergebnisse erzielt als mit reiner Heilserumbehandlung. Auf einige Unklarheiten in CREMERs Theorie wird hingewiesen. (Med. Klin. 45. 15—16. 6/1. 1950. Düsseldorf, Med. Akad., I. Med. Klin.)

MARSSON. 4628

**G. Wünsche und A. Münkler**, *Über die intravenöse Toxoidbehandlung der Diphtherie*. Bei intravenöser Behandlung von Diphtheriekranken mit Formoltoxoid nach CREMER zur Verhütung oder Heilung von Nervenschäden war ein deutlicher Effekt nicht zu erzielen. (Med. Klin. 45. 16—18. 6/1. 1950. Karlsruhe, Städt. Krankenanst., I. Med. Klin.)

MARSSON. 4628

**Wolfgang Thiele und Susanne Palm**, *Die intralumbale Behandlung postdiphtherischer Lähmungen mit Toxoid*. Bei bedrohlichen postdiphtherischen Lähmungen erwies sich intralumbale Verabreichung von Formoltoxoid als äußerst wirksam; doch ist vorsichtige Dosierung u. Beschränkung der Behandlung auf die Klinik angezeigt. (Med. Klin. 45. 84—86. 20/1. 1950. Hitzacker/Elbe, Sanatorium Waldfrieden.)

MARSSON. 4628

**Karl H. Sroka**, *Beitrag zur Frage der Bleientgiftung*. Kurzes Übersichtsref. über Möglichkeiten u. Entstehung, Pharmakologie, Klinik, Pathologie u. Therapie der Bleivergiftung. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 83—86. 19/1. 1950. Singen-Hohentwiel, Duchtlinger Str. 3.)

OELSNER. 4650

**Eberhard Klar**, *Über die Behandlung der Kohlenoxydvergiftung mit Cytochrom c und Eisenporphyrin*. CO-Vergiftete wurden durch Injektionen von Cytochrom c u. Eisenporphyrin („Bioporphyrin“, aus Erythrocyten hergestellt unter nachträglichem Einbau von Fe, mit Eigg. der Cytochromoxydase) behandelt (8 Fälle ohne Erfolg, 7 bzw. 9 geheilt). Die Frage: nur Blutgift oder auch Zellgift, ist für CO durch das nur 50%ig. positive Resultat also noch nicht geklärt. Vf. hält die angewandte Substitutionstherapie zwar für richtig, aber nicht für ausreichend. (Med. Mschr. 3. 433—436. Juni 1949. Jerstedt bei Goslar.)

NECKEL. 4650

**L. Heller**, *Die Therapie der generalisierten Seifenintoxikation*. Gelangt Seifenlsg. in die Blutbahn, so schädigt sie zunächst die Erythrocyten, deren Membranen hämoglobindurchlässig werden. An zweiter Stelle wird sowohl das freie wie auch das gebundene Hämoglobin oxydativ abgebaut. Das dabei entstehende Methämoglobin kann therapeut. wieder nutzbar gemacht werden. Kommt es jedoch zur Bldg. von Hämatin, so ist keine Rückbildg. mehr möglich. Geeignete Reduktionsmittel sind l-Ascorbinsäure u. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das in 10%ig. Lsg. intravenös verabreicht wird bei gleichzeitiger Zufuhr von Traubenzucker. Die sofort auftretenden Symptome sind Kollaps, Cyanose, Dypnoe usw. Als



Spätfolge können Nierenschädigungen durch Hämoglobinurie hervorgerufen werden. Diese können durch Aderlaß mit nachfolgender Bluttransfusion meist verhindert werden. (Med. Klin. 44. 1340—43. 21/10. 1949. Frankfurt/M., Univ., Frauenklin.)

HILDEGARD BAGANZ. 4650

**Ernst Freund, Elektrocardiographische Beobachtungen bei Pantherpilzvergiftungen.** Ein Beitrag zur Frage der neurovegetativen Regulationen. Eine Welle von Vergiftungsfällen durch Pantherpilz gab Anlaß zu umfassenderen elektro-kardiograph. Beobachtungen. Die EKG.-Veränderungen von mehrtägiger Dauer u. mannigfaltiger Art überdauern meist die klin. Erscheinungen. Im Vordergrund stehen Veränderungen der Finalschwankung (T-Abflachung, S-T-Senkung), danach folgen solche der Vorhofzacken u. der Überleitungszeit (P-Abflachung oder -Erhöhung, P-Q-Verkürzung oder -Verlängerung). Störungen der Schlagfolge, der Reizbildg. u. der Reizleitung wurden seltener beobachtet. Das vielseitige Bild läßt sich nur schwer in bestimmter Richtung analysieren. Unter Berücksichtigung aller Gesichtspunkte u. der starken Blutzuckererhöhung wird der Schluß gezogen, daß es sich bei diesen Vergiftungen sehr wahrscheinlich nicht um eine direkte Myocard-schädigung oder eine solche des Reizleitungssyst., sondern um Regulationsstörungen handelt, die zentral durch Stammhirntoxikosen bedingt sind. Zu den Vergiftungen mit Kohlenoxyd u. Methanol bestehen vielfache Analogien. (Aerztl. Wschr. 4. 550—55. 30/9. 1949. Berlin-Charlbg., Städt. Krankenh. Westend.)

KLOCKMANN. 4650

**O. V. Gunning, Verluste an Gänsen, Enten und anderem Geflügel, verursacht durch ein Toxin des Darminhaltes, das dem Toxin des Anaerobier C. Botulinum (Bacillus botulinus) ähnelt.** Es wird der seltene Fall einer Anaerobierversgiftung bei Geflügel beschrieben. Die Nahrung dieser Tiere bestand aus Küchenabfällen, die in festverschlossenen Gefäßen transportiert worden waren. (Brit. veterin. J. 106. 81—82. Febr. 1950.) LÜPNITZ. 4650

**K. A. Bock, Der toxische Kollaps bei Fischvergiftungen und seine Behandlung.** Einleitend zitiert Vf. ausführlich experimentelle Ergebnisse anderer Autoren über verschied. bei der bakteriellen Fäulnis von Fisch entstehende hochtox. Substanzen. Diese Befunde werden in Parallele zu den klin. Symptomen bei Fischvergiftungen gesetzt. Im Vordergrund der Erscheinungen standen die Zeichen des tox. Kollapses, daneben Symptome des cholерiformen Ichthyismus, kompliziert durch eine Muscarin-Komponente. Unter experimenteller Kontrolle der Capillardurchlässigkeit und Heranziehung capillarmikroskop. Befunde. blieben Verabreichung von Pyrazolinderiv., Calcium, Adrenalin, Tonephin u. Bluttransfusionen mit dem Ziele einer Gefäßabdichtung ohne Erfolg. Eine langsame Normalisierung der erhöhten Capillardurchlässigkeit u. damit wirksame Therapie des protoplasm. Kollapses gelang durch intravenöse Zufuhr von Periston, menschlichem Blutsrum bei gleichzeitiger Verabreichung von CaCl<sub>2</sub>, hohen Dosen Citrin u. später adrenerg. Stoffen. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 69—72. 19/1. 1950. Erfurt, Städt. Krankenanst., Med. Klin.)

OELSNER. 4650

**S. Flamm, L. K. Kroeber und H. Seel, Rezeptbuch der Pflanzenheilkunde. Die Verwendung der Heilpflanzen und Kräutertees in der täglichen Praxis.** 10. Aufl. Stuttgart: Hippokrates-Verlag. 1948. (199 S.) DM 10,—.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**H. Sager, Beitrag zur Frage der Beurteilung eines Quellstoffes als Sprengmittel.** Auf Grund von Bestimmungen einer ersten Wasseraufnahmekurve, einer Wasserrabgabekurve u. einer 2. Wasseraufnahmekurve bei Amylum Maydis, Amylum Marantae, Amylum Oryzae, Amylum Tritici, Amylum Solani, Agar-Agar, Gelatine u. Pektin ergab sich, daß Mischungen aus rasch- u. starkquellenden Stoffen, wie Maisstärke mit Pektin oder Maisstärke mit Agar-Agar, geeignete Sprengmittel für die Tablettenherst. darstellen. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 334—39. 30/9. 1949.)

NEUWALD. 4766

**Maurice Bouvet, Die pharmazeutischen Kompressen.** Geschichte der Kompressen, die von den Pastillen und Tabletten zu unterscheiden sind. Die Kompressen werden durch Zusammenpressen von trockenen Medikamenten gewonnen. Die zur Herst. im großen angewandten Verf. werden aufgeführt. Dabei wird auf die Rolle der zugesetzten Hilfsarzneimittel (Verdünnungs-, Absorptions-, Agglutinierungs-, Deintegrations- u. Schmiermittel) eingegangen. Die zur Herst. der Kompressen dienenden Maschinen u. die zusätzlichen Maßnahmen (Färbung, Verzuckerung u. Lackierung) werden beschrieben. (Prod. pharmac. 4. 391—96. Sept. 435—39. Okt. 1949.)

WESLY. 4766

—, **Neue Heilmittel. Dicarpol:** Tabletten zu 0,05 u. 0,25 g  $\beta$ -Diäthylaminoäthyl-N-phenothiazinhydrochlorid. Anwendung bei Parkinsonismus. — **Disecron:** Ampullen mit einer öligen Lsg. von 2,5 mg Östradiolmonobenzoat u. 12,5 mg Progesteron. Anwendung bei sek. Anämien, sek. Amenorrhoe. — **Gluc-Thricil:** Isoton. Lsg. von 1% Ephedrin u. Tyrothricin 1 : 5000. Anwendung als Nasentropfen bei allen Affektionen der Nase. Tyro-



thricin wirkt bactericid auf Gram-positive Organismen u. bakterio-stat. auf Gram-negative. — *Neo-Octon*: Isoamylaminomethylheptin, Spasmolyticum für die glatte Muskulatur. Anwendung bei krampfartigen Zuständen im Magen-Darmkanal, im Ureter, der Blase, bei Dysmenorrhoe u. Gallenkoliken. Tabletten zu 0,05 g, Tropfen 5%ig, Ampullen zu 0,025 g. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 848. Nov. 1949.)  
HOTZEL 4800

**K. Münzel**, *Untersuchungen über das Zinköl*. Die physikal.-chem. Erscheinungen bei der Herst. von Zinköl werden dargestellt u. Unters. über die zweckmäßigste Herstellungsart beschrieben. Cremartige Konsistenz wird mit Ölen mit einem S. G. von mindestens 5 u. >5, pastenartige mit einem S. G. 0 oder <0,5 erzielt. Da die Korngröße des Pigmentes ebenfalls die Konsistenz beeinflußt, wird für die Praxis als Zinkoxyd die Qualität „Weiß-Siegel“ vorgeschlagen. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 402—15. 26/11. 1949. Zürich, ETH, Pharmaz. Inst.)  
NEUWALD 4804

**A. Verwey**, *Die Schlafmittel von heute*. Der Einfl. der ins Mol. des Malonylharnstoffs eingeführten Alkylgruppen auf sedative Wrkg. u. Toxizität der Verb. wird kurz beleuchtet u. die Frage nach der Bedeutung des Carbamidrestes für das Zustandekommen der Schlafwrkg. aufgeworfen, sowie die Frage der Priorität der Anwendung dieser Art Verb. als Schlafmittel erörtert. Die Bezeichnung Barbitursäure wurde durch v. BAYER im Andenken an Barbara X. gewählt. (Chem. Weekbl. 45. 565—66. 3/9. 1949. Den Haag.)  
NAFZIGER 4806

**J. A. C. van Pinxteren**, *Die Schlafmittel unserer Zeit*. (Vgl. vorst. Ref.) Erklärung der Bezeichnung „Barbitursäure“ u. des Unterschiedes zwischen Ein- u. Durchschlafmitteln. Veronal u. Luminal werden langsamer als andere Schlafmittel resorbiert; die fortgesetzte Anwendung dieser beiden Mittel führt zu Kumulation u. als Folge davon zu chron. Vergiftung. Die narkot. Wrkg. der Schlafmittel wird ihrem Harnstoffgeh. zugeschrieben. Die wichtigsten, Harnstoffderiv. enthaltenden, Schlafmittel werden aufgeführt. Die Einflüsse der Substituenten, bes. der Seitenketten, werden erörtert. (Chem. Weekbl. 45. 628—29. 1/10. 1949. Utrecht, Rijksuniv., Pharmac. Labor.)  
WESLY 4806

**J. Büchi und F. Hippenmeyer**, *Zur Herstellung und Prüfung eines Inieciabile Aminophyllini*. Die Unters. ergaben, daß Aminophyllinsubstanz entsprechend dem 1. Suppl. zur Pharm. Helv. V zur Herst. von Injektionslsgg. ungeeignet ist u. derartige Lsgg. aus den beiden Komponenten des Aminophyllins (Theophyllin u. Äthylendiaminhydrat) hergestellt werden müssen. Auf Grund verschied. Prüfungen werden für das 2. Suppl. 1. ein Inieciabile Aminophyllini mit 2,4 g/100 cm<sup>3</sup> (2,06 g Theophyllin. 1 H<sub>2</sub>O [I] + 0,510 g Äthylendiaminhydrat [II] W. ad 100 cm<sup>3</sup>) u. 2. ein Inieciabile Aminophyllini fortius mit 24,0 g Aminophyllin in 100 cm<sup>3</sup> (20,60 g I + 5,630 g II, W. ad 100 cm<sup>3</sup>) vorgeschlagen. Diese Lsgg. sind bei der Aufbewahrung ohne Kristallisation haltbar u. zeugen keine Zers. des Theophyllins. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 326—33. 30/9. 1949.)  
NEUWALD 4806

**Kurt Hofmeier**, *Über eine wasserlösliche Vitamin-D<sub>2</sub>-Milcheiweißverbindung*. Bericht über *Uviacid*, eine in Tablettenform hergestellte Vitamin-D<sub>2</sub>-Milcheiweiß-Verb., die Vitamin D<sub>2</sub> (I) in leicht resorbierbarer Form enthält. Krist. I wird unter schonenden Bedingungen an Milchpulver angetrocknet, die entstehende trockene Substanz wird mit Citronensäure gemischt. Nach den Unters. waren 11,4% I mit Ae. ausschüttelbar, 52,1% waren in leicht dissozierbarer Form u. 36,3% so fest an das Milcheiweiß gebunden, daß sie ohne Zerstörung des Eiweißmol. nicht abgetrennt werden konnten. Diese feste Verb. ist sozusagen eine stabile, wasserlösl. Form von I. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1245—46. 14/10. 1949. Stuttgart N, Herdweg 30.)  
GRAU 4808

**L. Rosenthaler**, *Über eine falsche Benzoe*. Die Unters. einer Benzoe-droge des Handels ergab, daß es sich nicht um Benzoe handelte, sondern um eine Fälschung durch ein anderes unbekanntes Naturprod., dessen botan. Herkunft nicht festgestellt wurde. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 416—17. 26/11. 1949. Istanbul, Univ., Galen. Inst.)  
NEUWALD 4818

**H. Spengler und J. Schmutz**, *Qualitativer Nachweis von oxycellulose- und hydrocellulosehaltiger Watte und Verbandgaze*. Die Prüfung der in der Literatur beschriebenen Methoden zum Nachw. von Oxy- u. Hydrocellulose in Watte u. Verbandgaze ergab die Eignung folgender Methoden: Oxycellulose: Nachw. der freien Aldehydgruppen mit der Goldpurpurprobe nach MÜLLER, der Carboxylgruppen durch Salzbdg. mit Benzidin, Diazotieren der freien Aminogruppen u. Kuppeln mit 2-Naphthol. Hydrocellulose: Nachw. der Aldehydgruppen in Halbacetalbindung durch Oxydation mit sodaalkal. Kupfersulfatlsg. (BRAIDY-Lsg.). Diese Prüfung ist nur bei Abwesenheit von Oxycellulose beweisend. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 379—86. 26/11. 1949. Eidg. Armeepocheker, Labor.)  
NEUWALD 4880

**H. Amál**, *Die Wirkung der Salpetersäure auf Pyrazolonverbindungen*. Es wurden Antipyrin (I), 4-Oxymethylantipyrin (II), Antipyrin-4-carbonsäure (III), 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IV), 1-Phenyl-3-methyl-4-oxymethyl-5-pyrazolon (V) u. Pyramidon (VI)



mit  $\text{HNO}_3$  in der Kälte u. in der Wärme behandelt. I, II u. III ergeben ein farbloses Kristallinat von 4-Nitroantipyrin (F. 285°). IV u. V ergeben einen blaßgelblichen Nd. von 4-Nitrophenylmethylpyrazolon (F. 75°). VI ergibt in wenig W., gelöst mit 2—3 Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$ , eine Violett färbung. Bei Ggw. von I in VI tritt eine blaugrünliche Färbung auf. I allein ergibt eine gelbliche blasse Farbe. Diese Rk. ist von Bedeutung zum Nachw. von I in VI bzw. von VI in I. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 311—14. 30/9. 1949. Istanbul, Univ., Pharm.-chem. Inst.) NEUWALD. 4880

**E. Hucknall und G. E. Turfitt**, *Die Identifizierung der klinisch wichtigen Sulfonamide*. Für forens. Zwecke wird ein Schema zur Identifizierung der in einfache zur Zeit benutzten (15) *Sulfonamide* beschrieben. Der Gang geht über 6 Stufen, einfache u. schnelle Operationen mit gebräuchlichen Reagenzien u. Geräten. — 1. Die vom begleitenden Material roh getrennten Sulfonamide werden in Aceton gelöst, heiß mit Aktivkohle gereinigt u. der F. bestimmt. — 2. Erste Identifizierung als Sulfonamidverb. durch Zers. einer erwärmten Mischung von ca. 0,1 mg Substanz mit gleicher Menge Natronkalk u. Prüfung auf  $\text{NH}_3$ , Anilin, Sulfit u. Sulfid. — 3. Prüfung auf prim. Aminogruppen. — 4. Lösen von 0,1 mg Substanz in 1 Tropfen Ammoniak auf einem Objektträger, Neutralisation u. Ausfällung von Kristallen mittels eines mit Essigsäure befeuchteten darübergehaltenen Glasstabes, mkr. Identifizierung der Kristalle (Abb. im Original). — 5. Vanillin-Schwefelsäure Test auf *Sulfamerazin* u. *Sulfadimidin*. — 6. Feststellung des Misch-F. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 368—76. Juni 1949. Metropolitan Police Labor.) SCHMERSAHL. 4880

**J. Hobza und F. Šantavý**, *Die Polarographie des Opiums, Narceins und der Mekonsäure*. Narcein u. Mekonsäure lassen sich mit der Hg-Tropfelektrode gut reduzieren u. geben gut entwickelte Wellen. Die Meth. läßt sich zur quantitativen Best. in Opium u. Tinet. Opii verwenden. Es wurden 3,2—4,8% Mekonsäure gefunden. Kryptopin u. Papaverin lassen sich polarimetr. nicht bestimmen. (Casopis českého Lékárnictva. Vědecká priloha. 62. 86—89. 1949. Olmütz, Univ., Biol. Inst. der med. Fakultät.) STEINER. 4880

**Hardt Foundation, Ill.**, übert. von: **Leo L. Hardt**, Chicago, Ill., V. St. A., *Säurebindendes Mittel*. Eine Mischung aus 2—90 (5—50) (Teilen) *Mucin* (aus Tiermägen), 10—95 (15—80) trockenem *Al-Hydroxydgel*, 0—85 (10—65) Mg-Trisilicat u. 0—85 (0—65) indifferenten Stoffen, wie Bindemittel u. dgl., bzw. eine fl. Mischung aus 15—25 *Mucin* u. 75—85 einer 1—5% ig. *Al-Hydroxydgel*dispersion in W. wird als *Arzneimittel* zur Behandlung von Magengeschwüren, hypertroph. Gastritis oder übermäßiger Säurebildg. verwendet. — Es werden Tabletten mit einem Geh. von 2,5 (grain) *Mucin* (aus Tiermägen). 4 trockenem *Al-Hydroxydgel* u. 7 Mg-Trisilicat hergestellt. (A. P. 2 472 476 vom 15/3. 1948, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 4805

**American Cyanamid Co., New York, N. Y.**, übert. von: **Hugh W. Stewart**, Plainfield, N. J., V. St. A., *1-Carbäthoxy-4-methylpiperazin* (I) wird aus Carbäthoxypiperazin (II) bzw. einem seiner Salze bei 0—25° mit  $\text{CH}_2\text{O}$  u. Mineralsäure in Ggw. von W. oder einem Lösungsm., wie A. oder Dioxan, hergestellt. — *Arzneimittel*. — Eine Lsg. von 106 (Teilen) II-Chlorhydrat in 200 W. wird mit 72 Zn-Staub u. unter Köhlen u. Rühren bei ca. 15° allmählich mit 63,5 36% ig. wss.  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsg. u. weiterhin, bei Aufrechterhaltung von ca. 15°, mit 240 38% ig. wss. HCl-Lsg. versetzt u. über Nacht gerührt. Nach dem Abfiltrieren vom Zn scheidet sich aus dem Filtrat durch langsame Zugabe von 50% ig. wss. NaOH-Lsg. unter Köhlen bis zum Lösen des anfangs abgeschiedenen  $\text{Zn(OH)}_2$ , eine ölige Substanz ab, die mit Ae. extrahiert wird. Aus dem Äthylätherextrakt erhält man durch Dest. bei 7 mm Hg 90 (96%) I, Kp. 96—97°, als wasserlös. Substanz. *Chlorhydrat*, aus A., F. 168,5 bis 169°. (A. P. 2 472 496 vom 26/2. 1948, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 4807

**I. R. Geigy Akt.-Ges.**, übert. von: **Henry Martin und Alfred Margot**, Basel, Schweiz, *Basische Ester von tertiären aliphatischen Carbonsäuren*, die eine *atropin-* u. *papaverin-*ähnliche Wrkg. besitzen, erhält man durch Verestern von tert., aliphat. Carbonsäuren von der Zus. (R)(R')R''-C COOH bzw. R CH<sub>2</sub>C(R') COOH (R, R', R'' = gleiche oder verschied. gesätt. oder ungesätt. Alkylreste) bzw. deren funktionellen Derivv. (Halogenide Ester oder Anhydride) in Ggw. oder Abwesenheit von Kondensationsmitteln mit Aminoalkoholen mit tert. N-Atomen; bzw. durch Rk. von reaktionsfähigen Estern derartiger Aminoalkohole, gegebenenfalls in Ggw. von säurebindenden Mitteln, mit den genannten tert. Carbonsäuren oder deren Salzen. Man kann auch die tert. aliphat. Carbonsäuren in ihre Halogenalkylester überführen u. diese mit sek. Aminen umsetzen. Die Reaktionsprodd. sind farblose Öle, die in Form ihrer Salze mit organ. oder anorgan. Säuren wasserlös. sind. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 9 (Teilen) *Methyl-di-n-propylsigsäure* (I) u. 6 Diäthylaminoäthanol unter Rühren auf 180°, gibt warmes W. zum gelbbraunen Reaktionsgemisch u. extrahiert die wss. Lsg. mehrere Male mit Ae., setzt die Base mit konz.  $\text{NH}_3$  frei, nimmt sie in Ae. auf, wäscht die Äthylätherlsg. mehrmals mit W., trocknet



u. dest., so erhält man den *Diäthylaminoäthylester der I*, Kp.<sub>11</sub> 133—136°. Analog erhält man folgende Ester der I: *Dimethylaminoäthylester*, Kp.<sub>11</sub> 115—118°; *Dimethylamino-propylester*, Kp.<sub>11</sub> 129—132°; *Diäthylaminopropylester*, Kp.<sub>11</sub> 147—150°; *Piperidinoäthylester*, Kp.<sub>11</sub> 155—157°, *Hydrochlorid*, F. 153—155°; *Piperidinopropylester*, Kp.<sub>11</sub> 168—174°; *m-Dimethylaminocyclohexylester*, Kp.<sub>0,1</sub> 148—152°; aus *Methyläthyl-n-butylessigsäure* (II) u.  $\beta$ -Chloräthyläthylamin in Ggw. von  $K_2CO_3$  in Äthylacetat erhält man den *Diäthylaminoäthylester der II*, Kp.<sub>11</sub> 137—139°. Analog erhält man die *Diäthylaminoäthylester der: Äthyl-di-n-propylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 143—145°; *Methyl-diisobutylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 150—151°; *Methyl-n-propyl-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 147—148°; *Dimethyl-n-amylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 129 bis 132°; *Dimethyl-n-propylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 115—117°; *Diäthylallylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 132 bis 137°; *Methyl-n-butylisobutylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 150—153°; *Äthyliden-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 139—142°; *Diäthyl-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>0,2</sub> 106—107°; aus Diäthyl-n-butylessigsäurechlorid u. Äthylenchlorhydrin in Ggw. von Pyridin erhält man den  $\beta$ -Chloräthylester der *Diäthyl-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 146—149°, u. analog die *Piperidinoäthylester der: Methyl-diisobutylessigsäure*, Kp.<sub>12</sub> 172—174°; *Methyl-n-butylisobutylessigsäure*, Kp.<sub>12</sub> 170 bis 172°; *Methyl-n-propyl-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 165—167°; aus Methyl-diisobutylessigsäurechlorid u. Dimethylaminopropanol erhält man den *Dimethylaminopropylester der Methyl-diisobutylessigsäure*, Kp.<sub>13</sub> 146—149°, u. analog den *Diäthylaminopropylester der Methyl-n-propyl-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>12</sub> 160—162°, u. den *m-Methyläthylaminocyclohexylester der Methyläthyl-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>0,1</sub> 162—165°, schließlich den *Dimethylaminopropylester der Äthyliden-n-butylessigsäure*, Kp.<sub>11</sub> 138—140°. (A. P. 2 460 182 vom 14/8. 1944, ausg. 25/1. 1949 u. F. P. 906 284 vom 3/8. 1944, ausg. 28/12. 1945. Beide Schwz. Prior. 4/8. 1943.)

STARGARD. 4807

Smith, Kline & French Laboratories, Philadelphia, Pa., übert. von: Gordon A. Alles, San Marino, Calif., V. St. A., *Gefäßverengernde Präparate zur örtlichen Behandlung von Schleimhäuten*, bestehend aus der Lsg. von 0,01—0,3 g-Äquivalent eines Salzes (z. B. des Chlorids, Sulfats, Tartrats oder Oleats) des  $\alpha$ -Methyl-n-hexylamins (I) (Kp. 141—142°) oder des  $\alpha$ -Methylisohexylamins (Kp. 137°) in 1 Liter eines neutralen oder schwach sauren, die Schleimhäute nicht angreifenden Lösungsm. (bes. W. oder Öl). Die Salze können in einer opt.-akt. oder der rac. Form vorliegen. — Beispiele: 1—2 g des Sulfats gelöst in 0,1 Liter wss. gesätt. Borsäurelsg. (entspricht 0,06—0,12 g-Äquivalent Salz im Liter); 0,5—2 (1) g I u. die äquivalente Menge (oder leichter Überschuß an) Ölsäure (zur Bildg. des Oleats) gelöst in 0,1 Liter Leichtpetroleum oder Pflanzenöl (entspricht 0,05—0,2 g-Äquivalent Salz im Liter). (A. P. 2 464 284 vom 18/10. 1943, ausg. 15/3. 1949.)

SCHREINER. 4807

National Drug Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Gustav J. Martin und Harold Urist, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von  $\gamma$ -Oxy-N-butryltaurin (I) und dessen Salzen*. 31,5 g Ba(OH)<sub>2</sub> · 8 H<sub>2</sub>O in heißem W. lösen u. filtrieren, 25 g Taurin zufügen, im Vakuum zur Trockne eindampfen: 35 g Ba-Taurinat als weißes Pulver; 9,6 davon mit 5 cm<sup>3</sup> Butyrolacton mischen, 5 Std. im Ölbad auf 150° erhitzen, Rückstand mit heißem CH<sub>3</sub>OH auswaschen u. bei 110° trocknen: 11,4 g Ba-Salz des I. Das I selbst kann daraus u. aus ähnlich hergestellten anderen Salzen des I in üblicher Weise (z. B. durch Behandeln mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) freigemacht u. gewonnen werden. Statt Taurin kann Alanin u. statt Butyrolacton ein anderes (bes.  $\gamma$ -) Lacton verwendet werden. Die so gewonnenen Verb. sind gute *Analgetica u. chemotherapeut.* bes. wirksam gegen Staphylo-, Strepto-, Pneumokokken u. a. pathogene Bakterien: 0,01 g/cm<sup>3</sup> unterdrücken vollständig das Wachstum von *Escherichia coli* u. *Lactobacillus casei*; 0,001 g/cm<sup>3</sup> wirksam gegen Streptokokken. (A. P. 2 465 737 vom 29/4. 1946, ausg. 29/3. 1949.)

SCHREINER. 4807

Parke, Davis & Co., Detroit, Mich., übert. von: Edward W. Tillitson, Grosse Pointe, Mich., V. St. A., *Stabilisierte aromatische Verbindungen*. Verb., bes. Carboxyl- u. phenol. Verb., die einen Bzl-, Naphthalin-, Anthracen- oder Phenanthrenkern u. eine oder mehrere OH- oder (auch substituierte) NH<sub>2</sub>-Gruppen als Kernsubstituenten sowie gegebenenfalls andere nicht oxydierend wirkende Gruppen als Substituenten enthalten können gegen Verfärbung, Oxydation oder sonstige Zers. geschützt werden, wenn man ihnen bzw. ihrer wss. Lsg. 1% einer *Aminoiminomethansulfinsäure* der Zus. RNHC(NH) · SO<sub>2</sub>H (R = H oder niedermol. Alkylrest), bes. Aminoiminomethansulfinsäure (I) selbst bzw. n-Propyl- oder n-Butylaminoiminomethansulfinsäure zusetzt. — Eine Lsg. von 1,1 g *Epinephrin* in 5,5 cm<sup>3</sup> HCl, 4,2%ig, wird mit einer Lsg. von 0,1 g I in 25 cm<sup>3</sup> W. vermischt, die Mischung mit 0,02 g p-tert.-Octylphenoxyäthoxyäthylmethylbenzylammoniumchloridmonohydrat u. ca. 0,5 g NaCl versetzt, mit dest. W. auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt u. durch Filtration sterilisiert (pH der Lsg. ca. 3). Farbe u. Wrkg. dieser Lsg. bleiben bei mehrjährigem Aufbewahren unverändert, wogegen eine in gleicher Weise hergestellte, aber an Stelle von I mit NaHSO<sub>3</sub> versetzte Vergleichsprobe am Ende dieser Zeit dunkel-

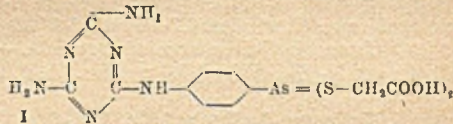


braun ist u. nur noch 75% der ursprünglichen Wrkg. entfaltet. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 472 868 vom 4/6. 1945, ausg. 14/6. 1949.) ASMUS. 4807

Dr. Hess & Clark, Inc., übert. von: Paul D. Harwood, Ashland, O., V. St. A., *Mittel gegen Coccidiosis*. Man vermischt Geflügelfutter mit 0,03—1% einer in der p-Stellung substituierten Nitrobenzol-Verb., bes. p-Nitrochlorbenzol, p-Nitrobrombenzol oder p-Nitroacetanilid, u. verfüttert es an Geflügel, das von Coccidiosis, z. B. *Eimeria tenella*, befallen ist oder einer Infektion ausgesetzt ist. — Beispiele über die Wrkg. von p-Nitromethylamlin usw. (A. P. 2 472 422 vom 21/8. 1946, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 4807

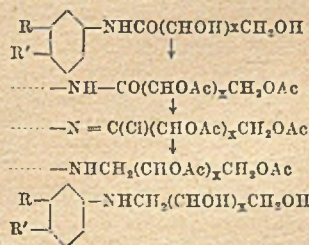
Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Leslie G. S. Brooker, Rochester, N. Y., Walter F. Holcomb und Clarence Kenneth Banks, Detroit, Mich., V. St. A., *Pyrimido-2'-cyaninfarbstoffe*, die durch Rk. eines 4.6-Dimethyl-2-phenylpyrimidinmethylquaternärsalzes mit einem in  $\alpha$ -Stellung ein J-Atom oder eine Thioäthergruppe enthaltenden Chinolinäthylquaternärsalz erhalten werden, sind wertvoll als *Therapeutica gegen Wurmkrankheiten* (Hakenwürmer, Ascarien, Filariden, Peitschenwürmer). — Man erhitzt 21,7 g 4.6-Dimethyl-2-phenylpyrimidin-JCH<sub>3</sub> (I), 27,4 g 2-Jodchinolin-JC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (II), 100 cm<sup>3</sup> A. u. 6,73 g Triäthylamin 30 Min. rückfließend, filtriert u. wäscht mit W. u. Aceton. 1'-Äthyl-3.6-dimethyl-2-phenyl-4-pyrimido-2'-cyaninjodid (III), aus CH<sub>3</sub>OH rote Kristalle, F. 247—248° (Zers.). III erhält man auch aus den I u. II entsprechenden Methyl- bzw. Äthyl-p-toluolsulfonaten, während aus 4.6-Dimethyl-2-phenylpyrimidinmethyl-p-toluolsulfonat u. 2-Methylmercaptochinolinäthyl-p-toluolsulfonat das III entsprechende p-Toluolsulfonat erhalten wird. — Durch Rk. von III mit AgCl oder anderen Ag-Salzen in CH<sub>3</sub>OH erhält man das Chlorid, rotorange Blättchen, F. 247—248° (Zers.) bzw. andere Salze, wie Acetat oder Thiocyanat. (A. P. 2 472 565 vom 10/9. 1946, ausg. 7/6. 1949.) HOPPE. 4807

Dr. Ernst A. H. Friedheim, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines Thioglykolsäurederivats einer p-[2.4-Diamino-1.3.5-triazinyl-(6)]-aminophenylarsenverbindung* aus 1 (Mol) p-[2.4-Diamino-1.3.5-triazinyl-(6)]-aminophenylarsindichlorid u. 2 eines Alkalisalzes (z. B. K-Salz) der Thioglykolsäure unter schwachem Erwärmen. Das in W. u. in verd. wss. Lsgg. von Alkalien lösl. Pulver ist ein Arzneimittel gegen Spirochäten- oder Trypanosomenkrankungen. — 1 Beispi. (Schwz. P. 254 946 vom 22/12. 1944, ausg. 3/1. 1949.) ASMUS. 4807



F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Bromketone*. Ketone der Zus. CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>R (R = veresterte Oxyalkylgruppe) werden in 3-Stellung mit einem Dibromid eines Pyridin- oder Chinolinsalzes bromiert, das durch Behandeln von Pyridin- oder Chinolinsalzen mit Cl<sub>2</sub> in Ggw. einer äquivalenten Menge Alkalibromid hergestellt werden kann, sogar in Ggw. des Ketons. — Zu 11,6 (Teilen) Pyridinhydrochlorid in 10 Eisessig gibt man 16 Br<sub>2</sub> in 5 Eisessig portionsweise unter Kühlen mit Eiswasser, wobei sich gegen Ende orangefarbige Kristalle abscheiden. Die Mischung wird unter Kühlen in 14,4  $\gamma$ -Acetopropylacetat gegossen, dann gibt man 30 Ae. zu u. gießt die Lsg. in Eiswasser. Die Ac-Schicht wird mit Eiswasser u. NaHCO<sub>3</sub> gewaschen, getrocknet, der Ae. verjagt u. aus dem Rückstand durch Hochvakuumdest.  $\gamma$ -Brom- $\gamma$ -acetopropylacetat, Kp.<sub>0,3-0,4</sub> 95—105°, gewonnen. Durch Umsetzen mit 2-Methyl-4-amino-5-thioformylaminomethylpyrimidin erhält man *Aneurin*. 2 weitere Beispiele. Verwendung als Zwischenprodd. für *Thiazolverb.* (*Vitamin B<sub>1</sub>*). (Schwz. P. 259 117 vom 18/11. 1947, ausg. 1/6. 1949. E. Prior. 8/5. 1942.) KRAUSS. 4809

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *N-[Polyoxyalkyl]-arylaminderstellung*. D-Ribonsäure-3.4-dimethylanilid (I) wird acyliert, die Acylverb. mit einem Chlorierungsmittel in das Imidchlorid umgewandelt, das mit H<sub>2</sub> zum [Tetraacylribamino]-3.4-dimethylbenzol hydriert u. dann zur Tetraoxyverb. hydrolysiert wird. — 10 (Gewichtsteile) I (aus Butanol Nadeln, F. 162 bis 163°; erhalten durch Erhitzen einer Mischung aus 5 3.4-Dimethylanilin u. 5 d-Ribonsäurelacton) werden mit 65 Essigsäureanhydrid u. 4 ZnCl<sub>2</sub> bei 0° acyliert, dann läßt man über Nacht stehen, gießt in W., wobei *Tetraacyl-I* ausfällt, aus A. Nadeln, F. 114—115°. 10 davon u. 5,5 PCl<sub>5</sub> in 50 Toluol werden 1 Stde. auf 50° erwärmt, dann dest. man im Vakuum Toluol u. POCl<sub>3</sub> ab, gibt 50 Toluol zu, dampft wieder ein, nimmt in 50 heißem Pa. (Kp. 100—120°) auf, filtriert, verjagt



(R u. R' = H oder Alkyl; x = 3 oder 4; Ac = Acyl)



das Lösungsm. u. erhält das Imidchlorid als Öl, das beim Kühlen erstarrt, aus Ae.-Pae. Nadeln, F. 62° 9,3 davon werden in 150 Essigester, 0,8 25%ig. oder 1,5 10%ig. Pd-Kohle u. 5 wasserfreiem Na-Acetat mit H<sub>2</sub> hydriert, dann filtriert man, dampft zur Trockne ein, nimmt in verd. HCl auf, entfernt die nicht bas. Verbb. mit Ae., macht mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die wss. Lsg. alkal., wobei sich N-[Tetraacetyl-D-ribityl]-3,4-dimethylanilin als rasch festwerdendes Öl abscheidet, das in Ae. aufgenommen wird, aus dem nach dessen Verjagen das Prod. aus Methanol F. 98—99° zeigt, 4,5 davon werden mit 12 Ba(OH)<sub>2</sub> in 200 W. durch 45 min. Kochen hydrolysiert, das Ba(OH)<sub>2</sub> wird mit CO<sub>2</sub> ausgefällt u. man erhält N-[D-Ribityl]-3,4-dimethylanilin, Platten, F. 141—143°. Zwischenprod. für Pharmazeutica. (Schwz. P. 259 124 vom 20/11. 1947, ausg. 1/6. 1949. E. Prior. 20/5. 1941.)

KRAUSS. 4809

**Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J.,** übert. von: **Walter G. Farkas, Palisades Park, und Leo A. Flexser, Elizabeth, N. J., V. St. A.,** Neues Verfahren zur Herstellung von Isoalloxazinen. N-mono-R-substituierte arom. Amine (R = Alkyl-, Polyoxyalkyl- oder Polyacyloxyalkylrest), z. B. Ribityl- oder Isoarabitylxyloidin bzw. deren Salze mit Mineralsäuren, werden mit einem Violsäurederiv. der Zus. I (X = Y = O oder NH; Z = O, S, NH oder Cyanimin), z. B. 2-Iminoviolsäure, durch Erwärmen auf 50—150° (100—135°) in einem Lösungsm., z. B. W., u. gegebenenfalls in Ggw. von B(OH)<sub>3</sub> zu Isoalloxazinen kondensiert. — Eine Mischung aus 25,5 (g) N-[D-1-Ribityl]-3,4-dimethylanilin (II), 25 Violsäure, 6,2 B(OH)<sub>3</sub> u. 200 cm<sup>3</sup> W. wird unter Rühren 5 Stdn. am Sieden gehalten. Zur Gewinnung des Riboflavin gibt man zu der abgekühlten Mischung bei pH 4 eine frisch hergestellte Lsg. von 42 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> u. läßt das Ganze 4 Stdn. stehen. Der gelbbraune Nd.

(Dihydroriboflavin) wird abfiltriert, in W. suspendiert u. durch Einrühren von Luft zu Riboflavin oxydiert, das in bekannter Weise umkrist. u. getrocknet wird. — Durch Verwendung von Tetraacetylribitylxyloidin bzw. 3,4-Dimethylphenyl-D-isoarabinosamin an Stelle von II, werden 6,7-Dimethyl-9-[tetraacetylribityl]-isoalloxazin bzw. 6,7-Dimethyl-9-[D-1'-Isoarabityl]-Isoalloxazin hergestellt. — Weitere Beispiele u. a. über Herst. von Riboflavin aus N-[D-1-ribityl]-3,4-xyloidin. (A. P. 2 472 007 vom 17/10. 1946, ausg. 31/5. 1949.)

ASMUS. 4809

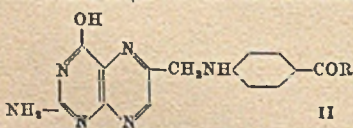
**F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz** (Erfinder: **F. Bergel, A. Cohen, Al. L. Morrison und A. R. Moss**), Spalten von dl-α-Oxy-β-β-dimethyl-γ-buttersäurelacton. Man setzt dieses Zwischenprod. der Pantotheinsäuresynth. zunächst mit Chlorsulfonsäure u. dann mit Strychnin oder Brucin um u. unterwirft die Additionsverb. einer fraktionierten Kristallisation. Hierbei scheiden sich die Strychnin-d(-)- bzw. Brucin-d(-)-Verb. zuerst ab. Diese werden mit Mineralsäure wieder hydrolysierend zerlegt. Man kann die opt.-akt. Komponenten aus der hydrolysierten Lsg. durch Extraktion, z. B. mit Bzl., gewinnen. (Schwed. P. 124 216 vom 2/10. 1944, ausg. 15/3. 1949 E. Prior 1/10. 1943.)

J. SCHMIDT. 4809

**American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A.,** (Erfinder: **E. Kuh und J. M. Smith jr.**), Gewinnung von Folsäure aus einem Gemisch von Folsäure und verwandten Pterinen. Man behandelt das Gemisch, gegebenenfalls nach Überführung in lösl. Alkalisalze, mit Mg-Verb., bes. Mg-Salzen oder MgO in der Wärme, wobei lösl. Mg-Folat gebildet wird. Man trennt dann bei ca. 75—100° von den anderen unlösl. Verb. ab u. kühlt zwecks Ausscheidung von Mg-Folat. Hieraus durch Ansäuern freie Folsäure. (Schwed. P. 123 797 vom 13/5. 1947, ausg. 18/1. 1949. A. Prior. 13/8. 1946.)

J. SCHMIDT. 4809

**American Cyanamid Co., New York, N. Y.,** übert. von: **James H. Boothe, Pearl River, N. Y., V. St. A.,** Pterinsäure und ihre Aminosäureamide. 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (I) wird mit N-[Acyl]-N-[β,β,γ-trihalogenpropyl]-p-aminobenzoessäuren u. deren Aminosäureamiden durch 15 Min. bis 3 Stdn. langes Erhitzen auf 20—120° (70—110°) zu Verb. der Form II (R = OH oder Aminosäureradikal) umgesetzt. Aus I wird bes. mit N-[Acetyl]-N-[β,β,γ-tribrompropyl]-p-aminobenzoessäure (III), bzw. der entsprechenden Cl-Verb., oder mit N-[Acetyl]-N-[β-brom-β,γ-dichlorpropyl]-p-aminobenzoessäure die Pterinsäure (4-[(2'-Amino-4'-oxy-5'-6'-pyrimido-[4,5-b]-pyrazyl)-methyl]-amino)-benzoessäure (IV), aus I u. N-[Acetyl]-N-[β-chlor-β,γ-dibrompropyl]-



p-aminobenzoyleglutaminsäure die Pteroylglutaminsäure hergestellt, Verb., die gegen *Streptococcus faecalis* R u. *L. gasei* wirksam sind. — Zu einer Lsg. von 141 mg 2,4,5-Triaminopyrimidin-(6) in 10 cm<sup>3</sup> 0,5 n. NaOH-Lsg., die eine Spur NaHSO<sub>3</sub> enthält, gibt man 458 mg III (aus p-Aminobenzoessäure u. 2,3-Dibrompropen, Acetylieren u. Bromieren), erhitzt die Lsg. 1 Stde. auf dem Dampfbad u. neutralisiert sie nach dem Abkühlen mit HCl

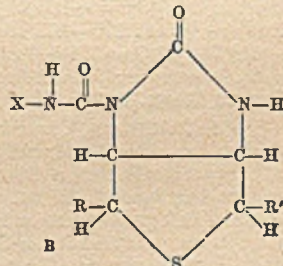
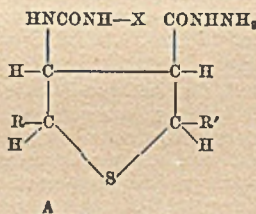


bis zu  $pH$  3—4. Das gelbbraune Reaktionsprod. wird zentrifugiert, mit W. gewaschen, in verd. Alkali gelöst u. die Lsg. mit akt. Kohle behandelt. Aus der gereinigten Lsg. wird IV durch Säurezugabe gefällt, die gewaschen u. getrocknet wird. — Ausführliche Beschreibung der Herst. von III. (A. P. 2 472 462 vom 3/5. 1947, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 4809

Abbott Laboratories, Ill., übert. von: Marjorie B. Moore und Edmond E. Moore, Waukegan, Ill., V. St. A., 2-Carbalkoxy-3-oxotetrahydrothiophene (I) bzw. 2-Carbalkoxy-3-oxo-4-acylamino-tetrahydrothiophene (II). Ester von  $\beta$ -[Carbalkoxymethylthio]-propionsäuren der Zus.  $ROOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C(X)H \cdot COOR$  (R = niedermol. Alkylgruppe; X = H oder Acylamino- bes. Benzoylaminogruppe) werden in Ggw. von Alkalimetall, Na-Äthylat oder eines anderen CLAUSEN-Kondensationsmittels u. eines trockenen Lösungsm. zu I bzw. II kondensiert. Diese Verb., bes. 2-Carbalkoxy-3-oxo-4-benzoylamino-tetrahydrothiophen, sind zur Herst. bestimmter Vitamine oder vitaminähnlicher Substanzen, z. B. Biotin, geeignet. — Zu einer Suspension von Na-Äthylat in trockenem Ae. gibt man unter Rühren eine Lsg. von 0,5 (Mol) (berechnet auf angewandtes Na)  $\alpha$ -[N-Benzoylamino]- $\beta$ -[carbäthoxymethylthio]-propionsäureäthylester in Ae., rührt die Mischung 3 Stdn. unter Eiskühlung u. läßt sie über Nacht bei n. Temp. stehen. Dann gießt man das Reaktionsgemisch zu einer Mischung aus Eis u. etwas mehr als 1 Essigsäure, extrahiert die Ae.-Lsg. (gegebenenfalls unter Zufügung von Ae.) mit etwas mehr als 1 KOH (5% ig. wss. Lsg.) in 6 zum Schluß kleiner werdender Portionen u. gießt die Extrakte sogleich in eine Mischung aus Eis u. etwas mehr als 1 Essigsäure. Der dabei entstehende klebrige Nd. wird mit Ae. aufgenommen, die Ae.-Lsg. mit  $NaHCO_3$ -Lsg. gewaschen, getrocknet u. nach mehrtägigem Stehen (zur Umwandlung der Enol- in die Ketoform) im Vakuum destilliert. Als Rückstand bleibt 2-Carbäthoxy-3-oxo-4-benzoylamino-tetrahydrothiophen (III), krist. M., nach Waschen u. Trocknen F. ca. 86—87°. — Weitere Beispiele über Herst. von III. — 2-Carbäthoxy-3-oxotetrahydrothiophen,  $Kp_2$  104—110°, u. Äthyl- $\epsilon$ -carbäthoxy- $\epsilon$ - $\beta$ -carbäthoxyäthylthio]-n-hexoat,  $Kp_2$  140—150° (A. P. 2 472 433 vom 7/4. 1943, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 4809

American Cyanamid Co., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: B. R. Baker und M. V. Querry), Herstellung von Imidazolen der Thiophanreihe. Verb. der Zus. A (X = H, aliph. oder arom. Rest; R=R' = H oder arom. oder N-aliph. substituierte Carbamylalkylreste) werden in Ggw. von Säure u. Lösungsm. mit Nitriten (Ester u. Salze) umgesetzt zu Verb. der Zus. B.

Verb., die eine Carboxybutylgruppe in 2-Stellung enthalten, führen zu Prodd., die als Zwischenprodd. für die Synth. von Biotin von großer Bedeutung sind. 2-[ $\delta$ -Carbomethoxybutyl]-3-keto-4-carbomethoxythiophan wird mit konz. KOH in fl. HCN u. nachfolgendem Ansäuern umgesetzt zu 2-[ $\delta$ -Carbomethoxybutyl]-3-oxo-3-cyan-5-carbomethoxythiophan



(I), fast farbloses Öl. I wird mit  $POCl_3$  in Pyridin zum 2-[ $\delta$ -Carboxybutyl]-3-cyan-4-carbomethoxy-4,5-dihydrothiophen (II),  $Kp_1$  192—198°, umgewandelt. Aus II wird mit Essigsäure u. HCl am Rückflüßkühler 2-[ $\delta$ -Carboxybutyl]-4,5-dihydrothiophen-3,4-dicarbon-säure (III) als halbkrist. M. erhalten. III wird in alkal. Lsg. mit Na-Amalgam bei 70—80° behandelt; man erhält 2-[ $\delta$ -Carboxybutyl]-thiophan-3,4-trans-dicarbon-säure (IV), halbkristallin. IV wird mit Methanol, Chlf. u.  $H_2SO_4$  16 Stdn. erhitzt. Umwandlung zu 2-[ $\delta$ -Carbomethoxybutyl]-3,4-trans-dicarbonmethoxythiophan, Öl (V). V wird mit Methanol u. 10% ig. NaOH 16 Stdn. unter Konz. auf die Hälfte gekocht u. liefert 2-[ $\delta$ -Carbomethoxybutyl]-3-carbomethoxythiophan-4-carbonsäure (VI). VI wird in das Säurechlorid übergeführt u. mit  $NaN_3$  in das Azid übergeführt, dieses 1 Stde. am Rückflüßkühler gekocht u. mit Anilin behandelt. Man erhält 2-[ $\delta$ -Carboxybutyl]-4-uranilinothiophan-trans-3-carbonsäureäthylester (VII), F. 124—128°. VII wird mit methanol. NaOH vreseift, F. der freien Carbonsäure (VIII) 182—183°. VIII wird mit Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid u. dann mit konz. HCl am Rückflüß kühler erhitzt u. zu 3-Phenyl-6-[ $\delta$ -carboxybutyl]-5,6,8,9-tetrahydrothieno-[3,4-e, cis]-uracil (IX) umgewandelt, F. 191° unter Zers.). IX wird in das Säurechlorid übergeführt u. mit Anilin umgesetzt zu 3-Phenyl-6-[ $\delta$ -carbanilidobutyl]-5,6,8,9-tetrahydrothieno-[3,4-e, cis]-uracil (X), F. 200—203°. X gibt mit Hydrazinhydrat 2-[ $\delta$ -Carbanilidobutyl]-4-uranilinothiophan-cis-3-carboxyhydrazid (XI), F. 210 bis 212°. XI wird mit Butylnitrit umgesetzt zu 2-[ $\delta$ -Carbanilidobutyl]-5-keto-6-carbanilidoimidazolido-[4,5-c, cis]-thiophan (XII), F. 214—216°. Aus XII wird mit  $Ba(OH) \cdot 8H_2O$



in Methanol das Anilin abgespalten. Man erhält nach Entfernung des  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2-[ $\delta$ -Carboxybutyl]-3,4-cis-diaminothiophansulfat (XIII), F. 257—258° unter Zersetzung. XIII wird mit  $\text{COCl}_2$  behandelt. Man erhält 2-[ $\delta$ -Carboxybutyl]-5-ketoimidazolido-[4,5-e, cis]-thiophan (= dl-Biotin), F. 230—232°. Gegenüber *Lactobacillus arabinosis* hat es ca. 52% der Wrkg. des natürlichen d-Biotins. Nach Beispiel 2 wird cis-4-Uranilinothiophan-3-carboxyhydrazid mit  $\text{NaNO}_2$  in Chlf. unter HCl-Zusatz zu 4-Carbanilido-5-ketoimidazolido-[4,5-c, cis]-thiophan (XIV), F. 164—167°, umgesetzt. XIV wird durch Kochen mit 48% ig. HBr in cis-3,4-Diaminothiophandihydrobromid (XV), F. 309—310° unter Zers., übergeführt, das dann mit  $\text{COCl}_2$  umgewandelt wird in 5-Ketoimidazolido-[4,5-c, cis]-thiophan, F. 231°. Ferner erhält man aus 2-[ $\delta$ -Carbanilidobutyl]-4-uranilinothiophan-3-cis-carboxyhydrazid mit Butylnitrit in Methanol oder Butanol u. in Ggw. von HCl, 2-[ $\delta$ -Carbanilidobutyl]-5-keto-6-carbanilidoimidazolido-[4,5-c, cis]-thiophan. (Schwed. P. 125 000 vom 16/7. 1946, ausg. 24/5. 1949. A. Prior. 14/8. 1945.) J. SCHMIDT. 4809

N. V. Organon, Oss, Holland, Darstellung von  $\Delta^4,5; 11,12,21$ -Oxypregnadien-3,20-dion (Anhydrocorticosteron) (I). Nach bekannter Meth. wird  $\Delta^{11,12}$ -3-Acetoxyätiocolansäurechlorid mit Diazomethan zum Diazoketon umgesetzt, die geschützte Oxygruppe in Freiheit gesetzt, in beliebiger Reihenfolge mit Oxydationsmitteln in eine Ketogruppe u. die 17-ständige Gruppierung mit Säuren in eine veresterte Ketolgruppe umgewandelt, in  $\alpha$ -Stellung zur Ketogruppe durch Bromieren u. nachträgliche HBr-Abspaltung eine Doppelbindung eingeführt u. hydrolysiert. I, Acetat, F. 142—143°. — Zwischenprod. zur Herst. therapeut. wertvoller Verbindungen. (Schwz. P. 254 992 vom 5/10. 1942, ausg. 3/1. 1949. Zus. zu Schwz. P. 244 341.) GANZLIN. 4809

N. V. Organon, Oss, Holland, Darstellung von Dehydrocorticosteron ( $\Delta^4$ -Pregnen-3,11,20-trion-21-ol) (I). 3 $\alpha$ .11 $\beta$ -Diacetoxyätiocolansäurechlorid oder ein stereoisomerer Diester wird mit Diazomethan zu 21-Diazopregnan-3 $\alpha$ .11 $\beta$ -diacetoxy-20-on umgesetzt, die geschützten beiden Oxygruppen in Freiheit gesetzt, in beliebiger Reihenfolge mit Oxydationsmitteln in Ketolgruppen, die 17-ständige Gruppierung mit Säuren in eine veresterte Ketolgruppe umgewandelt, in  $\alpha$ -Stellung zur Ketogruppe durch Bromieren u. nachträgliche HBr-Abspaltung eine Doppelbindung eingeführt u. hydrolysiert. Die Umwandlung der 17-ständigen Gruppierung kann auch vor der Oxydation der Oxygruppen erfolgen. — Pregnan-3 $\alpha$ .11 $\beta$ -20-trion-21-olacetat, farblose Nadeln aus Ae.-PAe., F. 153 bis 155°,  $[\alpha]_D^{22} = +107,2^\circ \pm 4^\circ$  (c = 0,783 in Aceton); I, Acetat, farblose Nadeln aus Aceton-Ae., F. 175—178° (im Gemisch mit dem Naturprod. keine Depression),  $[\alpha]_D^{22} = +210,7^\circ \pm 3^\circ$  (c = 676 in Aceton). — Therapeut. wirksam; Zwischenprod. zur Herst. therapeut. wertvoller Verbindungen. (Schwz. P. 254 993 vom 5/10. 1942, ausg. 3/1. 1949. Zus. zu Schwz. P. 244 341.) GANZLIN. 4809

N. V. Organon, Oss, Holland, Corticosteron-11-monoacetat (I). 3 $\alpha$ .11 $\alpha$ -Diacetoxyätiocolansäurechlorid oder ein in 3-Stellung isomerer Ester wird in an sich bekannter Weise mit Diazomethan zum Diazoketon umgesetzt; die geschützte Oxygruppe in 3-Stellung in Freiheit gesetzt, in beliebiger Reihenfolge diese Oxygruppe mit Oxydationsmitteln in eine Ketogruppe u. die 17-ständige Gruppierung mit Säure in eine veresterte Ketolgruppe umgewandelt, in  $\alpha$ -Stellung zur 3-Ketogruppe durch Bromieren u. nachträgliche HBr-Abspaltung eine Doppelbindung eingeführt u. durch Verseifen der veresterten Ketolgruppe I in farblosen Kristallen erhalten. — Zwischenprod. zur Herst. therapeut. wertvoller Verbb. u. selbst bereits therapeut. wirksam. (Schwz. P. 254 994 vom 5/10. 1942, ausg. 3/1. 1949. Zus. zu Schwz. P. 244 341.) GANZLIN. 4809

N. V. Organon, Oss, Holland,  $\Delta^4$ -Pregnen-3,20-dion-11 $\beta$ -21-diol (I). 3 $\beta$ .11 $\beta$ -Diacetoxyätiocolansäurechlorid (aus Sarmetogenindiacetat durch oxydativen Abbau der Lactonseitenkette, Abspaltung der 14-Oxygruppe mit  $\text{POCl}_3$  u. Pyridin, Hydrieren der entstandenen Doppelbindung u. Rk. mit  $\text{SOCl}_2$ ) wird mit Diazomethan zu Diazoketon umgesetzt, die beiden Oxygruppen werden in Freiheit gesetzt, in beliebiger Reihenfolge die Oxygruppe in 3-Stellung mit Oxydationsmitteln in eine Ketogruppe u. die 17-ständige Gruppierung mit Säuren in eine veresterte Ketolgruppe umgewandelt, in  $\alpha$ -Stellung zur 3-Ketogruppe durch Bromieren u. nachträgliche HBr-Abspaltung von HBr eine Doppelbindung eingeführt u. durch Verseifen I in farblosen Kristallen erhalten; therapeut. wirksam, auch Zwischenprod. zur Herst. therapeut. wertvoller Verbindungen. (Schwz. P. 254 995 vom 5/10. 1942, ausg. 3/1. 1949. Zus. zu Schwz. P. 244 341.) GANZLIN. 4809

Governors of the University of Toronto, Toronto, übert. von: David Alymer Scott, Forest Hill, und Albert Madden Fisher, Toronto, Ontario, Canada, Insulin aus Pankreasdrüsen (I). Man gewinnt Insulin in hoher Ausbeute u. einfacher Weise dadurch, daß man die I mit 50—500% einer wss. Fl. extrahiert, die 15—30 (g) einer niedrigen Fettsäure, wie Ameisen-, Essig-, Propion- oder Buttersäure, pro 100 Fl. u. gegebenenfalls höchstens 25 Vol.-% niedrige Alkohole, wie Methanol oder A., oder Aceton enthält.



4000 zerkleinerte I vom Rind, Kalb, Schwein, Pferd oder Schaf verrührt man mit 8 Liter wss. 25%ig. Essigsäure, versetzt gegebenenfalls mit 1—2% NaCl u./oder erhitzt auf ca. 70° u. filtriert. Das erhaltene Filtrat ist ein roher Insulinextrakt, der an Stelle der üblichen Säure-A.-Extrakte als Ausgangsprod. zur Herst. des reinen Insulins dienen kann. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 466 487 vom 24/7. 1946, ausg. 5/4. 1949.)

ROICK. 4809

Victor A. Reke, Magische Gifte. Rausch- und Betäubungsmittel der Neuen Welt. 3. Aufl. Stuttgart: Enke. 1949. (XI + 175 S.) 8° DM 7,50.

## G. Analyse. Laboratorium.

I. C. P. Smith, *Neue Laboratoriumgeräte. Neuere Beispiele verbesserter Modelle.* Beschreibung von neueren Modellen von Laboratoriumsapp., u. a. von Thermostaten, Vakuumtrocknern, Schmelzpunktsapp., Rühr- u. Mischapp., Zentrifugen, Waagen, Viscosimetern u. graduierten Glasgeräten. (Chem. Age 60. 649—52. 30/4. 1949.)

GERHARD GÜNTHER. 5010

H. N. Ridyard, *Pipetten für sehr genaues und schnelles Arbeiten mit zugehörigen Geräten.* Eine Verbesserung der früher beschriebenen Pipette (J. chem. Soc. [London] 1928. 749) für die Abmessung von Lsgg. mit sehr flüchtigen Bestandteilen wird angegeben, bei der der zum Ausblasen dienende Luftstrom durch eine mit überschüssig angesaugter Lsg. gefüllte Kugel strömt, welche eine mit einer kleinen Öffnung versehene Scheidewand besitzt, um die Sättigung des Luftstroms zu sichern. Diese wie andere für schnelle Serienarbeit bestimmte Pipetten haben alle das Prinzip, durch einen glatten Übergang von der Capillare zur eigentlichen Pipette u. durch deren Form eine schnelle Einstellung des Flüssigkeitsvol. u. dessen schnelles Auslaufen zu gewährleisten. Eine davon erlaubt in Verb. mit einem Behälter die Abmessung größerer Voll., eine weitere schaltet Störungen durch Schaumbldg. aus. Ein Titiergefäß ist mit solchen Anschlüssen versehen, daß die große Genauigkeit der zur Abmessung flüchtiger Lsgg. dienende Pipette bei der weiteren Handhabung wirklich ausgenutzt wird. Eine weitere Pipette dient zur Abmessung von Bakteriensuspensionen. (Analyst 74. 24—29. Jan. 1949. St. Albans, Herts., Cereal Res. Stat.)

METZENER. 5014

H. H. Weber und H. Portzehl, *Technisches über Kolloidmessungen. 1. Mitt. Die Messung sehr kleiner osmotischer Drucke.* Es wird eine App. beschrieben, die es ermöglicht, osmot. Drucke mit einer Genauigkeit von einigen Hundertstel mm Hg zu erfassen. Zur Vermeidung falscher Einstellungen des Druckes ist es erforderlich, Osmometermembrane von hoher Permeabilität herzustellen, die Einstellzeiten klein u. die Capillarität des Steigrohres an allen Stellen u. während der Dauer des Vers. konstant zu halten. Die eigentliche Meßtechnik wird beschrieben. (Makromol. Chem. 3. 132—39. Juli 1949. Königsberg u. Tübingen, Univ., Physiol. Inst.)

BOYE. 5030

Ulrich von Weber, *Rationeller Wärmeschutz bei Destilliersäulen des Laboratoriums.* Auf Grund von Überlegungen über Wärmeleitzahlen u. Temperaturgradienten bei langen dünnen Kolonnenrohren schlägt Vf. vor, solche App. mit elektr. Widerstandsdrahtbeheizung zu versehen, wobei sich zwischen Draht u. Glaswand dünne Streifen aus Asbestpapier befinden u. das ganze gegen außen durch Glasgespinstverschalung gegen Abstrahlung geschützt ist. (Chem. Techn. 1. 159—60. Nov. 1949. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

GERHARD GÜNTHER. 5038

F. M. Marschak, *Sedimentationsanalyse hochdisperser verdünnter Suspensionen.* Es werden Vorschläge zur leicht durchführbaren Verbesserung des Sedimentometerverf. von N. A. FIGUROWSKI (Gegenwärtige Methoden der Sedimentationsanalyse [russ.] 1939) angegeben. FIGUROWSKIs Waage müßte einen Waagebalken aus Quarz (statt aus einfachem Glas) erhalten. Es werden neue Sedimentationskurven aufgestellt u. eine andere Formel für die Sedimentiergeschwindigkeit angegeben sowie am Beispiel einer Goethit-Suspension die Brauchbarkeit der Vorschläge nachgewiesen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab]. 15. 364—65. März 1949. Inst. für geolog. Wiss. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 5048

Theodor Gast, *Entwicklungslinien bei Brückenanordnungen für dielektrische Messungen.* Zur Registrierung dielektr. Eigg. in einem weiten Frequenzbereich wurde die einfache Wechselstrombrückenschaltung vervollkommnet. Vf. beschreibt ihre Entw. zur vollautomat. Zweikomponentenbrücke für ein breites Frequenzband. Frequenzunabhängigkeit der zum Abgleich notwendigen Schaltelemente wurde erzielt bei einer rein kapazitiven Meßbrücke mit Verlustabgleich durch einen Hilfsstrom. (Z. angew. Physik 2. 41—48. Jan. 1950. Darmstadt, TH, Inst. für Techn. Phys.)

LINDBERG. 5052



**Berthold Gänger**, *Ein neuartiges Hochspannungsvollmeter für Absolutmessungen*. Ein vorzugsweise für höhere Spannungen bestimmtes, nach dem Prinzip der Zweiplattenwaage von THOMSON arbeitendes Elektrometer mit ebener Meßfläche u. elektr. Ausmessung der Auslenkung wird beschrieben, das eine Absolutmessung erlaubt u. dessen Eichung bei senkrechter Lage der Elektroden unter Zuhilfenahme eines Pendels erfolgt. (Arch. Elektrotechn. 39. 443—52. 1949.)  
SCHRAMM. 5052

### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

**L. Tordai**, *Radiochemische Methoden bei der anorganischen Analyse*. Die bei radiochem. Unterss. erreichbare Empfindlichkeit u. Genauigkeit wird beschrieben, wobei u. a. auf die bei Verwendung von GEIGER-Zählern zu berücksichtigenden Fehler eingegangen wird. Beispiele der neuen radiochem. Technik werden angeführt. (Atomics 1. 101—07. 117. Nov. 1949. Durham, Univ., Londonderry Laborr. for Radiochem.) G. SCHMIDT. 5100

**A. J. Nutten**, *Neue Methoden in der qualitativen anorganischen Analyse*. Unter Verwendung der neuesten Literaturangaben beschreibt Vf. die Abscheidung von  $\text{PO}_4^{3-}$  als Ti-(IV)-Phosphat, einen Indicator zum Einstellen des  $\text{pH}$  für Sulfidfällungen, einen Nachw. von Silber in unlösl. Halogeniden durch Orangefärbung mit  $\text{HgJ}_2$  in KJ-Lsg., von Pb u. Cd von Ca als  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nach CALEY u. als  $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ , von K u. a. mit Na-Cobalthiosulfat, von Na u. a. mit Cu-Uranylacetat u. von Li, von  $\text{NH}_4^+$ , von  $\text{SO}_3^{2-}$ , von  $\text{NO}_3^-$  mit Saponin u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , von  $\text{CO}_3^{2-}$  von Oxalat als Na-Oxalat u. von Acetat als Isoamylacetat. (School Sci. Rev. 31. 39—50. Okt. 1949. Aberdeen, Univ., Dep. of Chem.)  
BLUMRICH. 5100

**G. Kortüm**, *Zur Analyse von Nitriersäuren*. Das für die Best. von  $\text{PO}_4^{3-}$  (KORTÜM u. Mitarbeitern, C. 1945. II. 1388) u. F<sup>-</sup>-Ionen (KORTÜM-SEILER, C. 1948. I. 1344) ausgearbeitete indirekte photometr. Verf. beruhend auf der Extinktionsabnahme des violetten Eisensalicylatkomplexes, wurde für die Best. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Nitriersäuren benutzt, da der violette Komplex auch durch  $\text{SO}_4^{2-}$ , nicht aber durch  $\text{NO}_3^-$ -Ionen teilweise zerstört wird. Die Farbintensität der Lsgg. bleibt tagelang konstant u. ist nur wenig temperaturabhängig, dagegen stark  $\text{pH}$ -empfindlich. Man muß daher möglichst genau auf ein bestimmtes  $\text{pH}$  (am besten  $\text{pH}$  2,0) einstellen, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Man führt die Messungen auf Grund einer mit Lsgg. von konstantem  $\text{HNO}_3$ -u. variablem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Geh. gewonnenen Eichkurve aus. (Chemie-Ing. Techn. 21. 136. April 1949. Tübingen, Univ., Physikal.-chem. Inst.)  
METZENER. 5100

**W. A. Baker**, *Die Bestimmung von Sauerstoff in Metallen durch Reduktion mit Wasserstoff*. Pb u. Pb-Sn-Legierungen werden bei 600°, Cu u. Cu-Legierungen bei 1100—1150° mit  $\text{H}_2$  reduziert. Aus dem Gasstrom wird der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf bei -80° ausgefroren. In der abgeschlossenen App. wird durch Erwärmen  $\text{H}_2\text{O}$  wieder verdampft, der Druckanstieg ist ein Maß für den O-Gehalt. Das Verf. ist nicht geeignet bei Ggw. flüchtiger Legierungsbestandteile, wie P oder Zn, da die kondensierten Ndd.  $\text{H}_2\text{O}$  aufnehmen können. (Metallurgia [Manchester] 40. 188—89. Aug. 1949. British Non-Ferrous Metals Res. Ass.)  
STEIN. 5110

**Ju. I. Ussatenko und P. A. Bulachowa**, *Schnellverfahren zur Bestimmung des Calciums in Agglomeraten*. Zur Best. des Ca in Ggw. großer Fe- u. Mg-Mengen wird empfohlen, 0,5 g des fein zerkleinerten Agglomerats in einer Pt-Schale anzufeuchten u. mit 5 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) 2—3 Min. zu erwärmen, 15 cm<sup>3</sup> HF zuzusetzen u. bis zur  $\text{SO}_2$ -Entw. zu erhitzen. Nach dem Abkühlen wird in 10 cm<sup>3</sup> HCl (1,19) gelöst, in 500 cm<sup>3</sup>-Erlenmeyer auf 130 cm<sup>3</sup> mit heißem W. verd., zum Sieden erhitzt,  $\text{NH}_3$  bis zur beginnenden  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Abscheidung zugefügt, gekocht u. mit 100 cm<sup>3</sup> Ammoniumoxalatlsg. (mit  $\text{NH}_3$  nach Methylorange neutralisiert) das Ca gefällt, 10 Min. gekocht, durch ein Doppelfilter filtriert, 6mal nachgewaschen, der Nd. in 30 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) im Kolben gelöst u. bis Dauerrosa (30 Sek.) mit 0,1 n  $\text{KMnO}_4$  titriert. Gesamtdauer 1½ Stdn., beigefügte Analysendaten erweisen die Brauchbarkeit der Methode. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 362—63. März 1949. Dnjeprodshersinsk, Metallurg. Fabrik.) V. WILPERT. 5110

**O. Werner**, *Über die Bestimmung des Aluminiumoxyds in Reinaluminium und seinen Legierungen*. Je nach dem Geh. an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden 0,5—5 g Rein-Al oder Al-Legierung in eine Mischung aus 200—300 cm<sup>3</sup>  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. 20 cm<sup>3</sup>  $\text{Br}_2$  eingetragen. Die anfangs stürm. Rk. wird durch Wasserkühlung gedämpft. Wenn nach 2—3 Stdn. u. Erwärmen der Metallanteil gelöst ist, wird das körnige  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf einem Blaubandfilter abgesaugt oder nach Verdünnen der Lsg. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  auf einem schnellaufendem Filter gesammelt u. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  ausgewaschen. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird gegläht u. nach Abrauchen mit HF +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Glühen gewogen. Bei der Analyse von Legierungen ist jedoch zu beachten, daß der in dem  $\text{CH}_3\text{OH}$ - $\text{Br}_2$ -Gemisch unlösl. Rückstand nur zum geringen Teil aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht. Der größere Teil dürfte aus Hydrolyseprodd. einzelner Legierungselemente sowie aus inter-



metall. Verb., bes.  $Mg_2Si$ , bestehen. Diese Annahme bedarf noch einer genaueren Nachprüfung. Die Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß das Verf. im Betriebslabor. ohne nennenswerte Schwierigkeiten anwendbar ist. (Metall 4. 9—12. Jan. 1950. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) MEYER-WILDHAGEN. 5110

### b) Organische Verbindungen.

A. R. Patton und E. M. Foreman, *Glycinreagens für Papierchromatogramme*. Zum Nachw. von *Glycin* (I) auf Papierchromatogrammen von Proteinhydrolysaten dient eine Lsg. von *o-Phthalaldehyd* (II), mit der das Chromatogramm besprüht wird. Mit diesem Reagens gibt I einen grünen Farbfleck, der bei Bestrahlung mit Licht von 3650 Å schokoladenbraun erscheint. Mit  $NH_4$ -Salzen entsteht eine dunkelgraue Färbung. *Histidin* u. *Tryptophan* geben bei 3650 Å eine intensiv gelbe Fluorescenz. Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Cholin, Kreatinin, Cystin, Glutamin, Glutaminsäure, Glutathion, Glycinbetain, Prolin, Oxyprolin, Leucin, Isoleucin, Norleucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Serin, Threonin, Tyrosin u. Valin reagieren nicht. — Zur Darst. von II werden 10 g *o-Bis-[dibrommethyl]-benzol* mit 9 g  $K_2C_2O_4$ , 62 cm<sup>3</sup> W. u. 62 cm<sup>3</sup> 95%ig. A. nach PATTON (vgl. J. biol. Chemistry 108. [1935.] 267) hydrolysiert. Das Gemisch wird 41 Stdn. lang unter Rückfluß gekocht, 50 cm<sup>3</sup> abdest. u. in eine Lsg. von 21,3 g  $Na_3PO_4$ , 12 H<sub>2</sub>O in 300 cm<sup>3</sup> W. gegeben. Von der so erhaltenen Lsg. werden 300 cm<sup>3</sup> abdest. u. als Reagens verwendet. (Science[New York] 109. 339. 1/4. 1949. Fort Collins, Col., Colorado A & M Coll., Chem. Dep.) FORCHE. 5400

Albert S. Keston, Sidney Udenfriend und R. Keith Cannan, *Eine Methode zur Bestimmung organischer Verbindungen in der Form isotoper Derivate*. 1. Mitt. *Bestimmung von Aminosäuren mit Hilfe der Trägertechnik*. Vff. haben früher (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1390) eine Meth. zur Best. organ. Verb. in Form isotop. markierter Deriv. mitgeteilt. Diese Meth. wird jetzt zur Best. von Aminosäuren in Aminosäuregemischen dahingehend abgewandelt, daß dem Aminosäuregemisch nach quantitativer Überführung in die isotop. markierten Deriv., ein sehr großer Überschuß von 10 Mol des nicht markierten Deriv. der zu bestimmenden Verb. als Träger zugesetzt wird. Aus dem so erhaltenen Gemisch wird dann das Deriv. der gesuchten Verb. abgetrennt u. zur konstanten mol. Isotopenkonz. (C<sub>c</sub>) gereinigt. Ist C<sub>r</sub> die mol. Isotopenkonz. eines reinen Isotopenderiv., das mit dem gleichen Reagens hergestellt wurde, so ist die Menge des isotop. Deriv. (W), die in der zu analysierenden Mischung vorhanden war  $w = C_c(w + W)/C_r$ . Werden relativ große Mengen Träger zugegeben, so ist  $w = WC_c/C_r$ . Dieses Trägerprinzip ermöglicht die Best. sehr kleiner Mengen der interessierenden Verb., da eine quantitative Isolierung der Verb. in reiner Form nicht nötig ist. Unbedingt erforderlich ist jedoch die äußerste Reinigung des Trägers von irgendwelchen isotop. Verunreinigungen, wobei große Verluste in Kauf genommen werden können. Bei der Analyse opt.-akt. Verb. ermöglicht die Anwendung eines großen Überschusses an rac. Träger die Best. der Gesamtmenge beider akt. Formen. Ist dagegen nur die Best. eines der Isomeren erwünscht, so wird der entsprechende Träger verwendet. Wert u. Genauigkeit der Meth. hängen hauptsächlich a) von der Vollständigkeit der Rk. zwischen dem isotop. Reagens u. der zu bestimmenden Verb., b) der äußersten Reinigung des Trägers nach Wiederisolierung aus dem Reaktionsgemisch, c) der Genauigkeit der Best. von C<sub>c</sub> u. C<sub>r</sub> ab. In der vorliegenden Mitt. beschreiben Vff. die Anwendung der Trägertechnik auf die Best. von *Glycin* (I), *Alanin* (II) u. *Prolin* (III) in Proteinhydrolysaten unter Verwendung von <sup>131</sup>J enthaltendem *p-Jodphenylsulfonylchlorid* (*Pipsylchlorid*, IV). Während l. c. angenommen wurde, daß die Aminosäuren in Carbonatls. mit IV nur monosubstituierte Sulfonamide bilden, zeigte es sich, daß II u. *Isoleucin*, nicht aber I u. III Dipipsylderiv. bilden. Diese Verb. lassen sich nicht als Träger verwenden, da die Bldg. der Dipipsylverb. nicht quantitativ erfolgt. Da andererseits die Bldg. der Dipipsylverb. in nennenswertem Umfang erst dann erfolgt, wenn die Bldg. der Monopipsylverb. nahezu vollständig ist, wird so verfahren, daß eine Reihe von Teil-Rkk. mit jedesmaliger Entfernung der gebildeten Monopipsylverb. durchgeführt wird, wodurch 98—100% der Aminosäure als Monopipsylderiv. erhalten werden können. Unter diesen Bedingungen bildeten sich aus *dl-II* nur 1,2—1,3% u. aus *dl-Isoleucin* 1,5% Dipipsylverb.; es können auch 2 Bestimmungen, einmal unter Verwendung von Monopipsylträger u. dann von Dipipsylträger, durchgeführt werden. III u. *Oxyprolin* können als sek. Amine keine Dipipsylderiv. bilden, u. I bildet es offenbar nicht leicht. — Zur Abtrennung der Pipsylaminosäuren von Pipsylamid u. *p-Jodphenylsulfosäure* werden die Pipsylaminosäuren der sauren Lsg. des Proteinhydrolysats mit Ae. entzogen u. aus diesem dann mit verd.  $NH_3$  extrahiert. Die Reinigung des Trägers von den anderen Pipsylaminosäuren wird durch wiederholtes Ausfällen aus ammoniakal. Lsg. mit Säure u. Behandeln mit Kohle erreicht, ist jedoch in einigen Fällen sehr mühsam, da die Pipsylaminosäuren (wie auch die Aminosäuren selbst) stark zur Kopräzipitation



neigen. Diese Erscheinung führt zur gleichen Verteilung der Verunreinigungen zwischen festem u. gelöstem Träger, wie zwischen 2 nicht mischbaren Lösungsmitteln. Best. der Verteilungskoeffizienten von Pipsylaminosäuren zwischen n-Butylalkohol u. 0,2 mol. NaOH, Chlf. u. 0,2 mol. HCl, CCl<sub>4</sub> u. 0,2 mol. HCl zeigte die Möglichkeit, die Reinigung durch 10stufige diskontinuierliche Gegenstromextraktion zu erreichen. Unter Verwendung von Chlf. u. 0,2 mol. HCl ist so bei gleichzeitiger Anwendung von Glycerin-, Alanin- u. Prolinträger die Best. von I, II u. III in einer Probe möglich. Da zur Best. der spezif. Radioaktivität die jeweils noch vorhandene Gesamtmenge an Träger bekannt sein muß, wird diese durch Spektrophotometr. Messung bestimmt. — Anwendung der Meth. auf die bei 110—120° mit 6 n HCl erhaltenen Hydrolysate einiger krist. Proteine ergab folgende Werte: *β*-Lactoglobulin mit 15,6% N: I 1,55%, II (gesamt, d. h. bei Verwendung von dl-Träger) 7,05%, d-II 0,1%, III (gesamt) 4,85%, l-III 4,88%; *Hämoglobin* (Mensch, 16,9% N): I 4,47%, II (gesamt) 10,0%, III (gesamt) 4,94%, Isoleucin < 0,2—0,5; *Aldolase* (Kaninchen-Skelettmuskel, 16,8% N): I 5,6%, II (gesamt), 8,6%, III (gesamt) 5,8%; *Phosphoglycerinaldehyddehydrogenase* (Kaninchen-Skelettmuskel, 16,4% N): I 6,05%, II (gesamt) 6,7%, III (gesamt) 3,7%. — Zur Darst. der Pipsylaminosäuren wird überschüssige Aminosäure in wss. Lsg. mit IV in Ggw. von NaHCO<sub>3</sub> unter heftigem Rühren bis nahe an den Kp. erhitzt bis IV umgesetzt ist; die Dipipsylverb. werden durch Zusatz von KCl u. anschließend die Pipsylverb. nach Behandlung mit Aktivkohle durch Ansäuern abgeschieden. Die Verb. werden aus W. oder Aceton-W. umkrist. u. bei 105° getrocknet; alle FF. sind korrigiert. Von einigen Verb. sowie von Pipsyl-d-alanin u. Pipsyl-d-prolin sind ferner die mol. Extinktionskoeffizienten für 250 mμ angegeben. Pipsylglycin, F. 205—205,5°. — Pipsyl-d-alanin, F. 194,5°. — Pipsylaminoisobuttersäure, F. 183,0°. — Pipsyl-d-valin, F. 181,5°. — Pipsyl-d-leucin, F. 125,5—126,5°. — Pipsyl-d-isoleucin, F. 149,0°. — Pipsyl-d-serin, F. 209,5° (Zers.). — Pipsyl-d-methionin, F. 127,0°. — Pipsyl-l-prolin, F. 126,0°. — Pipsyl-d-asparaginsäure, F. 182,0—184,0°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 249—57. Jan. 1949, New York 16, N. Y., Univ., Coll. of Med.)

CORTE. 5400

Lawrence J. Heldt, F. William Southam, Jean D. Benedict und Maynard E. Smith, *Die Reduktionskraft von Zuckern unter gleichen Bedingungen in einem mit Carbonat gepufferten Kupferartrat-Mikroreagens bei niedrigem pH-Wert*. Die Meth. von SHAFER u. SOMOGYI (J. biol. Chemistry 160. [1945.] 61) zur Best. reduzierender Zucker wurde folgendermaßen abgeändert: Das Cu-Reagens Nr. 50 wurde mit NaHCO<sub>3</sub> auf einen bestimmten pH-Wert eingestellt (8,3—9,4) u. in einer festgesetzten Zeit bei 100° mit dem Zucker zur Rk. gebracht. Dabei zeigte sich an 16 untersuchten Zuckern stets eine reproduzierbare Abweichung vom theoret. Wert. Vff. stellten Beziehungen zwischen Konst. u. Struktur der Zucker u. der Verlustdifferenz im Reduktionswert auf. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2190—96. Juni 1949, Massachusetts Inst. of Technol., Dep of Chem.)

MATSCHE. 5400

#### d) Medizinische und toxikologische Analyse.

I. N. Orpwood Price und A. E. Wilkinson, *Vergleichender Serumtest mit Cardioli-pin und Standard-Wassermann-Antigen*. Vff. fanden in 5124 Unters., daß die *Cardioli-pin*-Rk. Vorzüge hat gegenüber der Standard-Wassermann-Reaktion. (Lancet 258. 14—16. 7/1. 1950. Whitechapel Clinic.)

DÖRNER. 5729

C. M. Hasselmann, *Über serologische Luesreaktionen und eigene Erfahrungen mit dem neuen „Cardioli-pin“-Antigen*. Durch die mit Cardioli-pin (Phosphatid aus Rinderherz mit Zusatz von Lecithin u. Cholesterin; USA-Patent) durchgeführte WASSERMANNSCHE Rk. werden luespositive Seren in einem weit höheren Prozentsatz erfaßt als bei Verwendung von Luesleber- oder Rinderherzextrakt. Die Rk. läßt sich quantitativ auswerten. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 8. 169—177. 1/3. 1950. Erlangen, Univ., Klin. f. Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)

JUNG. 5729

S. L. Tompsett, *Die Bestimmung von Sterinen im Harn*. Die im menschlichen Harn aufgefundenen Sterine, über die eine Übersicht gegeben wird, werden in phenol., die sich aus einer Lsg. in organ. Lösungsmitteln mit wss. Alkali extrahieren lassen, u. neutrale Sterine eingeteilt. Ein einigermaßen vollständiges Bild von der Zus. der im Harn vorkommenden Sterine wird durch Best. der *Östrogene*, der *17-Ketosterine*, der *Gesamtketosterine*, welche dann die Ggw. von *20-Ketosterinen* anzeigen, der *Nichtketosterine*, des *Pregandiol-3α·20α* u. der *Corticosterine* erhalten. Vor jeder Unters. werden die Sterine von anderen im Harn vorkommenden Stoffen abgetrennt: durch Extraktion der Sterin-konjugate mit Butanol u. folgender Säurehydrolyse oder durch kurzdauernde Säurehydrolyse u. folgender Extraktion mit einem organ. Lösungsm. oder durch gleichzeitige Säurehydrolyse u. Extraktion mit einem organ. Lösungsm. (CCl<sub>4</sub>, Toluol). Der *Östrogen*-Geh. wird nach Säurehydrolyse des Harns, Extraktion mit einem organ. Lösungsm. u. Ab-



trennung mit Alkali mit Hilfe von Farb-Rkk., die *Gesamtöstrogene*, *Östron* u. *Östriol* erfassen, bestimmt. Die biol. Best. ist unbefriedigend. Die im Harn als wasserlösl. Konjugate vorkommenden *17-Ketosteroid* (I) werden in die mit *Digitonin* nicht fällbaren  $\alpha$ -*Oxyketone* (II), die mit *Digitonin* fällbaren  $\beta$ -*Oxyketone* (III) u. die Nichtalkoholketone (IV) eingeteilt. Der Geh. an Gesamt-I wird nach 10 minutiger Hydrolyse des Harns mit konz. HCl, Extraktion mit Ae. u. Abtrennung der phenol. Sterine durch die Farb-Rk. nach ZIMMERMANN (mit *m-Dinitrobenzol* u. KOH) oder PINCUS (mit SbCl<sub>5</sub> in Eisessig u. Acetanhydrid) bestimmt, wobei die erstere Rk. etwas höhere Werte liefert. Zur Best. von IV wird das Gesamtketosterin mit *Bernsteinsäureanhydrid* in Pyridin verestert, wobei nur II u. III Bernsteinsäurehalbesteier liefern u. aus der Ae.-Lsg. mit 0,1 n K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 5%ig. NaCl-Lsg. abgetrennt werden. Die im Ae. verbleibenden IV werden nach Abdampfen des Ae. als Gesamt-I bestimmt. Die III werden aus alkoh. Lsg. mit *Digitonin* gefällt u. nach Verdünnen mit Ae. abzentrifugiert; die im Ae. verbleibenden II u. IV werden nach Abdampfen des Ae. als Gesamt-I bestimmt. — Die *3,20-Ketosterine* werden ohne vorherige Hydrolyse nach Extraktion mit Chlf., Abtrennung als GIRARD-T-Komplex, in Freiheitsetzen der Ketone, auf Grund ihrer Fähigkeit, alkal. Cu-Lsg. zu reduzieren, nach TOMPETT u. OASTLER (Glasgow Medical J. 28. [1947.] 349) colorimetr. bestimmt. — *Pregnandiol-3 $\alpha$ -20 $\alpha$* : Der Harn wird gleichzeitig mit HCl hydrolysiert u. mit Toluol extrahiert; der Toluolextrakt wird mit verd. NaOH gewaschen u. eingedampft. Rückstand wird in 10 ml A. gelöst, 40 ml heiße 0,1 n NaOH zugegeben u. der über Nacht bei 0° gebildete Nd. abgesaugt, gewaschen u. gewogen. — Die Gewinnung von Rohextrakten der Neutralsterine wird beschrieben. Die Trennung der Gesamtketosterine von den Nichtketosterinen erfolgt über den GIRARD-T-Komplex. Im Gesamtketosterin werden die I durch die Rk. nach ZIMMERMANN bestimmt. Eine Differenz deutet auf das Vorhandensein von *20-Ketosterinen* (bes. auffallend im Schwangerenarn). Die Unters. der Nichtketonfraktion der neutralen Sterine ergab, daß etwa  $\frac{2}{3}$  *Bernsteinsäurehalbesteier* bilden. (Analyst 74. 6—17. Jan. 1949. Glasgow, Royal Infirmary, Inst. of Pathology u. Univ.) K. F. MÜLLER. 5732

California Institute Research Foundation, übert. von: Clark Webster Gould jr., Pasadena, Calif., V. St. A., *Mikrodestillation*. Zur Vakuumdest. geringer Flüssigkeitsmengen von z. B. 0,1—0,4 cm<sup>3</sup> ohne Unterbrechung des Vakuums bei Entnahme der Fraktionen, die rein sind u. < 0,05, z. B. 0,005 cm<sup>3</sup> betragen, dient ein dünnwandiges, mit einer Spirale als Füllung versehenes, unten in einer Kugel von 0,4 cm<sup>3</sup> Rauminhalt endigendes Glasrohr. Das Rohr ist von einem, innen mit Ausnahme von 2 Beobachtungsfenstern versilberten, evakuierten, von außen elektr. heizbaren Mantel umgeben. Oben endigt das Rohr in einem Glasschliff, durch den ein Thermoelement abwärts bis zu der Stelle ragt, an der sich seitlich vom Glasrohr ein unter 35° nach unten geneigtes Rohr abzweigt. In dieses ragt ein stabförmiger, von Kühlmittel durchströmter Kondensator. An diesem kondensiert sich der bei der Dest. übergehende Dampf zu einer Fl., die am schrägen Stab außen abwärts bis zu einem Abtropfzapfen fließt. Ein Sammelgefäß mit seitlichem Vakuumanschluß für die ganze Anlage ist unten durch einen Schliff verschlossen. Durch Drehung des Schliffs können im Sammelraum nacheinander 4 Auffangcapillaren derart an den Abtropfzapfen heranbewegt werden, daß der Kondensatropfen sich jeweils durch seine Capillarkräfte in das Auffangröhrchen saugt. Dessen Größe richtet sich nach der D. u. Oberflächenspannung des Kondensats u. beträgt z. B. für CCl<sub>4</sub> 0,3 mm Durchmesser u. 17 mm Länge. — 5 Zeichnungen. (A. P. 2 459 375 vom 15/9. 1944, ausd. 18/1. 1949.) B. SCHMIDT. 5038

Gerhart Jander und Otto Pfundt, Die Leitfähigkeits-Titration. — Angewandte Konduktometrie von K. Sänders. — Polarographie von J. Heyrovský. — Elektroanalyse von W. Böttger. 2., erw. Aufl. Leipzig: Akademische Verl. Ges. 1949. (XIX + 644 S. m. 156 Abb.) gr. 8° = Physikalische Methoden d. analyt. Chemie. T. 2. DM 48,—.

Robert E. Mark, Mikroskopisch-chemischer Kurs. Hamburg: Nölke. 1949. (128 S. m. Abb.) 8°. DM 7,50.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

K. W. Fröhlich und H. Kohl, *Apparatebauwerkstoffe der amerikanischen chemischen Industrie*. Bericht über Fortschritte in den USA im Bau von App. der chem. Industrie aus *NE-Metallen* (Al, Cu, Ni u. Legierungen) sowie aus keram. Werkstoffen. (Chemie-Ing. Techn. 22. 35—37. 28/1. 1950. Frankfurt a. M., Degussa.) GERHARD GÜNTHER. 5810

Walter Dattan, *Untersuchungen an Natur- und Kunstharzen als Bindemittel für Stoßfugen von Porzellanisolierkörpern*. Zur Kittung von aufeinander eingeschliffenen Schliffflächen von Porzellanisolierungen wurden Schellack, Polystyrol u. Phenol-CH<sub>2</sub>O-Harz



verwendet. Es zeigte sich, daß die elektr. u. mechan. Festigkeit der zusammengesetzten Stofflagen der des ungeteilten Porzellans gleichkommt. (Kunststoffe 40. 67—71. Febr. 1950.)

NOUVEL. 5816

**Friedrich A. Friedel**, *Zur Theorie der Filtration von Flüssigkeiten*. Filtration wird durch Adsorptionsvorgänge u. Erscheinungen der Mol.-Polarität sowie durch lyophile bzw. lyophobe Eigg. der Schwebestoffe u. Filtermedien erklärt. Für den Verlauf der Filtration ist die Wasserbenetzbarkeit sowohl der Schwebeteilchen als auch des Filtermediums entscheidend. Filmbldg. wird durch Verwendung von hydrophobem Material vermieden. Die Vorhersage der Filterleistung wird dadurch erschwert, daß die Grenzflächenwirkungen nicht nur der Schwebeteilchen, sondern auch der Lösungsmittel u. gelösten Stoffe in Erscheinung treten. Durch Filterhilfsmittel werden die geschilderten Wechselwirkungen beeinflußt. Vf. bespricht ferner Anschwemmverf. (Voranschwemmung u. laufende Anschwemmung) u. ihre Anwendung. (Chemie-Ing. Techn. 21. 382—83. Okt. 1949. Frankfurt a. M.)

WASCHK. 5830

**Heinz Steinle**, *Paraflow in Kältemaschinenölen*. Die Stockpunktserniedriger *Paraflow* u. *Paraflow Extra* verschlechtern die SO<sub>2</sub>-Beständigkeit von Kältemaschinenölen deutlich. Derartige Zusätze werden daher für SO<sub>2</sub>-Kältemaschinen als unzulässig betrachtet. Auf Cu u. bes. Fe wirken sie korrodierend. In Frigen-Ölmischungen verursachen sie zwar eine geringe Herabsetzung der Ausscheidungstemp. des Frigen-Unlöslichen u. verhindern dessen Zusammenballung, doch ist diese Wrkg. geringer als bei reinem Öl u. prakt. ohne Bedeutung. (Erdöl u. Kohle 2. 400—02. Sept. 1949. Stuttgart, Robert Bosch G. m. b. H., Kältelabor.)

FREE. 5850

**André Étienne**, *Wie bekämpft man Sauerstoffschäden. Die Antioxydantien*. Zusammenfassende Übersicht über die Autoxydation u. ihre Inhibitoren, sowie über die verschiedenartigen Anwendungen von Antioxydantien. (Atomes 5. 12—16. Jan. 1950. Collège de Fricence, Labor. de Chimie organique.)

KLEVER. 5890

—, *Die Anwendung des Schwebeverfahrens in den Vereinigten Staaten von Nordamerika*. Die Schwebeverf. bestehen darin, daß ein Gasstrom durch eine Schicht feinkörnigen Materials mit so hoher Geschwindigkeit durchgeleitet wird, daß sich das Reaktionsgut dauernd in Bewegung befindet. Diese Arbeitsweise, die hohe Leistungen, zu erreichen ermöglicht, wird in Amerika vor allem bei der FISCHER-TROPSCH-Synth. u. bei der restlosen Vergasung angewandt, sie hat jedoch auch bei anderen Prozessen Bedeutung. (Gas- u. Wasserfach 90. 581. 30/11. 1949.)

F. SCHUSTER. 5898

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: **Russel L. Maycock**, Oakland, Calif., V. St. A., *Kontaktvorrichtung*. Zur Herst. des Kontaktes zwischen zwei nicht ineinander lösl., bes. fl. Phasen, deren eine einen auch in der anderen lösl. Stoff enthält, u. deren eine in der anderen dispergiert wird, z. B. zum Herauslösen von CH<sub>3</sub>COOH mit W. aus ihrer Lsg. in in W. dispergiertem Methylisobutylketon, oder zur Behandlung einer Bzl.-Aceton-Lsg. mit in dieser dispergiertem W., dient ein durch koaxiale, unterschiedlich schnell umlaufende Zylinder innen u. außen begrenzter Ringraum, in den oben die spezif. schwerere Phase in feiner Verteilung u. unten die leichtere Phase eingeführt werden. Die beiden Phasen durchdringen sich im Gegenstrom. Nach vollendetem Kontakt wird ganz oben die spezif. leichtere u. ganz unten die schwerere Phase zur Reinigung in z. B. schwimmergesteuerte Dichtesichter u. dann weiter abgeleitet. — 4 Zeichnungen. (A. P. 2 474 007 vom 21/6. 1945, ausg. 21/6. 1949.)

B. SCHMIDT. 5829

**Karl Oskar Lennart-Silverstölpe**, Schweden, *Konzentrieren von Stoffen, wie Salzen, Zellen, Mikroben*, die in Ggw. einer Fl. als Schlamm oder Suspension vorliegen, durch Zentrifugieren, Sedimentieren, Rühren, Elektrophorese, dad. gek., daß man die Behandlung nicht in Behältern von der Form der Zentrifugengläser, sondern in Gefäßen vornimmt, die röhrenförmig gestaltet u. an beiden Enden durch Pfropfen oder dgl. verschlossen sind. Mindestens eines der beiden Verschlußstücke soll so gestaltet sein, daß sich die gesuchte M. auf einer kleinen Oberfläche sammeln kann. — Ausführliche Beschreibung des Apparates. (F. P. 946 447 vom 9/5. 1947, ausg. 2/6. 1949. Schwed. Priorr. 28/10. 1946 u. 9/1. 1947.)

DONLE. 5829

**Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab**, Oslo, Norwegen (Erfinder: O. Jensen), *Konzentrieren von verdünnten Salzlösungen durch Ausfrieren*. Das Ausfrieren u. Konzentrieren von Salzlsgg., bes. Seewasser, erfolgt in 2 Stufen derart, daß das vorgekühlte W. in einem Ausfrierbehälter durch verdampfendes Lösungsm., bes. Butan (I), hindurch sinkt, hierbei teilweise gefriert u. anschließend von den Eiskristallen befreit wird. Die 2. Stufe arbeitet analog, jedoch bei tieferer Temperatur. Z. B. wird in der 1. Stufe bei —2,6° u. einem I-Druck von 0,9 at u. in der 2. Stufe bei —7° u. einem I-Druck von 0,7 at gearbeitet. In der 1. Stufe steigt der Salzgeh. des Seewassers auf etwa 5% u. in der 2. auf



etwa 12%. Zwischen beiden Stufen ist ein Behälter eingeschaltet, dem die Eiskristalle enthaltende Lsg. der 1. Stufe auf halber Höhe zugeleitet wird. Gleichzeitig wird etwas höher vorgekühltes Frischwasser zugeleitet. Aus diesem Behälter zieht man unten die klare Salzlsg., die zur 2. Stufe geht, ab. Oben werden die Eiskristalle mit weiterer Salzlsg. abgezogen u. dem Trennbehälter zugeführt. Durch den Zwischenbehälter wird die Wirtschaftlichkeit des Verf. verbessert. — App.-Einzelheiten, Zeichnung. (Schwed. P. 124 731 vom 21/1. 1944, ausg. 26/4. 1949. Norw. Prior. 22/1. 1943.) J. SCHMIDT. 5829

**Harvel Corp.**, New Jersey, übert. von: **Mortimer T. Harvey**, South Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von Bremsmaterial* unter Verwendung des festen Prod., welches durch Erhitzen des *Allylathers* aus *Acajouöl* (I) oder von Polymeren oder Destillaten des I erhalten wird, zusammen mit einem öllösl., in der Wärme reaktionsfähigen *Phenolaldehydharz* oder ähnlichem Harz u. einem in der Wärme polymerisierbaren trocknendem Öl, z. B. *Leinöl*. Als Füllmittel dient *Asbest*. (A. PP. 2 460 255 vom 1/12. 1944 u. 2 460 256 vom 8/1. 1945, beide ausg. 25/1. 1949.) F. MÜLLER. 5875

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Kenneth D. Ashley** und **Alphons O. Jaeger**, Greenwich, Conn., V. St. A., *Herstellung von Kieselgel-Katalysatoren*. Alkalisilicat-Lsg. wird z. B. mit 25%ig.  $H_2SO_4$  gefällt zu einem Hydrogel mit ca. 3—6%  $SiO_2$  bei  $pH$  4—6. Nach Beendigung der Fällung wird neutralisiert u. ausgewaschen, hierauf wieder ein  $pH$  von 3—3,5 eingestellt u. die in Betracht kommende Fremdmethylsalz-Lsg. eingeührt. Bei Anwendung von Al als Katalysator wird mit  $NH_4OH$  gefällt bis zu einem  $pH$  5—5,5 u. hierauf unter Rühren ausgewaschen. Die nach dem Trocknen erhaltenen Granalien sollen höchstens 0,05% Alkali-Verbb., berechnet als  $Me_2O$ , enthalten. (A. P. 2 478 519 vom 16/1. 1945 ausg. 9/8. 1949.) BRÄUNINGER. 5897

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, **John G. M. Bremner** und **Stanley Beaumont**, England, *Herstellung von Katalysatoren*. Man unterwirft sie in Form von Partikeln bei erhöhter Temp. der Einw. eines Reduktionsmittels u./oder, wenn sie in red. Zustand sind, in einem bes. Stadium der Einw. einer Oxydation, so daß sie oberflächlich anoxydiert werden. Dabei werden sie in einem oder in beiden Stadien in der Form einer in Fluß befindlichen Schicht gehalten. Je nach der Geschwindigkeit des von unten einströmenden reduzierenden oder oxydierenden Gases bietet die Katalysatormasse den Anblick eines fluidifizierten, dilatierten oder gewissermaßen sd. Stoffes. Übersteigt die Geschwindigkeit ein gewisses Maß, so werden die Katalysatorpartikeln mit dem Gasstrom weggerissen. Der „sd. Zustand“ oder bes. der fluidifizierte Zustand wird bevorzugt. Im Reduktionsstadium kann der Katalysator durch einen mit  $H_2$ , Methyl- oder Äthylalkohol oder ein ähnliches Reduktionsmittel verd.  $N_2$ -Strom fluidifiziert sein. Mit fortschreitender Red. wird der Geh. an Reduktionsmittel erhöht, bis auch mit unverd. Reduktionsmittel keine Temperaturerhöhung mehr auftritt. Als mäßig wirkendes Oxydationsmittel benützt man z. B. mit Luft oder  $O_2$  vermischten  $N_2$ . Die Oxydation erfolgt bei n. oder wenig erhöhter Temperatur. Red. u. Oxydation werden zweckmäßig in getrennten Behältern durchgeführt. Kontinuierliche Arbeitsweise ist möglich. — Beispiel für die Behandlung eines durch Ausfällung von  $NiCO_3$  auf Kieselgur hergestellten Katalysators. — Verwendung für die Hydrierung von *Furfurol* oder *Furan*. — Auch Co-Kieselgur- oder Cu-Silicagel-Katalysatoren lassen sich auf diese Weise herstellen. (F. P. 942 484 vom 26/2. 1947, ausg. 9/2. 1949. E. Prior. 27/1. 1946.) DONLE. 5897

**Standard Oil Development Co.** und **Jerry A. Pierce**, V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren für die Synthese von Kohlenwasserstoffen und Oxyverbindungen nach dem Fluidifikationsverfahren (Staubfließverfahren)*. Man setzt  $Fe_2O_3$  oder ein anderes Fe-Oxyd mit 10—20 Gew.-% Al-Pulver um u. zermahlt das harte, brüchige Produkt. Wenn die Stoffe in stöchiometr. Mengen vorhanden sind, entsteht ein geschmolzenes Gemisch aus  $Al_2O_3$  u. metall. Fe. Ist Al im Überschuß, so bildet sich ein homogenes Gemenge von Al,  $Al_2O_3$  u. Legierung; mit weniger Al erhält man eine aus  $Al_2O_3$ , Fe u. Fe-Oxyd (Magnetit) bestehende Mischung. Aktivierende Stoffe, z. B. K-Verbb., Mn, Cu, können zugesetzt werden. — In ähnlicher Weise wie die Oxyde von Fe lassen sich auch diejenigen von Cr, Co, Th, Ni u. Cu behandeln; an Stelle von Al ist pulverisiertes amorphes Si brauchbar. — 40 Teile  $Fe_2O_3$  u. 6 Teile, d. h. ca. 13%, Al-Pulver werden in einem Tongefäß gemischt u. die M. mit einem Acetylenbrenner gezündet. Die heftige exotherm. Rk. ist schnell beendet u. ergibt eine harte, poröse, stark magnet. M., die wie Lava aussieht. — Weitere Beispiele; kurze Angaben über die Synth. von KW-stoffen. (F. P. 945 103 vom 15/4. 1947, ausg. 26/4. 1949. A. Prior. 12/9. 1946.) DONLE. 5897

**Phillips Petroleum Co.**, Del., übert. von: **Frederick C. Neuhart**, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Katalysatorregeneration*. Zur besseren u. schnelleren Regeneration von Katalysatoren (für KW-stoffumwandlungen, bes. Dehydrierung) durch Abtrennen der auf ihnen abgelagerten kohlehaltigen Stoffe wird in 1. Stufe der Regenerationsraum mit einem



kühlenden Gemisch aus inertem Gas ( $N_2/CO_2$ ) u.  $O_2$  (z. B. 2%) beschickt, so daß die Hauptmenge der Ablagerungen bei tiefer Temp. ( $\geq 700$ , z. B.  $800^\circ F$ ) langsam unter Fortschreiten der Brennzonen verbrennt, u. darauf in 2. Stufe der Katalysator mit dem gleichen Gasgemisch oder Abgasen aus der 1. Stufe zur restlichen Verbrennung der Ablagerungen, zur Entfernung von Feuchtigkeit u. zur Vorwärmung auf die höher liegende Reaktionstemp. 5—40 Min. lang bei 5 at Druck auf  $1100-1145^\circ F$  erhitzt. — Beispiel für die *n-Butan*-Dehydrierung. Schema. (A. P. 2 461 838 vom 21/6. 1943, ausg. 15/2. 1949.) B. SCHMIDT. 5897

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: Marion H. Gwynn, Mountain Lakes, N. J., V. St. A., *Regenerieren und Reinigen von Metallkatalysatoren* (bes. zum Hydrieren, Dehydrieren, Reformieren u. Entschwefeln) in Form von Ni-, Cu- oder Co-Metallen, die gegebenenfalls auf Trägerstoffen niedergeschlagen, durch harzartige Ablagerungen verunreinigt u. dadurch unwirksam geworden sind. Zur Entfernung der Ablagerungen durch Auflösen wird der Metallkatalysator mit einer Lsg. von NaOH in Äthylenglykol oder in einem beliebigen aliph. Alkohol oder in einem Oxyketon, z. B. Aceton, Äthylketol, Acetoin oder Diacetonalkohol, behandelt. Einwirkungstemp. der Laugenlsg.  $150-300^\circ$ . Die harzartigen Ndd. werden dabei wasserlös., u. der Katalysator wird mit W. gewaschen. (A. P. 2 473 880 vom 11/8. 1942, ausg. 21/6. 1949.) F. MÜLLER. 5897

Samuel Cate Prescott and Ceell Gordon Dunn, *Industrial microbiology*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill. 1949. (935 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 8,50.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

A. Webster, *Betriebsunfälle*. Überblick über eine Reihe von Gefahren, die in Lackfabriken Unfälle hervorrufen können, u. Vorschläge zu ihrer Vermeidung. (Paint Technol. 14. 165—67. April 1949. Association of British Chem. Manufacturers.) W. WOLFF. 5910

—, *Verunreinigung der Atmosphäre*. Jährliche u. tägliche Verunreinigung an verschiedenen Orten, gemessen an der Menge der Verunreinigung u. an den Lichtverhältnissen in Städten im Vgl. zu ländlichen Gegenden. (Coke and Gas 12. 18—20. Jan. 1950.) F. SCHUSTER. 5916

Herbert E. Stokinger, *Luftverunreinigung und das Teilchengröße-Vergiftungsproblem*. 1. Mitt. In Verb. mit der Lsg. laufender industrieller Gesundheitsfragen werden die Luftverunreinigungs-Probleme vom Standpunkt der Umgebungsverunreinigung u. der innerbetrieblichen Verunreinigung behandelt. Hierbei wird auf Vergiftungsfragen eingegangen unter besonderer Berücksichtigung der Substanzen, die mit der Erzeugung von Atomenergie in Verb. stehen. Der Einfl. unlösl. u. lösl. Verbb. in der U-Industrie auf den menschlichen Organismus wird eingehend behandelt. (Nucleonics 5. Nr. 6. 50—62. Dez. 1949. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester School of Med.) G. SCHMIDT. 5916

E. Banik, *Die Staubverhütung in gewerblichen Betrieben*. Von den techn. Maßnahmen zur Verminderung bzw. Verhütung der Staubentw. werden die Staubabsaugung u. die Staubabscheidung behandelt. Genaue Angaben über die Anordnung u. den Bau der Anlagen sowie über deren Wirkungsweise werden gemacht. Auch hinsichtlich der Atemschutzgeräte finden sich Hinweise. Abschließend äußert sich Vf. über die wirtschaftlichen Vorteile der Staubverhütung. (Gesundheitsing. 70. 302—05. Sept. 1949.) P. ECKERT. 5920

W. Mayr, *Gasflaschenbrände, Bekämpfung und Unfallverhütung*. (Brandschutz 4. 51—52. März 1950.) P. ECKERT. 5932

H. Witzler, *Brand eines Mineralöltanks*. Besprochen werden die Umstände sowie die Bekämpfung des Brandes. Die sich aus dem Brand ergebenden Folgerungen werden behandelt. (Brandschutz 4. 35—39. Febr. 1950.) P. ECKERT. 5932

## III. Elektrotechnik.

R. W. Sillars, *Neue dielektrische und halbleitende Materialien*. Vf. bespricht neuere Entwicklungen auf den Gebieten der elektron. Halbleiter u. der dielektr. Materialien. Zu den elektron. Halbleitern gehören u. a. Oxyde u. Sulfide vieler Metalle sowie die Elemente B, Si, Ge, Se, u. Te. Nach Besprechung u. Deutung ihrer Temp.-Widerstandscharakteristiken erörtert Vf. Anwendungsgebiete für diese Materialien bes. auf den Gebieten der Elektro- u. Radiotechnik. Bei den dielektr. Materialien wird bes. die Entw. auf höher temperaturbeständige Polyplaste hin beschrieben, wobei die Eig. der Terephthalsäureesterpolymeren u. der Silicone besprochen werden. Ferner werden die Eig. keram. Dielektrika (Steatite, verschied. Titanate) beschrieben u. Anwendungsgebiete erläutert. (Engineering 168. 267—68. 9/9. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 5978



M. Barak, *Der Chemiker und die Lagerbatterienindustrie*. Allgemeinverständlicher Aufsatz über die Entw. der Industrie elektr. Batterien u. über die Aufgaben des Chemikers in dieser Industrie. (Chem. and Ind. 1949. 444—47. 2./7. Ltd., The Chloride Electrical Storage Co.) NIEMITZ. 5984

—, *Photoelektrizität*. Wirkungsweise, Aufbau u. Anwendungsmöglichkeit von Sperrschichtphotoelementen, Selenwiderstandszellen sowie Vakuum- u. gasgefüllten Photozellen werden kurz beschrieben. (Electr. Rev. 145. 1261—62. 30/12. 1949.) LINDBERG. 5984

Joseph Heubel, *Die Industrie der Fluoreszenzverbindungen*. Überblick über die Entw. der industriellen Herst. der Fluoreszenz-, besser Luminiszenzverbb., bes. in Frankreich. (Chim. et Ind. 62. 461—65. Nov. 1949. Sorbonne.) ROTTER. 5988

—, *Bindemittel für Fluoreszenzschirme*.  $\text{BeF}_2$ -Gläser, aus zusammengeschmolzenem  $\text{BeF}_2$  u. Alkalifluoriden, eignen sich infolge ihres niedrigen F., weiten Erweichungsbereichs u. großer Durchlässigkeit für UV-Licht bis 2200 Å gut als Bindemittel. Beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsteile NaF u.  $\text{BeF}_2$  liegt der F. bei 160—170°. Für höher schm. Gläser wird K-, Ca-, Mg- oder Al-Fluorid zugemischt, jedoch soll die  $\text{BeF}_2$ -Konz. etwa 50% betragen. (Electronic Engng. 21. 431. Nov. 1949.) STEIL. 5988

Standard Telephon u. Radio Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Herstellung von elektrischen Isolierstoffen*. Cellulosefaserstoffe wurden zunächst einer partiellen, zwischen 15 u. 30% des Maximalwertes betragenden Veresterung, z. B. Acetylierung, unterworfen u. hierauf mit Styrol unter Zusatz von 5—7% eines Weichmachers imprägniert, worauf das Styrol auf dem Faserstoff polymerisiert wird. Als Weichmacher eignen sich homocycl. C-Verbb. mit 2 oder 3 Ringen mit Kp.  $>240^\circ$ , niedriger DE. die auf Polystyrol quellend wirken. Bes. geeignet ist  $\alpha$ -Monoamlynnaphthalin. — Tabellen über Abhängigkeit des Verlustfaktors vom Acetylierungsgrad. (Schwz. P. 258 957 vom 24/10. 1947, ausg. 1/6. 1949. E. Prior. 16/6. 1939.) BEERSDORF. 5977

Insl-X Corp., übert. von: Howard E. Smith, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Plastische Masse zur Isolierung elektrischer Leiter*. Eine plast. M. aus 100 Gew.-% Äthyl- oder Benzylcellulose oder Celluloseäther, 20 Gew.-% Diphenylchlorid, 10 Gew.-% Dibutylphthalat, 2 Gew.-% Paraffinwachs, 20 Gew.-% Ricinusöl, 15 Gew.-% Triphenylphosphat u. 1 bis 5 Gew.-% Lösungsm. ergibt einen Isolierstoff zur Umkleidung von elektr. Leitungsmaterial, der wegen seiner hohen dielektr. Festigkeit eine sehr geringe Isolierschichtdicke erlaubt u. sich durch niedrigen Flammpunkt u. hohe Flexibilität (auch bei Temp. unter  $0^\circ$ ) auszeichnet. (A. P. 2 483 441 vom 25/3. 1938, ausg. 4/10. 1949.) KESSEL. 5977

Sprague Electric Co., North Adams, Mass., übert. von: Preston Robinson, Williamstown, und Stanley O. Dorst, North Adams, Mass., V. St. A., *Isolierung für elektrische Leiter*. Das Drahtmaterial wird, vorzugsweise durch Elektrophorese, mit einer anorgan., z. B. keram. Isolierstoffschicht (I) überzogen, die auch gesintert werden kann. In den Poren der I wird ein Kunstharz, z. B. ein Polyvinyl- oder Siliconabkömmling elektrophoret. niedergeschlagen u. durch Erhitzen getrocknet u. abgebunden. (A. P. 2 478 322 vom 18/9. 1946, ausg. 9/8. 1949.) KESSEL. 5977

Pittsburgh Plate Glass Co. und William Orland Lytle, V. St. A., *Erzeugung elektrisch leitender durchscheinender und nur schwach lichtstreuender Überzüge auf Glas*. Man erhitzt die Glasoberfläche bis dicht unterhalb des F., d. h. im allg. auf  $535\text{—}815^\circ$  u. stäubt eine Fl., die ein Sn-Salz, z. B.  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , W. u. ein Reduktionsmittel, wie Phenylhydrazinhydrochlorid, enthält, auf, bis sich ein dünner kontinuierlicher Film von einem mittleren Widerstand von weniger als 500 Ohm/Flächeneinheit bildet. Das Verf. eignet sich zur Behandlung von *Elektronenröhren*, zur Herst. von *Heizscheiben für Windschutzscheiben* von Automobilen oder Flugzeugen, usw. Die leitenden Schichten können mit nichtleitenden Schichten überzogen werden, die als Schutz gegen Berührung dienen u. durch Besprühen der auf ca.  $620^\circ$  erhitzten leitenden Filme mit einer (5%ig.) Lsg. von Al-, Fe-, Si- oder Ti-Halogenid, wie  $\text{AlCl}_3$ , in W. erzeugt werden. — Beispiele. Zeichnungen. (F. P. 945 541 vom 21/4. 1947, ausg. 6/5. 1949. A. Prior. 14/5. 1946.) DONLE. 5979

United States of America, übert. von: Arthur F. Daniel, Fair Haven, N. J., V. St. A., *Alkalisches Primärelement*. Das Element besteht aus einem becherförmigen Behälter aus synthet., plast. Material. Darin befinden sich die einzelnen Teile konzentriert angeordnet. Der Becher ist mit einer Zn-Folie als Anode überzogen. Zwischen ihr u. dem becherförmig ausgebildeten Diaphragma befindet sich Zn-Staub. Der Diaphragma-Becher ist porös u. aus einem für den Elektrolyten (Kalilauge, mit Zn-Oxyd, wenn die Anode aus Zn) durchlässigen Material u. enthält die Kathode aus einer Mischung von  $\text{HgO}$  u. Graphit. Im Innern der Kathode befindet sich ein hohler Kohlestab, der den Elektrolyt aufnimmt,



welcher durch die Wandung u. die einzelnen Schichten bis zur Anode hindurchdringt. (A. P. 2 480 839 vom 3/12. 1945, ausg. 6/9. 1949.) BAUR. 5985

Down Chemical Co., übert. von: Herbert K. De Long und Hugo A. Barbian, Midland, Mich., V. St. A., *Magnesium-Primärelement*. Die Anode dieses Primärelements besteht aus Mg oder einer Mg-reichen Legierung, die Kathode aus Kohle oder Graphit. Der Elektrolyt besteht im wesentlichen aus einer wss. Lsg. von 30—50 Gew.-% CrO<sub>3</sub> u. 5—25 Gew.-% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Die Spannung des Elements ist am größten (1,32 V) bei 40—50 Gew.-% CrO<sub>3</sub> u. 20—25 Gew.-% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> u. kann durch Zusatz von SO<sub>4</sub>-Ionen — aber nicht mehr als 0,25 Gew.-% des vorhandenen CrO<sub>3</sub> — noch weiter gesteigert werden: z. B. 45% CrO<sub>3</sub>, 20% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 10% SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 1,87 Volt. (A. P. 2 481 204 vom 2/7. 1947, ausg. 6/9. 1949.) BAUR. 5985

#### IV. Wasser. Abwasser.

Brüninghaus, *Neue Ergebnisse aus dem Gebiet der elektrischen Wasseraufbereitung*. Es wird ein Überblick gegeben über elektr. Einwirkungen auf Gebrauchswasser u. über die Beeinflussung von Gebrauchswasser durch ultrakurze, elektromagnet. Wellen. Vgl. SEELMEYER-BRÜNINGHAUS (C. 1543. II. 759). (Arch. Metallkunde 3. 429. Dez. 1949.) HABBEL. 6012

Hayo Bruns, *Bleivergiftungen durch Trinkwasser*. (Gas- u. Wasserfach 90. 521—22. 15/10. 1949. Hannover.) BRAUKMANN. 6012

R. S. Young, *Schwellenbehandlung von Konzentratwasser mit Calgon*. Die bei der Flotation von Cu-Co-Erzen durch den Kalkzusatz gesteigerte Steinblgd. in Leitungen, Pumpen usw. wurde durch Zusatz von *Hexamethylphosphat* in Mengen von 1 mg/Liter ohne Beeinträchtigung des Ergebnisses des Flotationsverf. um 90% vermindert. (Water and Water Engng. 52. 455. Sept. 1949.) MANZ. 6028

L. v. Erichsen und K. Kaemmerer, *Über den Einfluß von metallsalzhaltigen Bergwerksabwässern auf die biologischen Verhältnisse eines Flußsystems*. Das Sumpfwasser einer Bleiglanzgrube ohne Naßaufbereitung der Erze enthielt nur Spuren Pb, aber etwa 50 mg/Liter leicht lösl. Ni-Salze, annähernd gleiche Mengen Mn-Salze u. unlösl. Fe als ockergelbe Trübung. Das in den Vorflutern auf eine Strecke von 50 km eintretende Absterben der Hydroflora u. -Fauna war bei ausreichendem O-Geh. nicht auf die Giftwrkg. der leicht lösl. Metallsalze, sondern auf die feinstdisperse Eisenhydroxydtrübung zurückzuführen, die durch Ablagerung Kiemen- u. Hautatmung der Fische erstickte u. durch Abtötung des Süßwasserplanktons die prim. Nahrungsquelle vernichtete. Nach Zutritt von Braunkohlengrubenabwasser trat spontane Klärung u. n. Wasserflora auf. (Gas- u. Wasserfach 91. 16—18. 30/1. 1950. Bonn, Univ.) MANZ. 6038

W. P. Hazeldine, *Textilbetriebsabwässer und ihre Reinigung*. Es werden abwasserrechtliche Vorschriften, die Maßnahmen zur Abführung von Abwässern in das öffentliche Entwässerungsnetz oder in Vorfluter hinsichtlich Messung, Ausgleich des Anfalls, der nötigen Vorbehandlung, Neutralisation, Klärung unter bes. Berücksichtigung der Ausführung der Absetzbecken, besprochen. (J. Textile Inst. 40. 1090—96. Dez. 1949. Lancashire Rivers Board.) MANZ. 6042

L. Klein, *Textilbetriebsabwässer und ihre Reinigung*. Überblick über die störenden Bestandteile in Textilabwässern u. die üblichen Methoden ihrer Beseitigung. Besprechung der im Lancashire-Bezirk prakt. erprobten Verf. zur Aufarbeitung von Wollwassern (Säurebehandlung oder Alaunflockung, bes. bei Vorherrschen synthet. Netzmittel), Mercersierungsablaugen (Verarbeitung auf NaOH), Beuchabwässer (Teilreinigung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder besser Ableitung in Entwässerungsnetz), Baumwollfärbereiabwässer (Klärung, Entfärbung mit Cl, dgl. bei Schwefelfarben oder Fällung mit FeSO<sub>4</sub> u. Kalk), Baumwollbleicherei- u. Druckereiabwässer (Absetzklärung, gegebenenfalls Alaunklärung), Kunstseideabwässer (Aufarbeiten der NaOH-Laugen durch Dialyse zur Wiederverwendung, der Spinnereiablaugen in Säureregenerieranlagen, der Sulfidablaugen durch Fällung mit FeSO<sub>4</sub> oder biol. Reinigung). (J. Textile Inst. 40. 1097—1106. Dez. 1949. Lancashire Rivers Board.) MANZ. 6042

Gotthold Tewes, *Molkereiabwässer*. Besprechung der verschied. Reinigungsverf. u. Hinweis auf die störenden Einflüsse, bedingt durch den hohen Nährstoff- u. Fettgeh. der Molkereiabwässer. Zur Einschränkung von Abwasserschäden ist die Belastung u. Selbstreinigung der Vorfluter durch Wasserführung, Berechnung der Schmutzwassermengen u. chem. Unters. zu kontrollieren. — Als das bisher rationellste Verf. wird die Bewässerung von Grünanlagen angesehen. Bei Möglichkeit der Schlammbeseitigung kann auch der Faulkörper (50% Reinigung) den Anforderungen genügen. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 1286—88. 1317—18. 1355—56. 1385—86. 1949. Reichertshausen.) BALLSCHMIETER. 6042



**W. Ortleb, Schrittweiser Aufbau mechanischer Kläranlagen.** Der durch die Zeitverhältnisse gehemmte Bau von Kläranlagen kann durch schrittweise Erstellung von mechan. Kläranlagen mit offenen Erdfaulräumen bewerkstelligt werden, wenn die Erdbecken zunächst als durchflossene Faulbecken benutzt werden. Der Sandfang ist sofort mitzubauen, da er die Lebensdauer des Erdbeckens erhöht. Stinkendes oder fauliges Abwasser ist nach den Erfahrungen des Weißelsterverbandes nicht zu erwarten. (Gesundheitsing. 70. 370—73. Nov. 1949. Gera, Weißelsterverband.) MANZ. 6042

**K. Viehl, Die Umsetzungen des Stickstoffs bei der biologischen Abwasserreinigung und bei der Schlammfäulung.** Unter Angabe des einschlägigen Schrifttums wird eine zusammenfassende Darst. der Umsetzung der N-Verbb. in qualitativer u. quantitativer Hinsicht, der Beeinflussung durch Menge, Abbau der organ. Substanz u. durch Bakterien gegeben. (Gesundheitsing. 70. 365—70. Nov. 1949. Wuppertal-Ba.) MANZ. 6042

**Georg Gad und Margarete Manthey, Zur Gesamteisenbestimmung im Wasser.** Zur Zerstörung organ. Stoffe bei der Best. des Fe ist  $\text{KMnO}_4$  geeigneter als  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dessen Überschuß die Rhodanidfärbung zerstört. Um Cl-Bldg. zu vermeiden, ist  $\text{HNO}_3$  vorzuziehen, die in salpetersaurer Lsg. erhaltenen Rhodanidfärbungen sind kräftiger u. haltbarer als die in Ggw. von HCl entwickelten Farbtöne. Man kocht 50  $\text{cm}^3$  Cl-freie 25%ig.  $\text{HNO}_3$  u. 150  $\text{cm}^3$  W. zur Beseitigung von Nitrit auf, setzt nach dem Erkalten 4  $\text{cm}^3$  gesätt.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. zu. Auf 100  $\text{cm}^3$  Untersuchungswasser werden 10  $\text{cm}^3$  dieser Säure, nach 5 Min. 5  $\text{cm}^3$  10%ig. KCNS-Lsg. zugesetzt, die Farbtöne wie üblich verglichen. Zur Feinbest. ist es notwendig, die Probe zum Sieden zu erhitzen. Weitgehend oxydiert sind auch die bei der Mn-Best. nach MARSHALL mit  $\text{HNO}_3$  u. K- (nicht  $\text{NH}_4$ -) Persulfat ausgekochten Proben. Wird das überschüssige Ag durch NaCl entfernt, so kann in der gleichen Probe auch das Gesamt-Fe bestimmt werden. — Verfahrensvorschrift. (Gesundheitsing. 71. 27—29. Jan. 1950. Berlin, Robert Koch-Inst. für Hygiene u. Infektionskrankheiten, Abt. für Wasser- u. Lufthygiene.) MANZ. 6060

## V. Anorganische Industrie.

**Germain Eugène Marie Armand Vienne, Frankreich, Isolierung von Jod aus den Extrakten von Meeresalgen,** dad. gek., daß es durch Behandlung mit Stärke als Jodstärke ausgefällt wird. Diese kann mit Ätzalkali in das entsprechende Jodid übergeführt oder mit  $\text{HNO}_3$  zu Oxalsäure u.  $\text{J}_2$  oxydiert werden. — Z. B. gibt man zu 200 (Teilen) Algenextrakt mit 2—5%  $\text{J}_2$ , 3—5  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (60° Bé), dann 0,7—1,8  $\text{NaNO}_2$ , verrührt, mischt, wenn alle nitrosen Gase entwichen sind, 10—20 Stärke oder Kartoffelmehl als Pulver ein, scheidet die Jodstärke durch Dekantieren ab, gibt eine gesätt. Lsg. von  $\text{NaHSO}_3$  oder  $\text{KHSO}_3$  bis zur exakten Entfärbung, zu, neutralisiert mit dem entsprechenden Carbonat, trennt die Stärke ab, wäscht sie, vereinigt die Washwasser mit der Jodidlsg. u. isoliert Jod als solches oder als Jodid. (F. P. 945 359 vom 2/4. 1947, ausg. 3/5. 1949.) DONLE. 6095

**Germain Eugène Marie Armand Vienne, Frankreich, Gewinnung von Jod aus Mutterlauge mit beliebigem Gehalt.** Man verwendet  $\text{CaCl}_2$  oder seine Bestandteile zur Entfernung der S-haltigen Beimengungen u. red. gleichzeitig durch Umwandlung u. Unlöslichmachung der Alkalicarbonate die gesamte, für die Rkk. erforderliche Menge Säure auf  $\frac{1}{4}$ ; infolge Bldg. von Jodaten fällt  $\text{J}_2$  direkt aus. Anstatt  $\text{CaCl}_2$  lassen sich Ca-Hypochlorite oder  $\text{Cl}_2$  u. Kalk,  $\text{CaCl}_2$ , Alkalihypochlorite benützen; die Ba- u. Sr-Verbb. eignen sich in gleicher Weise wie die Ca-Verbindungen. — Bei der Extraktion von Meeresalgen fällt das — gegebenenfalls mit Kalk versetzte — Ca-Hypochlorit zunächst die organ. Stoffe aus u. wandelt dann einen Teil der Jodide in Jodate um, was nach Abtrennung des Unlöslichen die Ausfällung von  $\text{J}_2$  durch einfaches Zugeben von Säure ermöglicht. — Z. B. gibt man zu 200 (Teilen) Mutterlauge, die aus der Kaltextraktion von Algenasche stammt u. 5%  $\text{J}_2$ , als Jodid gebunden, enthält, 3  $\text{CaCl}_2$ , filtriert u. gibt zum Filtrat 2—3  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , worauf sofort  $\text{J}_2$  ausfällt. — Weitere Beispiele. (F. P. 945 357 vom 2/4. 1947, ausg. 3/5. 1949.) DONLE. 6095

**Germain Eugène Marie Armand Vienne, Frankreich, Isolierung von  $\text{J}_2$ .** Wenn man  $\text{J}_2$  aus Jodidlsgg. usw. ausfällt, bleibt immer ein geringer Teil gelöst zurück. Diesen gewinnt man dadurch, daß man ihn an Hexamethylentetramin (I) bindet. I kann durch seine Bestandteile  $\text{HCHO}$  u.  $\text{NH}_3$  oder durch Trioxymethylen u.  $\text{NH}_4$ -Salze ersetzt werden. — Z. B. gibt man zu 400 (Teilen) einer noch 0,5%  $\text{J}_2$  enthaltenden Fl. I in einer Lsg., die durch Mischen von  $\frac{1}{2}$   $\text{HCHO}$  (40%ig) u.  $\frac{1}{2}$   $\text{NH}_3$  (20—22° Bé), dann Neutralisieren mit NaOH oder dgl. erhalten wurde. Hierbei fällt eine Verb. aus  $\text{J}_2$  u. I aus, aus der  $\text{J}_2$  fast vollständig gewonnen werden kann. (F. P. 945 358 vom 2/4. 1947, ausg. 3/5. 1949.) DONLE. 6095



Antonio Rebuffat, Italien, *Verwertung komplexer natürlicher (besonders Al-)Silicate für die Isolierung ihrer Bestandteile.* Das Kristallgitter solcher Verbb. ergibt sich aus der Vereinigung mehrerer einfacher Gitter, von denen manche aus Elementen, die als Zentrum Al<sup>III</sup> haben, zusammengesetzt sind, während die Bauelemente der anderen Si<sup>IV</sup> als Zentrum haben. Meist sind beide Gittertypen nicht direkt, sondern durch andere Komponenten als „Brücken“ miteinander verbunden. Beide Gitter haben also eine gewisse Unabhängigkeit u. können den Gesetzen von allotrop. Umlagerungen von SiO<sub>2</sub> u. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterworfen werden, die beide polymorph sind; die innere Struktur kann sich ändern, u. infolgedessen können sich zu einem gegebenen Augenblick die zwischen den Gittertypen herrschenden Kräfte vermindern. Außerdem kann man bei gewissen Al-Silicaten das einheitliche Kristallelement als von einem an sich völlig stabilen Kern gebildet betrachten, der mehr oder weniger von „Schichten“ umgeben wird. Ein Beispiel von genereller Bedeutung geben die K-Al-Silicate, nämlich: K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>; K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 4SiO<sub>2</sub> u. K<sub>2</sub>O · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6SiO<sub>2</sub> (Kaliohyllit (I), Leucit (II) u. Orthoklas (III)). Offenbar setzen sich die einheitlichen Kristallelemente von II u. III aus einem I-Kern zusammen, der mit aufliegenden SiO<sub>2</sub>-Schichten verbunden ist. Die Bindungen zwischen diesen Schichten u. dem Kern sind immer schwächer als die Bindungen im Innern des Kernes. — Hierauf fußt das vorliegende, auf alle komplexen Silicate, die einen gegebenenfalls sauer reagierenden Bestandteil, wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enthalten, anwendbare Verf., das darin besteht, daß in ihr Kristallgitter durch eine Rk. in festem Zustand bei erhöhter, jedoch 600° nicht überschreitender Temp. ein Überschuß eines seiner bas. Bestandteile eingeführt u. dadurch eine Zers. bewirkt wird. Man erzielt unter Abscheidung von SiO<sub>2</sub> eine Anreicherung des Minerals. Bei II u. III genügt es, sie zu pulvern u. durch Rk. in festem Zustand mindestens die Menge KOH aufzunehmen zu lassen, die stöchiometr. nötig ist, um das SiO<sub>2</sub> der „Schichten“ als K-Tetrasilicat auszuscheiden. Behandelt man die M. mit kochendem W., so löst sich ein Alkalisilicat; manchmal schlägt sich auch SiO<sub>2</sub> nieder. Die Alkalisilicatlg. kann ohne weiteres verwendet werden u. das SiO<sub>2</sub> ist sehr rein. — Der „Kern“ wird allerdings auf diese Weise nicht angegriffen. Manche Mineralien wandeln sich beim zunehmenden Erhitzen um: so ändert II bei 620° sein Kristallgitter. In diesem Augenblick sind die Bindungen sehr schwach. Schreckt man das Mineral etwas unter diese Temp. ab, so kann man K-Aluminat herauslösen. Bei anderen Mineralien muß jedoch zunächst eine Austausch-Rk. im festen Zustand vorangehen, bevor kräftiges Abschrecken den Kern zersprengt. (F. P. 946 241 vom 11/4. 1947, ausg. 27/5. 1949.) DONLE 6107

Universal Oil Products Co. und Louis S. Kassel, V. St. A., *Erzeugung von Wasserstoff.* Man läßt einen gasförmigen KW-stoff, wie CH<sub>4</sub>, u. Wasserdampf in einer Reaktionszone katalyt. unter solchen Temperatur- u. Druckbedingungen u. bei einem solchen Mengenverhältnis von Wasserdampf zu KW-stoff aufeinander einwirken, daß sich in der Reaktionszone ein adiab. Vorgang abspielen kann. Man leitet z. B. 20—50 (Gewichtsteile) Wasserdampf, der auf 595—705° überhitzt ist, pro 1 KW-stoff in die mit Ni-Kieselgurkatalysator gefüllte rohrförmige Zone ein u. läßt die Rk. bei 480—705° u. 13,5—34 at ablaufen. Der KW-stoff kann auf 480—705° vorerhitzt u. dann mit Wasserdampf im geeigneten Mengenverhältnis gemischt werden. Die abziehenden Prodd. werden zuerst indirekt, dann direkt mit W. gekühlt, das Kondensat teilweise in das Verf. zurückgeschickt, die nicht kondensierten Gase von CO<sub>2</sub> befreit. Sie bestehen hauptsächlich aus H<sub>2</sub> u. enthalten nur geringe Mengen CO. — Beispiele, Tabellen, Vorrichtung. (F. P. 946 110 vom 5/5. 1947, ausg. 24/5. 1949. A. Prior. 26/9. 1945.) DONLE 6111

Hercules Powder Co. und James H. Shapleigh, V. St. A., *Gewinnung von Wasserstoff durch Spaltung schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe.* Man leitet ein Gemisch von S-haltigem KW-stoff u. von Dampf über einen Ni-Katalysator bei Temp., die höher als die für die Spaltung S-freier KW-stoffe optimalen Temp. sind, wenn vergleichbare Spaltungsausbeuten, Dampf-KW-stoffverhältnisse, Volumengeschwindigkeiten u. Katalysatortypen vorliegen. — Z. B. leitet man über einen Katalysator, der aus 25% Ni, 25% ZrSiO<sub>4</sub>, 50% MgO zusammengesetzt ist, ein 1% S enthaltendes Erdöl zusammen mit Wasserdampf (Verhältnis von C zu Wasserdampf = 1:2) bei 900°. Spaltungsausbeute 98%; dieser Wert wird mit einem S-freien Öl unter sonst gleichen Bedingungen bereits bei 800° erzielt. — Weitere Beispiele. (F. P. 947 572 vom 6/6. 1947, ausg. 6/7. 1949. A. Prior. 20/6. 1946.) DONLE 6111

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Johannes Löffler, *Gasungleichgewichte beim Schmelzen und Läutern von Glas.* Die Gasübersättigung einer Glasschmelze wird vom Vf. mit einer neutralisierten, ca. 2n Alkalicarbonatlg. verglichen, in der weitaus mehr CO<sub>2</sub> gelöst ist, als den Druck- u. Temperaturverhältnissen entspricht. Bzgl. der Gasungleichgewichte erfolgt Einteilung der Glas-



schmelze in 4 Reaktionsphasen (Gemengehaufen-Rk., Raushschmelze, Läuterschmelze u. Abstezeit). Als bes. das Gasungleichgewicht fördernde Gas wird der Wasserdampf, der bei der Gemengehaufen-Rk. chem. gebunden u. bei höheren Temp. wieder gelöst wird, u. das CO<sub>2</sub> betrachtet. Die Gasübersättigung wird auf eine Hemmung der Blasenbildung in der Schmelze zurückgeführt. Durch Zugabe von Läuterungsmitteln u. der damit verbundenen Gasentw. werden die gelösten Gase mitgerissen (Entgasen der Schmelze). Ultraschall, Sinterkorund- u. Quarzmehl zeigten (experimentell) die gleichen Effekte. Die gasabspaltende Wrkg. von Korundriegeln macht Vf. an einem Beispiel aus der Entfärbungstechnik deutlich, bei dem die Wrkg. der kantigen, porösen Tiegelwand durch die unterschiedliche Färbung der Schmelze (Gasübersättigung) sichtbar wird. In der Diskussion wird darauf hingewiesen, daß bei den Betrachtungen der SO<sub>3</sub>- u. O<sub>2</sub>-Geh. der Glasschmelzen vernachlässigt werden, die beide nicht nur eine Relation therm. Ungleichgewichte, sondern chem. Rkk. darstellen u. unter starken Verzögerungen (Ungleichgewichten) verlaufen. In der Entgegnung bringt Vf. zum Ausdruck, daß sich SO<sub>3</sub> u. O<sub>2</sub> an den bestehenden Ungleichgewichten zwar beteiligen, im Gegensatz zu Wasserdampf u. CO<sub>2</sub> ist ihre Neigung zur Übersättigung gering. (Glastechn. Ber. 23. 11—21. Jan. 1950.) ANIKA. 6174

**Ernst O. Schulz**, *Praxis und Probleme der Sulfatglas-Wannenschmelze*. Vf. macht Angaben über zweckmäßiges Einlegen des Gemenges u. über offenbauliche Maßnahmen, bes. über Konstruktion der Luft- u. Gaszüge. Mauerwerksgallen bilden sich durch die verstäubten Gemengeteile, Soda u. Sulfat an den freien inneren Herdflächen u. greifen Blöcke u. Mauerwerk dadurch stark an, daß sie in die Steine eindringen u. das Gefüge tiefgehend verändern. Durch eine Glasur aus gewöhnlichem Glas läßt sich dieser Angriff vermindern, weil sie das Eindringen des Sulfats verhindert. Die erwähnten Zerstörungen treten auch unterhalb des Spiegels auf. (Glashütte 76. 119—21. 15/2. 1950.) KÜHNERT. 6174

**W. Sack**, *Vorgänge bei der Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle beim Erhitzen*. Die wichtigste Rk. beim Erschmelzen von Sulfatglas ist die Red. des Sulfates durch Kohle. Sie ersetzt das bisher verwendete Carbonat, erschwert aber auch die Sulfatschmelze, weil die auftretenden Reaktionsprodd. das erschmolzene Glas in unerwünschter Weise, bes. durch Färbung, beeinflussen. Entgegen früheren Vers. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre, die durch die Praxis nicht bestätigt wurden, führt Vf. Vers. in Luft durch u. kommt durch Diskussion der Ergebnisse zu folgenden Gleichungen: bis ca. 675° teilweise Oxydation des Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> zu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; Disproportionierung des Restsulfites. bei 675°  $4\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ ; über 675—1000° Oxydation des Na<sub>2</sub>S zu Na<sub>2</sub>S + 2 O<sub>2</sub> → Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Haupt-Rk.). Dissoziation des noch vorhandenen Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> → Na<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub> (Neben-Rk.). Es ergibt sich so die Summen-Rk.  $4\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Bei der Schmelze in Luft entsteht also im Endeffekt hauptsächlich Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. sehr geringe Mengen Na<sub>2</sub>O, während in N<sub>2</sub>-Atmosphäre vornehmlich Na<sub>2</sub>O u. SO<sub>2</sub> entstehen. (Glashütte 76. 121—22. 15/2. 1950.) KÜHNERT. 6174

**H. Moore**, *Neue Fortschritte in der Herstellung von Tafel- und Flachglas*. Vf. gibt eine kurze Darstellung der Geschichte der Herst. des Flachglases durch Formen, Blasen, Gießen u. Ziehen sowie der Bearbeitung durch Schleifen u. Polieren. Er beschreibt dann bes. die modernen Maschinen bestimmter engl. Fabriken für kontinuierliches beiderseitiges Schleifen u. Polieren sowie die Prüfung des Glases mittels Photographie eines Gitters durch die Glasscheibe, wobei sich Glasfehler als Verzerrungen paralleler Linien objektiv feststellen lassen. (J. Roy. Soc. Arts 98. 90—106. 16/12. 1949.) KÜHNERT. 6200

**Hubert Schardin**, *Ergebnisse der kinematographischen Untersuchung des Glasbruchvorganges*. Glasplatten verschied. Sorten, Form, Größe u. Stärke werden durch seitlichen oder zentralen Stoß zertrümmert. Dabei zeigt sich, daß in Abhängigkeit von der Glassorte Glas eins bes. ausgezeichnete Bruchgeschwindigkeit besitzt (1500, 1700, 2200 m/sec), die ca. 1/2 der Transversalwellen-, 1/4—1/3 der Longitudinalwellengeschwindigkeit ausmacht. Unter diesen Gesichtspunkten wird die Registrierung der elast. Wellen u. der nach CRANZ-SCHARDIN mit 24 Bildern bei einer Frequenz von 100—500 000/sec durchgeführt. Sichtbarmachung der elast. Wellen erfolgt durch Spannungsdoppelbrechungseffektes des polarisierten Lichts sowie durch Sichtbarmachung der Oberflächendeformation des Glases mittels des Reflexions-einerseits u. des Durchstrahlungs-Schlierenverf. andererseits. An Hand mehrerer Bildserien, bei denen die verschied. Verf. der Sichtbarmachung der elast. Wellen wie der Bruchgeschwindigkeit Anwendung finden, werden alle beim Glasbruchvorgang auftretenden Momente zeitlich u. örtlich erfaßt u. betrachtend ausgewertet. (Glastechn. Ber. 23. 1—10. Jan. 1950.) ANIKA. 6200

**S. E. A. Ryder** und **G. W. Culshaw**, *Der Einfluß der Ofenatmosphäre beim Emaillieren*. Beim Eindringen von Abgasen in die Muffel von mit Leuchtgas befeuerten Brennöfen schäumt der Emailüberzug auf. Durch Vergleichsverss. wurde festgestellt, daß von den



3 Hauptbestandteilen des Abgases,  $\text{SO}_2$ , Wasserdampf u.  $\text{CO}_2$ , nur  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_3$  Aufschäumen verursacht. (Sheet Metal Ind. 26. 2401—04. 2406. Nov. 1949.) MARKHOFF. 6212

S. E. A. Ryder und G. W. Culshaw, *Einfluß der Ofenatmosphäre auf Emails*. Diskussion zu der vorst. referierten Arbeit. (Sheet Metal Ind. 26. 2615—17. Dez. 1949.)

MARKHOFF. 6212

R. J. McEvoy, *Studium der Kältebeständigkeit von Emailen*. Das Verh. von Emailen unter dem Einfl. von abwechselnd gefrierendem u. auftauendem W. (Kühlschrankverh.) wird mit einem automat. gesteuerten Gerät untersucht. Als Gefrier-Fl. dient Freon-12. Das Auftauen geschieht durch Infrarotlampen. Ein Gefrier- u. Auftauzyklus umfaßt 2 Minuten. 1 Woche Kurzprüfung dürfte 1 Jahr Normalbeanspruchung gleichkommen. Geprüft werden Zr-, Sb- u. Ti-Deckemailen in 1 u. 2 Schichten auf verschied. Grundemailen, wobei zugleich auch Wärmeausdehnung, Blasenstruktur u. Einfl. der Brenntemp. untersucht wird. (Better Enamel. 20. 22. April 1949. Dep. of Ceramic Engng., Univ. of Illinois.)

SCHEIFELE. 6212

S. H. Ryder, *Keramische Glasuren im Vergleich mit Email*. Während bei Stahl oder Grauguß ein Ausdehnungskoeff. von  $8-12 \cdot 10^{-6}$  für das Email angestrebt wird, beträgt derselbe bei keram. Glasuren nur  $3-7 \cdot 10^{-6}$ . Um Farben unter der Glasur nicht zu beeinträchtigen, muß eine Glasur im Gegensatz zum Email durchsichtig sein, wo kristalline oder koll. Einschlüsse nicht stören. Die Mehrzahl der Emails wird zwischen  $750-800^\circ$  gebrannt, Glasuren im Bereich von  $950-1350^\circ$ , wobei die Brenzeit 10—20 Min. gegenüber 10—20 Stdn. beträgt. Glasuren tiefer Brenntemp. enthalten oft Pb wegen des guten Oberflächenglanzes, während man in Pb-freiem Email bei ca.  $300^\circ$  tieferer Brenntemp. Glanz, Dauerhaftigkeit u. Säurebeständigkeit erreicht. Das Verhältnis von Alkalien zu Erdalkalien ist in Glasuren sehr viel niedriger als in Email. Im Zusammenhang mit der Feststellung, daß Fluoride in den meisten Emails jedoch kaum in Glasuren verwendet werden, wird erwähnt, daß die 1942 erfolgte Entdeckung von  $\text{UF}_6$ , der einzigen gasförmigen Verb. dieses Elements, die Erforschung der Fluoride stark angeregt hat. Herst. von Glasuren aus 2 Fritten, einer Pb-haltigen u. einer Pb-freien, das Erschmelzen der Fritten in verschied. Ofentypen, das Mahlen u. die physikal. Eigg. zum Auftragen fertiger Suspensionen für Glasuren werden behandelt. (Foundry Trade J. 88. 15—19. 5/1. 1950.)

KRÄMER. 6212

Wolfgang Triebel, *Die Leichtbeton-Arten im Wohnungsbau*. Beschreibung der zu den Leichtbetonarten (Leichtzuschlag-, Einkorn-, Schaum- u. Gasbeton) verwendeten Zuschläge, bzw. Schaum u. Gas erzeugenden Mittel, u. seiner Eigg., die sich durch Dampfhärtung wesentlich verbessern lassen. Weiter werden die mit Leichtbeton ausgeführten Bauweisen (Montage-, Schütt- u. Aufrichte-) u. damit hergestellte Bauelemente aufgeführt. Was die Wirtschaftlichkeit der Verf. betrifft, so sind sie unter sich gleich, gegenüber dem Ziegelbau bewirkt ihre Anwendung eine Senkung der Baukosten um einige Prozent. (Betonstein-Ztg. 1950. 3—6. Jan. Hannover, Inst. für Bauforsch. e. V.)

DICKHAUT. 6224

Otto Graf, *Über die Eigenschaften des Schüttbetons*. Vff. gibt Richtlinien zur Erzielung der gewünschten Eigg. von Schüttbeton. Als Zuschlagstoffe eignen sich in erster Linie Ziegelsplitt, leichter, grobporiger Lavasplitt, blasige Industrieschlacke, Tuffe, evtl. auch Kalksteinsplitt, Sandsteinsplitt u. Kies. Geeignete Körnungen sind 3—7, 7—15 u. 15 bis 30 mm ohne Über- oder Unterkorn. Um eine günstige, gedrungene Kornform zu erhalten, empfiehlt es sich, die Splitte zwischen Walzen nachzubrechen. Besondere Beachtung ist der Wahl des Zementes, der Dosierung des Zementes u. des Wasserzusatzes u. dem Mischvorgang zu schenken. Die Rohwichte des Schüttbetons aus Lauffener Portlandzement beträgt bei Verwendung von Ziegelsplitt 1,35—1,5, bei Verwendung von Muschelkalksplitt 1,6—1,7 t/m<sup>3</sup>. (Bauwirtschaft 1949. 239—45. Nov. Stuttgart.)

FORCHE. 6224

Kurt Walz, *Feststellungen zur Beurteilung von Eigenschaften des Schüttbetons*. An Hand von zahlreichen in Vers. ermittelten Daten werden die an einen guten Schüttbeton zu stellenden Anforderungen u. die Beeinflussung seiner Eigg. durch Wahl der Zuschlagstoffe, Mischungsverhältnis, Verarbeitung u. Nachbehandlung besprochen. (Bauwirtschaft 1949. 245—51. Nov. Stuttgart.)

FORCHE. 6224

Friedrich Gutberlet, *Wesentliches der Bodenzementprüfung und -herstellung*. Überblick. — „Bodenzement“ (im Deutschen spricht man besser von „Bodenvermörtelung“) ist eine von Fall zu Fall genau festzustellende Mischung zerkleinerter Böden mit abgemessenen Mengen Portlandzement u. W., die zu größter D. zusammengedrückt wird. Sand- u. Kiesböden sind wegen ihrer leichteren Zerteilbarkeit hierzu weniger geeignet. Die Mischung kann an Ort u. Stelle durch Pflüge oder durch fahrbare mechan. Mischer erfolgen. (Straßen- u. Tiefbau 1950. 5—14. Jan.)

STEINER. 6226

K. Peukert, *Vorschläge für wirtschaftliche Verwertung von Metallhüttenschlacke*. Verschied. Verss. zur Verwendung der zink. Pb-Schlacken von Muldenhütten u. Hals-



brücke, die in der Hauptsache ca. 28–48(%)  $\text{SiO}_2$ , 22–32 Fe, 5–14 Zn neben Pb, Sn, Cu, As, S, CaO u.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten, führten zu dem Ergebnis, daß 1000 kg Muldener Schlacke, im elektr. Lichtbogenofen unter Zuschlag von mindestens 10% Klarkoks u. von 55% Branntkalk geschmolzen, ca. 650 kg einer hydraul. Mörtelschlacke mit sehr guten Abbindeeigg. liefern. Der aus ihr hergestellte Schlackenazement erhärtet in verhältnismäßig kurzer Zeit sehr fest. Ferner entstehen bei dem Prozeß 310 kg Roheisen u. 90 kg Farboxyd (berechnet). Die Verarbeitung der Muldener Schlacke auf Basis 10% Zn u. 2% Pb wird einen Entfall von 140 kg Farboxyd je t Schlacke erwarten lassen. Bei den noch in Bearbeitung befindlichen Halsbrücker Schlacken ist ein abweichendes Ergebnis zu erwarten. (Metall 4. 55–57. Febr. 1950. Freiberg/Sa.) MEYER-WILDHAGEN. 6226

**W. Dürhammer**, *Iporka als Austauschisolierstoff für Kork*. *Iporka* ist ein Kunstschäumisolierprodukt. Besprochen werden die Entw. dieses Isoliermaterials, die physikal. Konstanten sowie die besonderen Verwendungszwecke. (Kältetechn. 1. 178–81. Nov. 1949.) P. ECKERT. 6228

**L. G. C. Sims**, *Steine in gewalztem Asphaltplaster. Auswahl nach petrographischen Methoden*. Für die im Straßenbau meist verwendeten Gesteinsarten wird ein Syst. zur Beurteilung folgender Eigg. ausgearbeitet: Abnutzungsgrad unter Verkehr, Druckwiderstand, Haftfestigkeit an Bitumen, relative Glätte der Oberfläche, Färbung unter Verkehr, Struktur bzw. Homogenität, Reiß- u. Lückenbildg., Zusammensetzung. — Zur Illustration werden neue Mikrophotographien von Gesteinsoberflächen in 70facher Vergrößerung gegeben. (Roads and Road Construct. 27. 442–45. Dez. 1949.) SEIDEL. 6230

**John A. Upper**, *Die Herstellung von Schleifmitteln*. Eigg., Geschichte u. Herst. von Schleifmitteln (in elektr. Öfen), nämlich von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alundummarken), SiC (Carborundum, Crystalon usw.) u.  $\text{B}_4\text{C}$  werden behandelt. (J. chem. Educat. 26. 676–80. Dez. 1949. Chippara, Ont., Can., Norton Co.) BLUMRICH. 6238

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Kuan-Han Sun**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Blei-Titan-Borat-Glas* mit einem Brechungsindex  $>2,0$  aus 3–12 (Gew.-%)  $\text{TiO}_2$ , 66–95 PbO u. 2–30  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Zur Herst. eines Glases z. B. aus 78 (Gew.-%) PbO, 12  $\text{TiO}_2$  u. 10  $\text{B}_2\text{O}_3$  werden die entsprechenden Mengen der Rohbestandteile [ $\text{Pb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  u.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ] gleichmäßig gemischt u. in einem hochwertigen Quarztiegel (96%  $\text{SiO}_2$ ) geschmolzen. Für eine 40 g-Schmelze genügt ein Schmelzen von 5–7 Min. bei  $1300^\circ$ , bei Temp. um  $1000^\circ$  ist ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. erforderlich, bevor eine klare u. gleichmäßige Schmelze erhalten wird. Die Schmelze wird geschüttelt u. in eine bei  $350^\circ$  vorgewärmte Form gegossen. Man erhält ein klares, schwach gelbes Glas. Es ist für *künstliche Edelsteine* verwendbar. Das Glas weist neben seinem hohen Brechungsindex eine hohe DE. mit hoher Zerstreuung oder relativ niedrigem ABBE-Wert auf. ( $\gamma = 17,7$ ,  $n_D = 2,0685$ ). Es ist dauerhaft u. beständig gegen Feuchtigkeit. (A. P. 2 472 447 vom 29/1. 1946, ausg. 7/6. 1949.) BEWERSDORF. 6171

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: **Kuan-Han Sun**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Thaliumsilicatglas mit optischen Eigenschaften* aus 64–91 (Gew.-%)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 4–28  $\text{SiO}_2$  u. 5 bis 20  $\text{TiO}_2$ . An Stelle von  $\text{TiO}_2$  können Oxyde von Tantal, Columbium oder Mischungen aus diesen Verwendung finden. Das Glas kann ferner noch ca. 0–10 Alkalioxyde u. 0–15  $\text{B}_2\text{O}_3$  enthalten. Ein bes. günstiges opt. Glas wird aus Mischungen aus 40–55 (Gew.-%)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 20–28  $\text{TiO}_2$ , 14–30  $\text{SiO}_2$  u. 5–10  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{K}_2\text{O}$  erhalten. Die benutzten Tl-Rohstoffe (z. B.  $\text{TlNO}_3$ ) werden in Gefäßen aus hoch  $\text{SiO}_2$ -haltigem Glas geschmolzen. Da Tl-Verbb. bei relativ niedrigen Temp. flüchtig sind, ist es von Wichtigkeit, bei Schmelzbeginn für ca. 1 Stde. eine Anfangstemp. von ca.  $300^\circ$  zu wählen, um die Anfangs-Rkk. zwischen den Einzelbestandteilen zu sichern, so daß keine Tl-Verbb. in freier Form vorhanden sind. Die eigentlichen Schmelztemp. dieser Gläser liegen zwischen 900 u.  $1400^\circ$ , die Temp. zur Formung zwischen 300– $650^\circ$ . Das erhaltene Glas hat eine gelbliche Färbung. Ein Glas aus 88 (Gew.-%)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 5  $\text{TiO}_2$ , 7  $\text{SiO}_2$ , z. B. weist einen  $p_H$ -Wert von 2,225 u. einen  $\gamma$ -Wert von 10,0 auf (Schmelztemp.  $900^\circ$ ), ein solches aus 50  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 28  $\text{TiO}_2$ , 14  $\text{SiO}_2$  u. 8  $\text{Na}_2\text{O}$  hat einen  $n_D$ -Wert von 1,9334, einen  $\gamma$ -Wert von 17,8 u. eine Schmelztemp. von  $1050^\circ$  (A. P. 2 472 448 vom 9/8. 1946, ausg. 7/6. 1949.) BEWERSDORF. 6171

**B. F. Drakenfeld & Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Ray Andrews**, Washington, Pa., V. St. A., *Flußmittel für Glasfarben*. Dieses wird erzeugt durch Schmelzen eines Gemenges aus 140 (Teilen)  $\text{ZnO}$ , 50 *Flint*, 100  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 20  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 15  $\text{CaF}_2$ , 40  $\text{NaN}_3$  u. 30  $\text{TiO}_2$  u. besteht demnach aus 45,1(%)  $\text{ZnO}$ , 16,1  $\text{SiO}_2$ , 18,3  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 2,6  $\text{Li}_2\text{O}$ , 3,5  $\text{CaO}$ , 4,7  $\text{Na}_2\text{O}$  u. 9,7  $\text{TiO}_2$ . Es schm. unter  $1150^\circ$  F, hat einen Ausdehnungskoeff. von 0,000009, ist chem. beständig u. wird durch red. Mittel oder Sulfide in seiner Farbe nicht verändert. (A. P. 2 482 533 vom 10/4. 1947, ausg. 20/9. 1949.) HANS HOFFMANN. 6175

**American Optical Co.**, übert. von: **Harold R. Moulton**, Southbridge, Mass., V. St. A., *Aufbringen von mikroskopischen  $\text{SiO}_2$ -Deckschichten auf Körpern aus Glas oder Kunstharz*,



die reduzierende Reflektionseigg. aufweisen, die damit auch auf den so behandelten Körper übertragen werden unter Anwendung einer Lsg. aus 1—10 (Vol.-%) Tetraäthylorthosilicat (I), 0—60 Äthylacetat (II), 1—10 konz. HCl u. Rest A. (gegebenenfalls denaturiert). Z. B. mischt man 5 (Teile) I, 50 II, 50 denaturierten A. u. 5 konz. HCl innig u. läßt die klare, stabile Lsg. vor dem Gebrauch einige Tage bei n. Temp. oder beschleunigt bei Temp. bis zu 50° altern. Der zu behandelnde Glas- oder Kunstharzgegenstand wird in die Lsg. eingetaucht, nach dem Herausnehmen durch Herumwirbeln von überschüssiger Lsg. befreit u. ca. 1 Stde. stehengelassen. Durch Lagern bei ca. 100° in feuchter Atmosphäre (bis der ganze Körper diese Temp. angenommen hat) wird der Überzug in Säuren oder W. unlösl., in Alkalien schwer lösl., hat eine gleichmäßige opt. D. eines Vielfachen einer  $\frac{1}{4}$ -Wellenlänge des einfallenden Lichts u. einen gleichmäßigen, wirksamen Brechungsindex, geringer als der von massivem SiO<sub>2</sub>. Die Schicht haftet gut am Grundkörper u. ist abriebfest. (A. P. 2 474 061 vom 23/7. 1943, ausg. 21/6. 1949.) BEWERSDORF. 6203

Fritz Schneider, Basel, Schweiz, *Wasserfester Glassilberspiegel*. Das versilberte Glas wird auf der versilberten Seite mit einem wasserabstoßenden Stoff von dauernd salbenartiger Konsistenz so überzogen, daß der Überzug auf die unbelegte Glasfläche übergreift. Zum Überziehen können Vaseline, Kakaobutter, Hammeltalg oder Gemische aus harten Paraffinen mit Paraffinöl verwendet werden. (Schwz. P. 260 814 vom 16/7. 1948, ausg. 17/10. 1949.) HANS HOFFMANN. 6203

National Lead Co., New York, übert. von: William J. Baldwin, Snyder, N. J., V. St. A., *Trübungsmittel für Emails* aus 10—40(%) TiO<sub>2</sub>, 25—65 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 25—45 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, z. B. aus 27 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 58 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 15 TiO<sub>2</sub>. Seine Herst. erfolgt aus 58 (Gewichtsteilen) Amblygonit, 59 Al(OH)<sub>3</sub> u. 15 TiO<sub>2</sub>. Das Gemisch wird auf ca. 1100° erhitzt, calciniert u. gemahlen. Der Emailfritte werden 2% dieses Gemisches auf der Mühle zugegeben. Als Fritte wird ein Email folgender Zus. verwendet: 30(%) SiO<sub>2</sub>, 14 ZrO<sub>2</sub>, 0,1 TiO<sub>2</sub>, 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 ZnO, 8 CaO, 2,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 F, 2 K<sub>2</sub>O, 13 Na<sub>2</sub>O. (A. P. 2 483 393 vom 20/11. 1945, ausg. 4/10. 1949.) MARKHOFF. 6213

Dow Chemical Co., übert. von: Melvin O. Robinson und Harold A. Robinson, Midland, Mich., V. St. A., *Korrosionsschutz-Füllmasse auf Gipsbasis*. Zum Schutz von unterird., metall. Rohrleitungen gegen Korrosion werden vielfach in ihrer Nähe metall. Schutzkörper in den Erdboden eingelassen, die mit den zu schützenden Metallteilen elektr. verbunden werden u. ihnen gegenüber elektropositiv sind (im allg. Mg oder Zn). Als Bettungsmasse für solche Schutzkörper wird folgende Mischung vorgeschlagen, die sich durch gute Durchfeuchtbarkeit, Wasserhaltigkeit u. Volumenbeständigkeit auszeichnen, z. B.: 70—89 (Gew.-%) pulverisierter Gips, 10—25 pulverisierter Bentonit, 1—5 eines wasserlösl. Salzes, das wenigstens so elektropositiv ist wie Mg. (A. P. 2 480 087 vom 7/1. 1948, ausg. 23/8. 1949.) KESSEL. 6227

H. Baumer, Tabellenbuch für die Glasindustrie. Halle (Saale): Knapp. 1949. (VII + 116 S.) DM 5,80  
Otto Bille und Paul Puschbes, *Baustoff-Chemie*. Ein Lehrb. f. d. Unterricht u. d. Praxis. 7. Aufl. Leipzig: Fachbuchverl. 1949. (VIII + 96 S. m. Abb.) 8° DM 3,30.

F. Lilplankl, *Das keramische Laboratorium*. Bd. 2. Synthetische Versuche an keramischen Massen und Glasuren. 3. Aufl. des weitgehend neuest. Werkes *Keramisches Praktikum von August Berge*. Halle/S.: Knapp. 1950. (VIII + 96 S. m. 22 Abb.) gr. 8° = Laboratoriumsbücher f. d. chem. u. verwandte Industrien. Bd. 16. DM 4,20.

B. Mauder und L. Springer, *Lehrbuch der Glasstechnik*. 3., verb. Aufl. T. 2. Die Veredlung des Hohlglases. Dresden: Verl. „Die Glashütte“. 1949. (164, 16 S. m. 96 Abb.) DM 7,—.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

A. Stöckli, *Die Verwertungsmöglichkeiten des Kehrreites in der Landwirtschaft*. Die Verwertung des Kehrreites als Düngemittel bewirkt in erster Linie eine Verbesserung der physikal. Bodeneigg., d. h. eine Erhöhung der Wasser- u. Luftkapazität, eine Änderung der strukturellen Beschaffenheit des Bodens u. eine Steigerung seiner biol. Aktivität. Sein Wert liegt in erster Linie in der in ihm enthaltenen organ. Substanz u. seinem relativ hohen Geh. an Kalk u. verschied. Spurenelementen, während sein Geh. an den Hauptnährstoffen N, K u. P demjenigen eines Stallmistes mittlerer Qualität entspricht. Kehrreicht eignet sich zur Meliorierung von Ödländereien, z. B. von Sand-, Moor- u. Torfböden, am besten nach vorausgegangener Verrottung durch Kompostierung. (Gesundheitsing. 70. 229--33. Juli 1949. Zürich-Oerliko. Eidg. landw. Versuchsanstalt.) WALCKER. 6296

Eilh. Alfred Mitscherlich und Nicolae Atanasiu, *Zur Bewertung des Mülls*. Wegen des geringen Geh. an N, P u. K kommt die Anwendung von Frisch- u. Altmüll als Düngemittel nicht in Betracht, wenn er nicht in großen Mengen (als Bodenmeliorationsmittel) verabfolgt werden kann. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 45. 226—31. 1/7. 1949.) RABIUŠ. 6296



M. Trénel, *Zur gutachtlichen Beurteilung des Einflusses der Grundwasserabsenkung auf den Ernteertrag im Löß*. Die Begutachtung von Schäden, die durch die Absenkung des Grundwasserspiegels entstehen, sollte vorwiegend durch vergleichende Feststellungen der Ernteerträge vor u. nach der Absenkung erfolgen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 133—47. 1/7. 1949.)  
RABIUS. 6302

Walter Sauerlandt, *Der Phosphorsäurehaushalt unserer Betriebe im Spiegel der Stallmistanalysen*. Der Geh. des Stallmistes an  $P_2O_5$  wird als Maßstab für den Rückgang des  $P_2O_5$ -Haushaltes der landwirtschaftlichen Betriebe betrachtet. Er ging von 0,35 auf 0,20% zurück, zugleich sank auch der Wirkungskoeff. der  $P_2O_5$  des Stallmistes. Es wird empfohlen, mehr phosphorsäurehaltige Handelsfuttermittel zu verwenden u. vor allem die Futterfläche ausreichend mit  $P_2O_5$  zu düngen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 46. 235—44. 1/7. 1949.)  
JACOB. 6304

R. Hübner, *Untersuchungen über Chlorophyllgehalt und Werteigenschaften bei Futterpflanzen in Abhängigkeit vom Pflanzentyp und der Nährstoffversorgung*. Zweck der Verss. war die Klärung, wie sich die Blattfarbe (hell oder dunkel) auf den Chlorophyll- u. Eiweißgeh. auswirkt u. wie helle u. dunkle Typen in bezug auf vorgenannte Bestandteile durch unterschiedliche  $K_2O$ - u. N-Düngung zu beeinflussen sind. Versuchspflanzen waren Rotklee, Schwedenklee, Weißklee, Inkarnatklee, Luzerne, Zottelwicke, Peluschke, Lieschgras, wehrlose Trespe u. Wiesenfuchsschwanz. Die Best. des Chlorophyllgeh. erfolgte mit dem lichtelektr. Colorimeter von LANGE unter Einschaltung eines Rotfilters. Untersucht wurden der 1. u. 2. Schnitt, wobei innerhalb der Arten bzw. Stämme hellblättrige, mittelfarbige u. dunkelblättrige Typen ausgesucht wurden. Im wesentlichen ergab sich: Bei Rotklee u. Zottelwicke besteht kein Zusammenhang zwischen Chlorophyll- u. Eiweißgeh. der Blätter; auch die Blattfarbe scheint nicht damit in Beziehung zu stehen. Bei allen anderen Arten lag bei den dunklen Blättern der Chlorophyllgeh. höher als bei den hellen. Auch der Eiweißgeh. steigt annähernd in gleichem Sinne. Bei Lieschgras waren die dunklen Typen sowohl im Chlorophyll- als auch im Eiweißgeh. überlegen, der Geh. an Trockenmasse liegt höher. Bei der wehrlosen Trespe läuft einem steigenden Chlorophyllgeh. ein Ansteigen des Eiweiß parallel, der Geh. an Trockenmasse nimmt dagegen ab. Bei Wiesenfuchsschwanz waren diese Gesetzmäßigkeiten nicht bemerkbar. Bei Weißklee waren die Beziehungen von Chlorophyll zu Eiweiß deutlich. Bei Luzerne steigt der Eiweißgeh. mit zunehmendem Chlorophyllgeh. nicht an, bei der Zottelwicke waren keine Unterschiede bei hellen u. dunklen Pflanzen bemerkbar, dagegen bei der Peluschke sehr. — Zunehmende N-Gabe bewirkte bei Lieschgras stets ein Ansteigen des Chlorophylls u. des Eiweiß, K-Düngung bewirkt zunächst Zunahme, bei höheren Gaben Abnahme. Ähnlich, aber nicht so ausgesprochen, waren die Wirkungen der Düngung bei Fuchsschwanz. (Z. Acker- u. Pflanzenbau 91. 200—33. April 1949. Göttingen, Inst. für Pflanzenbau.)  
GRIMME. 6308

R. Hübner, *Untersuchungen über Chlorophyllgehalt und Werteigenschaften bei Futterpflanzen in Abhängigkeit von der Wasserversorgung und Belichtung und der Nährstoffversorgung im Feldversuch*. Die Blätter der Klecarten u. Futterleguminosen sind zur Blütezeit der Pflanzen im allg. am chlorophyll- u. eiweißreichsten, danach tritt eine beständige Abnahme ein. Für die Stengel gelten bzgl. des Chlorophylls ähnliche Verhältnisse wie bei den Blättern; der Eiweißgeh. nimmt entsprechend der Abnahme des Eiweißgeh. in den Blättern zu. Das Maximum an Trockenmasse wird etwas später als beim Chlorophyll erreicht. Bei Gräsern tritt bei Chlorophyll u. Eiweiß selten ein ausgesprochenes Maximum auf, sondern ein fast beständiger Abfall während der ganzen Vegetationszeit; dagegen steigt die Ausbildg. der Trockenmasse steil an. Mit zunehmender  $K_2O$ -Versorgung nehmen Chlorophyll- u. Eiweißgeh. ab, gesteigerte N-Gaben heben bei Gräsern die genannte  $K_2O$ -Wrkg. auf. Auf den Ertrag an Trockenmasse wirken  $K_2O$  u. N gleichgerichtet, nämlich steigend. (Z. Acker- u. Pflanzenbau 91. 374—414. Aug. 1949. Göttingen, Inst. für Pflanzenbau.)  
GRIMME. 6308

Georg Finger, *Zur Entwicklung der neuen insekticiden Kontaktgifte*. Übersicht mit Literaturangaben. (Naturwiss. Rdsch. 2. 28—32. Jan. 1949. Tübingen.) E. BRANDT. 6312

F. Schneider, *Eine einfache Vorrichtung zur quantitativen Anwendung insekticider Stäubemittel im Laboratorium*. Aufbau u. Anwendung einer einfachen Vorr., mit welcher sich rasch nacheinander u. mit hinreichender Genauigkeit Staubbeläge bekannter D. für Laboratoriumsverss. mit Insekticiden herstellen lassen. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 56. 10—19. Jan./Febr. 1949. Wädenswil b. Zürich, Eidg. Vers.-Anst. für Obst-, Wein- u. Gartenbau.)  
KELLER. 6312

P. Steiner, *Moderne Schädlingsbekämpfung in der Mülleirei und Nährmittelindustrie*. Drei Gruppen von Kontaktinsekticiden haben große Bedeutung für die Bekämpfung der Vorratschädlinge als Stäube-, Einstreu-, Spritz- u. teilweise auch Verneblungsmittel



erlangt: DDT-Präpp. (Gesarol), Hexapräpp. (Viton, Nexit) u. E-Präpp., P-Ester (E 605). Die beiden ersten sind bei n. Verwendung ungiftig, letzteres ist unverd. nicht ungefährlich. „Geigy 33“ (auf DDT-Grundlage) kann wie Stäubemittel, aber in viel schwächerer Konz. (1:1000) angewandt werden, ohne Keimfähigkeit, Backfähigkeit oder Geschmack nachteilig zu beeinflussen. (Getreide, Mehl Brot 3. 207—09. Okt. 1949. Braunschweig, Biol. Zentralanstalt.) THOMAS. 6312

R. D. Reid, *Erdbeerenaalwurm*. Angaben über Bekämpfung des Schädlings *Aphelenchoides fragariae*. (Scott. J. Agric. 29. 51—53. Sommer 1949. Auchincruie.) GRIMME. 6312

Cie. Tunisienne des Phosphates du Djebel-Mdilla, Tunis, *Agglomerierung und Granulierung pulverförmiger Produkte, die aus der Porphyrisierung natürlicher, angereicherter, physikalisch oder chemisch umgewandelter Phosphate herrühren*. Man mischt das pulverförmige Phosphat mit W. u. einem Bindemittel (Zement, Kalk, Ton, Aktivierde usw.) u. erhält Granulate, die bei Berührung mit der feuchten Erde in wenigen Min. völlig zerfallen. — Düngemittel. (F. P. 946 758 vom 12/5. 1947, aug. 14/6. 1949. Tunes. Prior. 8/4. 1947.) DONLE. 6283

Imperial Chemical Industries Ltd., John Wilfred Richard Raynes, John Herbert Hudson und Gordon Denis Thomas, England, *Herstellung gemischter, granulierter Düngemittel*. Man läßt 3 Bestandteile, nämlich Phosphat,  $\text{HNO}_3$  u. ein wasserlös. Sulfat, dessen Kation für Pflanzen unschädlich ist, gegebenenfalls in der Wärme aufeinander einwirken, mischt u. granuliert die Masse. — Z. B. setzt man 300 (Teile) zerkleinertes marokkan. Phosphat 20 Min. mit 428  $\text{HNO}_3$  (90% ig) um, vermischt das fl. Prod. in einer Granulier-vorr. während 20 Min. mit 70  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  u. 252  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rühren, läßt es 7 Tage an der Luft reifen, trocknet, zerkleinert u. siebt es. Die M. enthält 7,3% N, 10,6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. 14,8%  $\text{K}_2\text{O}$ . — Weitere Beispiele u. Einzelheiten. (F. P. 947 234 vom 27/5. 1947, aug. 27/6. 1949. E. Priorr. 17/5. 1946 u. 14/4. 1947.) DONLE. 6291

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Charles Eugene Wilson jr., Denver, Col., V. St. A., *Herstellung von Trichlormethyl-diarylmethanen*, bes. von 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1,1,1-trichloräthan, das unter dem Namen DDT bekannt ist, durch Kondensation von Monochlorbenzol mit Chloral in Ggw. von 95,5—96% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. einer arom. Sulfonsäure, z. B. Monochlorbenzolsulfonsäure. (A. P. 2460 865 vom 14/12. 1944, aug. 8/2. 1949.) F. MÜLLER. 6313

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: David A. Shirley, Wilmington, Del., V. St. A., *Herstellung von 2,2-Bis-[4-methylthiophenyl]-1,1,1-trichloräthan* (I). 2 Mol Methylphenylsulfid (II) werden mit 1 Mol Chloral in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators zu I kondensiert. — Man gibt 22,1 (Teile) Chloral im Laufe von 20 Min. unter Rühren zu einer 4—15° warmen Lsg. von 20 wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in 74,5 II, rührt die Mischung nach beendeter Eintragung weitere 30 Min., versetzt unter Rühren allmählich mit 200 W. u. dest. das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf. Das Destillat enthält 34 II. Aus dem wss. Rückstand scheiden sich beim Erkalten 51 I,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{S}_2$ , aus. Feste wachsartige M., beim Verreiben mit Methanol weißes krist. Prod., F. 116—120°. — Mischen von 20 (Teilen) I, 1 Dodecylalkohol, techn., 39,5 Fullererde (Teilchengröße ca. 40  $\mu$ ) u. 39,5 Talkum ergibt ein mit W. dispergierbares, versprühbares, gegen den mexikan. Bohnenkäfer u. a. Insekten wirksames Insektenvertilgungsmittel. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 472 269 vom 9/8. 1946, aug. 7/6. 1949.) ASMUS. 6313

Josef Kisser, Fortschritte der Bodenkultur. Wien: Fromme & Co. 1948. (VI + 276 S. m. 29 Abb. u. zahlr. Tab.) gr. 8° = Jahrbuch d. Hochschule f. Bodenkultur in Wien. Bd. 1 (1947) T. 2. S 35.—

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Karl Roesch und Kurt Guthmann, *Abmessungen und Leistungen von Kupolöfen*. (Neue Giesserei 37. ([N. F.] 3.) 85—92. 9/3. 167—68. 4/5. 1950. Remscheid u. Düsseldorf.) BÜLMANN. 6370

E. L. Diamond und A. M. Frankau, *Neuzeitliche Arbeitsweisen beim Beschicken von Siemens-Martin-Öfen*. (J. Iron Steel Inst. 161. 191—211. März 1949. British Iron and Steel Res.) HOCHSIEIN. 6370

M. W. Thring, *Der Einfluß der Wärmeübertragung auf die Beschickungsgeschwindigkeit bei Siemens-Martin-Öfen*. In Modellvers. wird durch elektr. Einschmelzen von Wachs die beste Füllzeit eines SIEMENS-MARTIN-Ofens ermittelt. Die Beheizung wird hierbei durch Strahlung von oben auf eine ellipt. geformte Schüssel durchgeführt. Die Bemessung der Einschmelzzeit erfolgt bei verschied. Zugaben von Wachs durch Best. der Zeit, die bis zum Untertauchen der Zugaben in bereits Flüssigem erforderlich ist. Die qualitativen u. quantitativen Ergebnisse der Modellvers. werden im Hinblick auf den prakt. Stahl-



werksbetrieb ausgewertet u. die physikal. Kennzeichen der kürzesten Einschmelzzeit bestimmt. Ermittelt werden die ideale Schmelzleistung u. ihre Störung durch Begrenzung der Wärmezufuhrmöglichkeit u. den therm. Widerstand der Ofenbeschickung, wobei die Einflüsse durch bes. leichten u. schweren Schrott u. die Einsatzgeschwindigkeit bestimmt werden. Die höchsterreichbare, nach unten auf den Einsatz gerichtete Strahlung bei einer gegebenen Gewölbtemp. sowie die Aufheiz- u. Schmelzzeit von Stahlschrott im SIEMENS-MARTIN-Ofen werden berechnet. (J. Iron Steel Inst. 161. 212—21. März 1949. British Iron and Steel Res. Ass.) HOCHSTEIN. 6370

**S. S. Carlisle und B. O. Smith**, *Ein elektrisches Differentialdruckmeßgerät für Siemens-Martin-Öfen*. Entwickelt wurde ein hochempfindliches Differentialdruckmeßgerät zur Messung des Ofendruckes unter dem Gewölbe. Die Vorr. wird in nächster Nähe des Meßpunktes angebracht. In ihm werden die Meßfehler der bisherigen Druckmeßgeräte vermieden u. an Stelle von Differenzdruckrohrleitungen die elektr. Anzeige angewendet. Es wird die Arbeitsweise u. die Entw. des Gerätes bis zur Betriebsreihe besprochen u. die Vorteile der elektr. Anzeige erörtert. Die Inbetriebnahme u. der Genauigkeitsgrad werden angegeben. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 161. 222—29. März 1949; 163. 145—47. Okt. 1949. British Iron and Steel Res. Ass.) HOCHSTEIN. 6370

**D. F. Marshall und H. C. White**, *Die Umstellung der Siemens-Martin-Öfen der Park Gate Iron and Steel Co., Ltd. auf Ölbeheizung*. Beschrieben wird ein 400 t-Mischer u. die SIEMENS-MARTIN-Anlage mit 9 Öfen von 65—95 t. Es werden die Gründe angegeben, die zur Umstellung der Öfen auf Ölbeheizung führten. Beschrieben werden die Ölanlage mit Vorratsmöglichkeit für 2 Wochen, die Pumpen u. Leitungsführung. Die Öfen arbeiten mit Dampferstäubung u. Öldüsen. Der Ölverbrauch beträgt 115 kg/t. Der Gesamtwärmeverbrauch belief sich auf  $1,34 \cdot 10^6$  kcal/t. Durch die Ölbeheizung wurde eine Leistungssteigerung der Öfen um 20% erzielt. Beschrieben u. erklärt werden die Meßvorr. sowie die Arbeiten zum Anheizen der Öfen u. zu ihrer Überwachung. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 161. 301—17. April; 163. 295—302. Nov. 1949. Rotherham, Park Gate Iron and Steel Co., Ltd.) HOCHSTEIN. 6372

**Werner Lückeroth**, *Schleudern von Stahlhohlblöcken größter Abmessungen*. Es ist gelungen, Stahlhohlblöcke bis zu 45 t Gewicht herzustellen. Die Zus. eines solchen Blockes weicht an den verschied. Stellen von der Schmelzanalyse ab. Bei 0,31 (%) C in der Schmelze zeigt der Block außen 0,2 C u. innen 0,5 C. P u. S wandern nach dem Inneren; außerdem zeigt die Blockquerschnittsanalyse einen geringeren Geh. als die Schmelzanalyse. Der Si-Geh. erhöht sich um 0,03—0,05 Si aus dem Futter, während ein Teil des Mn in das Futter wandert. Als Futter hat sich eine Mischung von 80 Schamotte, 6 Ton, 13 Silbersand u. 1 Dextrin bewährt. (Stahl u. Eisen 70. 209—18. 16/3. 1950. Duisburg-Hamborn.) BÜLTMANN. 6382

**G. R. Rigby**, *Untersuchungen an Hochofenansätzen*. Beschrieben werden die Ursachen u. Vorgänge bei der Ansatzbildg. in Hochofen, die mit einheim. Erzen betrieben werden. An einigen ausgeblasenen Hochofen wird das Profil festgestellt u. die chem. Zus. der Ansätze untersucht. Über die Bldg. der Ansätze wird eine Theorie aufgestellt u. in diesem Zusammenhang der Einfl. der Erzart, der Möllierung u. ihrer Aufgabe, der Wrkg. von Alkalien u. ihre Herkunft besprochen. (J. Iron Steel Inst. 161. 295—300. April 1949. Stoke-on-Trent, British Ceramic Res. Ass.) HOCHSTEIN. 6400

**A. H. Cottrell und A. T. Churchman**, *Änderung des elektrischen Widerstandes von weichem Stahl durch Alterung*. 1,5 mm starker Draht aus Stahl mit 0,07 (%) C, 0,01 Si, 0,47 Mn, 0,035 P, 0,026 S u. 0,004 N wurde über die zeitliche Änderung seines elektr. Widerstandes in Abhängigkeit von der vorhergehenden Kaltverformung (8—42%) u. der Temp. (21—51°) untersucht. Da die Streckgrenze u. die Alterung von  $\alpha$ -Fe durch Wanderung der C- u. N-Atome beeinflusst wird, wurde angenommen, daß der elektr. Widerstand durch einen geringen, vorher genau bestimmten Betrag der Alterung abnehmen würde. Diese Wrkg. konnte bestätigt werden. Die Geschwindigkeit der Widerstandsänderung wird durch steigende Alterungstemp. erhöht, was mit der C- u. N-Atomwanderung in Übereinstimmung steht. Die Größe der Widerstandsänderung, ca. 0,2%, wird durch eine verstärkte Kaltverformung erhöht. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 162. 271—76. Juli 1949. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN. 6408

**R. V. Riley**, *Säurebeständiger Siliciumguß für hohe Beanspruchung*. (Vgl. C. 1950. I. 779.) Zum Konzentrieren verd.  $H_2SO_4$  werden Heizelemente aus Si-Guß verwendet, die in die Säure tauchen u. durch Dampf von 7 at geheizt werden. Der porenfreie Guß wird im Elektroofen vollkommen gasfrei erschmolzen u. hat folgende Zus.: 0,60—0,65 (%) C, 14,5 Si, 0,6 Mn, 0,2 P. Ferner werden Angaben gemacht über die physikal. Werte von Si-Guß, Gußeisen u. Keramik. Die gute Säurebeständigkeit, verbunden mit einer ausreichenden Festigkeit, machen den Si-Guß bes. geeignet für die Verwendung in Säure-



fabriken. (Metallurgia [Manchester] 40. 185—88. Aug. 1949. Staveley Iron and Chemical Co., Ltd.)  
STEIN. 6410

W. P. Rees, B. D. Burns und A. J. Cook, *Aufbau von Eisen-Nickel-Chrom-Legierungen bei 650—800°*. An Legierungen mit 40—80 (%) Fe, 0—60 Ni u. 0—50 Cr werden nach dem Glühen bei 650—800° metallograph. u. röntgenograph. Unters. vorgenommen. Diese Unters. des Aufbaus der Legierungen werden zwecks Best. der Grenzwerte der Zus., innerhalb derer die  $\rho$ -Phase nicht als Gleichgewichtsbestandteil auftritt, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Grenzen sich auf eine Zus. der Legierungen erstrecken, die beträchtlich ärmer an Cr ist, als zuvor angenommen wurde. Eine besondere Erscheinung der Legierungen war das träge Verh. der höherlegierten Zuss. während der Glühbehandlungen, u. es wurde gefunden, daß der Übergang von der  $\gamma$ -Phase zu der ( $\gamma + \rho$ ) Phase nicht immer eine einstufige Rk. war, sondern durch Ausscheidung einer  $\alpha$ -Zwischenphase, die bei einigen Zuss. sehr beständig war, eingeleitet werden konnte. (J. Iron Steel Inst. 162. 325—36. Juli 1949. Teddington, Middlesex, Nat. Phys. Labor.)  
HOCHSTEIN. 6410

Alfred Durer, *Änderung des Volumens beim Zerfall binärer Mischkristalle*. An den Beispielen des Mischkristallzerfalls der Legierung Al + 1 Atom-% Si u. Al + 2 Atom-% Cu wird gezeigt, daß das Vol. der ausgeschiedenen Phase u. die Kontraktion des auscheidenden Mischkristalls von ähnlicher Größe sein können u. deshalb beide (nicht nur letztere) berücksichtigt werden müssen. (Z. Metallkunde 40. 218—19. Juni 1949. Frankfurt a. M., Metallgesellschaft.)  
PETERSEN. 6442

A. J. Murphy und G. T. Callis, *Schmelzen und Gießen von Aluminiumbronzeblöcken zur anschließenden Bearbeitung*. Al-Bronze mit ihrem kurzen Erstarrungsbereich neigt zur Lunkerbildg. u. Oberflächenoxydation. Letztere erzeugt eine glatte Gußhaut auf dem Block, u. eine ruhige Gießtechnik ist notwendig, um Oxydeinschlüsse der Haut im Block zu vermeiden. Fehlerhafte Blöcke entstehen durch ungenügendes Abschäumen des Metalls im Behälter u. ungenaue Gußtemperatur. Zur Verarbeitung ist das Einhalten des Al-Geh. in der Legierung für die Festigkeitseigg. wichtig. (Metallurgia [Manchester] 39. 329. April 1949.)  
G. SCHMIDT. 6442

W. C. Devereux, *Aluminiumlegierung im Bauwesen*. Beschreibung der Anwendungsmöglichkeiten von Al-Legierungen im Bauwesen. In der atmosphär. Korrosion ist Al-plattiertes Duralumin nur dem Ni unterlegen. Die spätere Verlangsamung der Anfangskorrosion bei Al macht seine Verwendung auch in industrieller Luft möglich, da eine weitere Abnahme der Festigkeit u. weiteres Eindringen der Korrosion nicht beobachtet wird. Aus der Zahl der Legierungen wird eine Legierung vom Typ Al-Mg-Si empfohlen. An Hand von Abbildungen auf die Konstruktionsweise wird eingegangen u. auch auf die Al-Bauweise (*Alframe*) transportabler Bauten hingewiesen. (Metal Ind. [London] 74. 283—85. 15/4.; 311—13. 22/4. 1949.)  
KATZ. 6442

—, *Dichte Verbindungen von Glas mit Metall*. Nach einem Überblick über die einzelnen Arten von Verb. (Draht, Rohr, Streifen aus Metall mit Glas) u. die Glasarten u. ihre für die Verb. mit Metallen wichtigsten Eigg. wird auf die in Frage kommenden Metalle eingegangen. Die Entw., die vom Pt-Einschmelzdraht über Dumet-Draht (Kern aus Fe-Ni-Legierung mit ca. 42% Ni, Rest Fe u. Überzug aus Cu) bis zu den modernen Ni-Fe- u. Cr-Fe-Legierungen für einige Bleigläser u. W u. Mo für einige Hartgläser geht, wird verfolgt, wobei bes. auf die HOUSEKEEPER-Verb. für Radioröhren eingegangen wird. Die gesteigerten Anforderungen an die Dichtigkeit der Verb. haben bei den Borsilicatgläsern zu der Entw. der Fe-Ni-Co-Legierungen geführt, die alle ca. 46% Ni + Co enthalten (Typ *Nilo*). Die Eigg. der Legierungen u. einige Verwendungsgebiete werden erörtert. Es wird weiterhin eingegangen auf die Vorbereitung der Metalle (Reinigen, Beizen usw.) u. die Technik bei der Herst. der Verbindung. Zum Schluß werden die Entstehung, Wrkg. u. Beseitigung von Spannungen besprochen. (Metal Ind. [London] 75. 263—66. 30/9.; 292—93. 7/10. 1949.)  
GEISSLER. 6490

—, *Verbindung von Leichtmetall durch Klebstoffe (Reduz-Prozess)*. Es werden Erfahrungen über das Kleben von Metallen untereinander u. mit Holz mit Hilfe von Klebstoffen auf Kunstharzbasis mitgeteilt. Am besten bewährt hat sich das Verf. bei 3-wertigen Metallen, wie Al, Cr, Fe u. Stahl, während die Verb. bei Messing, Zn u. Sn weniger fest ist. Die Festigkeit kommt in günstigen Fällen der einer Nietverb. gleich. Die Klebstoffe sind gegenüber W., Öl u. Petroleum unempfindlich. Bei Temp. über 100° verlieren sie ihre Festigkeit. Bei tiefen Temp. werden sie nicht brüchig. (Metall 3. 189—90. Juni 1949.)  
GEISSLER. 6490

—, *Reparatur von Gußeisen mit dem Gussolit-Verfahren*. Bei dem Gussolit-Verf. werden die üblichen Sauerstoff-Acetylen-Brenner verwendet; gearbeitet wird bei 850—900°. Ohne den Grundwerkstoff zu schm., werden hochfeste u. gut bearbeitbare Verb. erhalten;



die *Gussolt*-Auftragung hat eine Zugfestigkeit von 16,45 t/sq.in. (26 kg/mm<sup>2</sup>). (Machinery [London] 75. 20. 7/7. 1949.)  
HABEL. 6504

**J. Kunz, Schweißen oder Hartlöten.** An Beispielen wird erläutert, daß Schweißen u. Löten sich im wesentlichen durch die Temp., bei denen die Verbb. vorgenommen werden, unterscheiden. Die Ff. der Zulegwerkstoffe bilden einen nahezu lückenlos zusammenhängenden Temperaturbereich. Die zugeführten Wärmemengen rufen Gefügewandlungen hervor, die denen des Anlassens, Glühens, Härtens oder Schmelzens entsprechen. Weiterhin treten Diffusionserscheinungen u. Spannungsbildungen auf, die für die Festigkeitsverhältnisse der Verbb. u. die Anwendbarkeit der Verf. von besonderer Bedeutung sind. Überblick über die Anwendung der Verfahren. (Schweißen u. Schneiden 1. 163—70. Okt. 1949. Knapsack.)  
HABEL. 6506

**J. C. Fritz, Über das Schweißen, Löten, Schneiden und Metallspritzen von Gußeisen.** Überblick. (Neue Giesserei 36. ([N. F.] 2.) 325—27. Okt. 1949.)  
HABEL. 6506

**Kurt Schmidt und Otto Kahl, Das anodische Polieren.** Nach einem Überblick über die frühere Entw. werden die Grundsätze u. Vorteile des anod. Polierens behandelt. Ferner werden für das Polieren von Stahl geeignete haltbare Elektrolyte, Behandlungsdauer, Stromstärke, Temp. u. sonstige Arbeitsbedingungen u. prakt. Hinweise für das Verf. gegeben. Die zwischen Glanz u. Glätte bei gleichen Reflexionswerten bestehenden Unterschiede werden krit. betrachtet. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 389—90. 15/8. 1949. Düren bzw. Wattenscheid.)  
HABEL. 6512

**Heinz W. Dettner und Heinrich Arend, Elektrolytisches Polieren.** Überblick. In einer ausführlichen Zahlentafel werden für verschied. Metalle u. Legierungen die Badzus., Stromdichte, Spannung, Badtemp. u. Polierdauer angegeben. — Schrifttumsangaben. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 416—18. 18/8. 1949. Duisburg bzw. Mülheim/Ruhr.)  
HABEL. 6512

**W. M. Hesselberger, Elektrolytisches Polieren von Silber.** Überblick über die bekannten Verfahren. — Literaturübersicht. (Metal Ind. [London] 75. 167—68. 26/8. 1949.)  
MARKHOFF. 6512

**G. Tolley, Die Schutzwirkung von aufgespritzten Aluminiumüberzügen auf Stahl.** Das galvan. Verh. von mit einer aufgespritzten Al-Schutzschicht versehenem Stahl wurde in verschied. Lsgg. mit einer Eintauchdauer von 1 Woche untersucht. Nur in Lsgg., deren  $p_H$ -Wert geringer als 3 war, u. in Lsgg., die eine Konz. von Al-Ionen größer als  $1,9 \cdot 10^{-4}$  M hatten, ist das aufgespritzte Al anfänglich zum Stahl anodisch. Es werden die Korrosionsvorgänge, die Änderungen im Elektrodenpotential während des Eintauchens bewirken, erörtert in bezug auf den beobachteten frühen Rostanfraß der gespritzten Al-Überzüge auf Stahl. Untersucht wurde die Wrkg. von Aluminiumsulfat auf die Korrosion von Stahl u. dabei festgestellt, daß dieser Stoff in mehreren Lsgg. die Korrosion beschleunigte, jedoch durch Bldg. von Aluminiumhydroxyd verzögert es beträchtlich das Auftreten von braunem Eisenrost auf der Oberfläche des eingetauchten Stahls. (J. Iron Steel Inst. 162. 377—84. Aug. 1949. Metallisation, Ltd.)  
HOCHSTEIN. 6516

**Jacques Cauchetier, Das Aufspritzen von Stahl und die Verstählung von Aluminium.** Das mit einer Fistele aufgespritzte Metall besteht aus feinen Kriställchen von  $\frac{1}{100}$  mm, die einen Oxydüberzug zu haben scheinen. Der O<sub>2</sub>-Geh. liegt zwischen 0,8 u. 4%. Der im Stahl vorhandene C wird beim Spritzen zu 10—20% oxydiert. Die D. des gespritzten Metalles darf nicht geringer als 10% des gewalzten Metalles sein. Andere Eigg. sind: Härte 180—425 Brinell, Dehnung 5%, Elastizitätsmodul 9950. Gespritzter Stahl braucht nicht mehr gehärtet zu werden, dagegen kann seine Biegefestigkeit durch H<sub>2</sub> verbessert u. seine Härte verringert werden. Die Haftfestigkeit auf der Unterlage ist genügend. Sie beträgt auf Stahl 3,15 kg/mm<sup>2</sup>, auf Al 5,1 kg auf Mg 2,7 kg. Die Oberfläche der Teile muß durch einen Fräser aufgeraut werden, bis zu einer Tiefe von 5—7/10 mm. Dann folgt ein Sandstrahlen mit 500—1000 g Druck. Bei Hohlteilen ist während des Spritzens eine Erwärmung von 100—120° von Vorteil. (Revue Aluminium 26. 171—72. Mai 1949.)  
J. FISCHER. 6516

**N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, Gießverfahren, besonders für Metalle und Metall-Legierungen.** Zum Einformen werden Modelle verwendet, die aus einem brennbaren, ohne Zutritt von Luftsauerstoff prakt. ganz verbrennbarem, Stoff hergestellt sind. Es hat sich ein Gemisch von Holzkohle, Ammoniumnitrat u. einem Bindemittel, z. B. Schlack, bewährt. (Schwz. P. 261 437 vom 7/10. 1947, ausg. 16/8. 1949. Holl. Prior. 17/4. 1945.)  
BÜLTSMANN. 6383

**Buel Metals Co., St. Paul, übert. von: Amel E. Matson und Harold V. Trask, Nashwauk, Minn., V. St. A., Elektrolytische Erzeugung von spröden, pulverisierbaren Eisenniederschlägen.** Es wird in zwei Arbeitsgängen gearbeitet. Zunächst wird durch Auflösen



von Fe-Schrott in HCl eine  $\text{FeCl}_2$ -Lsg. mit 150—200 g/Liter Fe hergestellt u. diese mit unlösl. Anoden u. Fe-Kathoden elektrolysiert, bis 2—10%  $\text{FeCl}_3$  entstanden sind. Der gekühlte Elektrolyt wird dann in einen zweiten Behälter geleitet u. dort mit lösl. Fe-Anoden u. flexiblen Kathodenblechen aus nichtrostendem Stahl bei einer Temp. von weniger als 50° u. einem  $\text{pH}$ -Wert von 1—1,2 elektrolysiert. Stromdichte mindestens 2,68 Amp/dm<sup>2</sup>. Der Nd. ist leicht pulverisierbar. — Abbildungen. (A. P. 2 480 156 vom 24/11. 1944, ausg. 30/8. 1949.) MARKHOFF. 6515

**Radio Corp. of America**, übert. von: **Abraham M. Max** und **Carroll M. Vance**, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Galvanoplastisches Kupferbad* besteht aus 177—239 g/Liter  $\text{CuSO}_4$ , 22,5—75 g/Liter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 0,75—3,75 g/Liter Triisopropanolamin. Die Ndd. eignen sich bes. zur Herst. von Matrizen für Schallplatten. (A. P. 2 482 354 vom 6/7. 1946, ausg. 20/9. 1949.) MARKHOFF. 6515

**United Chromium, Inc.**, New York, V. St. A., *Erzeugung rissiger, galvanischer Chromüberzüge*. Die Chromüberzüge werden so lange mit einer Lsg., die das Cr angreift, behandelt, bis Rißbildg. eintritt. Solche Lsgg. sind HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , denen Sparbeizzusätze zugegeben werden. Vor dieser Behandlung wird das Cr zweckmäßig durch kathod. Behandlung in Säurelsgg. oder Lsgg. von sauren Salzlsgg. aktiviert. Der Aktivierungslsg. können  $\text{CrO}_3$  u. ein dreiwertiges Cr-Salz zugesetzt werden. — Beispiel: Die Behandlung erfolgt in einer Lsg. aus 1 Teil HCl (D. = 1,13) u. 1 Teil W. von 50°, Dauer 10 Minuten. (Schwz. P. 255 421 vom 17/2. 1945, ausg. 17/1. 1949. A. Prior. 13/11. 1943.) MARKHOFF. 6519

**Udylite Corp.**, übert. von: **Henry Brown**, Detroit, Mich., V. St. A., *Galvanisches Nickelbad*. Dem Bad, das aus einer sauren Chlorid-, Sulfat-, Sulfamat- oder Fluorboratlgg. oder aus Gemischen von diesen besteht, wird ein Sulfonsäurederiv. von Phenylsulfonen oder von Naphthylsulfonen mit einem  $\text{pH}$ -Wert von 1,5—6 zugesetzt. Die Konz. der sulfonierten Sulfone beträgt 1—5 g im Liter. — 2 Tafeln für Badzusammensetzungen. (A. P. 2 487 580 vom 21/8. 1943, ausg. 19/4. 1949.) H. HOLM. 6521

**Udylite Corp.**, Detroit, übert. von: **Henry Brown**, Detroit, Mich., V. St. A., *Galvanisches Nickelbad*. Dem Ni-Bad, bestehend aus einer sauren Chlorid-, Sulfat-, Sulfamat- oder Fluorboratlgg. oder aus einer Mischung von diesen, wird eine ungesätt. organ. Verb., wie ein  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ungesätt. aliphat. Sulfonamid oder -imid zugesetzt. Das Korn des Nd. wird dadurch feiner u. damit Glanz u. Glätte des Überzugs verbessert, ohne daß die Leitfähigkeit oder die Stromdichte des Bades beeinträchtigt werden. — 2 Tafeln für Badzusammensetzungen. (A. P. 2 466 677 vom 27/8. 1945, ausg. 12/4. 1949.) H. HOLM. 6521

**Seymour Mfg. Co.**, Seymour, übert. von: **Meyer L. Freed**, Ansonia, und **Oscar A. Stocker**, Derby, Conn., V. St. A., *Glänzende elektrolytische Nickelüberzüge*. Den bekanntesten  $\text{NiSO}_4$  u.  $\text{NiCl}_2$  enthaltenden Ni-Bädern werden zugesetzt: ein sulfonierter Arylaldehyd u. das Reaktionsprod. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. alkylsubstituiertem Mercapto-dihydropyrimidin, z. B. Monosulfobenzaldehyd (I) u. das Reaktionsprod. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. 2-Mercapto-6-methyl-4,6-diäthylidioxypyrimidin (II), u. zwar ca. 3 g/Liter I u. weniger als 0,5 II. (A. P. 2 485 149 vom 17/4. 1944, ausg. 18/10. 1949.) MARKHOFF. 6521

Annelise Grunholdt Siseo and Cyril Stanley Smith, Bergwerk- und Probierbüchlein. New York: Amer. Inst. of Mining and Metallurgical Engineers. 1949. (300 S.) \$ 6,—.

Wolf Wolf, Zink-ABC. Unter Mitarbeit von Ursula Hintzposter. Berlin: Metall-Verl. 1950. (208 S.) 8° DM 7,50.

## IX. Organische Industrie.

**R. R. Legault**, **C. C. Nimmo**, **C. E. Hendel** und **G. K. Notter**, *Weinsaure Salze aus Traubenresten. Die Verwendung von Anionenaustauschern bei einem Chlorid-Tartrat-Austausch*. Weinsäure kann aus Weindestillationsrückständen gewonnen werden durch Austauschabsorption mit einem Anionenaustauscher in Chloridform. Ein Kationenaustausch ist nicht erforderlich. Als Regenerier-Fl. dient gewöhnliche Kochsalzlösung. Die Konz. des Tartrats in der Lsg. ist 15—18mal so hoch wie in den ursprünglichen Rückständen. Das Endprod. ist ein Ca-Tartrat hoher Reinheit. Die Erschöpfung der Austauscher u. Mittel zur Kontrolle der Erschöpfung werden besprochen. (Ind. Engng. Chem. 41. 466—71. März 1949. Albany, Calif., Western Regional Res. Labor.) OVERBECK. 6600

—, *Eine neue Quelle für Cyanwasserstoff*. Die Synth. von HCN erfolgt aus Natargas (CH)<sub>4</sub> u.  $\text{NH}_3$  durch partielle Oxydation nach der Rk. von L. ANDRUSSOW. Als Katalysatoren haben sich bewährt Pt- u. Pt-Rh-Netz, außerdem durch  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aktiviertes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , usw. Das entstehende HCN wird durch Bindung an Aceton oder  $\text{C}_2\text{H}_4$  in Form eines Zwischenprod. gespeichert, um seine Zers. zu vermeiden. (Chem. Age 60. 895—96. 18/6. 1949.) F. SCHUSTER. 6600



Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, übert. von: Alfred Jean Denis und Henry Marie de Valssière, Paris, Frankreich, *Quecksilbervanadinat (I) als Katalysator für die Herstellung von Vinylchlorid aus Acetylen und Chlorwasserstoff*. I zeichnet sich gegenüber den bisher üblichen Hg-Salzen durch seine wesentlich geringere Flüchtigkeit bei gleichzeitiger Steigerung des katalyt. Effekts auf 99,6% bei Anwendung von nur 10% (gegenüber 20% Hg-Chlorid) aus. Erforderliche Reaktionstemp. 100°. — Man schlägt I zweckmäßig auf Aktivkohle nieder, indem man sie erst mit einer Lsg. von Ammoniummetavanadinat u. danach mit einer Lsg. von Hg-Chlorid tränkt, wobei Umsatz zu I erfolgt. (A. P. 2 467 013 vom 10/9. 1945, ausg. 12/4. 1949. F. Prior. 7/12. 1942.) GANZLIN. 520

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Hans Beller, Cranford, und Robert E. Christ und Fritz Wuerth, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Synthesen mit carburiertem Acetylen (I)*. I kann mit anderen organ. Verbb. unter Druck- u. Temperaturbedingungen, bei denen eine explosive Zers. möglich ist, umgesetzt werden, wenn es vor dem Komprimieren mit einer bei n. Druck u. Temp. fl. organ. Verb. mit hohem Dampfdruck in Berührung gebracht wird, deren Dämpfe unter den Reaktionsbedingungen nicht explosiv sind u. mit I nicht reagieren. I verliert durch Vermischen mit einer ausreichenden Menge dieser Dämpfe (Carburierung) die Fig., bei erhöhtem Druck zu explodieren u. kann nun mit dem anderen Reaktionsteilnehmer zur Rk. gebracht werden. Die beigemischten Dämpfe dürfen unter den Reaktionsbedingungen nicht verflüssigt werden. An Stelle der Dämpfe von inerten Fl., wie z. B. KW-stoffen, Äthern oder Estern, können gegebenenfalls die Dämpfe des anderen Reaktionsteilnehmers, z. B. eines niedermol. aliph. Alkohols, oder des Reaktionsprod. als Carburierungsmittel angewandt werden. Es werden nach diesem Verf. bes. *Vinyläther* unter Verwendung von Octadecylalkohol als Reaktionsteilnehmer u. Methanol oder Butanol als Carburierungsmittel u. zugleich Reaktionsteilnehmer hergestellt. — Ein 99% I u. Methanol enthaltendes Gemisch wird bei 145° u. 45 lbs/sq.in. Druck in 40 Stdn. in Ggw. von 25% KOCH<sub>3</sub> zu 1212 lbs Methylvinyläther (II) umgesetzt. — Ein aus 65% I u. 35% N<sub>2</sub> bestehendes Gemisch lieferte bei 145° u. 250 lbs/sq.in. Druck in 40 Stdn. in Ggw. von 25% KOCH<sub>3</sub> in derselben App. 780 lbs II. — Weitere Beispiele über die Herst. von: *Äthyl-, n-Butyl- u. Octadecylvinyläther*, sowie *N-Vinylcarbazol, N-Vinylphenyl- $\alpha$ -naphthylamin, Vinylacetat, -valerat u. -oleat*. — Reaktionsapparat. (A. P. 2 472 084 vom 10/10. 1945, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 520

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Hans Beller, Cranford, und Robert E. Christ und Fritz Wuerth, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Synthesen mit carburiertem Acetylen (I)*. In Abänderung des vorst. beschriebenen Verf. werden in der gleichen Weise unter Benutzung derselben App., aber unter Verwendung organ. Carbonsäuren an Stelle von aliph. Alkoholen, *Vinylester* hergestellt. — Man leitet reines u. trockenes I bei 4 lbs/sq.in. Druck durch 118° warme Essigsäure (II) u. führt das I-II-Dampfgemisch bei 145° u. 45 lbs/sq.in. in einen Reaktionsturm, dessen Boden mit 170° heißem Eisessig bedeckt ist, der ca. 4% Zn-Acetat gelöst enthält, in *Vinylacetat* über. Ausbeute 85–95%. — Weitere Beispiele über die Herst. von *Vinylvalerat u. -oleat*. (A. P. 2 472 086 vom 10/10. 1945, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 520

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Lawrence T. Eby, Roselle, N. J., V. St. A., *Herstellung von Mercaptanen*. Prim., sek. oder tert. Alkyl- bzw. Aralkylhalogenverbb. oder Aryl- bzw. Alkarylhalogenverbb., z. B. tert. Butyl- oder tert. Octylchlorid (I), können bei Raumtemp. mit H<sub>2</sub>S in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators, z. B. BF<sub>3</sub>, HF oder SnCl<sub>4</sub>, zu Mercaptanen, z. B. *tert. Butyl- u. Diisobutylmercaptan*, umgesetzt werden. — Man leitet 1½ Stdn. lang H<sub>2</sub>S (5–10 cm<sup>3</sup>/Sek.) bei n. Temp. in eine Lsg. von 74,3 g I u. 4 cm<sup>3</sup> wasserfreiem SnCl<sub>4</sub>, gibt dann zu dem Reaktionsgemisch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. im geringen Überschub u. dest. daraus mit Wasserdampf *tert.-Octylmercaptan* ab. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 472 470 vom 4/8. 1945, ausg. 7/6. 1949.) ASMUS. 600

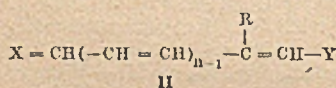
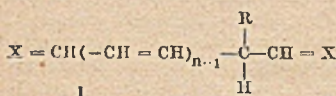
Röhm & Haas Co., übert. von: Charles S. Hollander, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Herstellung von Thioäthersulfonsäuren* nach der Gleichung: RSH + HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M → RSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M + H<sub>2</sub>O, wobei R ein KW-rest mit mindestens 6 C-Atomen, M ein Alkalimetall ist. Die Rk. wird bei Temp. zwischen 130 u. 260° in Ggw. eines Alkylhydroxyds als Katalysator vorgenommen. Das angewandte Mercaptan muß einen Kp. oberhalb von 125° besitzen, außerdem darf es nur in der SH-Gruppe ein reaktionsfähiges H-Atom aufweisen. Die erhaltenen Prodd. sind teils dickfl., teils fest; sie sind sowohl in W. als auch in organ. Lösungsmitteln löslich. Sie können z. B. als Emulgier-, Dispergiermittel, manche auch als Fungicide bzw. Insekticide verwendet werden. — Beschrieben wird die Umsetzung von tert. Tetradecylmercaptan u. dem Na-Salz der Oxyäthylsulfonsäure (I), von  $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -Tetramethylbutylphenoxyäthoxyäthylmercaptan u. I, von tert.-



Dodecylmercaptan u. I, von C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>SH u. I, von Naphthylmercaptan (α- u. β-) u. I, n-Octylmercaptan u. I, Benzylmercaptan u. I sowie von p-Toluylmercaptan u. I. (A. P. 2 480 859 vom 18/4. 1947, ausg. 6/9. 1949.) BRÜSAMLE. 600

Imperial Chemical Industries Ltd., übert. von: Michael Henry Miller Arnold und William Erie Perry, Norton-on-Tees, England, *Herstellung von Salzen der Aminomethionsäure* (I). Durch Umsetzen von Alkalicyanid mit Alkalibisulfit in Ggw. von W. bei 40–50° unter ständigem Einleiten von SO<sub>2</sub> in die Rk.-Fl., Ansäuern nach beendeter Rk. u. Abkühlen auf n. Temp. durch festgesetztes Einleiten von SO<sub>2</sub> bis zu einem p<sub>H</sub> < 3, bzw. 3–7, wird ein hauptsächlich aus dem Mono- bzw. Dialkalisalz der I bestehendes Salzgemisch hergestellt u. die übrigbleibende Fl. (nach weiterem Umsetzen mit SO<sub>2</sub> zur Überführung des bei der Rk. entstandenen Alkalihydroxyds in Bisulfit) von neuem mit Alkalicyanid zur Rk. gebracht. — Die Entstehung von Dialkalisalzen kann auch durch Zusatz von Alkalihydroxyd zur Reaktionsmischung begünstigt werden. — Durch Zugabe einer Lsg. von 115 (g) NaCN in 250 cm<sup>3</sup> W. zu einer Lsg. von 380 NaHSO<sub>3</sub> in 750 W., Einleiten von SO<sub>2</sub> in die auf ca. 45° gehaltene Mischung bis p<sub>H</sub> 5 (ca. 12 Stdn. bei einem Verbrauch von 100 g SO<sub>2</sub>) u. Abkühlen auf 10° erhält man 280 g Nd., der zu 80% aus NH<sub>2</sub>-CH·(SO<sub>2</sub>Na)<sub>2</sub>·5 H<sub>2</sub>O besteht. — Beispiel für Herst. von Mononatriumaminomethionat. (A. P. 2 471 018 vom 24/7. 1946, ausg. 24/5. 1949. E. Prior. 7/11. 1941.) ASMUS. 600

Chromogen, Inc., Nevada, übert. von: Bela Gaspar, Hollywood, Calif., V. St. A., *Herstellung von stabilen Derivaten von Dialdehyden der allg. Formel I oder der tautomeren Formel II* (X = O, doppelt gebundene Arylimino-Gruppe oder zwei einfach gebundene O-Alkylgruppen, R = H oder Alkyl- oder Arylgruppe, n = ganze Zahl, Y = O-Me- [Me = Alkalimetall], O-Alkyl-, OH- oder Arylaminogruppe). — 0,1 Mol metall. Na werden mit 65 cm<sup>3</sup> Ae. übergossen. Dazu wird allmählich ein Gemisch aus 0,1 (Mol) Acetaldehyddiacetal u. 0,1 Ameisensäureäthylester gegeben u. 3 Wochen stehen gelassen. Es entsteht das β-Na-Oxyacroleinacetal (III), das beim Erwärmen mit verd. HCl eine Lsg. von



Malondialdehyd gibt, der selbst nicht stabil ist. — III wird in W. gelöst, man gibt eine Lsg. von 0,2 Mol Anilin-HCl in 100 cm<sup>3</sup> W. u. darauf 30 cm<sup>3</sup> 2nHCl zu. Beim Stehen scheiden sich Kristalle von Anilidoacroleinanilhydrochlorid, F. 210°, ab. — 0,1 Mol Crotonaldehyd, 0,1 Mol Triäthoxymethan u. 20 g Essigsäureanhydrid werden in einem Ölbad 7 Stdn. bei 125° unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht das e-Äthoxypentadienaldialdehylacetal der nebenst. Zus., das, durch Behandlung von Anilin in verd. HCl gelöst, übergeht in das Glutacondialdehydanilid. — Zahlreiche weitere Beispiele. (A. P. 2 465 586 vom 1/11. 1943, ausg. 29/3. 1949. E. Prior. 4/2. 1939.) F. MÜLLER. 670

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Louis A. Mikeka, Westfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Glutarsäure* durch Kondensation von Malonsäurediäthylester (II) mit Acrylsäurenitril (III) oder von Acetessigsäureäthylester mit III, wobei Mononitrile der allg. Zus. I entstehen (R = COOR<sub>2</sub> oder Alkyl-CO-, R<sub>2</sub> = H oder aliphat. Rest, R<sub>2</sub> = Alkylgruppe). Bei der Hydrolyse des Nitrils mit einer wss. Säure, z. B. mit verd. HCl, oder mit wss. Alkali wird gleichzeitig der Carbonylrest R abgespalten unter Bldg. von Glutarsäure. — Aus II u. III entsteht Glutarsäure, F. 97,5°. — Aus III u. n-Amylacetessigsäure-n-äthylester entsteht der n-Amylcyanäthylacetessigsäureäthylester, der beim Verseifen die n-Amylglutarsäure liefert. (A. P. 2 461 336 vom 1/4. 1946, ausg. 8/2. 1949.) F. MÜLLER. 820

John M. Weiss, New York, N. Y., V. St. A., *Maleinsäureanhydrid (I) aus Maleinsäure* (II). Eine 20–70 gewichts-%ig. Lsg. von II in einem arom. KW-stoff (III) vom Kp. 130 bis 160° (z. B. Xylol) wird (kontinuierlich) höchstens 15 (bes. ½–2) Min. auf 160–240° erhitzt, wobei II in I + W. zerfällt. Die entwickelten Dämpfe werden kondensiert. Die untere Schicht (W.) des Kondensats wird abgetrennt, die obere (III) kehrt in den Kreislauf zurück. Der nicht verdampfte Teil der Lsg. (I + III) wird destilliert. Als Rückstand verbleibt Roh-I, während die Dämpfe (III) kondensiert werden u. ebenfalls in den Kreislauf zurückkehren. An einer Stelle kurz vor dem ersten Erhitzer (Anhydridbldg.) werden dem Kreislauf neue Mengen II zugeführt. — Schemat. Darst. des Kreisprozesses. (A. P. 2 462 444 vom 29/7. 1948, ausg. 22/2. 1949.) SCHREINER. 820

Pittsburgh Plate Glass Co., Allegheny County, Pa., übert. von: Alphonse Pechukas, Akron, O., V. St. A., *Herstellung von Vinylestern von Polycarbonsäuren* durch Rk. eines



Metallsalzes der Polycarbonsäuren mit einem Halogenameisensäurevinylester unter Erhitzen in Ggw. eines Lösungsm., wie Ae., Aceton, Chlf., Bzl., Toluol oder Xylol. Hierfür geeignet sind die Salze von Dicarbonsäuren mit höchstens 10 C-Atomen in der aliphat. Kette sowie aromat. Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure. — Ein Gemisch aus 27,4 g Di-Na-Salz der Bernsteinsäure, 47 g Chlorameisensäurevinylester u. 50 cm<sup>3</sup> absol. Ae. werden auf dem Wasserbad bei ca. 50° unter Rückfluß zur Rk. gebracht u. nach Beginn der CO<sub>2</sub>-Entw. 34 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen u. anschließend 6 Stdn. bei 40–55° unter Rückfluß zu Ende umgesetzt. Der entstandene *Bernsteinsäurediävinylester* wird durch Dest. gewonnen. (A. P. 2 472 434 vom 24/8. 1946, ausg. 7/6. 1949.) F. MÜLLER. 820

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Hans Z. Lecher, Plainfield, Robert Prescott Parker, Somerville, und Robert Sidney Long, Plainfield, N. J., V. St. A., Herstellung von 1,2-disubstituierten 3-Cyanoguanidinen. Gemäß der Gleichung  $R-N=C=N-R' + H_2N-CN \rightarrow R-NH-C(=NR')-NH-CN$  läßt man disubstituierte Carbo-diimide mit Cyanamid (I) reagieren. — 4,2 g I gibt man zu einer Lsg. von 9,8 g Diäthylcarbo-diimid in 145 g Ae. u. 0,15 g Na-Methylat in 1,6 g Methanol. Man rührt 3 Tage bei Zimmertemp. u. dest. den Ae. ab, 1,2-Diäthyl-3-cyanguanidin, F. 129° (aus W.). — Ferner werden dargestellt: 1,2-Diphenyl-3-cyanguanidin, F. 195°; 1,2-Dibutyl-3-cyanguanidin, F. 63,5–64,5°; 1,2-Diisopropyl-3-cyanguanidin, F. 193–195°; 1-(p-Chlorphenyl)-2-isopropyl-3-cyanguanidin, F. 148–149,5°; 1,2-Dicyclohexyl-3-cyanguanidin, F. 189–192°; 1-(p-Methoxyphenyl)-2-allyl-3-cyanguanidin, F. 131°, u. 1-( $\alpha$ -Naphthyl)-2-( $\gamma$ -methoxypropyl)-3-cyanguanidin, F. 186°. Verwendung der neuen Verbb. zur Herst. von Kunstharzen, Textilhilfsmitteln usw. (A. P. 2 479 498 vom 8/8. 1946, ausg. 16/8. 1949.)

BRÖSAMLE. 890

Purdue Research Foundation, übert. von: Earl T. McBee, Robert O. Bolt und Robert Tebbe, La Fayette, Ind., V. St. A., Äther von bis-trifluormethylsubstituierten Phenolen. Bis-[trifluormethyl]-halogenbenzole, die nur Halogen- u. Trifluormethylsubstituenten am Benzolkern enthalten, werden mit den Alkalimetallverbb. von aliphat., cycloaliphat. oder monocycl. araliphat. Alkoholen oder monocycl. Phenolen durch 3–6 std. Erhitzen auf 40–225° (60–175°) in Ggw. eines wasserfreien alkoh. oder phenol. Lösungsm. zu neuen Bis-[trifluormethyl]-benzoxo-KW-stoffverbb. umgesetzt. An Stelle vorst. Alkalimetallverbb. können in vielen Fällen auch die Alkohole oder Phenole zusammen mit einem Alkalihydroxyd verwendet werden. Das Reaktionsprod. wird aus dem Reaktionsgemisch durch Waschen mit verd. Säure, Trocknen u. Rektifizieren der nichtwss. Schicht hergestellt. Die Verbb. werden als *Zwischenprodd.* verwendet. — Eine Mischung aus 248 (g) 4-Chlor-1,3-bis-[trifluormethyl]-benzol, 54 NaOCH<sub>3</sub>, wasserfrei u. 300 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH wird 12 Stdn. gekocht. Durch Verdünnen der alkoh. Lsg. mit viel W. bilden sich zwei Schichten, von denen die nichtwss. abgetrennt, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gewaschen u. getrocknet wird. Durch Dest. erhält man daraus 4-Methoxy-1,3-bis-[trifluormethyl]-benzol, Kp. 173°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4507; n = 1,4170. — Ferner werden hergestellt: 4-Äthoxy-, F. 26–26,5°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,3559; n = 1,4130. — 4-n-Propoxy-, Kp. 200°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,3101; n = 1,4162. — 4-Isopropoxy-, Kp. 192°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,2958; n = 1,4128. — 4-Cyclohexoxy-, Kp. 255°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,2497; n = 1,4523. — 4-Benzoy-, Kp. 275–277°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,3454; n = 1,4887. — 4-Octoxy-, Kp. 278°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1705; n = 1,4304. — 4-Phenoxy-, Kp. 244°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,3777; n = 1,4756. — 5-Methoxy-, Kp. 160,5°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4192; n = 1,4084. — 5-Äthoxy-, Kp.<sub>20</sub> 81 bis 82°. — 2-Chlor-, Kp. 154–158°. — 2-Methoxy-, Kp.<sub>754</sub> 173°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4170. — 4-Chlor-, Kp.<sub>741</sub> 148°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,5201; n = 1,4150 u. 5-Chlor-1,3-bis-[trifluormethyl]-benzol Kp. 138–140°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3611, sowie 2-Methoxy-, F. 26,5–27,5°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,4110; n = 1,4150 u. 2-Chlor-1,4-bis-[trifluormethyl]-benzol, Kp. 147°; D.<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,5120; n = 1,4135. (A. P. 2 471 829 vom 8/1. 1946, ausg. 31/5. 1949.)

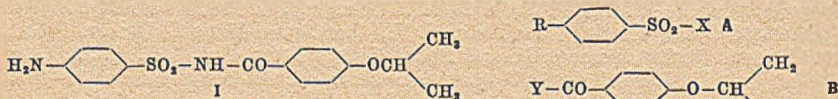
ASMUS. 1020

Purdue Research Foundation, La Fayette, Ind., übert. Earl T. McBee, La Fayette, Ind., Robert O. Bolt, Richmond, Calif., und Robert Tebbe, Orono, Maine, V. St. A., Äther von trifluormethylsubstituierten Phenolen. In Abänderung des in A. P. 2 471 829; vgl. vorst. Ref., genannten Verf. werden an Stelle von Bis-[trifluormethyl]-halogenbenzolen Trifluormethylhalogenbenzole (I), die nur Halogen- u. Trifluormethylsubstituenten am Benzolkern enthalten, unter den gleichen Bedingungen mit den vorst. genannten Alkalimetallverbb. (II) von Oxy-KW-stoffen bzw. Oxy-KW-stoffen u. Alkalihydroxyden unter Anwendung eines I: II-Molekularverhältnis von 2,5–3: 1 zu Trifluormethylphenoläthern umgesetzt. — Eine Mischung aus 4 (Mol) 4-Chlortrifluormethylbenzol, 12 NaOCH<sub>3</sub>, wasserfrei, u. 650 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>OH wird unter Rühren innerhalb 3 Stdn. auf 170–175° erhitzt u. 5 Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Das Reaktionsgemisch wird mit verd. HCl neutralisiert, die sich bildende nichtwss. Schicht mit W. gewaschen, die wss. Schicht mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert u. der Extrakt zusammen mit der nichtwss. Schicht getrocknet u. rektifiziert. Man erhält 4-Methoxy-1-trifluormethylbenzol; Ausbeute 79,2%, Kp.<sub>754</sub> 168,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4455. — Ferner werden hergestellt: 2-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, Kp.<sub>754</sub> 173,7°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> =



1,4524. —  $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.754} 184,5^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4470$ . —  $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $K_{p.754} 202,9^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4488$ . —  $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $K_{p.754} 159,5^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4435$ . —  $3\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.754} 173^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4428$ . —  $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $K_{p.754} 182,7^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4451$ . —  $4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $K_{p.754} 200^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4458$ . (A. P. 2471 830 vom 30/8. 1946, ausg. 31/5. 1949.) ASMUS. 1020

I. R. Gelgy Akt.-Ges., Basel, Schweiz,  $N^1$ -[4-Isopropoxybenzoyl]-*p*-aminobenzolsulfonamid (I). Man setzt eine Verb. der Zus. A mit einer Verb. der Zus. B, (R = durch Red. in die Aminogruppe überführbarer Rest, X u. Y = reaktionsfähige, mit Ausnahme



einer in X oder Y enthaltenen NH-Gruppe, sich bei der Rk. abspaltende Reste) um u. führt in der erhaltenen Verb. R durch Red. in die  $\text{NH}_2$ -Gruppe über. Man setzt z. B. *p*-Nitrobenzolsulfonamid (IV) oder dessen Salze mit *p*-Isopropoxybenzoylchlorid (V) oder *p*-Nitrobenzolsulfochlorid mit *p*-Isopropoxybenzamid um. — Beispiel: 50 (Teile) V werden mit 50 IV, 200 trockenem Chlorbenzol u. 1 Cu-Pulver einige Stdn. erhitzt, das Chlorbenzol wird mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand in verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aufgenommen u. mit Tierkohle filtriert, mit konz. HCl wird  $N^1$ -(4-Isopropoxybenzoyl)-*p*-nitrobenzolsulfonamid ausgefällt, aus verd. A., F.  $172-173^\circ$ . 80 davon werden mit 100 Fe-Spänen, 10 80% ig. Essigsäure u. 1000 W. nach BÉCHAMP red., aus dem Fe-Schlamm wird I mit  $2\text{nNaOH}$  ausgezogen u. mit konz. Essigsäure ausgefällt, in verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. über Tierkohle filtriert, mit Essigsäure gefällt u. aus verd. A. krist., F.  $187-189^\circ$ . Verwendung als Zwischensch. prod. für Textilhilfsmittel, z. B. durch Acylierung mit hochmol. Fettsäuren → capillarakrt. Prodd. als Wasch-, Emulgier- u. Netzmittel; Therapeutikum mit guter Verträglichkeit; Löslichkeitsverhältnisse des  $N^4$ -Acetylderiv. im Serum, wie im Harn, sind sehr günstig, so daß keine Konkrementbildungen in Leber, Niere u. Harnwegen auftreten; es ist auch in Form seiner Salze (Na-, K-, Li-, Mg-, Ca-, Äthylamin-, Dimethylamin-, Morpholin-, Äthylendiamin-, Äthanolamin-, Diäthanolamin-, Triäthanolaminsalze), die in W. lösl. sind u. neutral oder schwach alkal. ( $p_{\text{H}} 7-9$ ) reagieren, für in- u. externen Gebrauch geeignet. (Schwz. P. 262 271 vom 3/4. 1947, ausg. 1/10. 1949.) KRAUSS. 1270

United States of America, übert. von: Milton Orchin, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Herstellung von Perylen (I). 1.1'-Dinaphthyl (II) wird in der Dampfphase bei ca.  $500^\circ$  über Palladiumkohle dehydriert. — Man läßt z. B. 2 g II, mit  $\text{H}_2$  verd., einen mit dem Katalysator beschickten Zylinder von 70 cm Länge u. 10 mm Durchmesser im Verlauf von 2 Stdn. passieren, wobei die Palladiumkohle auf  $480-500^\circ$  gehalten wird. Man erhält ein Gemisch, bestehend aus II u. I; kondensiert u. behandelt man es mit heißer Benzollsg., so krist. aus dieser beim Abkühlen I, F.  $270^\circ$ . Durch selektive Adsorption kann man aus der Benzolmutterlage weiteres I gewinnen. Substituierte Perylene werden aus substituierten 1.1'-Dinaphthylen, ausgenommen die 2.2'- u. 7.7'-Substitutionsprodd., analog erhalten. (A. P. 2 478 205 vom 25/10. 1946, ausg. 9/8. 1949.) BRÜSAMLE. 2900

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., V. St. A. (Erfinder: R. C. Hansford, H. E. Rasmussen, C. G. Myers and A. N. Sachanen), Herstellung von Thiophen. Man behandelt KW-stoffe, bes. *n*-Butan (I), mit S bei  $455-760^\circ$ , bes. bei  $482-650^\circ$ . Beide Komponenten werden gut vorgewärmt. An Stelle von I können auch Gase, die daneben Buten u. Butadien enthalten, verwendet werden. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß eine Aufspaltung zu KW-stoffen mit weniger als 4 C-Atomen u. die Bldg. von  $\text{CS}_2$  vermieden werden. — Ausführliche Beispiele. — 7 Zeichnungen. (Schwed. P. 124 817 vom 28/9. 1945, ausg. 10/5. 1949. A. Priorr. 28/9. 1944 u. 27/6. 1945.)

J. SCHMIDT. 3071

Texaco Development Corp., Robert E. Conary, Lawrence W. Devaney und Kenneth L. Kreuz, V. St. A., Herstellung von Thiophen (I) und seinen Substitutionsprodukten durch Überleiten eines dampfförmigen Gemisches aus einem S-Oxyd u. einer organ. Verb., die eine gerade Kette von mindestens 4 C-Atomen aufweist, bei  $370-760^\circ$ , bes.  $538-593^\circ$ , über einen Dehydrierungskatalysator, der vorzugsweise ein Oxyd oder Sulfid eines Metalls der 6. Gruppe des period. Syst. enthält. Als Ausgangsstoffe werden bes. gesätt. oder ungesätt., aliph. KW-stoffe (*n*-Butan, Butene, Butadien, Hexane, Heptane; auch Gasmische der Fröldraffinerie usw.) einerseits u.  $\text{SO}_2$  andererseits verwendet. Damit möglichst große Mengen an Thiophenen u. geringe Mengen an Diolenen entstehen, muß die Durchsatzgeschwindigkeit ziemlich niedrig gehalten werden. Höhere Mol.-Verhältnisse von  $\text{SO}_2$ :KW-stoff begünstigen die Entstehung von Thiophenen: der optimale Wert liegt bei ca. 1 im Falle der Rk. von  $\text{SO}_2$  mit Buten zu I bei  $593^\circ$  u. in Ggw. eines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators, während das Optimum für die Bldg. von Butadien in diesem Falle 0,25 bis 0,5 beträgt. — SO<sub>2</sub> u. n-Butan werden im Mol.-Verhältnis 1,4 gemischt, fast auf Reaktionstemp. vorgeheizt u. durch eine mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator (1:9) gefüllte Zone 593 geschickt (1 Vol. fl. Butan pro 1 Stde. u. 1 Vol. Katalysator). Aus dem Reaktionsgemisch 30,3 Gew.-% I (bezogen auf Butan). — Weitere Beispiele, u. a. für die Herst. von 5-Methylthiophen aus SO<sub>2</sub> u. n-Pentan, von 3-Methylthiophen aus SO<sub>2</sub> u. Isopentan u. für die Anwendung weiterer Katalysatoren. (F. P. 946 488 vom 9/5. 1947, ausg. 3/6. 1949. A. Priort. 30/9., 2/10. u. 29/12. 1944.) DONLE. 3071

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, übert. von: Raymond Paul und Gustave Jean Roy, Versailles, Frankreich, Herstellung von N-substituierten 3-Oxypiperidinen. Man öffnet entweder mittels Halogenwasserstoff den Fünfring eines N-disubstituierten Tetrahydrofurfurolamins u. cyclisiert den so erhaltenen halogenierten Aminoalkohol, oder man läßt ein 1,5-Dihalogenpentanol-(2) bzw. ein 1-Halogen-4,5-epoxyppentan mit einem Amin reagieren. — Aus N,N'-Diäthyltetrahydrofurfurolamin wird das 1-Äthyl-3-oxypiperidin, Kp.<sub>13</sub> 95°; aus 1-Chlor-4,5-epoxyppentan (I) u. Äthylamin dasselbe Piperidin; aus I u. Anilin das 1-Phenyl-3-oxypiperidin, Kp.<sub>10</sub> 176°, u. schließlich aus 1,5-Dichlorpentanol-(2) u. Diäthylamin wieder das 1-Äthyl-3-oxypiperidin erhalten. — Ausgangsstoffe zur Herst. von pharmazeut. Produkten. (A. P. 2 477 937 vom 2/7. 1946, ausg. 2/8. 1949. F. Prior. 13/1. 1945.) BRÖSAMLE. 3221

Jones & Laughlin Steel Corp., übert. von: Robert S. Bowman, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Gewinnung von reinem 4- oder γ-Picolin aus einem Gemisch mit 3- oder β-Picolin u. 2,6-Lutidin. In das warme Gemisch der Pyridinbasen wird o-Phenylphenol u. zweckmäßig ein KW-stofflösungsm., wie Bzl. oder Isooctan, gegeben. Nach Abkühlen auf Raumtemp. krist. das 4-Picolin-o-phenylphenolat aus u. wird von den fl. Phenylphenolaten der übrigen Pyridinbasen getrennt. Die Phenylphenolate werden durch Wasserdampfdest. zerlegt u. dabei die Basen überdestilliert. (A. P. 2 459 146 vom 7/1. 1947, ausg. 18/1. 1949.) F. MÜLLER. 3221

Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, Schweden (Erfinder: J. T. Olsson und S. J. Gelhaar), Herstellung von Melaminen. Man führt die Kondensation von Cyanamid oder Dicyanamid mittels gasförmigem NH<sub>3</sub> unter Druck in der Weise durch, daß man das NH<sub>3</sub> im Autoklaven zirkulieren läßt u. durch das NH<sub>3</sub> die zur Kondensation notwendige Wärme, z. B. durch auf 120—130° vorgewärmtes NH<sub>3</sub>, zuführt u. später überschüssige Reaktionswärme abzieht. Stets muß aber dafür gesorgt werden, daß kein NH<sub>3</sub> sich verflüssigt. Vorteilhaft wird bei ca. 35 at NH<sub>3</sub>-Druck gearbeitet. (Schwed. P. 125 287 vom 20/10. 1945, ausg. 28/6. 1949.) J. SCHMIDT. 3303

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

R. Haller, Die substantive Färbung im Lichte der neuesten Forschung über die Struktur der quellbaren Substanzen. An Hand der Literatur (16 Zitate) wird der histolog., morpholog. u. strukturelle Aufbau der Baumwollfaser behandelt u. auf das Vorhandensein mehrerer Schichten hingewiesen, die sich durch ihr verschied. Quellungsverh. in Cu-Oxam, Äthylendiamin-Cu u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vom spez. Gew. 1,535 voneinander unterscheiden. Vorbedingung für die Erzeugung des Farbeffekts mit substantiven Farbstoffen ist eine mehr oder weniger ausgeprägte Quellbarkeit des Substrats. Das unterschiedliche Quellungsvermögen der einzelnen Schichten der Zellwand beeinflusst die osmot. u. Diffusionsvorgänge, die sich im Verlaufe des Färbeprozesses abspielen. Mit Hilfe von Modellvers. wird das Eindringen des Farbstoffes in das Substrat demonstriert. Zum Vgl. werden auch die Quellungs- u. Färbevorgänge an künstlichen Fasern (Viscoseseide) u. an Bastfasern (Flachs, Hanf, Ramie) behandelt. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 374—78. Dez. 1949.) P. ECKERT. 7002

—, Das Färben von Kunstseide. Kurze Wiedergabe bereits bekannter Erkenntnisse über die Theorie der Färbvorgänge bei Kunstfasern. (Text.Manufacturer 75. 394—95. Aug. 1949.) P. ECKERT. 7002

—, Neue Farbstoffe und Hilfsmittel. Prodd. der CIBA AKT.-GES. Basel: Silvatol G, ein Detachiermittel (Zirkular Nr. 2034); Cibatingelb V, für den Direktdruck auf Cellulosefasern (Nachtragsblatt zur Musterkarte 1844); Cibanonbrillantrosa 2R (P), für hochwertige Wasch- u. Innendekorationsartikel (Zirkular Nr. 643/249); Seifenfarbstoffe (Musterkarte Nr. 2260/49). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 4. 411—12. Nov. 1949.) ZAHN. 7020

W. G. Helmus, Neueste Entwicklungen beim Färben und Ausrüsten synthetischer Fasern. Vortrag mit folgenden Überschriften: Vorbehandlung (Sengen, Hitzefixierung, Glasfasern, Waschen); Färben; Ausrüsten; Maschinen u. Betriebskontrolle. (Amer. Dye-stuff Reporter 38. P 62—64. 84. 1949.) ZAHN. 7020



**A. S. Cluley**, *Spinnkuchenfärbung von Viscoseseide*. Beschreibung einer neuen Färbemaschine von COURTAULDS u. ihre Anwendung bei der Spinnkuchenfärbung. (J. Textile Inst. 40. P 901—03. Sept. 1949.) ZAHN. 7020

**R. Hünlich**, *Kunstfaser Perlon in der Färberei*. Allg. gehaltene Ausführungen über die physikal., technolog. u. chem. Eigg. der Perlonfaser sowie über das Färben dieser Faser mit substantivten Farbstoffen, Diazofarbstoffen, Acetatsidefarbstoffen (Celliton- u. Cellitonechtfarbstoffe), Indanthren-, Metachrom- u. Chromierungs-, Anthrasol- u. Naphthol-AS-Farbstoffen. (Dtsch. Textilgewerbe 1. 368—69. 5/12. 1949.) P. ECKERT. 7020

**A. G. Tyler**, *Das Abziehen von Färbungen*. Prakt. Hinweise u. Arbeitsvorschriften zum Abziehen von Färbungen auf Textilien aus vegetabil., animal. u. künstlichen Fasern. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 23—25. 27. 13/1. 1950.) P. ECKERT. 7020

**Karl Wojatschek**, *Über das Abziehen und anschließende Auffärben wollener Textilien*. Es wird kurz der Begriff des  $p_{H-}$  Wertes (Redoxpotential) behandelt u. dann die Durchführung des Abziehprozesses u. das Auffärben der abgezogenen Wolltextilien beschrieben. Prakt. Hinweise werden gegeben. (Kunstseide u. Zellwolle 28. 64—66. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Die Kunst des Baumwolldruckers*. Vortrag. — Einleitend wird ein Überblick über die Entw. des Baumwolldruckes in England gegeben u. dann auf die Vorbereitung des zu bedruckenden Baumwollgewebes, vor allem auf dessen Bleiche, eingegangen. Behandelt werden ferner die Maschinen (Roulcaux)-, Film- u. Handdruck. Auch die Herst. der Druckmuster findet Erwähnung. — Diskussion. (Text. Weekly 44. 1554. 1556. 9/12. 1628. 1628. 1630. 1632. 1634. 16/12. 1949.) P. ECKERT. 7022

**Kurt Scholl**, *Apparate zur Prüfung von Filmschablonenlacken und Textilschablonen*. Beschrieben wird eine App., die mechan. angetrieben, innerhalb weniger Stdn. die Beurteilung des Filmschablonenlackes auf seine Eignung ermöglicht u. Arbeitszeit erspart. Genaue Angaben hinsichtlich der Arbeitsweise der App. werden gegeben. (Melliand Textilber. 31. 125—26. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7022

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: Henry E. Millson, Plainfield, und Shannon Mooradian, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Färben mit metallisierten Farbstoffen*. Beim Färben von N-haltigen Stoffen, bes. Wolle, mit Metall- bes. Cr-Komplexverb. von Farbstoffen setzt man dem Färbebade ein wasserlös. Kondensationsprod. eines Alkylenoxyds (wenigstens 16—18, bes. 31 Mol) mit einem Alkylolamid einer therm. dimerisierten trocknenden Ölsäure oder ihrer Ester zu. Durch diese nichtionisierten oberflächenakt. *Färbehilfsmittel*, die gegen Säuren sehr beständig sind u. keine Ndd. oder Schäumen bilden, wird die Egalisierung u. die Farbstärke verbessert. Ferner kann die Menge der  $H_2SO_4$  wesentlich herabgesetzt werden, was eine geringere Faserschwächung u. weicheren Griff zur Folge hat. — Man dest. aus einer Mischung von 56 (Teilen) *dimerisierter Baumwollsaatfettsäure*, 31 Xylol, 125 *Monoäthanolamin* (I) unter Rückfluß das W. ab, setzt noch 12 I hinzu, erhitzt weiter bis kein W. mehr übergeht u. dest. im Vakuum das Xylol ab. In die Lsg. von 190 *Bisäthanolamid* in 300 tert.-Butanol n. 20 Triäthylamin leitet man unter Rückfluß bei 70—80° 244 *Äthlenoxyd*, erhitzt einige Stdn. bis die Temp. 90—95° erreicht u. dest. die flüchtigen Stoffe im Vakuum ab. 7.5 einer 1%ig. Lsg. dieses Prod. setzt man einem Färbebade zu, das in 300 W. 0,1 Cr-Komplexverb. des Farbstoffs Anthranilsäure  $\rightarrow$  1-(4'-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. 2  $H_2SO_4$  10%ig. enthält. Die Färbung auf 5 Wollgarn ist klar u. gleichmäßig u. von ausgezeichnete Farbstärke im Gegensatz zu einer entsprechenden Färbung ohne den Zusatz des Hilfsmittels. — Zahlreiche weitere Beispiele erläutern die Herst. ähnlicher Prodd. z. B. aus dem *Dimethylester von dimerisierter Leinsaatölsäure*, *dimerisierter Sojabohnenfettsäuren*, dem *Dimethylester von dimerisierter Tungölölsäure* u. ihre Verwendung u. u. Wrkg. bei anderen Farbstoffen (auch Cu-, Fe-, Ni-Komplexverb.) u. bei Kunstfasern, wie Caseinwolle („Aralac“) oder Nylon. (A. P. 2 470 080 vom 18/6. 1946, ausg. 10/5. 1949.) HOPPE. 7021

**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von Celluloseester- und Celluloseätherfasern sowie von Fasern, die sich analog verhalten*, dad. gek., daß man als Farbstoffe Aminoanthrachinone verwendet, die eine Azomethingruppe enthalten. Außer Acetatside, Benzylcellulose usw. kommen als Färbegut Nylonfasern u. dgl. in Betracht. — Die Aminoanthrachinone können die Azomethin-, bes. Arylazomethingruppe in  $\beta$ -Stellung u. außerdem in o-Stellung zu einer  $NH_2$ -Gruppe tragen. Solche Verb. sind *1-Aminoanthrachinon-2-anil*, *1,5-* u. *1,4-Diaminoanthrachinon-2-anil* (I), *1,4-Diaminoanthrachinon-2-oxyäthyl-* u. *2-butylazomethin*, *1-Amino-4-oxyäthylaminoanthrachinon-2-oxyäthylazomethin* (aus *1-Amino-4-nitroanthrachinon-2-aldehyd* u. überschüssigem Äthanolamin), *1-Amino-4-anilidoanthrachinon-2-anil*, *1-Amino-4-(p-toluido)-anthrachinon-2-anil*. — Z. B. löst man 0,5 (Teile) I kalt in 80—90%ig.  $H_2SO_4$ , gießt auf Eis, filtriert, wäscht neutral, zerkleinert unter Zufügung von Bisulfitreislaugung, gibt zu der 20%ig. Paste 100 einer 60° warmen Lsg..



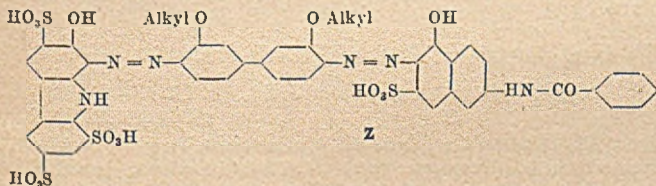
die pro Liter 2 g  $\mu$ -heptadecyl-N-benzylbenzimidazoldisulfonsaures Na enthält, trägt das Gemisch in ein Färbbad, das 3000 weiches W. u. 6 des gleichen Dispergiermittels enthält, ein, geht bei 40° mit 100 benetzter Acetatseide ein, erwärmt langsam auf 80°, färbt 1 Stde. bei 80°, usw. Rein blaue, lichtechte Färbung. — Mit 1,5-Diaminoanthrachinon-2-anil lebhaft rote Färbung. — Weitere Beispiele. (F. P. 947 855 vom 12/6. 1947, ausg. 15/7. 1949.)

DONLE. 7023

**American Cyanamid Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Henry Philip Orem,** North Plainfield, **Frederic Henry Adams,** Bound Brook, N. J., und **John Paul Gouling,** Shepherdstown, W. Va., V. St. A., *Wasserunlösliche Azofarbstoffe.* Diazotierte arom. Amine werden mit *Aryliden der 2-Oxy-3-naphthoesäure* (I) mit *6-Aminobenzo-1,3-dioxan* (II) oder *6-Aminobenzo-1,4-dioxan* (III) gekuppelt. Die Farbstoffe werden in Substanz als *Pigmente* oder nach den für Eisfarben üblichen Druck- oder Färbverf. auf der Faser erzeugt u. zeigen außer guter Wasch- u. Lichtechtheit keine Neigung zum „Bluten“ in Ölfarben. — Man entwässert eine Mischung von 37 (Teilen) I u. 316 Monochlorbenzol durch teilweises Abddestillieren, fügt bei 100° 30 II u. unter Rühren 11 PCI<sub>2</sub> hinzu, erhitzt allmählich zum Sieden, filtriert u. wäscht mit heißer NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. heißem W. *6-(2'-Oxy-3'-naphthoylamino)-1,3-benzodioxan* (IV), aus Eisessig, F. 254°. Das aus dem Chlorid von I mit III in Pyridin erhaltene *6-(2'-Oxy-3'-naphthoylamino)-1,4-benzodioxan* (V) hat F. 207—208°. — Weitere Beispiele beschreiben die Herst. folgender Farbstoffe: Auf Baumwolle (B) gedruckt unter Verwendung von mit Guanylharnstoff-N-sulfonsäure stabilisierten Diazoverbb.: *4-Chlor-2-aminoanisol* (VI) → IV, blaurot; *5-Chlor-2-amino-toluol* → IV, blaurot; *4-Chlor-2-amino-toluol* (VII) → IV, rot; *Anilin* → IV, scharlach; VII → V, blaurot; VI → V, blaurot; *3-Chloranilin* (VIII) → V, scharlach. Auf B erzeugt: VII → IV, leuchtend rot; VIII → IV, orange; *2-Methoxy-5-nitranilin* → IV, scharlach; *2-Methoxy-4-nitranilin* → IV, blaurot. *Pigmentfarbstoffe:* *4-Nitro-2-amino-toluol* → V, klar rot; *4-Nitro-2-aminoanisol* → IV, blaurot; *4-Nitranilin* → IV, leuchtend gelbrot. — Weitere Diazokomponenten sind angegeben. (A. PP. 2 465 979 u. 2 468 457 vom 17/9. 1947, ausg. 29/3. 1949 bzw. 26/4. 1949.)

HOPPE. 7053

**Ciba Akt.-Ges.,** Basel, Schweiz, *Kupferhaltiger Diazofarbstoff.* Man behandelt den Diazofarbstoff der Zus. Z (erhältlich durch Kuppeln von 1 Mol tetrazotiertem 3,3'-Dialkoxy-4,4'-diamino-1,1'-diphenyl in neutralem bis schwach alkal. Mittel mit 1 Mol 2-Oxy-



carbazol-3,6,8-trisulfonsäure u. in stärker alkal. Mittel mit 1 Mol 2-Benzoylamino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure) unter solchen Bedingungen mit kupfer-abgebenden Mitteln (CuCl, CuSO<sub>4</sub>, Cu-Aminokomplexe u. dgl., gegebenenfalls unter Zusatz von Na-Acetat, Na-Tartrat, Pyridin, Äthylamin, Morpholin, bes. Äthanolaminen, daß eine Abspaltung beider zur Azogruppe o-ständigen Alkylreste erfolgt. Man erhält eine dunkelgefärbte wasserlös. Substanz, die *Baumwolle* rotstichig blau färbt. — Beispiel. (Schwz. P. 261 366 vom 19/12. 1946, ausg. 16/8. 1949.)

STARGARD. 7055

**Clayton Aniline Co. Ltd.,** Jack Arnold Schedler und Roy Whalley, England, *Herstellung von Disazofarbstoffen, die Cu in Komplexform enthalten.* Man kuppelt 1 Mol eines tetrazotierten 3,3'-Dialkoxy-4,4'-diaminodiphenyls entweder mit 2 Moll einer Acylaminonaphtholmono- oder -disulfonsäure oder mit je 1 Mol zweier solcher Säuren oder mit 1 Mol einer solchen Säure u. mit 1 Mol einer anderen OH-haltigen u. in o-Stellung zur OH-Gruppe kupplungsfähigen Komponente (mit Ausnahme von Naphtholmono- oder -disulfonsäuren, die eine benachbarte freie NH<sub>2</sub>-Gruppe tragen, wobei ihrerseits die 1,8-Aminonaphthol-2,4-disulfonsäure wieder ausgenommen sein soll) erhitzt den Farbstoff nicht mit einer ammoniakal. CuSO<sub>4</sub>-Lsg., sondern mit einer anderen wss. Lsg., die zweiwertige Ionen Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält, bis zur Spaltung der Alkoxygruppen, u. hydrolysiert die Acylaminogruppen, jedoch ohne Zerstörung des Cu-Komplexes. Solche Lsgg. erhält man durch Mischen der Lsgg. von CuCl<sub>2</sub>, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cu-Acetat mit überschüssigem NH<sub>3</sub>; durch Auflösen von frisch gefälltem Cu(OH)<sub>2</sub> oder von CuO in NH<sub>3</sub>. Organ. Cupritetraminverbb., die aus Cu-Salzen u. organ. Basen entstehen, sind auch geeignet. — Z. B. suspendiert man in 2000 Teilen warmem W. u. 75 Voll. NH<sub>3</sub>-Lsg. den *asymm. Azofarbstoff*, der durch Kupplung der Tetrazoverb. von 24,4 (Teilen) 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminodiphenyl (I) mit 36 1-Acetylamino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, dann mit 22,4 1-Oxynaphthalin-4-sulfonsäure entsteht, fügt eine Lsg. von 35 CuCl<sub>2</sub>·2 H<sub>2</sub>O in 100 W.



zu, erhitzt 24 Stdn. unter Rückfluß auf 80°, kühlt ab, fällt den Cu-Komplex durch Neutralisieren mit HCl, filtriert, gibt das Prod. in 1250 einer 3–4%ig. NaOH, erhitzt 60 bis 90 Min. auf 90°, neutralisiert mit HCl, fällt mit NaCl u. filtriert. — Ein analog behandelte Farbstoff aus 1 Mol I u. je Mol *1-Benzoylamino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure* u. *1.8-Aminooxynaphthalin-2.4-disulfonsäure* (II) färbt Baumwolle grünblau; ebenso ein Prod. aus je 1 Mol I, *1-Maleylamino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure* u. II oder aus 1 Mol I, *1-Nicotinoylamino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure* u. II. — Als Kupplungskomponente eignet sich auch *1-Succinoylamino-8-oxynaphthalin-3.6-disulfonsäure*. (F. P. 948 144 vom 17/6. 1947, ausg. 22/7. 1949. E. Prior. 11/4. 1947.) DONLE. 7055

Ciba Ltd., übert. von: Hermann Hauser, Binningen, und Max Bommer, Riehen, Schweiz. *Anthrimidcarbazolfarbstoffe*. 1.4-Dihalogen-5-acylaminoanthrachinone, die in 8-Stellung einen Substituenten enthalten können, werden mit 2 Mol *1-Aminoanthrachinon* (I) zu Trianthrimiden umgesetzt u. diese mit Kondensationsmitteln, wie AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (gleichzeitig Sulfonierung), u. gegebenenfalls Oxydationsmitteln behandelt. Die Prodd. sind wertvolle *Küpenfarbstoffe* für pflanzliche Fasern u. sind trotz ihres Geh. an Acylaminogruppen zur Überführung in Leukoschwefelsäureester gut geeignet. — Man erhitzt 39,6 (Teile) *1.4-Dichlor-5-benzoylaminoanthrachinon*, 50 I, 25 Soda, 2 CuCl u. 400 Naphthalin 15 Stdn. zum Sieden, verd. mit 800 Chlorbenzol, filtriert bei 50–55° u. dest. mit Dampf. 20 *Trianthrimid* (grüne Lsg. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) fügt man zu einer Schmelze von 40 AlCl<sub>3</sub> in 100 Pyridin, erhitzt 1 Stde. zum Sieden, versetzt mit verd. NaOH, treibt das Pyridin ab u. filtriert. Der Farbstoff färbt Baumwolle (B) aus brauner Küpe sehr echt dunkelbraun. — Farbstoffe mit ähnlichen Eigg. erhält man entsprechend aus *1.4-Dichlor-5-nicotinoylaminoanthrachinon*, F. 148–152°, oder *1.4-Dichlor-5-p-chlorbenzoylaminoanthrachinon*, F. 277–279°. — Nach weiteren Beispielen erfolgt der Carbazolring-schluß in einer Schmelze von AlCl<sub>3</sub> u. NaCl mit nachfolgender Oxydation durch HCl u. NaClO<sub>2</sub>, oder mittels TiCl<sub>4</sub> in Pyridin. — Ersetzt man in vorst. Beispiel die 2 Mol I durch je 1 Mol I u. *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon*, so erhält man ein Anthrimidcarbazol, das B aus der Küpe in sehr echten u. kräftig braunen Tönen färbt. (A. PP. 2 459 424 vom 20/4. 1943, ausg. 18/1. 1949. Schwz. Prior. 18/4. 1942, u. 2 473 950 vom 17/9. 1948, ausg. 21/6. 1949. Schwz. Prior. 18/4. 1942.) HOPPE. 7059

H. Wirth, *Farberel u. Chemischreinigung. Grundzüge der Betriebsführung*. München: Deutscher Farber-Verl. 1948. (130 S.) DM 7,50.

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

—, *Normung des Ford-Viscositätsbechers*. (Amer. Paint J. 34. Nr. 12. 68–81. 12/12. 1949.) SCHEIFELE. 7088

Germana Liotta Vandone, *Die Prüfung der Pigmente*. Zusammenstellung der physikal. Untersuchungsmethoden (Farbstärke, Deckvermögen, Lichtbeständigkeit, Stabilität, Verarbeitbarkeit, Ausbluten, Feuchtigkeit usw.) von Pigmenten für Anstrichstoffe. (Ind. Vernice 3. 163–66. Aug. 1949. Mailand, Ind. Vernice ital., Labor. Ricerche e Controlli.) K. FABER. 7090

J. L. H. Jonker und S. Gradstein, *Malerei mit fluoreszierenden Farbstoffen*. Da fluoreszierende Farbstoffe wegen ihrer selektiven Emission hunt erscheinen, sind mit ihnen wesentlich andere Effekte zu erzielen als mit den n. Farben, die durch selektive Absorption oder Reflexion gek. sind. (Philips' techn. Rdsch. 11. 18–25. Juli 1949.) KIRSCHSTEIN. 7090

H. M. Schwartz, *Probleme bei der Anwendung von Fischölen in der Anstrichfarbenindustrie*. Das Öl des Pilchards (südafrikanische Küste) kommt im Gegensatz zu den Ölen anderer Fische wegen der hohen JZ. (185–195) prakt. ausschließlich für die Anstrichmittelindustrie in Betracht. Alkalaraffination begünstigt die Ausbildg. gut filtrierbarer Kristalle bei dem nachfolgenden Ausfrieren. Wegen der Wolkenbildg. beim Standölkochen soll man nicht über 280° (535° F) u. 9 Poise hinausgehen. Werden dickere Öle gewünscht, so soll dann noch geblasen werden. Abtrennung der ungesätt. Fettsäuren mit 20–22 C-Atomen nach Spaltung durch Dest. u. ihre Wiederveresterung, Trennung der Glyceride mit Propan (Solexol-Prozeß), Herauslösen der ungesätt. Glyceride aus den Standölen mit Aceton oder PAc. führt zu anstrichtechn. hochwertigeren Ölen. (South African ind. Chemist 3. 66–68. April 1949. Kapstadt. Univ.) WILBORN. 7096

C. A. Klebsattel, *Neue Sikkative aus 2-Äthylhexansäure*. Die Co-, Mn-, Pb-, Zn- u. Ca-Salze der 2-Äthylhexansäure stellen neuartige Sikkative dar, die gegenüber den bisher verwendeten Naphthenaten Vorteile (gleichmäßige Zus., Unempfindlichkeit gegenüber Oxydation, Farblosigkeit) aufweisen. (Ind. Vernice 3. 13–14. Jan. 1949. New York, Advance Solvents u. Chem. Corpor.) K. FABER. 7096



**Gene L. Jessee, *Moderne Industrielacke und ihre Anwendung.*** Der Anstrich der Stahlteile im Eisenbetonbau erfolgt mit Farbe, die ein dem Portlandzement ähnliches Bindemittel aus Tricalciumsilicat u. Dicalciumaluminat enthält. Farben zum Dichten u. Überziehen von Zementböden enthalten freie Harzsäure, die den freien Kalk abbindet. Als rostschützende u. anwuchsverhindernde Schiffsbodenfarbe dient eine halbtrocknende Farbkomposition, die rotes Hg-Oxyd enthält. Wasserfeste Überzüge auf Ziegelwänden, Rohren u. Unterwasserteilen werden mit Anstrichfarben erzielt, deren Bindemittel aus Weißbitumen, Holzölstandöl u. Leinölstandöl besteht, worin ein Teil des Glycerins durch Metallbasen ersetzt ist. Einbrennlacke dienen zum kratzfesten Anstrich von Konstruktionsteilen im Schnellbau. Es gibt Spezialfarben für Hausanstrich, die Ventilwrg. zeigen, indem sie die Feuchtigkeit von innen entweichen lassen, jedoch die Außenfeuchtigkeit abhalten. Man sorgt für Kalorisierung von metall. Konstruktionsteilen durch Heißauftrag von Metallpulvern u. Grundiermitteln, für Behandlung feuchter Untergründe mit wss. Dispersionen u. für Vorgrundierung der Bauhölzer. (Amer. Paint J. 33. 70—78. 11/7. 1949. Univ. of Houston.) SCHEIFELE. 7116

**Blanche Lance geb. Glardon, Frankreich, *Herstellung hydrolysebeständiger Pigmente.*** Ein Gemisch von komplexen Silicaten u. wasserfreiem ZnO wird der Einw. von Zn(OH)<sub>2</sub> u. gegebenenfalls Kohlenhydraten unterworfen. Dabei kann man in der Wärme oder in der Kälte, auf trockenem oder feuchtem Weg verfahren. — Zus. geeigneter Silicate: 27,4 (Teile) SiO<sub>2</sub>, 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 67,4 CaO; oder: 24 SiO<sub>2</sub>, 3,05 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,35 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 71 CaO u. 1,35 MgO. Mischt man sie mit gleicher Gewichtsmenge ZnO, so erhält man Pigmente, die Bleiweiß gleichen. Um sie noch besser vor Hydrolyse zu schützen, empfiehlt es sich, kristallin. ZnSO<sub>4</sub> u./oder Glucose hinzuzufügen. (F. P. 948 482 vom 6/10. 1943, ausg. 2/8. 1949.) DONLE. 7091

**Interchemical Corp., New York, N. Y.,** übert. von: **Loy S. Engle, Harrington Park, N. J.,** und **Walter Fikar, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., *Rostschutzöl.*** Eine Mischung aus 0,5—10 (Gew.-%) Alkylphosphat (neutraler oder bes. saurer Ester) als rostverhütendem Mittel, mindestens ebensoviel (aber nicht über 30) durch Erhitzen eingedicktem (ungesätt. Glycerid-)Öl (am besten die nichttrocknende Fraktion davon) als Metall gut benetzendem Mittel, mindestens 70 flüchtigem organ. Lösungsm., u. gegebenenfalls einige P ozent eines mit W. mischbaren aliphat. Alkohols (z. B. n-Amylalkohol) wird auf ca. 150° erhitzt. Mit einem dünnen Film eines derartigen Rostschutzöls überzogene Metalle brauchen später vor dem Aufbringen einer Farbschicht nicht erst entölt zu werden. Beispiel: 15 nichttrocknende Fraktion eines gekochten Leinöls, 2,25 Monoctylorthosphosphat, 8275 Lackbenzin (Terpentinölersatz). Mit einem dünnen (nichttrocknenden) Film dieser Mischung überzogenes Eisen zeigte auch nach 650 Stdn. Lagern bei 110° F u. 100%ig. Luftfeuchtigkeit kein Rosten, ungeschütztes (blankes) Eisen dagegen schon nach 6 Stunden. Unter den gleichen Bedingungen zeigten Eisenproben, die mit verschied. Mineralölen oder nur gereinigtem Leinöl überzogen waren, bereits nach 6 Stdn., mit obiger Mischung ohne Phosphat nach 54 Stdn., mit unfraktioniertem eingedicktem Leinöl nach 22 Stdn. Korrosion. (A. P. 2 472 099 vom 13/5. 1944, ausg. 7/6. 1949.) SCHREINER. 7097

**Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: John D. Calfee und John H. Pearson, Manhasset, N. Y., V. St. A., *Tieftemperaturpolymerisation von Diolen*** mit HF als Katalysator bei Temp. unter 0° in Ggw. eines halogenierten aliphat. KW-stoffes als Lösungsm. für das Diol u. den wasserfreien HF. — Ein Gemisch aus 32 (Teilen) *Butadien* u. 123,5 Äthylidenfluorid (I) wird auf —55° abgekühlt, dazu wird eine auf —78° abgekühlte 11%ig. Lsg. von HF in I innerhalb 20 Min. gegeben. Die Polymerisation wird bei —25° durchgeführt. Es entsteht ein viscoses Öl, welches in Bzl. lösl. ist u. als *trocknendes Öl* verwendbar ist. — Ein ähnliches Prod. wird aus *Methylpentadien-1.3* u. *2.3-Dimethylbutadien-1.3* erhalten. (A. P. 2 460 973 vom 21/6. 1946, ausg. 8/2. 1949.) F. MÜLLER. 7097

**New Wrinkle Inc. und William A. Waldie, V. St. A., *Bereitung von Lackgrundlagen für biegsame Überzüge.*** Man erhitzt ein durch Kolophonium modifiziertes Kunstharz u. ein nicht geblasenes trocknendes Öl bis nahe 305°, fügt weitere Mengen Öl zu u. hält die Temp. des Gemisches zwischen 190 u. 210°, während Luft durchgeblasen wird. Zuletzt setzt man ein Sikkativ zu. — Man verarbeitet z. B. 45 kg modifiziertes Maleinsäurealkyldharz, 55 Liter Leinöl, 22,5 Liter Bzn., 2,75 Liter Solvesso Nr. 2 u. 3,5 Liter 6%ig. Co-Sikkativ „Nuodex“. Zuerst wird das Harz mit 18 Liter Öl geschmolzen u. auf 275° erhitzt, dann das übrige Öl zugegeben, bei 190—205° kräftig Luft eingeblasen, bis die M. Fäden zieht, u. nun werden die übrigen Bestandteile eingerührt. — Weitere Beispiele. (F. P. 945 096 vom 15/4. 1947, ausg. 25/4. 1949. A. Prior. 22/12. 1941.) DONLE. 7097

**Jacobus Rinse und Willem Dorst, Overveen, Holland, *Ölartige Produkte.*** Man kondensiert C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> bei 150—250° bes. 175—275° in Ggw. eines Katalysators (Cd, Zn) mit natür-



lichen oder synthet. Fettsäuren mit mindestens 5 C-Atomen in Ggw. einer Fl., die mindestens teilweise aus einem fetten Öl (*Lein-, Ricinus-, Raps- u. Sojaöl*) besteht bei n. oder erhöhtem Druck. Beispiel: 500 (Teile) Sojaöl, 500 Leinöl, 15 Zn-Weiß werden bei gewöhnlichem Druck 20 Stdn. auf 210° erhitzt, wobei C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eingeleitet wird. Man erhält ein viscoses Öl, das einen nicht klebenden, elast. Film liefert, der gegen W. sehr beständig ist. — Weitere 4 Beispiele. Verwendung für Lacke u. Überzüge. (Schwz. P. 262 284 vom 24/12. 1946, ausg. 16/9. 1949.)

KRAUSS. 7117

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

**F. Cross**, *Übersicht über Polyplaste*. Bericht über die Eigg. u. die techn. Verwertbarkeit von Casein, Celluloseacetat, Nylon, Polymethylmethacrylat, Polyvinylchlorid, Polythen (Alkathen) sowie von Harnstoff- u. Phenol-CH<sub>2</sub>O-Harzen. (Engng. Inspect. 13. 123—30. Herbst 1949.)

NOUVEL. 7170

**Gordon M. Kline**, *Amerikanische Kunststoffentwicklung im Jahre 1949*. Übersicht über Neuerungen auf dem Gebiet der Epoxyd-Harze (Äthylenoxyd-Polymerisate), Vinylharze, Äthylenpolymerisate, Styrolharze, Silicone, Nylonharze, Phenolharze, Polyester- u. Alkydharze sowie über deren Verarbeitung u. Anwendung. (Kunststoffe 40. 59—61. Febr. 1950.)

NOUVEL. 7170

**Rudolf Nitsche**, *Was erwarten wir von der Kunststoff-Normung?* (Hierzu vgl. C. 1950. I. 921.) Vortrag über Benennungen, Begriffe u. Einteilungen auf dem Gebiet der Polyplaste, über Prüfungsverf. für Roh- u. Hilfsstoffe, Massen, Halbfabrikate u. Formstücke sowie über Güte-Normen u. Werkzeug-Normen. (Kunststoffe 40. 63—66. Febr. 1950.)

NOUVEL. 7170

**Richard Lepsius**, *Zur Systematik natürlicher und synthetischer organischer Werkstoffe*. 20. Mitt. Hinweis auf den Aufbau von Makromoll. auf Grundlage von Si, Ge u. P. (Kunststoffe 40. 57—58. Febr. 1950.)

NOUVEL. 7170

**Dow Chemical Co.**, Midland, Mich., übert. von: **Joseph W. Britton** und **Robert C. Dossler**, Midland, Mich., V. St. A., *Polymerisieren von Vinyl- und Vinylidenverbindungen*, bes. Vinylhalogenid (I) in Ggw. von Perverbb. als Katalysatoren, von 0,005—0,05 g (At.-Gew. Cr oder Al pro g Mol I) eines Cr- oder Al-Satzes bei p<sub>H</sub> 1—3, bes. 1,8—2,8. Vorteilhaft wird in Ggw. eines mit W. mischbaren organ. Lösungsm. oder dessen wss. Lsg. u. bei —10 bis 50° gearbeitet. Man gibt z. B. zu einer Mischung aus gleichen Gewichtsteilen Vinylchlorid (II) u. 80 Vol.-%ig. wss. Methanol HNO<sub>3</sub> bis p<sub>H</sub> 1,4, (bezogen auf II): 0,3 (Gew.-%) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2,212 AlCl<sub>3</sub> u. hält 24 Stdn. bei 40°; 85% Ausbeute. Statt AlCl<sub>3</sub> kann man auch CrCl<sub>3</sub> anwenden. (A. P. 2 473 005 vom 2/8. 1943, ausg. 14/6. 1949.)

PANKOW. 7173

**Wolsey Ltd. und Peter Alexander**, England, *Emulsionspolymerisation von Vinylverbindungen*. Man dispergiert die Substanzen, wie Styrol, Methacrylsäuremethylester, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, in W. mit Hilfe hochfrequenter Schwingungen von mindestens 5000 Cyclen/Sek. (5 kc) u. bes. mehr als 8 kc. Dabei lassen sich in den Emulsionen Konz. von maximal 20—25 Gew.-% erreichen. Die Polymerisation kann z. B. so erfolgen, daß die überwiegende Emulsion abseits der die hochfrequenten Schwingungen erzeugenden Quelle behandelt u. eine kleine Menge kontinuierlich in einen Behälter geleitet wird, in dem die Schwingungen erzeugt werden. Die hochfrequenten Ultraschall-schwingungen können in bekannter Weise entstehen u. in besonderen Vorr. (Zeichnungen im Original) angewendet werden. — Als Katalysatoren benützt man z. B. Perverbindungen. — Beispiele. (F. P. 946 454 vom 9/5. 1947, ausg. 3/6. 1949. E. Priori. 9/5. 1946 u. 22/4. 1947.)

DONLE. 7173

**Cie. Française Thomson-Houston**, Frankreich, **Mayer M. Safford** und **Edwin L. Mincher**, V. St. A., *Stabilisierung von Polyvinylhalogeniden, ihren Copolymerisaten mit Vinylacetat, -propionat, -butyrat, -hexoat, -acetobutytrat, -chloracetat, -chlorpropionat, Methacrylsäureestern, Vinylidenhalogeniden; Copolymerisaten aus Vinylchlorid, Vinylacetat u. Methacrylsäureäthylester*, usw. durch Verbb. der allg. Formel (R)<sub>3</sub>-Si-O-Pb-O-Si-(R)<sub>3</sub> (R = einwertiger Alkyl-, Aryl-, Aralkylrest). Herst. von *Pb-Trimethylsilanolat* (II): eine Lsg. von *Trimethylsilanol* (I) in Ae. wird 15 Stdn. über wasserfreiem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet; dann gibt man zu einer 30 (Gewichtsteile) I enthaltenden Menge der Lsg. 15 PbO (zuvor 1 Stde. im Ofen auf 100° erhitzt), rührt das Gemisch einige Tage, hält es mehrere Tage bei ca. 0°, hebt die äther. Lsg. ab, verjagt den Ae. u. das überschüssige I u. erhält nach dem Trocknen II, Pulver, im Vakuum Zers. bei 180°. — 60 (Teile) Polyvinylchlorid werden mit 1 oder 2 II u. mit 39 oder 38 Triäthylphosphat gemischt. Stabilisierende Wrkg. gegen Wärme u. Licht. — An weiteren Verbb. sind genannt: die Pb-Silanolate von Triäthyl-, Triphenyl-, Tributyl-, Methyläthyl-, Äthyläthyl-, Äthylmethyl-, Triphenyl-, Phenyl-



dimethyl-, Tritolyl-, Tribenzylsilanol, die analog hergestellt werden. (F. P. 946 322 vom 8/5. 1947, ausg. 31/5. 1949. A. Prior. 13/5. 1946.) DONLE. 7173

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: Milton R. Radcliffe, Glen Rock, N. J., V. St. A., *Wärmestabilisator für Vinylidenchloridpolymerisate oder -mischpolymerisate*, bestehend aus Polyglykolen, mehrwertigen Alkoholen mit 3 u. mehr OH, deren Kondensationsprodd. mit sich selbst u. mit Glykolen u. Polyglykolen u. aus partiellen Estern u. Äthern irgendeiner der eben genannten Verbindungen. Einfache Glykole sind nicht brauchbar, da sie zu flüchtig sind. Genannt sind: Di- bis Pentaäthylenglykol, Di-, Tri- oder Tetrapropylenglykol, Äthylpropylenglykol, Glycerin, Pentaerythrit, Mannit, Sorbit, Di-, Triglycerin, Glycerin-, Pent erythrit-, Mannitglykoläther, Triäthylenglykolcitrat, Diäthylenglykoltartrat oder -lactat, Triäthylenglykolykolat, Äthylenglykolpentaerythritäther, Mannit- oder Sorbitmonoglykolat, Sorbitmonoacetat. Die stabilisierten Polymerisate sind gegen Beimengungen von Fe oder Fe-Verbb. unempfindlich, man kann ihnen daher Fe-Pigmente zusetzen oder sie in Vorr. aus Fe vorarbeiten, die von ihnen nicht korrodiert werden. (A. P. 2 459 746 vom 9/4. 1945, ausg. 18/1. 1949.) PANKOW. 7173

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, Paris, übert. von: Jean Delorme, Bron, und René Bluma, Asnières, Frankreich, *Lösungs- und Plastifizierungsmittel für Vinylharze*, bzw. Klebmittel zum Befestigen von Polyvinylchlorid (I)-Filmen auf Metall, bestehend aus Benzaldehyd (II) mit 15% I, bzw. Lack, bestehend aus einer klaren, nicht gelärten Lsg. von I u. II. Statt II können die verschiedenartigsten Aldehyde verwendet werden. II u. Isovaleraldehyd lösen I in der Nähe des Kp. vollständig auf. Aromat. Aldehyde dispergieren I bei Raumtemp. zu einer stark viscosen Fl., die mit steigender Temp. selbst bei hohen Konz. fl. wird. Die Dispersionen sind stabil u. scheiden beim Abkühlen I nicht ab. Mit Ketonen, z. B. Methylcyclohexanon oder Mesityloxyd, die bekanntlich gute Lösungsmittel für I sind, erhält man Lsgg., die zu schnell gelieren. Man kann mit Aldehyden bei Raumtemp. Lsgg. mit bis zu 25% I erhalten, die als Klebmittel, Lacke u. zur Herst. von Filmen verwendbar sind. Ausgezeichnete Klebkraft hat eine 15%ig. Dispersion von I in II. Schnelltrocknende Lacke erhält man aus 10–12%ig. I-Dispersionen in Aldehyden. (A. P. 2 470 761 vom 21/5. 1945, ausg. 24/5. 1949, F. Prior. 30/7. 1943.) KONARSKY. 7173

Peter L. Nichols jr. und Lee T. Smith, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Zusatzstoff für Vinyl- und Acrylharze*, bestehend aus Stärkeäthern (Benzyl-, Allylstärke, Methylbenzyl-, Äthylbenzyl-, Äthylallylstärke, Benzyl-, Allylstärkeacetat), die den Harzen in bis zu gleicher Menge zugesetzt werden. — Man löst 90 (Teile) *Polyethylacrylat* mittlerer Viscosität in Äthylchlorid, schüttelt mit einer Lsg. von 10 Benzylstärke. (2.2-Benzylgruppen pro Glucoseeinheit) in Äthylchlorid, gießt zu einem Film, der 1 Tag auf 80° erwärmt wird; opak, Zugfestigkeit 3000 lbs/sq.in. (vor dem Zus. der Benzylstärke 700 lbs/sq.in.), wird spröde bei nahe -40° (-5°), erreicht 20–30° höher als vor dem Zusatz. Klebrige Polymere verlieren ihre Klebrigkeit. (A. P. 2 458 191 vom 26/1. 1945, ausg. 4/1. 1949.) PANKOW. 7173

Interlake Chemical Corp. und George Otto Orth jr., V. St. A., *Herstellung von Copolymeren*, die in W. unlösl. sind, jedoch ammoniakal., beim Trocknen an der Luft ein wasserunlösl. Prod. hinterlassende Lsgg. bilden. Man polymerisiert ein *Styrol* mit einer *Maleinsäureverb.* u. einem niedrigen, aliphat., einwertigen Alkohol u. verwendet dabei pro 1 Mol Maleinsäureanhydrid (I) 1–1,5 Mol. Styrol (II) u. 0,65–1,5, bes. 1 Mol Alkohol (der 1 bis 6 C-Atome enthalten soll). — Man kann z. B. die 3 Komponenten gleichzeitig miteinander mischen u. erhitzen, gegebenenfalls in Ggw. eines Peroxydkatalysators. — Man kann auch II u. I in einem flüchtigen Lösungsm., wie Methyläthylketon, bis zur Beendigung der Polymerisation erhitzen, dann den Alkohol u. allenfalls ein Veresterungs- u. Polymerisationskatalysator zufügen u. zuletzt das Lösungsm. verjagen. — Schließlich läßt sich zuerst I mit dem Alkohol in den Monoester überführen u. dieser weiterhin mit II behandeln. — Die Harze sind in polaren, nichtwss. Lösungsmitteln, wie Aceton, Äthylacetat, Amylacetat, Amylalkohol, Dioxan, Äthylenglykolmonobutyl- oder -äthyläther, lösl. u. in nichtpolaren Fl., wie Bzl., Toluol, Xylol, Bzn., unlöslich. Wss. Lsgg. gewinnt man durch Zugabe von NH<sub>3</sub> oder anderen Basen; mit kleinen Mengen an Base bilden sich nur gequollene oder teilweise gelöste Produkte. — Die Polymeren werden als kalthärtende Leime für Holz, Leder, Harzmassen u. dgl.; zum Wasserdichtmachen, Reichichtmachen, Schlichten von Textilien; zum Leimen von Papier; zum Herst. von Kitten usw. verwendet. Bes. geeignet sind sie für die Behandlung von Proteinen, wie Wolle. — Z. B. mischt man 0,15 Mol. frisch dest. II, 0,15 frisch dest. I, fügt 0,15 Mol. A. u. 0,06 Mol. tert. Butylhydroperoxyd hinzu u. erhitzt die Lsg. 16 Stdn. auf 90°. Das wasserklare, feste Prod. löst sich in wss. NH<sub>4</sub>OH (0,004 g NH<sub>3</sub>/g Lsg.) zu einer 5%ig. Lsg., die auf Glasplatten schnell trocknet u. wasserunlösl. Filme bildet. 20%ig. Harzls. eignen sich zum Leimen







fernung der Lösungsmittel kann weitere Kondensation zu unlösl. u. unschmelzbaren Prodd. erfolgen. Löst man sie zusammen mit ca. 15—60 Gew.-% Äthylcellulose, so entsteht beim Verdampfen der Lsg. ein beständiger, biegsamer u. wasserdichter Film. — Die Hydrolyse der Gemische an Si-Verbb. soll unter so mäßigen Bedingungen (Verwendung eines Lösungsm. usw.) erfolgen, daß der größte Teil der auftretenden Gruppen  $R'_2SiO$  in das Copolymere eingefügt wird. — Z. B. läßt man zu 53,5 g Methyltriäthoxysilan u. 14,8 g Dimethyl-diäthoxysilan bei n. Temp. 15 g 12,5%ig. HCl tropfen, erhitzt 10 Min. unter Rückfluß, fällt das Copolymere mit überschüssigem W., löst es in Ae., wäscht es mit konz. HCl, dann mit W., dampft ein, erhitzt 1 Stde. auf 100°, vermischt das weiche Gel mit 10—50 Gew.-% Äthylcellulose, löst in Toluol u. verarbeitet auf Filme usw. — Weitere Beispiele. (F. P. 942 807 vom 18/2. 1946, ausg. 18/2. 1949. A. Prior. 28/2. 1945.)

DONLE. 7189

Emery Industries, Inc., übert. von: Latimer D. Myers und J. D. Fitzpatrick, Cincinnati, O., V. St. A., *Plastifizierte Prolamine*. Ester aus höhermol. ungesätt. aliphat. Säuren mit 20—22 C-Atomen (aus Fischölfettsäuren) u. einwertigen Alkoholen, bes. Propyl- oder Butylalkohol, oder bes. Nitrile höhermol. ungesätt. Säuren, z. B. Ölsäurenitril, werden durch Erwärmen mit wss.  $CrO_3$ -Lsg. zu einem erheblichen Teil an der Stelle der Doppelbindung gespalten. Das aus niedermol. Fettsäure u. dem Halbester bzw. Halbnitril einer zweibas. Säure bestehende Reaktionsprod. wird nach dem Abtrennen von nicht umgesetztem Ester bzw. ohne weitere Reinigung einem Protamin, bes. Zein, in einer Menge von 5—50% (berechnet auf die Mischung) als Plastifizierungsmittel zugesetzt. — 500 (Teile) Ölsäurenitril, roh (0,4% freie Fettsäure; JZ. 95,7) werden dreimal nacheinander mit je  $\frac{1}{3}$  einer aus 760  $CrO_3$ , 1900 konz.  $H_2SO_4$  u. 3040 W. bestehenden Lsg. unter Rühren bei 80—90° behandelt, wobei die verbrauchte Lsg. jedesmal entfernt wird. Nach dem Durchschütteln des Reaktionsprod. mit 2% konz.  $H_2SO_4$  u. Waschen mit W. erhält man 563öliges Prod. (JZ. 0,5), das außer einigem Nebenprod. u. nicht umgesetztem Nitril Pelargonensäure u. 8-Cyanoctansäure enthält. — Werden 50 des Oxydationsprod. mit 50 nichtplastifizierten Zein vermischt u.  $\frac{1}{2}$  Std. auf dem Dampfbad auf 90° erwärmt, so erhält man eine homogene, gummiartige, zum Verformen geeignete M. mit guter Zugfestigkeit. — 1 Beispiel. (A. P. 2 470 515 vom 5/7. 1946, ausg. 17/5. 1949.)

ASMUS. 7199

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

—, *Über die Bedeutung des Ausdrucks „mit vulkanisierbares“ Plastiziermittel*. Richtigstellung der Angabe von NEWTON u. ROSTLER (J. Rubber Res. 17. [1948.] 177), daß völlig gesätt. KW-Stoffe sich nicht leicht mit Rohkautschuk (außer in Mengen von z. B. 2%) mischen lassen u. bei der Vulkanisation stören, durch JUVE, der nachweist, daß eine Mischung aus 70 (Gewichtsteilen) medizin. Paraffin u. 100 Teilen Kautschuk ein weiches, aber elast. Vulkanisat gibt. (J. Rubber Res. 18. 49. Mai 1949.) PANKOW. 7226

W. H. Heinlen jr., *Beschleunigungsstudie an verstärkenden Glühofenruß in Naturkautschukreifensohlen*. Empfohlen wird 1,2% Goodrite Erie + 0,8% Goodrite Vultrol. (Rubber Age [New York] 65. Nr. 4. 431—34. Juli 1949. Cleveland, O., B. F. Goodrich Chemical Co.) ESCH. 7226

H. A. Brändle, C. W. Sweitzer und H. C. Steffen, *Anwendung von sehr feinem Glühofenruß in Tieftemperatur-GR-S*. Der VFF Glühofenruß Statex K aus Erdgas wird verglichen mit einem ebenfalls sehr feinteiligen HAF Glühofenruß aus Erdöl. In 50% Vermischungen in Kaltkautschuk X-485 zeigt VFF niedrigere MOONEY-Viscosität u. größere Abquellung in Benzol. Die Sauerstoffaufnahme des VFF bei Erhitzungen im Luftofen bei 177°, 232° u. 399° u. in Reifenvulkanisaten in der BIERER-DAVIS-Bombe ist geringer als bei HAF, die Reißdehnung ist bei VFF größer, frisch 122%, gealtert 119%. Ergebnisse von Straßenabnutzverss. werden angeführt. (Rubber Age [New York] 64. Nr. 6. 708—10. März 1949. New York, N. Y., Columbian Carbon Co.) ESCH. 7226

C. G. Cashion, *Bleibende Zusammendrückung bei Nitrilkautschuken abhängig vom Mischungsaufbau*. Ratsam ist Benutzung von Thiurambeschleunigern, bes. auch als Schwefelbspalter ohne Schwefelzusatz, wobei durch Zusatz von Benzothiazyl-disulfid oder N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-sulfenamid Anbrennen verhütbar ist. Ohne Schwefelzusatz ist der Nitrilgeh. im benutzten Copolymer belanglos; man kann ihn durch Verdünnung mit Kautschuk, GR-S oder Regenerat senken. Der Vulkanisationskoeff. ist 1,4 für 10°. Als Ruße sind Glühofenruße vorzuziehen; Mineral-Füller können bei Adjustierung der Beschleunigung benutzt werden. Anschließend an Vulkanisation kann längeres Erhitzen auf 100° erheblich verbessern (Rubber Age [New York] 65. Nr. 3. 307 bis 312. Juni 1949. Akron 1, O., Xylos Rubber Co.) ESCH. 7226







biegsame, aber schlagfeste Stoffe. Die elast. Mischungen dienen für Reifen, Schläuche, für wasserfeste Kleidung, Schwimmgestelle, Brennstoffbehälterfüllungen, chemikalienfeste Auskleidungen, Behälterdichtungen, Klebmittel. Die mit Phenolharz stark gefüllten Mischungen können gepulvert u. so geformt werden. Vinylharze, Harnstoff-, Melamin-HCOO-Harze u. andere Zusatzstoffe können mit verarbeitet werden. — Eine Mischung enthält z. B. 100 (Gewichtsteile) Butadien-Acrylnitrilmischpolymerisat (mit 40% Acrylnitril), 25–40 Phenolharz (sauer kondensiertes, mit I neutralisiertes Phenol-CH<sub>2</sub>O-Harz), 25–120 Vinylharz (Mischpolymerisat mit ca. 88,5% Vinylchlorid, Rest Vinylacetat), 2 S u. 1 Benzothiazylsulfid. Sie wird als 1/8 Zoll starke Klappe 10 Min. bei 140° vulkanisiert. (A. P. 2 459 739 vom 1/4. 1944, ausg. 18/1. 1949.) PANKOW. 7237

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

Ss. F. Dronow, *Dynamische Theorie der Herauslösung von Stoffen nach der Diffusionsmethode*. 1. u. 2. Mitt. Erörterung der theoret. Grundlagen der Diffusion. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 23. Nr. 10. 15–19. Nr. 11. 24–29. Okt./Nov. 1949. Zentrales wiss. Forschungsinst. der Zuckerind.) ЕСКЕ. 7412

Dietrich Becker, *Die Eignung verschiedener Schwefelsorten für den Zuckerfabrikbetrieb*. Für die Herst. des bei der Zuckerfabrikation benutzten SO<sub>2</sub> sind reine Schwefelsorten erforderlich. Die verschied. Gewinnungsverf. des Schwefels sowie die analyt. u. prakt. Prüfungen werden erörtert. Wesentlich für den prakt. Betrieb ist nach Feststellung genügender Reinheit die Eignungsprüfung durch eine Verbrennungsprobe unter Betriebsbedingungen. (Zucker 2. 4–8. Febr. 1949. Dormagen.) ТÖДТ. 7412

Nebel, *Grundbegriffe und deren Zusammenspiel bei den Kristallisationsvorgängen in Zuckerlösungen der Zuckerfabrikation*. (Zucker 2. 200–04. 15/10. 1949.) NOUVEL. 7416

Ju. M. Swirbljanski, A. K. Wolobujewa und D. R. Abragam, *Kinetik der Saccharosekristallisation in unreinen Zuckerlösungen*. Vff. untersuchten den Einfl. des spezif. Geh. der festen Phase im Utfel u. der Kristallgröße auf die Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Unterss. ergaben, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit vom %-Geh. der Zuckerkristalle im Utfel, d. h. vom spezif. Zuckergeh. in der zwischenkristallinen Melasse in bezug auf den festen kristallin. Zucker abhängig ist. Mit der Erhöhung dieses spezif. Zuckergeh. erhöht sich die Beweglichkeit des Utfels u. vermindert sich die Stärke der „unbeweglichen Schicht“ auf den Flächen der Kristalle; mit der Erhöhung der Stärke dieser Schicht erhöht sich die Kristallisationsgeschwindigkeit. Ferner wurde eine direkte Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit der Saccharose von der Kristallgröße experimentell festgestellt. (Сахарная Промышленность [Zucker-Ind.] 23. Nr. 1. 10–15. Jan. 1949.) R. RICHTER. 7416

Ottomar Wolff, *Bilanz der Trockensubstanz der Kartoffel bei der Stärkefabrikation*. Bei einer gut geführten Verarbeitung lassen sich von der Gesamtstärke der Kartoffel 90–93% als Stärkemehl gewinnen. Als wertvolles Nebenprod. ist die Pulpe zu nennen, welche entweder frisch (roh u. gedämpft) nach der Einsäuerung oder aber getrocknet als Viehfutter verwertet wird. Eine Verwertung des Fruchtwassers als Eiweißquelle ist in n. Zeiten nicht rentabel. Man kann es aber mit Vorteil zusammen mit den Waschwässern verrieseln bzw. verregnen, um die wertvollen gelösten Inhaltsstoffe dem Pflanzenwachstum nutzbar zu machen. (Ernähr. u. Verpfleg. 1. 18–19. Jan. 1949.) GRIMME. 7448

Ottomar Wolff, *Beiträge zur Kenntnis der Kartoffelstärke*. 1. Mitt. *Die Messung der Ergiebigkeit der Stärke*. Mit Tabellen u. Kurven belegte Angaben über die technolog. Auswertung des Kleisterbildungsvermögens von Stärken. (Stärke 1. 139–40. Dez. 1949.) SCHINDLER. 7448

Blattmann & Co., Schweiz, *Herstellung neuer Abbauprodukte von Stärke, die sich von den bekannten Dextrinen und löslichen Stärken unterscheiden*. Man geht von einer Stärke aus, die mit einem Abbaumittel imprägniert wurde, gegebenenfalls im Vakuum u. nach vorheriger partieller Trocknung. Diese Stärke wird einem chem. Abbau im Vakuum durch Anwendung von Wärme mit fortschreitender Verminderung des Wassergeh. unterworfen, bis sie prakt. kein W. mehr enthält; dann setzt man sie (allenfalls nach Inaktivierung der Abbaumittel) einer therm. Zers. unter Ausschluß von O<sub>2</sub>, also im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre, aus u. kühlt sie in Abwesenheit von O<sub>2</sub> ab. — Der Abbaubereich ist sehr ausgedehnt u. reicht von der ursprünglichen Stärke über in kaltem oder warmem W. lösl. Prodd. bis zu alkohollösl. Dextrin. Als Ausgangsstoffe eignen sich außer Kartoffel- oder Tapiocastärke auch Mais- u. Weizenstärke. — Z. B. erhitzt man 800 kg Kartoffelstärke unter Vakuum im Rührautoklaven auf eine Außentemp. von 70–90°, bis der Wassergeh. auf 9–10% gesunken ist. Dann leitet man 390 g HCl-Gas ein, erhitzt im Vakuum während 4 Stdn. allmählich auf 120°, nun rasch auf 168° u. hält



bei dieser Temp., bis eine Probe sich in kaltem W. klar löst. Die M. wird im Vakuum abgekühlt. — Weitere Beispiele. — Die Prod. zeichnen sich durch weiße bis klare gelbe Farbe aus u. werden zum Appretieren, zum Leimen von Papier usw. verwendet. (F. P. 944 654 vom 2/4. 1947, ausg. 12/4. 1949. Schwz. Priorr. 2/4. 1946 u. 8/1. 1947.)

DONLE. 7449

## XV. Gärungsindustrie.

I. A. Preece, *Ausschnitt aus dem Enzymgebiet*. Überblick über die wichtigsten Erkenntnisse des Enzym-Gebiets. Der Zusammenhang zwischen Enzym u. Co-Enzym wird aufgezeigt u. die Rolle, die Adenosindi- u. -triphosphat, sowie Co-Zymase im Fermentierungsprozeß der Hefe bei der alkoh. Gärung spielen, bes. erläutert. (J. Inc. Brewers' Guild 35. 5—17. Jan. 1949.)

WALCKER. 7506

B. Drews, *Grundsätzliches zum Ersatz des Hefenmalzes durch Nährpräparate in der Kornbrennerei*. Bei Mangel an Malz kann man für die Ernährung der Hefe auch Hefenextrakt, Trockenhefe unter Zusatz von N- u. P-haltigen Verb., oder auch anorgan. Salze dem gesäuerten Hefengut zufügen. Angaben über die Anwendung der Nährpräparate. (Braunweinwirtschaft 3. 81—82. 2. Märzheft 1949.)

SALM. 7532

L. Fletcher, *Brauersuch mit einer neuen Hopfenvarietät*. Die Hopfenvarietät OT 48 hat sich (ähnlich OR 55 u. OJ 47) als ziemlich resistent gegenüber Verticillium wilt erwiesen. Im kleinen Rahmen vorgenommene Brauvers. haben gezeigt, daß dieser Hopfen dem Bier keinen unangenehmen Beigeschmack erteilt. Seine Verwendung kann daher für weitere Brauvers. empfohlen werden. (J. Inst. Brewing 55. [N. S. 46] 369—70. Nov./Dez. 1949. Edinburgh, Abbey u. Holyrood Brauereien.)

WALCKER. 7540

Max Keßler, *Bierklärung mit Filtermasse, Filtrierschichten, Kieselgur oder Bierzentrifugen*. (Brauwelt, Ausg. B. 1949. 713—17. 13. Okt.)

NOUVEL. 7550

L. R. Bishop, *Stickstoffverbindungen von Würze und Bier*. 2. Mitt. Fraktionierung der Würze- und Bierstickstoffverbindungen durch Fällung mit Phosphorwolframsäure. Zur Abschätzung der Größenordnung der N-Verb. wurde Würze in steigenden Mengen mit Phosphorwolframsäure versetzt. Es ergaben sich sprunghafte Änderungen in der Größe der Ndd., welchen auch Sprünge in der Zus. entsprachen. Hochmol. Proteine zeigen einen geringen Geh. an freiem Amino-N, während einfache Monoaminosäuren bis zu 100% aufwiesen. In Bier wurden die entsprechenden Komplexgruppen in ähnlichen Beträgen gefunden, wie sie den einfachen durch Hefe red. oder völlig abgebauten Verb. entsprachen. (J. Inst. Brewing 55. 147—56. Mai/Juni 1949.)

HAEVECKER. 7550

J. L. Shimwell, *Untersuchungen über das Zährwerden von Bier*. 3. Mitt. Zährwerden verursacht durch Lactobacillus-Arten. (2. vgl. J. Inst. Brewing 54. [1948.] 237.) Morphologie, Physiologie u. Kultur von Lactobacillus pastorianus var. brownii als Erreger der Bierkrankheit werden beschrieben. (J. Inst. Brewing 55. 26—29. Jan./Febr. 1949.)

SCHINDLER. 7550

Walter Carlé, *Schädigungen an Reben durch U 46*. Die Rebe ist gegen den Wuchsstoff U 46 (BASF) überaus empfindlich. Daher ist gründlichste Reinigung der Gefäße u. Geräte, die mit U 46 in Berührung waren, notwendig, wenn sie im Weinbau Verwendung finden. (Weinbau 4. 401. Okt. 1949. Oppenheim/Rhein. Landeslehr- u. Vers.-Anst.)

KIELHÖFER. 7554

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

A. S. Freeborn, *Der p<sub>H</sub>-Wert in der Nahrungsmittelindustrie*. Einleitende Ausführungen zu diesem wichtigen Thema: Definition des p<sub>H</sub>, Neutralisationsvorgang, Pufferlsgg., Meßmethoden. (Food 18. 334—36. Nov. 1949.)

FREYTAG. 7630

John S. Trevor, *Die große praktische Bedeutung der quaternären Ammoniumsalze*. Die komplexen, oberflächenakt. quaternären Ammoniumsalze sind geruch- u. farblos u. besitzen einen nur ganz schwachen Geschmack. In wss. Lsgg. sind sie ungiftig u. stabil selbst bei niedrigen p<sub>H</sub>-Werten. Sie sind baktericid, teilweise sogar insekticid, fördern die Korrosionsresistenz von Metalloberflächen u. sind einfacher u. sicherer in der Anwendung als Rostschutzöle. Sie besitzen ferner Schaum- u. Emulgierwirkung. In der Lebensmittelindustrie sind sie geeignet als Desinfektionsmittel, Fungicide u. Netzmittel. (Food 18. 309—10. Okt. 1949.)

HÜCKSTÄDT. 7630

Gottfried Veit, *Automatische Temperatur- und Programmregelung. Druckkühlung und Überdruckkochung*. Vorr. zum Einkochen bzw. Sterilisieren von Konserven. (Obst- u. Gemüse-Verwert.-Ind. 35. 24—27. 26/1. 1950.)

NOUVEL. 7634

Josef Schormüller, *Über den Aminosäuregehalt von Proteinen und eiweißhaltigen Lebensmitteln vorwiegend pflanzlicher Herkunft*. VI. bestimmte Cystin (I) u. S in einer Reihe pflanzlicher u. tier. Proteine bzw. in proteinhaltigen Nahrungsmitteln, Proteinkonzentraten



u. diätet. Nährmitteln, wobei sich hinsichtlich der biol. Bewertung der verschied. Substanzen auf Grund des I-Geh. ergab, daß neben den bekannt I-reichen tier. Proteinen die Eiweißstoffe der Getreidemehle, von Kastanien, Eichel, Lupinen- u. Maisvollmehl, die Proteine u. Proteinkonzentrate der Ölsamenmehle u. Ölsamenschrote, Maiscweißpräpp., Kartoffeleiweiß u. einige diätet. Proteinhydrolysate als gute Quellen für I anzusehen sind. Hefen u. Mycelcweiß weisen geringen I-Geh. auf; eine Ausnahmestellung unter den geprüften Pilzeiweißproben nimmt Kefirpilzeiweiß ein, das hinsichtlich seines I-Geh. in die Gruppe tier. Proteine einzuordnen ist. Es wird der I-Geh. u. damit zusammenhängend der prozentuale Anteil an I-S diskutiert u. seine Veränderung im Gange der Aufarbeitung von Naturprodd., z. B. bei der Entbitterung von Rapsschrotpreßrückständen sowie bei der Gewinnung von Proteinkonzentraten aus Rapsschrot, Gras u. Blättern, Mais u. Kartoffeln verfolgt. Werte der Literatur für die einzelnen Proteingruppen u. Lebensmittel sind in Tabellen zum Vgl. ausführlich zusammengefaßt. (Ernähr. u. Verpfleg. 1. 93—104. Juni 1949. Berlin-Dahlem, Robert-Koch-Inst. für Hygiene u. Infektionskrankheiten.) SCHORMÜLLER. 7646

E. Bongartz, *Über ein neues Eiweißnährbrot*. Vf. empfiehlt zur Deckung der Eiweißlücke ein mit Eiweißkonzentrat nach LINTZEL (auf Milchgrundlage aufgebaut) angereichertes Brot. (Getreide, Mehl, Brot 4. 8—9. Jan. 1950.) HAEVECKER. 7674

D. W. Kent-Jones, *Der Nährwert des Brotes*. Auf Grund der Betrachtung von Zus. u. Vitamingeh. von hellen u. dunklen Broten kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Unterschiede im Nährwert gering sind u. keine der beiden Sorten den Vorzug verdient. (Brit. Food J. 52. 1—4. Jan. 1950.) HAEVECKER. 7674

Carl Grüner, *Ein neuartiger Flächenpasteurisierapparat für dünnflüssige Säfte*. (Obst- u. Gemüse-Verwert.-nd. 35. 56. 23/2. 1950.) NOUVEL. 7706

Kuo-Chun Chin, *Zweiter Versuch der Herstellung von Soja-Saucen in Frankreich*. In Fortsetzung früherer Verss. untersucht Vf. die günstigsten klim. Bedingungen für die Herst. von Soja-Saucen. Die Qualität der letzteren verbessert sich mit der Zeitdauer ähnlich wie die Qualität des Weins sich durch Lagern verbessert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 266—67. 17/1. 1949.) WALCKER. 7714

B. S. Thomas und Eleanor Jones-Evans, *Thermostabile Bakterien*. 1. Mitt. Thermostabile Bakterien halten eine 1/2std. Erhitzung auf 63—64° in Milch aus. Vff. führten Unterss. durch an Eutermilch, bäuerlichen Milchgeräten, Sammelmilch in Molkereien, Milchpulver u. Molkereimaschinen mit dem Ergebnis, daß ungenügende Sterilisation der Geräte u. Maschinen mit nur warmem W. die Hauptursache eines Befalles war, während Sterilisation mit Dampf, kochendem W. oder Chlor als ausreichend angesehen werden konnte. (Milk Ind. 29. 43—47. Mai 1949.) GRAU. 7756

S. B. Thomas und Eleanor Jones-Evans, *Thermostabile Bakterien*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Das Wachstum der thermostabilen Bakterien (I) in gut gekühlter u. bei niedriger Temp. gelagerter Milch ist im allg. nur gering. Die I in Milch bestehen aus 70% Mikrobakterien (*M. lacticum*, *M. flavum* u. *M. liquefaciens*), 15% Mikrokokken (*M. luteus*, *M. varians*), 10% aeroben Sporenträgern (*Bacillus cereus*, *B. circulans*, *B. subtilis*) 3% gramnegativen Stämmen (*Achromobacter*- u. *Alcaligenes*-Arten), 1% Streptokokken (*Str. thermophilus*, *Str. faecalis*) u. 1% Aktinomycceten u. Hefen. Sterile Milch zeigt nach Animpfung mit Mikrobakterien unter gleichen Bedingungen stärkeres Wachstum der I; pasteurisierte Milch ergibt nach Animpfung mit Mikrokokken ein ähnliches Bild. (Milk Ind. 29. 42—45. Juni 1949.) GRAU. 7756

S. B. Thomas und Eleanor Jones-Evans, *Thermostabile Bakterien*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Unterss. über mögliche Quellen der Verunreinigung mit thermostabilen Bakterien (I) an Milchkannen, Spül- u. Waschwasser, Stalluf u. -schmutz, Weichen u. Euter der Kühe, Erde u. Melkerhänden. Kurze Angabe über eine Qualitäts- u. bakteriolog. Probe. Je nach Ausfall dieser Proben Einteilung der Milch in 4 Klassen: 1. Gute Haltbarkeit u. geringer Geh. an I, 2. Gute Haltbarkeit u. hoher Geh. an I, 3. schlechte Haltbarkeit u. geringer Geh. an I u. 4. schlechte Haltbarkeit u. hoher Geh. an I. Die Gesamtbeurteilung der Milch in Gruppe 1 ist gut; die Güte sinkt über Gruppe 2 u. 3 nach 4, die als schlecht gilt. (Milk Ind. 30. 50—54. Juli 1949.) GRAU. 7756

S. B. Thomas, *Niedrige Keimzahl thermostabiler Bakterien*. Konstante niedrige Keimzahl ist immer ein Zeichen steriler Behandlung der Milch. Gelegentlich auftretender niedriger Geh. an thermostabilen Bakterien (I) kann hervorgerufen werden durch vorübergehend bessere Reinigung der Geräte, Entw. thermolabiler Bakterien u. Adsorption von I an Milchstein. (Milk Ind. 30. 56—61. Aug. 1949.) GRAU. 7756

Walter Kilp, *Schlempe aus Maisschälkleie*. Während der warmen Hauptverzuckerung u. der Gärung der Maisschälkleie wird hochmol. Eiweiß abgebaut u. in eine leichter verdauliche Form übergeführt. Deshalb ist der Milchertrag bei Verfütterung der Schlempe



um 10—30% höher als bei der direkten Verfütterung der Maiskleie. (Branntweinwirtschaft 3. 100. 1. Aprilheft 1949.) SALM. 7782

**B. Drews und F. Hayduck**, *Verfütterung von Melasseschlempe*. Durch Mischen von 1 (Teil) Melassedickschlempe, enthaltend 25—30% W., mit 3 Trockenschnitzeln entstehen ohne Antrocknen gut haltbare, streufähige Melassedickschlempe-Schnitzel. Die schädliche Wrkg. des hohen Kaliegh. auf den Gesundheitszustand der Tiere hat man früher überschätzt. Die Verdaulichkeit ist günstig, der Futterwert ungefähr so groß wie der von Rübenschnitzel. (Branntweinwirtschaft 3. 225—28. 1. Augustheft 248—50. 2. Augustheft 1949. Berlin N 65, Inst. für Gärungsgewerbe.) SALM. 7784

**Karl Schiller**, Back- und Puddingpulver, Vanillinzucker, Kinder-Nährmittel. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.Ges. 1950. (VII + 152 S. m. 5 Textabb.) gr. 8°. DM 12,80.

**Karl Schiller**, Suppen, Soßen, Würzen und Brüherzeugnisse. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.Ges. 1950. (252 S. m. 50 Textabb.) gr. 8°. DM 18,75.

—, *The Chemical Analysis of Foods*. 4th ed. London: J. & A. Churchill. 1950. (340 S.) s. 28.—.

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

**K. Löffl**, *Grenzlaugenkonzentration*. Für die Trennung eines Seifenleims in Kern u. Unterlage ist neben dem Prozentgeh. an Elektrolyten, Druck u. Temp. bes. die Art der fettsauren Alkalien maßgebend. Es fehlt noch die exakte Best. der spezif. Hydrophilie für die einzelnen fettsauren Alkalien bzw. die einzelnen Elektrolyten, um eine Berechnung der für einen gegebenen Fettsäuregehalt erforderlichen Elektrolytkonz. vornehmen zu können. Zunächst muß die Laugenkonz. von Fall zu Fall ermittelt oder ein empir. festgestellter Erfahrungswert zugrundegelegt werden. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 471—72. 26/10. 1949. Montevideo.) SEIFERT. 7906

**Ernest Schlenker**, *Methylester von Fettsäuren in der Seifenindustrie*. Über die laboratoriumsmäßige Bedeutung hinaus besteht seit kurzem für die industrielle Verwendung der Fettsäuremethylester Interesse, da 1. bei ihrer Herst. ohne vorherige Fettsäurespaltung unmittelbar hochkonz. Glycerin gewonnen wird, 2. leicht destillativ eine Reinigung erzielt werden kann u. 3. die Verarbeitung von nicht für die Spaltung geeigneten Fetten möglich ist. Vf. erläutert die Merkmale der in einer Reihe von meist nordamerikan. Patenten vorgeschlagenen Herstellungsmethoden u. berichtet über eigene Verss., die Umesterung mit CaO als Katalysator durchzuführen, die bei Verwendung neutraler Fette befriedigend gelingt (1,5—2,5 Teile CaO u. 24 Teile Methanol auf 100 Teile Fett). Bei freien Fettsäuren enthaltendem Ausgangsmaterial tritt unter gleichen Bedingungen keine Rk. ein, sondern erst nach Entfernen des Reaktionswassers u. Hinzufügen weiteren Methanols u. CaO. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 76. 21—22. 18/1. 1950. Marseille, Forschungslabor. Fournier-Ferrier.) SEIFERT. 7906

**Foster Dee Snell**, *Waschmittel und Waschvermögen*. Vortrag über den heutigen Stand der Erkenntnisse auf dem Gebiet der Waschmittel, ihren mol. Aufbau u. ihre Wirkungsweise. Ober- u. Grenzflächenphänomene sowie ihre Beeinflussung durch die verschied. Arten von oberflächenakt. Stoffen (kationakt., anionakt., nicht ionisierte) werden besprochen. Erläuterung der Vielfältigkeit der Schmutzarten, der Schmutzträger u. der physikal. Bedingungen ( $p_H$ , Temp., Waschzeit, Waschart, Wasserhärtegrad, Waschmittelkonz., Verhältnis Waschflottenvol. zu Trägeroberfläche u. Schmutzmenge usw.), die eine exakte Messung der Waschkraft nicht möglich erscheinen lassen. Besprechung der die Waschwrgk. von Seife u. synthet. Waschmitteln erhöhenden Zusatzstoffe, wie Na-Silicate, -Phosphate, -Sulfate, Ca- u. Mg-Verbb., mit denen eine erhebliche Einsparung von waschakt. Substanzen erreicht werden kann. (Chem. and Ind. 1949. 539—45. 30/7. 1949.) SEIFERT. 7912

**R. Kuchinka**, *Tylose als Hautschutzmittel bei synthetischen Wasch- und Netzstoffen*. Nach kurzer Zusammenfassung der chem. Eig. der Tylosen SAP u. HB werden die Wirkungen der synthet. Waschmittel (I) u. der Seifen auf die menschliche Haut besprochen. Die zwar sehr gute reinigende Wrkg. der I ist gleichzeitig mit großen Nachteilen verbunden: starke Hautentfettung, Affinität der I zum Keratin der Haut u. damit spezif. Hautreizwirkung. Die schädigenden Einflüsse werden noch stärker bei Alkalisierung, während eine ausgesalzene Kernseife aus hochmol. Fettsäuren ( $C_{16}$ — $C_{20}$ ) mit 3% Wollfett keine Hautreizungen hervorruft. Der Vorteil einer guten Seife liegt in der geringen Hautentfettung u. der Quellung des Keratins der Haut, die so einen Schutz der tieferen Hautschichten herbeiführt. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 76. 9—11. 4/1. 1950.) GRAU. 7916

**G. S. Muirhead, K. H. Oberweger, D. E. Seymour und D. Simmonite**, *Wollfettalkohole*. 1. Mitt. *Beobachtungen über Veränderungen von physikalischen und chemischen Eigenschaften bei Wollfettalkoholen infolge Oxydation*. Oxydationseinflüsse auf das Unverseife-



bare des Wollfettes (Wollfettalkohole), das als Emulgator benutzt wird, sind untersucht worden, um die Ursachen von Emulsionsstörungen festzustellen. In einem besonderen Gerät (Abb.) wurde gasförmiger Sauerstoff durch geschmolzene Wollfettalkohole geleitet. Die Analyse ergab Anstieg von SZ. u. EZ., dagegen Abfall von AZ., Cholesteringeh. (nach der Digitoninmeth.) u. Oberflächenspannung. Entsprechende bedeutend schwächere Erscheinungen zeigten sich bei der Lagerung von gleichen Mustern an der atmosphär. Luft. Unter Einfl. von UV-Licht zeigten sich die Oxydationserscheinungen dagegen in noch weitaus stärkerem Maße, Zusatz von 0,01% Toopherol u. 0,01% Pyrogallol beeinflusste als Antioxydationsmittel die Haltbarkeit nur wenig. Bei n. Temp. u. bei 37° gelagerte Emulsionen mit Wollfettalkoholen mit Zusa z von 0,007% *Propylgallat*, blieben stabil, während sich die anderen Emulsionsmuster unter denselben Bedingungen trennten. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 762—73. Nov. 1949. Herts Pharmaceuticals Ltd.) SCHMERSAHL. 7924

**John Hood Forkner, V. St. A.,** *Behandlung von Fetten, Ölen usw. zur Verbesserung ihres Geschmacks, Geruchs und ihrer Farbe.* Man mischt sie mit Oliven- u./oder Cocosnußpreßsaft, der gegebenenfalls zuvor einer Gärung überlassen wurde, u. trennt die beiden Stoffe dann wieder voneinander. Das Gemisch kann ca. 5—20 Min. auf 20—99° erwärmt werden. — Z. B. vermengt man 100 g raffiniertes Baumwollsaatöl mit 50 g Olivensaft innig, dekantiert das Öl u. filtriert es. — Weitere Beispiele, u. a. auch für die Behandlung von Na-Laurylsulfat mit Cocosnußsaft. (F. P. 947 787 vom 10/6. 1947, ausg. 12/7. 1949. A. Prior. 17/6. 1946.) DONLE. 7875

**Swift & Co., Chicago, Ill.,** übert. von: **James K. Gunther, Decatur, Ind., V. St. A.** *Desodorisieren von Fetten.* Um die von den während des Verf. entweichenden Dämpfen mitgerissenen Fetttröpfchen abzuschneiden, bringt man in den oberen Teil der Behandlungskolonnen einen Cyclonabscheider üblicher Bauart an. — Zeichnung. (A. P. 2 484 788 vom 3/3. 1945, ausg. 11/10. 1949.) LÜTTGEN. 7875

**Standard Brands Inc., New York, N. Y.,** übert. von: **Adrian A. Robinson, Indianapolis, Ind., V. St. A.,** *Bleichen von Fett und Öl.* Eine Mischung von Fett oder Öl (I) mit Bleichmitteln (z. B. Fullererde) wird kontinuierlich in eine Vakuumkammer geleitet, die sie in dünner Schicht durchfließt. Hierbei wird die Temp. nur soweit erhöht, daß ein gutes Fließen des I gewährleistet ist. Anschließend erfolgt in der nächsten Verfahrensstufe durch Steigerung der Temp. auf 240° F die eigentliche Bleichung. — Zeichnung. (A. P. 2 483 710 vom 17/8. 1944, ausg. 4/10. 1949.) LÜTTGEN. 7887

**Best Foods, Inc., New York, N. Y.,** übert. von: **Hans W. Vahlteich, Edgewater Ralph H. Neal, Jersey City, N. J., und Chester M. Gooding, Staten Island, N. Y., V. St. A.,** *Stabilisieren von Fetten und Ölen.* Man setzt Fetten u. Ölen Monoester der Citronensäure mit höhermol. Alkoholen in Mengen nicht über 0,1% zu, z. B. Monostearylcitrat, Monooleylcitrat, Monoisopropylcitrat. 12,1 (kg) Citronensäuremonohydrat werden mit 30 handelsüblichen Stearylalkohol zusammengesmolzen u. bei vermindertem Druck 1½ Stde. auf 150° erhitzt. Man erhält ein Gemisch aus Mono-, Di- u. Tristearylcitrat mit einer SZ. 83, VZ. ca. 249,0 u. einem F. 61—68°. 5 g dieses Gemisches werden auf ca. 65° erhitzt u. mit 10 kg auf die gleiche Temp. erwärmtem, hydriertem u. desodoriertem Erdnußöl vermischt. (A. P. 2 485 632 vom 31/7. 1945, ausg. 25/10. 1949.) LÜTTGEN. 7891

**Marian O. Palmer,** übert. von: **John W. Beckman, Oakland, Calif., V. St. A.,** *Gewinnung von Öl aus Vegetabilien.* Ölhaltige Vegetabilien werden zunächst zerkleinert, zwecks Zerstörung der Fette hydrolysierenden Enzyme 15 Sek. bis 5 Min. auf 50—72° erhitzt u. bei 50° 60—100 Stdn. der Einw. eiweißabbauender Enzyme unterworfen. Anschließend werden Fett bzw. Öl u. Eiweißhydrolysate getrennt. (A. P. 2 486 384 vom 28/4. 1947, ausg. 1/11. 1949.) LÜTTGEN. 7895

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

**Hubert Hugo Hilf,** *Die Massenleistungen von Pappel und Weide und die Verwertungsaufgaben bei diesen Holzarten.* Sonderkulturen von Pappel u. Weiden können den 10fachen Holzertrag durchschnittlicher Waldbestände erreichen, so daß ein planmäßiger Anbau wesentlich zur Verbesserung der Rohstoffversorgung der deutschen Zellstoff- u. Papierindustrie beitragen könnte. (Papier 4. 1—5. 31/1. 1950.) KISTENMACHER. 7952

**Fritz Schwartz,** *Holzfaserplatten im Ausland.* Übersicht über Rohstoffaufbereitung, Herst., Vergütung u. Verwendung von Holzfaserplatten. (Papier 4. 16—20. 31/1. 1950.) KISTENMACHER. 7952

**A. Bönisch,** *Sulfitzellstoffbleiche.* Krit. Unters. über die Aufnahme von Cl durch Zellstoffe verschied. Aufschlußgrades, über den Einfl. einer alkal. Zwischenbehandlung auf Cl-Einsparung u. Stoffqualität, über Cl-Einsparungen bei verschied. Chlorierungs-



graden u. über den Einfl. verschied. Chlorierungsgrade auf die Bldg. von HCl u. W. unlösl. Chlorligninsulfonsäuren. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 507—09. Ende Dez. 1949.)

KISTENMACHER. 7962

**Karl Heinz Klemm**, *Holzschliff und Holz Zellstoff als Grundrohstoffe bei der Papiererzeugung*. Die Einsparungsmöglichkeiten von Holz durch verstärkten Einsatz von Holzschliff mit verbesserten Eigg. bei der Herst. von Papier u. Pappe u. die Qualitätsverbesserung durch Bleichverf. werden untersucht. Durch teilweisen Ersatz des Zellstoffs durch Holzschliff sollen sich mindestens  $\frac{1}{7}$  des Holzbedarfs der Papierindustrie einsparen lassen. (Papier 4. 6—16. 31/1. 1950.)

KISTENMACHER. 7974

**Walter B. Morehouse**, *Beeinflussung der Papiereigenschaften durch Chemikalien*. Durch Zugabe von 1,5% Harzleim läßt sich wasserfestes Papier herstellen. Weitere Erzeugnisse u. deren Anwendung werden beschrieben, so die Verwendung von Wachsemissionen, Polystyrolharzemulsionen, die Na-Stearatleimung für Photo- u. Asbestpapiere u. die Verwendung von Netzmitteln. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 119. 28—31. Jan. 1950.)

KISTENMACHER. 7978

**Alois Heigl**, *Empfindliches Pigmentpapier*. Es wurde festgestellt, daß Pigmentpapier, in Nachkriegsräumen, die nicht mit Sumpfkalk sondern Carbiddkalk gebaut wurden, lichtempfindlich wurde, vermutlich durch Spuren von sich entwickelndem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. In diesen Räumen muß das Papier in licht- u. luftdicht schließenden Zinkblechbüchsen aufbewahrt werden. (Polygraph 2. 520. 20. Dez. 1949.)

J. ALBRECHT. 7984

—, *Feuchtigkeitsbestimmung von Papier*. Krit. Unterss. über Ofentrocknung, Destillationsmeth. u. andere Trocknungsverf. von Papier, wie Vakuum-, Schnellrocknung, Titrations- u. elektr. Methode. Im Trockenofen werden die Bestimmungen mit 50—100 g Mustern bei 102—105° durchgeführt, wobei auf flüchtige Bestandteile u. Oxydation der Füllstoffe Rücksicht genommen werden muß. Für gewachste u. geleimte Papiere wird die Destillationsmeth. mit Heptan oder Toluol mit dem App. nach DEAN u. STARKE beschrieben. Kurzer Hinweis auf die anderen Verf. mit ihren Vor- u. Nachteilen, die sich nicht zur Standardisierung eignen. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 119. 32—40. Jan. 1950.)

KISTENMACHER. 7984

**Rolf Rau**, *Druckfertigmachen der Farben*. Warnung vor zu hohen Trockenstoffzusätzen. Konsistenzänderungen der Druckfarben, die durch rupfende Papiere notwendig sind, werden vielfach besser mit pastenförmigen als mit fl. Farbzusatzmitteln vorgenommen, da sonst Abmehlen der Druckfarben eintritt. (Polygraph 2. 426—27. 5/11. 1949.)

J. ALBRECHT. 7988

**J. Albrecht**, *Lösungsmittel für Tiefdruckfarben*. Angabe einfacher drucktechn. Prüfmethoden für Tiefdruckfarbenlösungsmittel. Ermittlung des Einfl. der Harzkomponente durch zahlenmäßige Bestimmungen des Abschmierens von Tiefdruckfarben. Wegen der Giftwrg. sollte in Tiefdruckfarben Bzl. durch Siedegrenzen-Bzn. ersetzt werden. Gasemengemessungen an Tiefdruckmaschinen ergaben, daß trotz Kapselung der Maschinen für die Rückgewinnung auf allg. Raumbelüftung nicht verzichtet werden kann. (Polygraph 2. 522—23. 20/12. 1949.)

J. ALBRECHT. 7988

**G. Rocke**, *Art und Wirkung der Trockenstoffe*. Allg. Beschreibung der Wrgk. des Trockenzusatzes zur Beschleunigung der Druckfarbentrocknung. Empfehlung vor dem Auflagedruck, Trocknungsproben mit variierenden Trockenstoffzusatz zu machen. (Polygraph 2. 449—50. 5/11. 1949.)

J. ALBRECHT. 7988

**J. Schneider**, *Die Verwendung von Infrarot-Trockenstrahlern*. Mit 250 Watt Infrarotstrahlern in 20 cm-Abstand voneinander u. 30—40 cm Entfernung von der frisch bedruckten Papierfläche wurde in 2 Druckereien das Abschmieren von Druckfarben verhindert. Nach Messungen mit der Thermosäule wird die gleichmäßige Bestrahlung dann erzielt, wenn die Infrarotlampen an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit einer Seitenlänge von  $d = 2h \cdot \operatorname{tg} 15^\circ$  ( $h =$  Entfernung von der Papierfläche) angebracht sind. (Polygraph 2. 360. 20/9. 1949.)

J. ALBRECHT. 7988

### XVIII b. Textilfasern.

**H. Reumuth**, *Mikroskopie*. Allg. gehaltene Ausführungen über die Bedeutung der Mikroskopie in der Textilforschung. (Melliand Textilber. 30. 523—24. Nov. 1949. Witten/Ruhr, Imhausen & Co., GmbH., Mikro-, Photo-, Filmlabor.)

P. ECKERT. 8022

**A. J. Hall**, *Neuzeitliche Textilhilfsmittel*. Besprochen werden die Mol.-Struktur sowie die charakteristischsten Eigg. anion- u. kationakt. sowie nichtion. Textilhilfsmittel. Unter Anführung des Herstellers, der wichtigsten Eigg., des Verwendungszweckes u. der Literatur wird auf die nachst. Textilhilfsmittel eingegangen: *Fixanol C* (Strukturformel); *Fixanol VR*; *Tinopal BV*; *Shirlan* (Strukturformel); *Shirlan NA*; *Mercerol*; *Mercerol GS*; *Resistone OP*; *Teepol* (Strukturformel); *Teepodol*; *Amoa-Solo Prufe*; *Metabol O* (Struktur-



formel); *Metabol WS*; *Calgon*; *Ascorit*; *Sylon*; *Levelene*, *Quadrafos*; *Mitin FF* (Strukturformel); *Calsolene Oil HS*; *Santobrite* (Strukturformel). (Silk and Rayon 24. 230—33, 237. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8028

—, *Synthetische Harze in der Ausrüstung*. Kurze Wiedergabe der neuzeitlichen Entw. der Verff. zur Ausrüstung von Textilien mit synthet. Harzen. In diesem Zusammenhang wird eine von der SPOONER DRYER & ENGINEERING CO. LTD., Ilkley, Yorks entwickelte Anlage (schemat. Darst.) sowie deren Arbeitsweise behandelt. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 307. 42—44. Dez. 1949.) P. ECKERT. 8032

W. W. Spooner, *Synthetische Harze in der Ausrüstung*. Inhaltlich ident. mit der vorst. referierten Arbeit. (Text. Mercury Argus 121. 967—70. 18/11. 1949.) P. ECKERT. 8032

Walther Wegener, *Dehnungs-Spannungsmesser für dynamische Dauerstandsbeanspruchung von Garnen nach dem Prinzip der proportional zur Dehnung abnehmenden Maximalbelastung*. Verkürzte Wiedergabe der C. 1950. I. 1298 referierten Arbeit. (Dtsch. Textilgewerbe 2. 27—28. 20/1.; 55—58. 5/2.; 79—81. 20/2.; 108—13. 5/3. 1950.) P. ECKERT. 8040

H. Zeising, *Ein neuer Gleichmäßigkeitsprüfer für Garne*. Der App. beruht auf folgendem Prinzip: Strömt in ein Gefäß Luft von einem bestimmten Überdruck ein u. hat dieses eine zweite Öffnung, durch die die Luft nach außen treten kann, so wird sich in diesem Gefäß ein Überdruck von einer Größe einstellen, die durch die Größe der Austrittsöffnung bestimmt wird. Verändert man diese, so steigt oder fällt der Druck entsprechend. Durch geeignete Übertragung der Druckdifferenz, die durch den laufenden Faden hervorgerufen wird, auf eine Anzeigevorr. können die Fadenungleichmäßigkeiten als Diagramm aufgezeichnet werden. Der App. (schemat. Darstellungen), dessen Arbeitsweise sowie die erforderliche Berechnungsgrundlage werden besprochen. (Textil-Praxis 4. 595—97. Dez. 1949.) P. ECKERT. 8040

Mary E. Murdison und Jessie S. Roberts, *Untersuchung der Wirkung des Waschens und Lagerens auf Baumwollgewebe*. Zur Beurteilung der Veränderungen von Baumwollgeweben durch 8jährige Lagerung u. bis zu 100 maliger Wäsche wurden mkr. Unters. (Kongorotest), Festigkeitsmessungen sowie Viscositätsbestimmungen durchgeführt. Durch die Alterung wurden chem. u. mechan. Schäden verursacht. Bereits nach 10maliger Wäsche findet man eine Abnahme der Reißfestigkeit, während die Fluidität erst nach 50 Wäschen zunimmt. Der mkr. Test spricht nach chem. u. mechan. Schäden an u. zeigt eine mechan. Lockerung der Cuticula. Oft gewaschene Baumwolle läßt sich mit Hilfe dieses Testes von nicht tragbarer Ware unterscheiden. (J. Textile Inst. 40. T 505—12. Aug. 1949. Toronto, Univ., Dep. Household Sci.) ZAHN. 8044

Alfred E. Brown, Janet H. Pendergrass und Milton Harris, *Verhinderung der Superkontraktion bei modifizierten Wollfasern*. Durch den Einbau neuer Brückenglieder zwischen das Netzwerk des Keratins wird eine Verfestigung erreicht, welche die axiale Kontraktion der Faser beim Erhitzen mit Natriumbisulfit oder 0,2%ig. Dithionitlg. herabsetzt. Dieses Verh. wurde auch bei Wolle beobachtet, welche durch entsprechende Behandlung mit Dithionit u. Äthylenbromid modifiziert worden war (BROWN u. HARRIS, vgl. C. 1949. I. 1310). Um Schäden zu verhüten, welche beim Kochen von Wolle mit Bisulfiten auftreten, wurde 10% Äthylenbromid vom Gewicht der Wolle zugesetzt. Dieses vernetzt die Spaltstücke des Wolleystins zu stabilen Querbindungen u. verhindert die Superkontraktion der Faser. (Textile Res. J. 20. 51—52. Jan. 1950. Washington, Harris Res. Labor.) ZAHN. 8060

—, *Die chemische Behandlung von Wollwaren*. Um der Wolle (I) nichtfilzende oder nichtschrumpfende Eig. zu verleihen, kann man die Faser entweder mit einer umkleidenden Substanz (künstliche Harze) versehen oder man läßt bestimmte Chemikalien auf I einwirken. Die letztere Arbeitsweise führt zu einer Gelatinierung der Faseroberfläche. Dieser Effekt wird durch folgende Reagenzien erzielt: Starke Mineralsäuren (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), starke Alkalien (NaOH), akt. Cl (angesäuerte Na-Hypochloritlg.) quaternäre Ammoniumverbb., Nitrosylchlorid, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. a. mehr. In diesem Zusammenhang wird auf die Natur der Gelatinierung sowie auf die Wrkg. des Alkalis auf die Disulfidbrücken der I-Substanz eingegangen. (Text. Mercury Argus 121. 1005—06. 25/11. 1949.) P. ECKERT. 8060

—, *Veränderungen der Wolle beim Verarbeiten*. Vortrag. Hingewiesen wird auf Arbeiten, die in den Laborr. der COURTAULD durchgeführt wurden. Es hat sich hierbei gezeigt, daß Keratin u. Wolle mit polarisiertem Infrarot gleichartige Spektren ergeben. Elektronenmkr. Unters. haben die fibrillare Struktur der Wolle erkennen lassen u. ergeben, daß die Fibrillen in eine amorphe Grundsubstanz eingebettet sind. Weitere Einzelheiten hierüber werden besprochen. In diesem Zusammenhang wird dann auf die Einw. der Wäsche, der Bleiche u. des Chlorens auf die Eig. der Wolle eingegangen. (Text. Recorder 67. Nr. 798. 143. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8060



—, *Die deutsche Kunstfaser im Spiegel der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken A.-G. anlässlich deren 50jährigen Bestehens.* (Textil-Praxis 4. 533—34. Nov. 1949.) P. ECKERT. 8070

S. Simmens und F. Howlett, *Einwirkung von Spannungen auf die mikroskopische Struktur von Acetatseide.* Beim Zerreißen u. nach starker mechan. Beanspruchung von Fasern aus Celluloseacetat bilden sich charakterist. Risse in der Faseroberfläche. Dieser Effekt wurde in seiner Abhängigkeit von der Dehnung, Vorbehandlung, Alter u. Herkunft der Garne eingehend untersucht. Vff. nehmen an, daß die Oberflächenschichten der Acetatfaser eine geringere Dehnbarkeit besitzen als das Faserinnere. (J. Textile Inst., 40. T 590—604. Sept. 1949. Lancaster, Lansil Ltd.) ZAHN. 8076

A. J. Hall, *Acrylonitril und die Faserherstellung.* Kurze allg. Ausführungen über die Herst. u. die Eig. der „Vinyon N“ u. „Orlon“-Faser. An Hand der Patentliteratur werden die Herst. des Cellulosecyanäthyläthers u. des Cellulosecarboxyäthyläthers sowie deren Eig. geschildert. Als Verwendungszweck dieser Verb. wird die Eignung für künstliche Fasern u. Textilhilfsmittel angegeben. (Brit. Rayon Silk J. 28. Nr. 304. 71—72. 85. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8080

H. Rein, *Die Polyacrylnitril-Faser.* (Vgl. C. 1949. II. 1036.) Nach Klärung der Patentlage geht Vf. auf die Entwicklungsgeschichte des Dimethylformamids als Lösungsm. für Polyacrylnitril ein. Besprochen werden die physikal., chem. technolog. u. färber. Eig. der Polyacrylnitrilfaser u. diese mit anderen künstlichen Fasern verglichen. Schließlich werden noch kurze Hinweise auf Perlon, Nylon u. PeCe 120 gegeben. (Angew. Chem. 61. 241—45. Juni 1949. Augsburg.) P. ECKERT. 8080

Klaus Stoeckert, *Analytische Probleme bei der Herstellung beschichteter und kaschierter Gewebe.* Vf. beschreibt einen von ihm entwickelten systemat. Analysengang zur Best. der zur Beschichtung bzw. zum Kaschieren von Geweben verwendeten Materialien (Celluloseäther- u. ester, künstliche Harze, trocknende Öle, Stärke usw.) (Textil-Praxis 4. 566—63. Nov. 1949.) P. ECKERT. 8100

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Verbesserung der Weichheit von Faserstoffen durch Behandlung mit Dispersionen von Verb., die mindestens eine Kette von mindestens 12 C-Atomen aufweisen.* In den Dispersionen sind einerseits als Dispergiermittel wasserlös. Salze von aliphat. Carbonsäuren mit mindestens einem aliphat. Rest von mindestens 16 C-Atomen u. mindestens einem die aliphat. Kette unterbrechenden N-Atom u. andererseits gegebenenfalls Sulfonierungsprodd., die durch die Härtebildner des W. nicht ausgefällt werden u. aliphat. Reste mit mindestens 12 C-Atomen enthalten, vorhanden. — Als Verb. mit einer Kette von mindestens 12 C-Atomen sind Ester u. Amide höherer aliphat. Säuren, z. B. Oliven-, Erdnuß-, Soja-, Ricinus-, Klauenöl, Talg, gehärteter Tran; ferner partielle Ester von Glykolen u. höheren Säuren; Stearin-, Ölsäureäthanolamid; Paraffinöl usw. genannt. — Carbonsäuren mit dem durch N unterbrochenen C<sub>16</sub>-Rest sind Halbester aus aliphat., aromat. oder cycloaliphat. Dicarbonsäuren (Oxal-, Bernstein-, Adipin-, Malein-, Fumar-, Phthal-, Hexahydrophthalsäure) einerseits u. N-Oxyalkylamiden höherer aliphat. Säuren [Palmitin-, Stearin-, Ölsäure-N-(β-oxyäthyl)-amid] andererseits; Kondensationsprodd. der N-Methylamide höherer aliphat. Säuren mit Mercaptocarbonsäuren, z. B. Prodd. aus Palmitin-, Stearin-, Ölsäure-N-methylolamid u. Thioglykolsäure (I), die die Gruppe R—CO—N—CH<sub>2</sub>—S—CH<sub>2</sub>—COOH enthalten (R ist der Alkylrest der aliphat. Säure). — An Sulfonierungsprodd. sind erwähnt: Sulfonsäuren von gegebenenfalls aralkylierten u. am μ-Atom eine Seitenkette von mindestens 8 C-Atomen enthaltenden Benzimidazolen, z. B. Di-Na-Salz (II) von N-Benzyl-u-heptadecylbenzimidazoldisulfonsäure; Carbonsäureester von 4-Sulphthalsäure, Schwefelsäureester von höherer aliphat. Alkoholen; acylierte Oxy- oder Aminoalkylsulfonsäuren; hochsulfonierte Öle. — Die Prodd. eignen sich für die Behandlung von Wolle, Seide, Baumwolle, Leinen, Cellulose, Papier, regenerierter Cellulose, Acetatseide, Polyamiden, Leder usw. — Z. B. bringt man 525 (Teile) Na-Salz (III) der aus Stearinsäure-N-methylolamid u. I erhaltenen Säure u. 225 II in 375 W. zum Sieden, rührt innert 30 Min. ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 635 Rindertalg, 69 Sojaöl u. 46 Erdnußöl ein u. bringt nach dem Erkalten die homogene Paste mit W. auf ein Gewicht von 3000 Teilen. Zur Bereitung des Behandlungsbades kocht man diese konz. Dispersion mit der 10fachen Menge W. u. verd. sie dann weiter, bis in 1 Liter 1,25 g des Talg-Ölgemisches, ferner 0,875 g III u. 0,375 g II vorhanden sind. Man geht mit 1 (Teil) Wolle in 10 Bad ein u. behandelt 15 Min. bei n. Temperatur. — Weitere Beispiele. (F. P. 948 595 vom 27/6. 1947, ausg. 4/8. 1949. Schw. Priorr. 28/6. 1946 u. 7/5. 1947.) DONLE. 8029

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Arthur E. Young und Elmer K. Stibbert, Midland, Mich., V. St. A., *Überzugs- und Appretiermischung* aus 45—65 (Gew.-%) eines weichen Alkydharzes (I), 25—40 eines in organ. Lösungsmitteln lös. Cellulosederiv. (II), 1—5 eines therm. härtenden Harzes (III) u. 5—20 eines lösenden Plastiziermittels



für II. I wird aus Alkoholen mit 3 u. mehr OH-Gruppen u. einer geradkettigen 2-bas. aliph. Säure mit 4 u. mehr C-Atomen erhalten. III ist ein in organ. Lösungsmitteln lösl. Harnstoff- oder Melamin-HCHO-Harz. — Man taucht z. B. leichte, geölte *Seide* in eine Lsg. mit 33(%) Äthylcellulose, 47 Glycerylsebacat, 18 Methylphthalyläthylglykollat u. 2 Melamin-HCHO-Harz u. erwärmt 2 Stdn. auf 120°. Die *Seide* ist weich, biegsam u. hat den gleichen Griff wie unbehandelte. (A. P. 2 469 348 vom 7/4. 1945, ausg. 3/5. 1949.)

PANKOW. 8033

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Großbritannien, *Herstellung von Textilgeweben*, die gegen Säuren, organ. Fl., Insekten, Bakterien, Wärme, Feuchtigkeit u. UV-Strahlen widerstandsfähig sind, durch Verweben von Garnen aus einem hochpolymeren, linearen Ester, der durch Erhitzen eines Glykols der Reihe HO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH (n = ganze Zahl >1, jedoch nicht >10) mit *Terephthalsäure* (I) bzw. einem funktionellen Deriv. dieser erhalten wurde. Als Ester eignen sich solche, die aus I oder ihren funktionellen Deriv. u. Äthylen-, Tri-, Tetra-, Hexa- oder Dekamethylenglykol erhalten werden. Als funktionelle Deriv. der I kommen in Frage ihre aliph. (einschließlich der cycloaliph.) u. Arylester bzw. Halbester, ihre Säurehalogenide u. ihre NH<sub>4</sub>- u. NH<sub>2</sub>-Salze. Man verwendet zweckmäßig solche polymeren Estergarne, die in festem Zustand einer Streckung unterworfen wurden u. durch Verzwirnen einer Anzahl endloser Einzelfäden, auch durch Verzwirnen von Stapelfasern, hergestellt worden sind. (Schwz. P. 261 944 vom 28/3. 1947, ausg. 1/9. 1949. E. Prior. 29/3. 1946.)

BEIERSDORF. 8081

S. A. des Pneumatiques Dunlop, Frankreich, bzw. Dunlop Rubber Co. Ltd., James Williams Illingworth und George Stephen Deutsch, England, *Herabsetzung der Dehnbarkeit von Fäden, Leinen oder dergleichen aus Nylonfaser*. Man imprägniert die Ware mit einem lösl., hitzhärtbaren Harz oder seinen Komponenten, streckt die Ware u. führt das Harz in den unlösl. Zustand über, indem man die imprägnierte, gestreckte Ware erhitzt. — Z. B. wird durch Kondensation von 1 (Gewichtsteil) Phenol u. 0,8 Formaldehyd in Ggw. von HCl ein Harz vom Mol.-Gew. ca. 700 hergestellt, dieses in A. zu einer 60%ig. Lsg. aufgelöst, die Lsg. mit 10 Gew.-% Hexamethylentetramin versetzt. Man imprägniert damit ein Nylongarn (2/4/210 Denier), dehnt es unter einer Belastung von ca. 5 kg, spult es auf, härtet das Harz durch Erhitzen auf 105° während 1 bzw. 5 oder 18 Stdn. u. läßt die Ware unter n. atmosphär. Bedingungen sich innerhalb 72 Stdn. entspannen. Analog können Harnstoff- oder Resorcin-Formaldehydharze benützt werden. — Die Prodd. eignen sich als *Verstärkungseinlagen für Fahrzeugreifen, Treibriemen usw.* (F. P. 945 689 vom 25/4. 1947, ausg. 11/5. 1949. E. Priorr. 26/4. 1946 u. 15/4. 1947.)

DONLE. 8081

Louis Antoine Billion, Frankreich, *Behandlung (mechanische Animalisierung) von Superpolyamidfäden*. Man überzwirnt die Fäden, z. B. von ursprünglich 200 auf 400 bis 5000 Windungen pro m, läßt durch einstd. Eintauchen in W. von 40° eine Entspannung u. Kräuselung auftreten, fixiert die Formänderung durch Behandlung mit sd. W. oder mit Dampf von 120—130° während 10—15 Min. u. verleiht nun den Faserelementen durch Entzwirnung eine flockige oder lockige Beschaffenheit. Die Ware wird bei üblichem Zwirnungsgrad auf Gewebe usw. verarbeitet. — Beispiel für die Behandlung von Polyhexamethylenadipamidfäden (Nylon). (F. P. 946 205 vom 25/4. 1947, ausg. 27/5. 1949.)

DONLE. 8081

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

R. J. Sarjant, *Über neue Ergebnisse der Brennstofftechnik*. Allg. gehaltene Betrachtungen über den Stand der Probleme in der Brennstofftechnik mit Vgl. zwischen USA u. England. (Gas Wld. 130. Nr. 3394, Coking Sect. 37. Nr. 439. 13—19. 3/9. 1949. Sheffield, Univ., Inst. of Fuel Techn.)

KLASSE. 8120

E. Sherlock, *Ein Einteilungsschema für Alberta-Kohlen*. Weder das Schema von SEYLER — das für Kohlen mit einem C-Geh. nach PARR von mehr als 84% anwendbar ist — noch das der A. S. T. M. sind für junge Alberta-Kohlen geeignet. Es wird ein neues Schema vorgeschlagen, daß außer dem C- u. H-Geh der Kohlen die Feuchtigkeitskapazität nach STANSFIELD u. GILBART berücksichtigt. (Fuel 28. 276—81. Dez. 1949. Edmonton, Alberta, Can.)

F. SCHUSTER. 8126

T. Backhouse und A. J. Ham, *Eine Untersuchung über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem Zündverhalten nichtolefinischer Gasöle*. Aus dreizehn nichtolefin. Gasölen wurde je eine arom. u. eine nichtaromat. Fraktion abgetrennt. Von diesen Fraktionen wurde die Zus., die normalerweise ermittelten Kennwerte u. das Zündverh., gek. durch die Cetanzahl, bestimmt. Dabei zeigte sich der überwiegende Einfl. der gesätt. KW-stoffe u. bes. der Paraffine. (Fuel 28. 246—52. Nov. 1949. Thornton, Res. Chester.)

F. SCHUSTER. 8140



—, *Bewertung der Heizgase, besonders für die Beheizung der Kokereien*. Auszug aus einer von GALOCSY veröffentlichten u. im C. 1949. II. 1037 referierten Arbeit. (Gas- u. Wasserfach 90. 586. 30/11. 1949.) F. SCHUSTER. 8156

D. A. Reynolds und D. E. Wolfson, *Ausbeuten an Ammonsulfat bei der Verkokung von Kohle*. Ammonsulfatausbeuten bei 800, 900 u. 1000° in Abhängigkeit vom Geh. der Kohlen an flüchtigen Bestandteilen. Einfl. des Wassergeh. der Kohlen auf die Ammonsulfat-ausbeute. Einfl. des N-Geh. auf die Ausbeuten. — Literatur. (Coke and Gas 12. 44—50. Febr. 1950. Washington, D. C., Bur. of Mines.) F. SCHUSTER. 8168

Dietrich Witt, *Austauschstoffe für die Schwefelreinigung des Stadlgases*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1930 referierten Veröffentlichung. (Bergbau u. Energie-wirtsch. 3. 61—64. Febr. 1950.) F. SCHUSTER. 8172

Richard E. Heinze und Ernst H. Goebel, *Über den Staub- und Asphaltgehalt von Steinkohlenschwelteren und -schwelterölen*. Für Schwelteere u. Schwelteeröle aus Steinkohle gibt die Menge des Xylolunlöslichen kein Maß für deren Verunreinigungsgrad mit Staub, Asche u. freiem C, da Xylol gegenüber Schwelteerprodd. aus Steinkohle fallende Eigg. besitzt. Für die Best. dieser Verunreinigungen wird als geeignetes Lösungsm. Pyridin oder bes. Butanon empfohlen. Die in Normalbenzin unlösl. Anteile von Schwelteeren aus Steinkohle sind von Erdölaspalten grundsätzlich verschieden. (Erdöl u. Kohle 2. 397 bis 400. Sept. 1949. Berlin, TH, Inst. für Braunkohlen- u. Mineralölforschung.) FREE. 8176

Georges Génin, *Das Naturgas von Saint-Marcel und seine Verwertung*. Das Gas hat ungefähr folgende Zus.: Methan 92 (%), Äthan 3,8, Propan 1, Butan 0,3, N<sub>2</sub> 3. Es hat einen Heizwert von 9500 kcal u. besitzt in komprimiertem Zustand eine Octanzahl von 125. (Chim. et Ind. 62. 503—09. Nov. 1949.) ROTTER. 8186

Wolfgang Schott, *Über die Erdölbohrfähigkeit des Jahres 1949 in Nordwestdeutschland*. (Erdöl u. Kohle 3. 1—5. Jan. 1950. Celle.) EDLER. 8188

F. L. Garton, *Fortschritte in der Anwendung von Motortreibstoffen und Schmiermitteln*. Überblick über die Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Treib- u. Schmierstoffe. Besprochen werden: 1. Benzin. Die verschied. Octanzahlbestimmungsmethoden mit zahlreichen Klopf- u. Überladekurven, Theorie des Klopfens, „innere Kühlung“ zur Herabsetzung des Klopfens, Verhinderung der Ventilkorrosion durch besondere Oberflächenlegierungen, die Vorzündung, Mischungsverteilung (zur Verhinderung des Auftretens verschied. Konz. an Tetraäthylblei) u. Vermeidung von Gasblasen in der Brennstoffzuführung. 2. Diesöl. Zündeigg., gesteuerte Einspritzung, Verwendung von Diesölrückständen. 3. Schmieröle für Kolbenmaschinen. Die verschied. Schmierölabscheidungen u. Abscheidungsformen u. ihre Vermeidung, Korrosion, Kaltstarten. 4. Die Gasturbine, ihre Treib- u. Schmierstoffe u. die Anforderungen an diese. (Petrol. Times 54. 14—18. 13/1.; 52—57. 27/1. 1950. Shell Petroleum Co., Ltd., F. Inst. Pet.) ROTTER. 8200

E. V. Paterson, *Fortschritte in der Wissenschaft und Technik der Schmierung*. Forschungsergebnisse. (Petrol. Times 54. 174—76. 10/3. 1950.) P. ECKERT. 8220

R. Skwarschenko, *Das Schmiermittel „Frigus“ und seine Ersatzmittel*. Das Schmiermittel „Frigus“ zum Schmier von Kolben bei Ammoniakkompressoren ist ein Mineral-schmieröl mit der D. 0,876—0,896, Viscosität 2,0—2,3° E/50°, Flammpunkt 160° u. E. —25° u. ist zu Unterscheidungszwecken mit Sudan rot gefärbt. Es kann durch Spindelöle entsprechender Daten ersetzt werden. (Холодильная Техника [Kälte-Techn.] 21. Nr. 3. 74—75. Juli/Sept. 1949.) R. RICHTER. 8220

Herbert Kölbel und Dietrich Ullmann, *Schmierfette aus Vor- und Nachlauffettsäuren der Paraffinoxydation*. Es wurden Verss. sowohl mit Vor- u. Nachlauffettsäuren allein als auch in Kombination beider durchgeführt. Nur eine Mischung beider Fettsäuren führte zu befriedigenden Resultaten. Es wurden Prodd. erhalten, die die handelsüblichen Erzeugnisse qualitativ nicht nur erreichen, sondern sogar in verschied. Hinsicht übertreffen. So wurden Na-verseifte Fette mit einem Tropfpunkt von 220° erhalten. Erwähnenswert ist die Möglichkeit, Vorlauffett durch Essigsäure unter Mitverwendung von Montanwachs zu ersetzen. Es werden Einzelheiten über die prakt. Durchführung des Verf. mitgeteilt. Anschließend an den techn. Teil wird eine theoret. Deutung der erzielten Effekte gebracht. (Erdöl u. Kohle 3. 16—21. Jan. 1950. Homburg/Ndrh.) EDLER. 8222

Standard Oil Development Co., Homer & Martin und Karl J. Nelson, V. St. A., *Herstellung von Brennstoffmischungen, die ohne Rauchentwicklung verbrennen*. Man unterwirft feinzerteilte Kohle oder dgl. als dichte, wirbelnde, durch ein aufsteigendes Gas fluidifizierte M. einer Verkokung, trennt die flüchtigen Bestandteile ab, mischt den Koks im Zustand



feiner Verteilung mit einem C-haltigen Bindemittel, wie Roherdöl, Erdölrückständen, Teer u. brikketiert das Gemisch, z. B. durch rotierende u. schüttelnde Bewegung bei 317—482°, so daß kugelförmige Stücke von ca. 25—200 mm Durchmesser entstehen. Die Menge Bindemittel beträgt ca. 3—15 Gewichts-%, bezogen auf die Koks menge. — Vorr., Beispiel usw. (F. P. 947 747 vom 9/6. 1947, ausg. 11/7. 1949. A. Prior. 15/8. 1946.)

DONLE. 8137

Antoine Vloeberghs, Belgien, *Herstellung von Brennstoffpreßlingen* aus einem oder mehreren fein zerteilten Brennstoffen, wie Kohlenstaub, u. einer oder mehreren, als Bindemittel dienenden Zellstoffablaugen, dad. gek., daß das Gemisch unmittelbar nach der Pressung allmählich einer Temp. von mehr als 150° ausgesetzt wird. — Vorrichtung. (F. P. 948 169 vom 18/6. 1947, ausg. 25/7. 1949. Belg. Prior. 11/4. 1947.)

DONLE. 8137

Standard Oil Development Co., Charles E. Hemminger und Frank T. Barr, V. St. A., *Tiefstemperaturverkokung von Kohle, Lignit, Torf, Ölschiefer, Asphalt, ligninhaltigem Cellulosematerial usw.* erfolgt in einer Zone, in der das fein zerkleinerte Material durch ein aufsteigendes Gas fluidifiziert wird, bei ca. 425—760°. Aus den flüchtigen Zersetzungsprodd. werden die kondensierbaren Anteile in einer Waschzone abgetrennt; die in diesen enthaltenen Fraktionen vom Kp. >205°, die teerige Prodd. umfassen, werden in die Verkokungszone zurückgeleitet u. abermals der Zers. unterworfen. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, daß der anfallende Koks eine Aktivität von ca.  $T_{15} = 200^\circ$  u.  $T_{75} = 245^\circ$  hat. Er wird zur Herst. von Wassergas verwendet. — Weitere Einzelheiten; Vorrichtungen. (F. P. 947 857 vom 12/6. 1947, ausg. 15/7. 1949. A. Prior. 12/10. 1946.)

DONLE. 8141

Standard Oil Development Co. und Charles E. Hemminger, V. St. A., *Erzeugung flüchtiger Brennstoffe und Gase aus kohlenstoffhaltigen Substanzen, wie Kohle, Koks, Lignit, Torf, ligninhaltigem Cellulosematerial, Ölschiefer, Pech, Asphalt usw. nach dem Fluidifikationsverfahren (Staubfließverfahren)*, dad. gek., daß die fluidifizierte M. in Kontakt mit Wärmeübertragungsflächen, die durch eine Heiz-Fl., wie Gasöl, Gemische von  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  u.  $\text{KNO}_3$ , geschmolzenem Pb, auch Hg-Dampf, Verbrennungsgasen usw., z. B. auf 371—704° erhitzt sind, in Kontakt stehen. Die Wärmeübertragungsflächen können die Form von Heizschlangen usw. haben, die von der fluidifizierten M. gespült werden. Bestehen sie aus Cr-Ni-Stahl oder dgl., so lassen sich Tempp. von ca. 815—1093° erreichen. — Beispiel für die Vergasung einer Kohle. — Zeichnungen mit apparativen Einzelheiten. (F. P. 947 932 vom 16/6. 1947, ausg. 18/7. 1949. A. Prior. 15/8. 1946.)

DONLE. 8149

Magnet Cove Barium Corp., übert. von: Orien W. van Dyke, Houston, Tex., V. St. A., *Verhinderung von Spüflüssigkeitsverlusten bei Erdbohrungen* durch Zusatz eines pumpbaren Fasermaterials, wie zerkleinertem Papier, aus wasserunlösl. Fasern, die mit W. benetzbar u. mit einem wasserunlösl. Bindemittel miteinander vereinigt sind, zur Spüflüssigkeit. Als Bindemittel werden bes. thermoplast. Harze, z. B. aus Phenol, Harnstoff-Formaldehyd oder Melaminharze, verwendet. Zweckmäßig wird dem zur Herst. des Faserstoffbreis verwendeten W. etwas Bentonit zugesetzt, um das Fasermaterial leichter benetzbar zu machen. (A. P. 2 477 219 vom 21/3. 1947, ausg. 26/7. 1949.)

F. MÜLLER. 8191

Sun Oil Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Leland W. T. Cunnings, Wyncote, Pa., und Harry F. Peters, Haddonfield, N. J., V. St. A., *Vorrichtung zur Ausführung katalytischer Reaktionen*, die abwechselnd endotherm u. exotherm verlaufen, bes. für die katalyt. Umwandlung von KW-stoffen, z. B. für die katalyt. Spaltung von höherstd. KW-stoffen in niedrigsd. KW-stoffe, sowie zum Reformieren oder Dehydrieren von KW-stoffen. Die Umwandlungs-Rk. verläuft endotherm, u. die Regenerierung der mit Kohlenstoff verunreinigten Katalysatoren erfolgt exotherm, wobei die freiwerdende Wärme aufgespeichert u. für die endotherme Rk. verwendet wird. Die Vorr. besteht aus einem senkrechten langen zylindr. Gefäß, das in mehrere getrennte Rk.- u. Katalysatorkammern unterteilt ist; diese Kammern dienen abwechselnd als Rk.- u. als Regenerierkammer. — Zeichnungen. (A. PP. 2 475 822 u. 2 475 855 vom 13/10. 1947, ausg. 12/7. 1949.)

F. MÜLLER. 8197

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: Hubert A. Shabaker, Media, Pa., V. St. A., *Katalytische Spaltung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in Gasolin-kohlenwasserstoffe* unter Verwendung von Kaolinton als Katalysator, der mit Wasserdampf bei 1250—1650° F ca. 2 Stdn. lang vorbehandelt worden war. Der Ton wird in Form von Kügelchen verwandt. — Die katalyt. Spaltung wird bei 800—900° F u. bei n. Druck bis zu 100 lbs/sq.in. ausgeführt. Die Regenerierungsperioden liegen bei 10—30 Minuten. (A. P. 2 474 868 vom 13/12. 1946, ausg. 5/7. 1949.)

F. MÜLLER. 8197

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Harold Beuther, Oakmont, Pa., V. St. A., *Cracken von Naphthaölen*, die  $\text{CH}_4$  u. a. niedrigsd. Paraffin-KW-stoffe enthalten, unter zunächst energ. Bedingungen u. anschließend in einer 2. Crackstufe



unter milderen Bedingungen u. unter Zuleiten eines Gasstroms von C<sub>3</sub>- u. C<sub>4</sub>-KW-stoffen (I), der einen hohen Geh. an olefin. KW-stoffen hat. In der 1. Crackstufe wird bei 1065—1125° F u. in der 2. bei 1000—1060° F gearbeitet. Dabei entstehen bes. *Gasolin-KW-stoffe* mit hoher Octanzahl unter Vermeidung der Bldg. wesentlicher Mengen an gasförmigen KW-stoffen. — Naphtha wird z. B. mit einem Gasstrom von I, der aus einem Gemisch von 40 Vol.-% Propan u. 60 Vol.-% Propylen und von 48 Butan u. 52 Butenen besteht, wie vorher beschrieben, gcrackt. Man erhält dabei ein Motorgasolin mit der Octanzahl von 78 bzw. 76. — Zeichnung. (A. P. 2 470 680 vom 19/10. 1945, ausg. 17/5. 1949.) F. MÜLLER. 8197

**Standard Oil Development Co. und Alexis Voorhies Jr., V. St. A., Verbesserung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität von Schmierölen** durch hydrierende Behandlung in Gw. von Katalysatoren, die aus Gemischen von Sulfiden von Metallen der 6. u. 8. Gruppe des period. Syst. (Mo, W, Ni) bestehen. — Beispiele: Katalysator: MoS<sub>3</sub> bzw. 2 NiS·WS<sub>2</sub>; Druck: 175,7 kg/cm<sup>2</sup>; H<sub>2</sub>-Durchsatz: 1,78 m<sup>3</sup>/Liter Charge; Durchsatz der Charge: 0,2 Vol./Vol. Katalysator u. Stde.; maximale Temp.: 359 bzw. 371°; Ausbeute: 48 bzw. 63%; Viscosität Saybolt bei 37,7°: 165 bzw. 166, u. bei 98,8°: 45,3 bzw. 45,4; Viscositätsindex (ASTM): 116 bzw. 117; Stockpunkt: 4,4 bzw. 6,6°; Flammpunkt: 227 bzw. 223°. — Weitere Beispiele, Vorrichtung. (F. P. 945 639 vom 24/4. 1947, ausg. 10/5. 1949. A. Prior. 12/9. 1946.) DONLE. 8221

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, und George L. Perry, V. St. A., Vor Korrosion und Abnutzung schützende Schmiermittel, besonders für Dampfmaschinen.** Die Grundsubstanz, z. B. ein Mineralöl, ein natürliches Wachs, Spermaceti-, Palm-, Jojoba-, Oliven-, Perilla-, Leinöl, Talg, Stearin, wird mit einem Rostschutzmittel (I) u. einem die Abnutzung vermindernenden Mittel (II) vermengt. I ist eine zweibas. Säure, wie alkylierte Bernstein-, Glutar-, Adipinsäuren, Thioisäuren(-COSH), Thionsäuren(-CSOH), Thionthioisäuren(-CSSH). Auch Monocarbonsäuren, bei denen ein H-Atom durch eine Nitro-, Nitroso-, Cyano-, Mercapto-, arom. Sulfonylgruppe ersetzt oder aktiviert ist, welche durch höchstens 2—3 C-Atome von der Carboxylgruppe getrennt wird, eignen sich; sie müssen außer dem genannten Substituenten mindestens 12—16 C-Atome enthalten. Genannt sind: α- oder β-Nitro- bzw. Nitrosostearinsäure, α- oder β-Cyano-, -Mercapto-, -Phenylsulfonylsteearinsäure, Diisopropylsalicylsäure, α-(o-Carboxyphenyloxy)steearinsäure, usw. Die zweibas. Säuren können der allg. Formel HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH(R)·X<sub>z</sub>·CH(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>COOH entsprechen, in der n u. y für Null oder 1, z für 1 oder 2, u. R für einen organ. Rest, z. B. einen Fettsäurerest, stehen. Auch Hydroxamsäuren R·C(OH):N·OH sind wirksam. Am besten bewähren sich alkylierte Bernsteinsäuren mit mindestens 16 C-Atomen, die durch Kondensation von oberhalb 300° sd. Olefinen mit Maleinsäureanhydrid, Hydrolyse der entstehenden Alkylenbernstearinsäureanhydride zu den freien Säuren u. gegebenenfalls Hydrierung dieser Verb. gewonnen werden. — Die Stoffe II sind öllösl., fl. Sulfurierungsprodd. von ungesätt., fl. Fettsäuren mit 8—26 C-Atomen u. entstehen beim Erhitzen der Fettsäuren mit S auf 150—300°. Die Menge S soll zur Sättigung aller Doppelbindungen ausreichen. Außer mit elementarem S kann man auch mit Halogen- oder Phosphorverb. von S sulfurieren. Beispiel für die Behandlung von *Ölsäure* mit Schwefelblume bei 150—180° in N<sub>2</sub>-Atmosphäre, Behandlung des Rohprod. mit 20—30% Aktivverde (Superfiltröl) u. Filtrieren. Klare, ziemlich viscos, rötlichgelbe Fl., in Mineralölen gut löslich. — Die Stoffe I werden den Schmierölen in Mengen von 0,01—0,5 Gew.-% u. die Stoffe II in Mengen von 0,005—0,1% zugesetzt. Mitunter ist die Zufügung eines Antioxydationsmittels, z. B. eines Alkylphenols, angebracht. — Prüfungsergebnisse. (F. P. 944 320 vom 23/1. 1947, ausg. 1/4. 1949. A. Prior. 23/1 1946.) DONLE. 8223

**O. Martin und H. Neumann, Der deutsche Naturasphalt und seine Verwendung im Bauwesen.** Berlin-Pankow: Straßen- u. Tiefbau Verl. Ges. 1950. (159 S. m. Abb.) DM 8,60.

**Joseph Hermann Schewe, Das Schmiermittel-Taschenbuch.** Ein Auskunfts- und Ratgeber über die Herstellung, Güteermale, Qualität und Anwendung von Schmierölen und Treibstoffen für alle, die mit Einkauf, Verkauf und Verwendung von Schmiermitteln aller Art zu tun haben. Cloggenburg 1. O.: Hermann Imstecke. 1948. (Zu beziehen: Bremen: Döll) (133 S.) kl. 8° DM 7,50.

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979, für den Verlag: H. Kaessner, Berlin. Redaktion: Chefredakteur Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin, NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 4255 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 4255 71, Postscheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 1453 14 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/25 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.





Lawrie 2366. Neuberger 2373. Richtmyer 2312. Slack 2368. Tricbel 2402.  
 Lebedewa 2338. Neuert 2319. Ridyard 2389. Smith, B. O. 2407. Trotman-Dickenson  
 Leech 2339. Neumann, H. [2436]. Rienacker 2310. Smith, C. S. 2324. 2338.  
 Legault 2410. Neumann, H. H. Riezler [2318]. [2410]. Trucco 2367.  
 Lehmann 2333. Newald 2369. Rigby 2407. Smith, I. C. P. 2389. Tschelnokowa 2363.  
 Leloir 2367. New Wrinkle Inc. Rightmire 2328. Smith, J. C. 2363. Turfft 2383.  
 Lennart-Silver- Riley 2407. Smith, J. W. 2337. Tylor 2416.  
 stölpe 2394. 2419. Rinse 2419. Smith, L. T. 2421. Udenfriend 2391.  
 Lennert 2366. Nichols jr. 2421. Riviero 2337. Smith, M. E. 2392. Udyllite Corp. 2410.  
 Lepsius 2420. Nicolini 2339. Riviere 2337. Smith, M. J. H. Uhlrig 2345.  
 Levens 2370. Niederl 2345. Roberts 2431. 2356. Uhlmann 2434  
 Levine 2364. 2365. Niemann 2378. Robinson 2340. Smith, Kline & United Chromium,  
 Lebhaftsky 2326. Niemann 2338. 2343. French Labora- Inc. 2410.  
 Lind 2317. Niemiltz 2322. Roche 2430. tories 2384. United States of  
 Lindgren 2338. Niessen 2320. Roe 2341. Smoluchowski 2327. America 2397.  
 Linnell 2356. Nimmo 2410. Röhlm & Haag Co. Snell 2428. 2414.  
 Linser [2366]. Nitsche 2420. Roesch 2406. Soc. An. des Manu- United States Rub-  
 Lipinski [2404]. Norberg 2364. Rössle 2374. factures des Gla- bersal Co. 2424.  
 Livingston 2326. Norsk Hydro-Elck- Roich 2317. Riviere 2337. ces et Produits Un-  
 Löfl 2428. trisk Kvaestof- Rosenthaler 2382. Chlmiques de versal Oil Pro-  
 Löffler 2400. aktieselskab 2394. Ross 2344. Saint-Gobain, ducts Co. 2400.  
 Löhe 2374. Notter 2410. Roth 2360. Chauny & Cirey Upper 2403.  
 Loeschcke 2371. Nowotny 2370. Rueger 2319. 2320. 2411. 2421. Ussatenko 2390.  
 Loranger 2343. Nutten 2390. Rühle [2318]. S. A. des Pneumat- Valentin [2309].  
 Lückcrath 2407. Oberweger 2428. Ruzicka 2358. ques Dunlop 2433. Vandone 2418.  
 Lynch 2373. Ochoa 2366. Ryder, S. E. A. Soc. des Usines Chi- Vassort [2312].  
 Lytle 2397. Ochwad 2371. 2401. 2402. miques Rhône- Yell 2426.  
 McBain 2362. Oettel 2373. Ryder, S. H. 2402. Poulenc 2415. Verbeek 2372.  
 McCormick 2315. Oppermann 2377. Sack 2401. Socony-Vacuum Oil Viedl 2399.  
 MacDonald 2319. Ornell 2356. Sanger 2325. Co., Inc. 2414. Vienne 2399.  
 McElvain 2352. 2354. Orth jr. 2421. Safford 2420. Sokolowsky [2370. Yleten 2375.  
 McEvoy 2402. Ortleb 2399. Somers 2372. Vloerberghs 2435.  
 McEwen 2367. Overhauser 2318. Southam 2392. Voit 2379.  
 McMahon 2354. Owen 2334. Spedel 2329. Voorhies jr. 2436.  
 Magnan 2316. Päsler 2312. Spencer 2363. Yozza 2352.  
 Magnet Cove Bar- Page 2372. Spengler 2382. Wahlen 2322.  
 um Corp. 2435. Paladini 2367. Spörrl 2371. Walden 2309.  
 Malinowski 2340. Palm 2380. Spooner 2431. Walldie 2419.  
 Mallary 2315. Palmer 2429. Sprague Electric Co. Walker 2332.  
 Mandeville 2315. Parke, Davis & Co. Saxon 2315. Walz 2402.  
 Manthey 2399. 2384. Scanlan 2341. Warminsky 2320.  
 Mark [2393]. Patel 2369. Schäfer, K. [2312]. Warncke 2317.  
 Marschak 2389. Paterson 2434. Schäfer, K. H. 2377. Warntenberg, v.  
 Marshall 2407. Patton 2391. Schardin 2401. Standard Brands 2330.  
 Martin, J. H. 2319. Pazar 2364. 2365. Schardler 2417. Inc. 2429.  
 Martin, O. [2436]. Peakes 2316. Scheid 2378. Standard Oil Deve-  
 Mason 2324. Pendergrass 2431. Scherb 2315. lopment Co. 2395.  
 Mateoslan, der 2313. Perold 2358. Schettler 2372. 2411. 2412. 2424.  
 Mauder [2404]. Perreu 2326. Schiller [2428]. 2434. 2435. 2436.  
 Maurer 2373. Perry 2436. Schiller [2428]. Standard Telephon  
 Mayr 2396. Peters 2376. Schimert 2379. and Radio Akt-  
 Mehrotra 2368. Peukert 2402. Schinz 2399. Ges. 2397.  
 Meinke 2368. Pfundt [2393]. Schlenker 2428. Stanley 2313.  
 Mendheim 2378. Phillips Petroleum Schmid 2357. Stark-Mittelholzer  
 Metzger 2315. Co. 2395. Schmidt, K. 2409. 2379.  
 Meulen, vander 2309. Pierce 2395. Schmidt, O. T. 2342. Steadman 2351.  
 Meuser 2372. Pierron 2310. Steffen 2423.  
 Meyerhans 2358. Pinxteren, van 2382. Schmütz 2382. Stoffen 2423.  
 Mincher 2420. Piontelli 2323. Schnelder, F. 2404. Stelmig [2365].  
 Minsky 2342. Pittsburgh Plate 2405. Steiner 2405.  
 Miropolskaja 2333. Glass Co. 2397. Schnelder, J. 2430. Stelnle 2394.  
 Mitscherlich 2404. Pola 2373. [2412]. Schnelderhöhn Stepenglass 2346.  
 Mond, du 2317. Poll 2323. [2334]. Sternenglass 2319.  
 Moore 2401. Pool 2315. Schoen 2366. Stock 2338.  
 Morehouse 2430. Poole 2315. Seholl 2416. Stockholms Super-  
 Moros 2325. Port 2380. Schormüller 2426. fosfat Fabriks Ak-  
 Morosowa 2340. Portzehl 2389. Schott 2434. tiebiolog 2415.  
 Morrison 2364. Prandl 2309. Schrader 2376. Stoeckert 2432.  
 Moser 2373. Preece 2426. Schtscheglowa 2311. Stöckll 2404.  
 Müller, A. 2367. Prescott [2396]. Schubert 2328. Stöckinger 2396.  
 Müller, H. 2376. Price 2392. Schüler 2336. Stransky 2326.  
 Münkel 2380. Prichldko 2325. Schulz 2401. Stuckey 2336.  
 Münzel 2382. Pudschies [2404]. Schuster 2318. Sultanbawa 2334.  
 Muir 2373. Pulou [2324]. Schuylenborgh, v. Summer 2377.  
 Muirhead 2428. Purdue Research 2325. Sun Oil Co. 2435.  
 Murdison 2431. Foundation 2413. Schwartz, F. 2429. Sweltzer 2423.  
 Murphy 2408. Foundation 2413. Schwartz, H. M. Swern 2341.  
 Mustafa 2351. Radio Corp. of Ame- 2418. Swift & Co. 2429.  
 Myers 2314. rica 2410. Schwartz, W. 2367. Swirbljanski 2425.  
 N. V. de Bataafsche Rafikow 2363. Seel [2381]. Szabó 2310.  
 Petroleum Mij. Ramm 2313. Seitz 2360. Talalajewa [2365].  
 2436. Rau 2430. Selders 2322. Tauschwitz 2373.  
 N. V. Organon 2388. Raynes 2406. Serber 2314. Taylor 2314.  
 N. V. Phillips' Gloe- Rebuffat 2400. Seymour 2428. Teller 2312.  
 lampenfabrieken Rees 2408. Seymour Mfg. Co. Twes 2398.  
 2409. Reid 2406. 2410. Texaco Develop- ment Corp. 2414.  
 Nacke 2376. 2377. Rein 2432. Shapleigh 2400. Thiele 2380.  
 Nafe 2317. Reinebeck 2336. Shell Development Co. 2394. Thomas, G. D. 2406.  
 National Drug Co. Reko [2389]. Sherlock 2433. Thomas, S. B. 2427.  
 2384. Remy 2322. Shimwell 2426. Thring 2406.  
 National Lead Co. Reumuth 2430. Sillars 2396. Todd 2319. 2320.  
 2404. Reynolds 2434. Tolley 2409.  
 Naves 2358. Richards 2315. Sillén 2322. Tompsett 2392.  
 Nebel 2425. Richardson, J. F. Simmens 2432. Tordal 2390.  
 Néel 2322. 2324. 2325. Simmons 2428. Traubrouse 2327.  
 Nelson, E. B. 2317. Richardson, L. R. Sims 2403. Trénel 2405.  
 Nelson, K. J. 2434. 2368. Skwartzschenko 2434. Trevor 2426.



# ELSEVIER'S ENCYCLOPÆDIA OF ORGANIC CHEMISTRY

Herausgegeben von F. Radt

Mitbegründet von E. Josephy †

Ein Nachschlagewerk in englischer Sprache, das die chemischen, physikalischen und wichtigsten physiologischen Eigenschaften aller organischen Verbindungen unter Verweisung auf die Originalliteratur zusammenfaßt.

## Verläßlich

Die wissenschaftliche Literatur ist vollständig bis 4 Jahre vor Erscheinen jedes Bandes berücksichtigt.

## Übersichtlich

Die Verbindungen sind nach ihrer Struktur angeordnet. Alle Derivate werden im Anschluß an die Stammverbindung beschrieben. Von Reaktions-Übersichten und Strukturformeln wird reichlich Gebrauch gemacht.

## Leicht zu handhaben

Jeder Band enthält ein Sach- und Formelregister.

## "Up to date"

Ergänzungswerke erscheinen jeweils 10 Jahre nach dem entsprechenden Band des Hauptwerkes.

Das Supplement zum ersterschieneenen Band wird 1951 erhältlich sein.

Bisher sind 6 Bände erschienen.

Alle Auskünfte über Plan und Ziel der Enzyklopädie, bereits erschienene Bände und Publikationstermine, Anleitung zum Gebrauch sowie einige Besprechungen des Werkes gibt unser ausführlicher Sonderprospekt (48 S.). Erhältlich bei Ihrem Buchhändler oder bei: **Elsevier Publishing Company, Inc. Spuistraat 118 a, Amsterdam, Holland.**

**ELSEVIER PUBLISHING COMPANY, INC.  
NEW YORK-LONDON-AMSTERDAM-BRÜSSEL**