

# CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM  
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

GEGRÜNDET 1830

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 Pflücke

121. JAHRGANG

1950

ZWEITES HALBJAHR

SEITE 1—1536

JULI BIS SEPTEMBER

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

1950

AKADEMIE-VERLAG GMBH • BERLIN  
VERLAG CHEMIE, GMBH., WEINHEIM/BERGSTR.





7.52 / 50 / IIa

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanien-  
allee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin, Redaktion: Chefredakteure  
Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fern-  
sprecher: 425571. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fern-  
sprecher 425571, Postscheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße  
(Postscheckkonto Frankfurt a/M. 145314 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell-  
u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/26 II. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber,  
Berlin. Satz und Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerel VEB, Leipzig. M 301. 3500, II. 51. — Lizenz 196.



# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

herausgegeben von

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

121. Jahrgang  
1950



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

## Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie .....	1	H. Angewandte Chemie .....	83
A <sub>1</sub> Atomabstände. Atome. Moleküle .....	3	I. Allgemeine chemische Technologie ..	88
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.	7	II. Feuerschutz. Rettungswesen .....	—
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie .....	13	III. Elektrotechnik .....	88
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.	15	IV. Wasser. Abwasser .....	90
A <sub>5</sub> Strukturforschung .....	17	V. Anorganische Industrie .....	91
B. Anorganische Chemie .....	21	VI. Siliciumchemie. Baustoffe .....	92
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	23	VII. Agrilkulturchemie. Schädlings-	
D. Organische Chemie .....	24	bekämpfung .....	95
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische		VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall-	
Chemie .....	24	verarbeitung .....	97
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie. Naturstoffe.		IX. Organische Industrie .....	101
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside ..	46	X. Färberei. Organische Farbstoffe .....	109
Alkaloide .....	47	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur-	
Terpene .....	48	harze .....	112
Natürliche Farbstoffe .....	—	b) Polyplaste (Kunstharze. Plast-	
Galensäuren. Sterine .....	—	Massen) .....	114
Hormone. Vitamine. Antibiotica .....	53/54	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata ..	118
Andere Naturstoffe .....	56	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik	—
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie .....	57	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke .....	—
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ..	59	XV. Gärungsindustrie .....	—
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie .....	59	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	119
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung .....	61	XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel.	122
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ....	63	Wachse. Bohnermassen usw. ....	122
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	65	XXVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier.	
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	66	Papierdruck. Celluloid. Linoleum	123
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie.		b) Textilfasern .....	125
Hygiene .....	71	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle ..	127
F. Pharmazie. Desinfektion .....	79	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel	—
G. Analyse. Laboratorium .....	83	XXI. Leder. Gerbstoffe .....	—
a) Elemente u. anorganische Verbindungen.	85	XXII. Leim. Klebstoffe usw. ....	—
b) Organische Verbindungen .....	87	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a.	
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—	Spezialpräparate .....	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse.	—	XXIV. Photographie .....	—

Bibliographien: 1. 3. 7. 21. 59. 61. 65. 66. 71. 79. 83. 88. 90. 95. 101. 118. 119. 122. 123. 125. 126. 128.



# Redaktionsstab des Chemischen Zentralblatts

## Redakteure für:

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

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

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

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

Teil H: Dr.-Ing. habil. Paul Eckert, Dr. O. Nouvel. Auswärtige wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr.-Ing. Rudolf Karl Mierler. Für H VIII: Dipl.-Ing. Bernh. Habel, Dr.-Ing. Helmut Högel.

## Patentredaktion:

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

## Register-Abteilung:

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

Ostsprachlen: Dr. habil. Max Ulmann.

Technische Redaktion: Alice Hawelek.

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

## Namenregister

<p>Abderhalden 66. Adams 92. Alran 122. Alder 5. Alers 10. All 23. Altman [128]. American Cyanamid   Co. 82. 99. Anderson 62. Andersson 124. Angus 85. Arend 98. Arends [83]. Ashkin 3. Ashwort 80. Asmus 15. Atlas Powder Co.   107. Austin 68. Awruch 98. Bachtiger 87. Baenziger 20. Baird 106. Barella 126. Barman 34. Barnes 60. Barton 48. Bashenow 123. Bastien 2. Bataille 122. Bates 27. Batiele 112. Baudart 97. Bauer, F. 13. Bauer, K. 45. Baumgartner 50. 51. Bausch &amp; Lomb   Optical Co. 94. Bavin 74. Beach 4. Beaven 62. Béguin [79]. Belcher [88]. Bennhold 70. Berak 22. Bernstorff 87. Berrettli 42. 43. Bertaut 17. Berthold 98. Best Foods, Inc.   120. 122. Bethé 3. Beyersdorfer 19. Blanchi 12. Blick 78. Bigelsen 24. Bingel 93. Binule 97. Biradar 11.</p>	<p>Bischof 48. Bishop 55. Blach 77. Blake 84. Blanke 74. Bleton 2. Blicke 40. Blinn 85. Blunt 10. Boersch 19. Bohlmann 53. Bonnell 94. Boolj 15. Boothe 82. Bouissières 4. Boyd 87. Bralley 102. Brandts 72. Braunbek 5. 9. Bremner 107. Brenet 11. Brewer 13. Brindley 23. Briner 27. British Resin Pro-   ducts Ltd. 109. Broda 3. Brown, A. S. 2. Brown, F. 62. Brown, H. C. 31. Browning 57. Bruggengate, ten 6. Buchan 68. Buchheister [83]. Buchkremmer 93. Bullough 67. Bullrich 23. Burge 26. Butt [95]. Buu-Hoi 38. 39. Cagnant 39. Calam 65. Calcium Carbonate   Co. 80. Calker, van 7. Calvin 27. Cameron 1. Campbell 70. Carbide &amp; Carbon   Chemicals Corp.   124. Carlander 124. Carpenter 110. Carstens 79. Cegrottenhouse 117. Celanese Corp. of   America 101. Champetier 123. Chao 33. Chapiro 57.</p>	<p>Chardonnet [128]. Chatfield 113. Chevigny 98. Chynoweth 5. Ciba Akt.-Ges. 80.   81. 82. 110. 111. Ciento 25. Clark 55. Clayton 67. Clogne [79]. Clyne 120. Coates 6. Coleman 28. Collins 28. Colomb 113. Commarmont 30. 56. Comp. Française des   Procédés Houdry   89. Comp. Française Du   Claux [118]. Thomson-Houston   89. 102. Comp. des Produits   Chimiques &amp; Elec-   trométallurgiques   Alais, Froges &amp;   Camargue 88. Conant 58. Conn 10. Connell jr. 20. Cook 47. 48. Coronini [81]. Cotton 4. Cowardrey 25. Cox [122]. Coxon 112. Craddock 127. Cripps 1. Cropper 87. Cruickshank 18 Cupery 115. Czaja 126. Dahl 21. Davies 25. Day 87. Defalque 125. Degering 32. Dehlinger 13. Delory [88]. Desalme 12. 128. Devonshire 8. Dharmattil 11. Diamond Alkali Co.   101. Dickinson 91. Dickson 47. Diels [59]. Diena [126]. Dietzel 93. Dijkstra 10.</p>	<p>Dilling 79. Distillers Co. Ltd.   103. Djerassi 81. Döring 10. Domange 1. Domenig, T., Akt.-   Ges. 121. Donovan 10. Doose 119. Dost 59. Dostrovsky 63. Doucet 128. Dow Corning Corp.   117. Drawert [86]. Ducoste 112. Druenes 9. Drum 90. Duclaux [118]. Dupare 110. Dupont [59]. Du Pont de Ne-   mours, E. I., &amp;   Co. 91. 114. 115. Durou 118. Eastman Kodak Co.   94. Eaton Laboratories,   Inc. 108. Ebblinghaus 84. Ehrenberg 95. Ellis, D. 47. Ellis, R. H. 1. Eldö 126. Endrejat 95. Esch 91. Etablissements &amp;   Laboratoires Ge-   orges Truffaut   107. Eugster 31. Evans, J. E. 89. Evans, T. W. 104. Fairbairn 79. Farkas 60. Feather 4. Fehr 1. Feltknecht 23. Felgentreu 119. Fernande 7. Ferry 57. Fiedler 96. Fiefla 11. Fieser 53. Finkl, A., &amp; Sons   Co. 100. Fleming [79]. Fletcher 68. Florence [61].</p>	<p>Flynn 55. Fodor 61. Folkers 54. 55. Foster 80. Fowler 4. Frahm 63. Freltag 122. Frerichs [83]. Friedman 24. Fritsch 113. Fröhlich 126. Fröhner [79]. Gänger 7. Gäumann 66. Gale 55. 56. Gammel 20. Garrett Corp. Gaubert 106. Gault 37. Gelger [125]. Gelgy, I. R.,   Ges. 104. Gelö 83. Gelst 13. General Electr   90. General Foods   121. General Tire &amp;   ber Co. 117. Gerard [89]. Gerber 90. Gerke 80. Gerlich 80. Ghani 93. Ghatge 122. Ghos 11. Gilbert 62. Gilchrist 78. Gille 92. Gillepste 77. Glemser 88. Goette 122. Gold 6. Gollnow 6. Goodrich, B. F.   102. Gorbutowitsch Gordon 12. Gorin 1. Görtner [61]. Gourlay 2. Graf [95]. Grage 76. Green 116. Greenlade 96. Greenstein 61. Greger 95. Grignard [59]. Grinter [21].</p>
--	---	---	---	--



## Geschichte der Chemie.

Ju. A. Gorin und K. B. Piotrowski, *Die Arbeiten des Akademikers Ss. W. Lebedew auf dem Gebiet des synthetischen Kautschuks*. Geschichtliche Betrachtung des Wirkens LEBEDEWS anlässlich seines 75. Geburtstages unter Berücksichtigung der heutigen Entw. der Kautschukforschung. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 616—22. Sept./Okt. 1949.) ZELLENTIN. 1

Ralph Oesper, *Tadeus Reichstein*. Würdigung der Arbeit des am 20/7. 1897 in Wloclawek, Polen, geborenen Ordinarius für organ. Chemie an der Univ. Zürich (Synth. der Ascorbinsäure, Bestandteile der Nebennierenrinde, herzirksame Glykoside u. a. mehr). (J. chem. Educat. 26. 529—30 Okt. 1949. Cincinnati, O., Univ.) BLUMRICH. 1

A. Fehr, *Zum 70. Geburtstag von Prof. Dr. Johannes Scheiber, Oberstdorf*. Bericht über die wissenschaftlichen u. techn. Arbeiten des auf dem Gebiet der Lacke u. Kunstharze führenden Chemikers. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 225—27. Dez. 1949.) NOUVEL. 1

—, *Zum 70. Geburtstag von Professor Dr. Johannes Scheiber, Oberstdorf*. Würdigung der Verdienste des bekannten Forschers auf dem Gebiet der Lacke u. Kunstharze. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 1—2. Jan. 1950.) NOUVEL. 1

Ralph E. Oesper, *Friedrich Bergius (1884—1949)*. Nachruf auf den Nobelpreisträger von 1921 u. Würdigung seiner Arbeiten. (J. chem. Educat. 26. 508. Okt. 1949. Cincinnati, O., Univ.) BLUMRICH. 1

Louis Domange, *Auguste Damiens, 1886—1946*. Bildungsgang, Lebensweg u. wichtigste Arbeiten, die sich hauptsächlich mit der Allotropie des Te u. Unters. über Brom u. Fluor befassen, werden beschrieben. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 771—75. Nov./Dez. 1949.) WESLY. 1

Paul Szendrő, *Josef Lister (1827—1912)*. Gedenkworte anlässlich der von LISTER vor 80 Jahren eingeführten antisept. Wundbehandlung sowie der Einführung von Catgut als resorbierbarem Nahtmaterial. (Pharmazie 4. 287—89. Juni 1949. Heidelberg.) HOTZEL. 1

Margaret Davis Cameron, *Victor Meyer und die Thiophengruppe*. Überblick über die Geschichte des Thiophens mit besonderer Berücksichtigung der Monographie von V. MEYER (1888). (J. chem. Educat. 26. 521—24. Okt. 1949. New Orleans, La., Tulane Univ.) BLUMRICH. 2

A. G. Passynski, *Entwicklung und gegenwärtiger Stand der Physikochemie des Eiweißes in den UdSSR*. Nach Erwähnung der wenigen vorsewjet. Arbeiten auf dem Eiweißgebiet wird die Entw. in den folgenden Jahren u. der gegenwärtige Stand der Eiweißforschung unter folgenden Gesichtspunkten: Struktur u. physikal.-mechan. Eigg., Natur der Lsgg., Solvation u. Elektrochemie an Hand russ. Veröffentlichungen besprochen. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 28. 354—64. Nov./Dez. 1949. Moskau.) R. KNOBLOCH. 2

E. C. Cripps, *Pharmazie im 18. und 19. Jahrhundert*. Geschichtliche Betrachtung über die Verhältnisse der Pharmazie in England im 18. u. 19. Jahrhundert. (Chemist and Druggist 152. 840—41. 17/12. 1949.) ZAUNICK. 2

H. Valentín, *Geschichte der Pharmazie und Chemie*. In Form v. Zeittaf. unter bes. Berücks. d. Verhältnisse in Deutschland. 3. durchges. u. erg. Aufl. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.-Ges. 1950. (128 S.) gr. 8°. DM 7,50.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Ruth H. Ellis und Edward R. Linner, *Ermittlung richtiger Atomgewichte aus Verbindungsgewichten. Ein Laboratoriumsversuch*. Als instruktiv hat sich die gravimetr. Best. der Verbindungsgewichte von Metallen (Zn, Cd) durch Überführen in Salze mit bekannten Anionen (Cl<sup>-</sup>) u. die Ermittlung ihrer At.-Gew. als Vielfache davon, die sich aus der Atomwärme von 6,3 cal ergeben, bewährt. (J. chem. Educat. 26. 523—29. Okt. 1949. Poughkeepsie, N. Y., Vassar Coll.) BLUMRICH. 6



Foster H. Hoff und Alfred S. Brown, *Halbmikrotechnik für „High-Schools“*. Die aus der Umstellung von Makro- auf Halbmikromethoden sich ergebenden Veränderungen, Vor- und Nachteile werden besprochen u. Einwände entkräftet. (J. chem. Educat. 26. 530—33. Okt. 1949. Hamilton, N. Y., Colgate Univ.) BLUMRICH. 6

M. A. Phillips, *Eine einfache Art der Darstellung von Strukturskeletten einiger mehrflächig zusammengesetzter organischer Moleküle*. Zur Veranschaulichung von Ringkombinationen (Campher, Morphin, Strychnin usw.) ohne Rücksicht auf Radien u. Abstand der Atome u. Valenzwinkel werden regelmäßige Polygonringe aus Pappe miteinander durch Klebestreifen verbunden. (Chem. and Ind. 1949. 886. 17/12.) BLUMRICH. 6

P. Gourlay, *Die Erscheinungen der Oxydation und Reduktion. Ihre Darstellung unter dem Gesichtswinkel der Elektronentheorie*. Von der Elektronentheorie ausgehend behandelt Vf. die Begriffe Oxydation, Reduktion, Redoxsyst. u. den zahlenmäßigen Wert rH für Redoxsysteme. (Rev. techn. Ind. Cuir 41. 224—25. Dez. 1949.) GIERTH. 15

C. Portner, *Berechnung von Bindungsenergien*. Vf. stellt eine Formel auf, die es erlaubt, die Bindungsenergien zu koordinieren u., von den interatomaren Abständen u. einer aus bekannten Energien ableitbaren Konstanten ausgehend, diejenigen Bindungsenergien zu berechnen, die bisher noch nicht experimentell gewonnen werden konnten. (Helv. chim. Acta 32. 1438—41. 1/8. 1949. Neuchâtel, Univ., Labor. de chimie physique.) PLIETH. 15

W. S. Koski, *Diffusion von Sauerstoff in Kaliumchlorid*. Durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen entsteht im KCl-Kristall durch (n,p)-Rk. radioakt. S in ungeordneter Verteilung, der in elementarer Form oder wahrscheinlicher als Sulfidion vorliegt, wenn man sorgfältig die Ggw. von Oxydationsmitteln vermeidet. Läßt man dann O in den Kristall diffundieren, so werden die Sulfidionen zu SO<sub>3</sub> oxydiert. Die Wanderung der Oxydationsgrenze gibt ein Maß für die Diffusion. Die Lage der Oxydationsgrenze kann bestimmt werden, indem man den Kristall langsam in einem geeigneten Lösungsm. (A.) auflöst u. von Zeit zu Zeit die Sulfat- u. Sulfidaktivität der Lsg. bestimmt. Beim Erreichen der Oxydationsgrenze fällt die SO<sub>4</sub>'-Aktivität plötzlich stark ab, u. aus der aufgelösten KCl-Menge kann man die Eindringtiefe des O ermitteln. Vorläufige qualitative Messungen bestätigen die Brauchbarkeit der Meth., die an die Thalliumindicator-technik zur Best. der Diffusion von Halogenen in Alkalihalogenide erinnert. (J. chem. Physics 17. 582. Juni 1949. Baltimore, Ma., Johns Hopkins Univ., Dep. of Chem.)

SCHOENECK. 22

R. W. Pittman, *Photochemie des Selen. 2. Mitt. Die Kinetik der Oxydation von Selenwasserstoff*. (1. vgl. C. 1949. II. 487.) Die photochem. Oxydation von H<sub>2</sub>Se wurde in Ggw. von fl. W. u. Se untersucht. Bezogen auf O<sub>2</sub> ist die Rk. von 1. Ordnung u. bezogen auf H<sub>2</sub>Se von der Ordnung 1/2. Der Mittelwert der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beträgt 6,7 · 10<sup>-3</sup> mm<sup>-1</sup>/z/Stunde. Belichtet wurde mit gefiltertem Licht (5790, 5777 Å). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1811—16. Juli. Birkbeck Coll.) STEIL. 30

Rudolf Schenck, *Katalytische Wirksamkeit und Gleichgewicht*. Vf. findet einen gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen den von RIENÄCKER (vgl. C. 1950. I. 3) bestimmten Aktivierungswärmen der CO-Oxydation an CuO (I) u. dem energe. wirksamsten CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischkatalysator (II) u. den eigenen Messungen der O<sub>2</sub>-Tension über diesen Oxyden derart, daß die Aktivierungswärmen den Logarithmen der entsprechenden O<sub>2</sub>-Tensionen umgekehrt proportional sind: q<sup>I</sup>; q<sup>II</sup> = - log p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>II</sup>; log p<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>I</sup>. Es wird angenommen, daß bei katalyt. Oxydations-Rkk. die Einstellung eines heterogenen Gleichgewichtes zwischen den festen Phasen der Kontakte u. den gasförmigen Reaktionspartnern angestrebt wird. Mit Hilfe einer graph. Darst. der Gleichgewichtsisothermen wird die Wrkg. einiger Kontakte mit verschied. O<sub>2</sub>-Tension ( $Ag_3VO_4$ ,  $2CuO + Cr_2O_3$ ,  $CuO$  u.  $Fe_2O_3$ ) auf die Gleichgewichte  $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ ;  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$ ;  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$ ;  $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$  diskutiert. (Z. anorg. Chem. 260. 154—60. Okt. 1949. Marburg, Staatl. Forschungsinst. für Metallchemie.) SARRY. 31

G. Rienäcker, *Probleme und Ergebnisse auf dem Gebiet der Katalysatoren und Mischkatalysatoren*. Überblick über die Forschungsergebnisse der heterogenen Katalyse von der stofflichen Seite. Es werden Beispiele hinsichtlich des Einfl. der Form des Katalysators, der Bindungsart der Atome, der Wirksamkeit verschied. Stoffmischungen u. Legierungen sowie der Katalyse an Oxyden u. ihren Mischungen gebracht. (Chem. Technik 2. 1—7. Jan. 1950. Rostock, Univ.) SCHÜTZA. 31

Paul Bastien, Jacques Bleton und Emanuel de Kerversau, *Über die Rolle des Kristallgefüges bei der anomalen Ausbreitung des Ultraschalls in Metallen*. Für Metalle oder feste homogene Lsgg. führten Betrachtungen mittels der Annahme, daß die elast. Eigg. der die Anomalie verursachenden Körner von denen des restlichen Kristalls verschieden sind, zu befriedigenden Erklärungen der experimentellen Ergebnisse, wobei allerdings diese



Kristallite die Größe von  $\lambda/2$  haben müssen. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 229. 1016—18. 14/11. 1949.) STEIL, 60

H. Stephen and S. S. Israelstam, Chemical calculations for first year students. 2nd ed. New York: Longmans. 1949. (125 S.) \$ 1,50.

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

Rudolph E. Langer, *Über die Wellengleichung mit kleinen Quantenzahlen*. Die Eigenwerte u. Eigenfunktionen der eindimensionalen Wellengleichung in einem Potential mit nur einem Minimum werden gewöhnlich mit Hilfe des Phasenintegrals u. WKB-Formeln bestimmt. Vf. gibt für kleine Quantenzahlen ein Verf. zur Best. von Eigenwerten u. Eigenfunktionen u. zeigt, unter welchen Bedingungen für das Potential mit dem älteren Verf. ausreichende Resultate erzielt werden können. (Physic. Rev. [2] 75. 1573—78. 15/5. 1949. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Math.) KOCKEL, 80

Mituo Taketani, Seitaro Nakamura, Kenichi Ono und Muneo Sasaki, *Über die Zwei-Mesonentheorie*. Vff. vergleichen die Hauptfolgerungen der Zwei-Mesonentheorie mit den experimentellen Ergebnissen über  $\pi$ - u.  $\mu$ -Mesonen. Es zeigt sich, daß die Wechselwirkung zwischen  $\pi$ -Mesonen u. Nucleonen unter Paarbildung, dem häufigen Auftreten von Sternen, die durch  $\pi$ -Mesonen erzeugt worden sind, widerspricht. Sowohl  $\pi$ - $\mu$ -Zerfall als auch  $\mu$ -Kerneinfang können unter der Annahme eines Spins  $1/2$  für  $\mu$ -Mesonen erklärt werden. Kern- $\beta$ -Zerfall u.  $\mu$ - $\beta$ -Zerfall müssen als direkte Prozesse wie in der FERMI'schen Theorie des  $\beta$ -Zerfalls betrachtet werden. (Physic. Rev. [2] 76. 60—63. 1/7. 1949. Nagoya, Univ., Tokyo, Univ., Bunrika Univ.) G. SCHMIDT, 83

G. T. Satzepin, *Zur Frage der Absorptionskurve primärer Teilchen der kosmischen Strahlung*. Das nicht-monoenerget. Spektr. prim. kosm. Strahlen läßt eine eindeutige Behandlung der experimentellen Absorptionsergebnisse prim. Teilchen nicht zu. Vf. versucht, die Besonderheit der Absorptionskurve durch den Umwandlungsprozeß eines Protons in ein Neutron u. umgekehrt zu erklären. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1104—07. Dez. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT, 85

W. T. Scott, *Die mit der Vielfachstreuung verbundenen Wahrscheinlichkeiten*. Für Streuwinkelmessungen in Kernsternen bei Nebelkammerverss. werden verschied. Formeln abgeleitet. Eine „Dreipunktformel“ verknüpft die Verteilung zweier aufeinanderfolgender seitlicher Versetzungen mit der sich ergebenden winkelmäßigen Verschiebung u. eine „Vierpunktformel“ ermöglicht die quantitative Deutung des Verlaufs der gestreuten Spuren. Für die Verteilung aufeinanderfolgender Sehnenwinkel beobachteter Spuren an verschied. Punkten erlaubt eine weitere Formel die Diskussion der besten Mittelwertbildung. (Physic. Rev. [2] 76. 212—19. 15/7. 1949. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor. u. Northampton, Mass., Smith Coll.) STEIL, 100

H. S. Snyder und W. T. Scott, *Vielfachstreuung schneller geladener Teilchen*. Die Theorie der Vielfachstreuung geladener schneller Teilchen wurde auf die Betrachtung kleiner Winkel ausgedehnt. Die GAUSS'sche Verteilung für kleine Winkel u. die RUTHERFORD'sche für Einfachstreuung u. große Winkel werden verglichen. Eine asymptot. Formel ergibt Korrektionswerte bei Verwendung der Einfachstreuformel. (Physic. Rev. [2] 76. 220—25. 15/7. 1949. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) STEIL, 100

H. A. Bethe, *Theorie der effektiven Reichweite bei Kernstreuung*. Die Streuung der Neutronen bis 10 oder 20 MeV durch Protonen wird durch die Streulänge bei der Energie 0 u. die effektive Reichweite beschrieben. Vf. leitet die Formel für die Phasenverschiebung beider Parameter ab. Bei der Anwendung der Theorie auf die Proton-Proton-Streuung wird ein analoges Ergebnis erhalten. Die vom Vf. entwickelte Meth. zum Vgl. der Proton-Proton- u. Proton-Neutron-Streuung benötigt nicht die explizite Berechnung eines Kernpotentials. Genaue Werte für die effektiven Reichweiten werden für die Triplet-Streuung der Neutronen u. für die Proton-Proton-Streuung erhalten. (Physic. Rev. [2] 76. 38—50. 1/7. 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Phys. Dep.) G. SCHMIDT, 100

J. Ashkin und R. E. Marshak, *Bremsstrahlung bei hochenergetischen Nucleon-Nucleon-Zusammenstößen*. Es werden Formeln für die differentiellen Wirkungsquerschnitte der kontinuierlichen  $\gamma$ -Strahlung bei Proton-Neutron-, Proton-Proton- u. Neutron-Neutron-Zusammenstößen abgeleitet. Den Berechnungen liegt eine Energie von 250 MeV für die auftreffenden Kerne zugrunde. (Physic. Rev. [2] 76. 58—60. 1/7. 1949. Rochester, N. Y., Univ.) G. SCHMIDT, 100

K. Jenkner und E. Broda, *Einige obere Grenzwerte einer möglichen  $\alpha$ -Aktivität*. Vff. imprägnierten Ilford C 2-Platten (Dicke 50 oder 100  $\mu$ ) mit Salzen von Mo, Rb, Zr, Cd, Pb u. Bi, um zu untersuchen, ob eines dieser Elemente  $\alpha$ -Strahlen emittiert. Das Verf.



bestand darin, daß die Platten in geeigneten Salzlsgg. 30 Min. lang gebadet, danach gespült, getrocknet u. einige Zeit (bis zu 7 Monaten) aufbewahrt wurden. Danach wurden die Spuren von  $\alpha$ -Strahlen gezählt. Aus der Häufigkeit u. der Länge der Spuren kann die Halbwertszeit des untersuchten Materials berechnet werden. Für Mo ist  $\tau_{1/2}$  mindestens  $9 \cdot 10^{15}$  Jahre; die entsprechenden Mindestwerte für Rb, Zr, Cd, Pb u. Bi sind 17, 2, 6, 3 u.  $3 \cdot 10^{15}$  Jahre. Ag u. Br haben Halbwertszeiten von mehr als  $10^{19}$  Jahren. (Nature [London] 164. 412—13. 3/9. 1949. Wien, Univ., II. Physikal. Inst.) KIRSCHSTEIN. 103

Salomon Rosenblum, Eugène Cotton und Georges Bouissières, *Über die Zusammensetzung der  $\alpha$ -Strahlung des Protactiniums*. Die bereits (C. 1948. II. 366) mitgeteilten Ergebnisse konnten unter Anwendung der Präparationstechnik von CAMARCAT u. HAÏSSINSKY (C. 1950. I. 682) beim Studium des  $\alpha$ -Spektr. bestätigt werden. 6 neue  $\alpha$ -Gruppen werden mitgeteilt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 825—27. 24/10. 1949.) STEIL. 103

Salomon Rosenblum, Manuel Valadares, Marguerite Perey und Jeannine Vial, *Feinstruktur des magnetischen  $\alpha$ -Spektrums von Thorium X*. Im magnet. Spektr. werden 3 Strahlen gefunden. Im Intervall 5681—5448 keV führt die GAMOWsche Formel zu mit den Experimenten übereinstimmenden Werten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1009—11. 14/11. 1949.) STEIL. 103

Louis A. Beach, Charles L. Peacock und Roger G. Wilkinson, *Die Strahlungen von  $^{186}\text{Re}$  und  $^{188}\text{Re}$* . Das  $\beta$ -Spektr. von  $^{186}\text{Re}$  u.  $^{188}\text{Re}$  enthält nach spektrometr. Unterss. der Vff. 3 Umkehrlinien entsprechend den K, L, M-Linien einer 138 keV- $\gamma$ -Strahlung. Aus den Umwandlungskoeffizienten errechnet sich eine Spinänderung der  $\gamma$ -Strahlen um 3. Das  $\beta$ -Spektrum vom  $^{188}\text{Re}$  zeigt zwei Gruppen mit den Endpunkten 2,15 u. 0,97 MeV. Auch das Photoelektronen-Spektr. wird untersucht. (Physic. Rev. [2] 76. 187. 1/7. 1949. Indiana Univ.) SPEER. 103

W. A. Fowler und C. C. Lauritsen,  *$\gamma$ -Strahlen von leichten Kernen bei Protonenbeschuß*. Tabellar. Übersicht der neuen Ergebnisse über die  $\gamma$ -Strahlung leichter Kerne unter Protonenbeschuß. Es werden die Elemente Li, Be, C u. F bzgl. ihrer Resonanzenergie, Strahlungsenergie u. ihrer Wirkungsquerschnitte berücksichtigt. (Physic. Rev. [2] 76. 314—15. 15/7. 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Kellogg Radiation Labor.) SPEER. 103

R. D. Hill, *Über innere Umwandlungselektronen von langlebigen Tellur-Isomeren*. Durch Neutronen aktivierte, angereicherte Te-Isotope mit den Massenzahlen 122, 124, 125, 126, 128 u. 130 ergeben bei Spektrealanalyse des  $\beta$ -Zerfalls eine Reihe entsprechender, stabiler u. langlebiger Isomere. Quantitativ am stärksten tritt  $^{125}\text{Te}$  auf. (Physic. Rev. [2] 76. 186. 1/7. 1949. Univ. of Illinois.) SPEER. 103

L. Tordai, *Biochemische und industrielle Anwendungen der Spurenelemente*. Vf. beschreibt die biochem. Anwendungen der Spurenelemente für metabol. Unterss., wobei bes. auf die Permeabilität u. die Translocation sowie auf die Strahlungseffekte eingegangen wird. Die direkten industriellen Anwendungen, die sich von der Verteilung der stat. Elektrizität bis zur Prüfung der Wirksamkeit von Zentrifugal-, Filterungs- u. anderen Trennungsprozessen erstrecken, werden besprochen. (Atomics 1. Nr. 3. 69—76. Okt. 1949. Durham. Univ., Londonderry Laborr. for Radiochem.) G. SCHMIDT. 103

Kenichi Shinohara und Norio Ryu, *Polarisation von Elektronen*. Es wird über experimentelle Unterss. über die Polarisation von Elektronen durch doppelte Streuung berichtet. Beschleunigte Elektronen werden zuerst unter rechtem Winkel an einer Au-Folie (Polarisator) gestreut; die zweite Folie (Analysator) war senkrecht zu den einfallenden Elektronen angebracht. Die unter ca.  $78^\circ$  u.  $180^\circ$ -Azimut gestreuten Elektronen wurden mit zwei GEIGER-Zählrohren gezählt. Die Folien waren geschlagene Au-Folien von  $5 \cdot 10^{-6}$  cm Dicke. Es wurden die folgenden 200  $\delta$ -Werte für Elektronenenergien von 45, 60, 70, 90 u. 92 keV erhalten:  $3,6 \pm 1,4$ ,  $4,2 \pm 2,2$ ,  $6,8 \pm 1,0$ ,  $9,0 \pm 1,0$  u.  $9,1 \pm 1,4$ . Die Größe der gefundenen Polarisation stimmt mit der Theorie überein; sie nimmt mit steigender Spannung zu. Die zu niedrig gefundenen Werte sind wahrscheinlich dadurch verursacht, daß bei der Theorie der zweite Streuwinkel zu  $90^\circ$  angenommen wird, während er bei den Verss. nur  $87^\circ$  betrug. (Physic. Rev. [2] 75. 1762. 1/6. 1949. Fukuoka, Japan, Kyushu Univ., Fac. of Sci., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 110

N. Feather, *Die Theorie der Zählversuche bei Verwendung pulsierender Quellen: Zufällige Koinzidenzen und Ausschlagverluste*. Künstlich angeregte pulsierende Strahlenquellen ermöglichen die Unterss. von Vorgängen kurzer Halbwertszeit u. der Wrkg. langsamer Neutronen verschied. Energie. Die Probleme der zufälligen Koinzidenzen u. Ausschlagverluste werden für bestimmte Anordnungstypen betrachtet, welche die Zeitverteilung der Ionisationsvorgänge in Zählern charakterisieren. (Proc. Cambridge philos. Soc. 45. 648—59. Okt. 1949. Edinburgh, Univ., Dep. of Natural Philosophy.)

G. SCHMIDT. 112



F. Alder und P. Huber, *Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Intensität einer Ra-Be-Neutronenquelle*. Die aus der Quelle austretenden Neutronen werden in einem gleichzeitig als Absorber wirkenden Moderator verlangsamt. Wenn der Moderator genügend groß ist, um alle Neutronen zu absorbieren, so ist das Volumenintegral über die im Moderator je Sek. absorbierten Neutronen gleich der absol. Intensität der untersuchten Neutronenquelle. Vff. ersetzen die mechan. Integration durch sorgfältiges Umrühren. Als Moderator diente eine MnSO<sub>4</sub>-Lösung. Die Aktivität der Lsg. bei 2 verschied. Konz. ist ein Maß für die Zahl der absorbierten Neutronen. Es wird eine Gleichung für die Best. der Intensität abgeleitet. Die absol. Aktivitäten werden ermittelt, indem eine MnSO<sub>4</sub>-Lsg. mit den Neutronen eines D-D-Generators aktiviert u. die Aktivität der Lsg. mit einem Tauchzählrohr ermittelt wird. Man fällt einen Teil der Lsg. als MnCO<sub>3</sub> u. mißt die absol. Aktivität je mg MnCO<sub>3</sub> mit dem Schichtzählrohr, wodurch die Vorr. geeicht ist. u. die Aktivität jeder MnSO<sub>4</sub>-Lsg. gleicher Konz. angegeben werden kann. Zur Best. der Zahl der Neutronen, die je Sek. aus dem Moderator austreten u. draußen absorbiert werden, wird mit einem Detektor die D. der Neutronen an der Oberfläche der Kugel mit derjenigen einer wassergefüllten Kugel verglichen. Der nach diesem Verf. für die Intensität einer Ra-Be-Quelle gefundene Wert weist große Abweichungen von den von anderen Autoren festgestellten Werten auf. Diese Tatsache kann kaum durch ungleiche Ra-Be-Mischungen erklärt werden. Es scheint, daß die Zuverlässigkeit der verschied. Verf. nicht gleich groß ist. (Helv. physica Acta 22. 368—71. 15/8. 1949.) WESLY. 112

Werner Braunkel, *Kerninduktion*. Zur direkten Messung der magnet. Momente von Atomkernen wird nicht die Ablenkung in einem stark inhomogenen Magnetfeld selbst als Maß für das magnet. Moment benutzt, sondern sie dient nur als Indicator der Erreichung der Resonanzstelle durch ein äußeres Hochfrequenz-Magnetfeld, u. zwar der Resonanz dieses Feldes mit der LARMOR-Frequenz der in einem starken, konstanten Magnetfeld präzedierenden Kern-Kreiseln. Vf. berichtet über neue Methoden, welche zum Teil auf die experimentell komplizierte Atomstrahlapp. ganz verzichten u. an einem kompakten Stück fester oder fl. Materie das magnet. Moment von Kernen, die in dieser Materie enthalten sind, messen, u. zwar mit einer Genauigkeit, welche derjenigen der Atomstrahl-Resonanzmeth. mindestens gleichkommt. Diese Methoden beruhen darauf, daß es unter geeigneten Umständen gelingt, auch in der kompakten Materie trotz aller interatomaren u. internuclearen Wechselwirkungen die Kerne zur LARMOR-Präzession in einem starken, äußeren Magnetfeld zu veranlassen u. die Frequenz dieser Präzession durch Beobachtung der Resonanz mit einem äußeren Hochfrequenzfeld zu messen. Auf die BLOCHsche Kerninduktionsmeth. wird ausführlicher eingegangen. Die Kerninduktionsmeth. gestattet einerseits Präzisionsmessungen von magnet. Kernmomenten. Die andere Richtung der Anwendungen der Kerninduktion liegt in der Unters. der Relaxationszeit, die Aufschluß über die sonst schwer zugängliche Wechselwrg. der Atomkerne mit der Wärmebewegung der Atome geben kann. (Physikal. Bl. 6. 5—10. 1950. Tübingen.) G. SCHMIDT. 112

Denis Taylor, *Kontroll- und Prüfgeräte der Radioaktivität*. Methoden zur Best. der bei Dauerbestrahlung aufgenommenen Dosen werden beschrieben. Andere tragbare Kontrollgeräte zeigen die Stärke der jeweiligen aufgenommenen Strahlung an. Zum Schutz von Personen gegen Strahlen haben sich der photograph. Film (Röntgenfilm) u. die Taschen-Kondensationskammer bewährt. Apparate zur direkten Messung der Dosisgröße sind entwickelt worden. Prüfgeräte für Neutronen als auch für  $\gamma$ -Strahlen erfordern spezielle Ionisationskammern mit Gasfüllung aus BF<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>. Besonderer Wert wird auf die Entw. von Apparaten zur Feststellung radioakt. Verunreinigungen der Arbeitsplätze, Hände, Instrumente usw. gelegt. Ein Gerät, das gleichzeitig  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -Kontrollen gestattet, wird ausführlich beschrieben. (Atomics 1. Nr. 6. 5—9. Jan. 1950.) G. SCHMIDT. 112

F. L. Selve, *Metalle für die Atomindustrie*. 1. Mitt. *Beryllium*. Be hat bisher, wenn auch im geringen Umfang, Verwendung in der Röntgentechnik gefunden. Es besteht berechnete Aussicht, daß BeO u. eine Be-Cu-Legierung bei der Entw. von Atomenergieanlagen sich als sehr vorteilhaft erweisen. (Atomics 1. Nr. 3. 78—82. Okt. 1949. London, Royal School of Mines.) G. SCHMIDT. 112

A. G. Chynoweth, *Über die Beseitigung der Raumladung in Diamantkristall-Zählern*. Bei längerer Betriebsdauer nimmt die Zählempfindlichkeit des Kristallzählers infolge innerer Raumladungen merklich ab. Diese werden durch Elektronen u. positive Haftstellen im Kristall hervorgerufen. Bisher wurden die störenden Raumladungen durch hohe Wechselfelder neutralisiert. Vf. gibt als neue Meth. die Bestrahlung des Kristalls mit einer NERNST-Lampe (1—10 m $\mu$ ) bei gleichzeitigem  $\alpha$ -Beschluß aus Po an. Während der Bestrahlung ergibt sich eine 8—16fache Vermehrung der Ausschläge, ohne daß die Photoleitfähigkeit des Kristalls sich wesentlich ändert. Nach Ausschalten des Lichtes sinken die Ausschläge exponentiell ab. (Physic. Rev. [2] 76. 310. 15/7. 1949. London, Wheatstone Phys. Labor.) SPEER. 112



A. C. Coates, *Die photographische Platte in der Atom- und Kernphysik*. Geschichtliche Übersicht über die Verwendung der photograph. Platte in der Kernphysik unter besonderer Berücksichtigung der WILSON-Kammermethode. Die allg. Grundlagen der photograph. Meth. sowie die Charakteristica der Bahnen der verschied. geladenen Teilchen in der photograph. Emulsion werden angeführt, wobei auf die in den letzten Jahren erzielten Verbesserungen der Feinkörnigkeit der Emulsion eingegangen wird. Besondere Bedeutung kommt der photograph. Platte bei der Unters. der Höhenstrahlen zu. (Atomies 1. Nr. 8. 67—72. März 1950.) G. SCHMIDT. 112

A. C. Coates und R. H. Herz, *Untersuchungen mit kernspurempfindlichen Emulsionen bei minimaler Ionisierungskraft*. Es wird über Verss. mit Kodak NT 4-Emulsionen berichtet, um das photograph. Verh. dieser Platten zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die Winkelverteilung der geradlinigen, von hochenerget. kosm. Strahlenteilchen herrührenden Spuren u. ihre Anzahl pro cm<sup>2</sup> u. Tag in Seehöhe u. unter einem Absorber untersucht, der äquivalent 60 m W. war. Spuren langsamer Elektronen wurden 10<sup>4</sup> pro cm<sup>2</sup> u. Tag in einer 200  $\mu$  dicken Emulsion aufgezeichnet. Die Empfindlichkeit der Emulsion gegenüber Teilchen bei minimaler Ionisation ändert sich nicht bei tiefer Temp. (—80°), obwohl eine Abnahme von 24% für Röntgenexpositionen bei —80° im Vgl. zu Zimmertemp. gefunden worden war. Beobachtet wurden eine Anzahl von Paarbildungsspuren, die durch ein 25 MeV-Synchrotron erzeugt worden waren. In allen Fällen bis auf zwei stoppt ein Teilchen, wahrscheinlich das Positron, bevor es in seiner Geschwindigkeit abnimmt. Diskutiert werden zwei Beispiele von elast. Zusammenstößen zwischen Teilchen von geringer Ionisation u. Elektronen sowie die Bldg. eines vielfachen Sterns. (Philos. Mag. [7] 40. 1088 bis 193. Okt. 1949. Harrow, Middlesex, Kodak Ltd., Res. Laborr.) GOTTFRIED. 112

George R. Keepin und James H. Roberts, *Über die Messung der Energie von langsamen Neutronen mittels photographischer Emulsionen, die angereichertes <sup>6</sup>Li enthalten*. Mit photograph. Emulsionen, die <sup>6</sup>Li enthalten, können Neutronenergien <1 MeV noch mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  bestimmt werden (Messung des Winkels zwischen dem durch Zertrümmerung des von den Neutronen getroffenen <sup>6</sup>Li-Atoms entstandenen  $\alpha$ -Teilchen u. dem Triton). Als Neutronenquelle für die Verss. diente eine Mischung aus Po u. Be. (Physic. Rev. [2] 76. 154. 1/7. 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Phys.) FÜCHS. 112

G. R. Miczaika, *Messungen des Balmer-Sprungs*. Vf. teilt mit, daß die in einer früheren Arbeit (C. 1949. II. 1266) mitgeteilten Messungen der Diskontinuität an der BALMER-Grenze in Spektren von B-, A- u. F-Sternen zur Verwendung als Absolutwerte nicht geeignet sind, da bei dem angewandten Verf. mit verschied. Fehlerquellen zu rechnen ist. (Z. Naturforsch. 4a. 640. Nov. 1949. Heidelberg-Königsstuhl, Bad. Landessternwarte.) LINDBERG. 113

P. ten Bruggengate, H. Gollnow, S. Günther und W. Strohmeier, *Die Mitte-Rand-Variation der Balmer-Linien H $\alpha$ -H $\delta$  auf der Sonnenscheibe*. Ausführlichere Wiedergabe der C. 1950. I. 666 referierten Arbeit. (Z. Astrophysik 26. 51—78. 1949. Göttingen, Univ. Sternwarte.) WISSEROTH. 113

M. Tuberg Gold, *Wellengleichungen für Fe XIV*. Gemäß EDLÉN (C. 1943. I. 1644) haben im Spektr. der Sonnencorona die Emissionslinien ihre Ursache in metastabilen Zuständen von hoch ionisierten Fe-, Ca- u. Ni-Atomen, angeregt durch Stöße zwischen den Ionen in der Corona u. den freien Elektronen. Da die Struktur dieser hohen Ionisationszustände eine notwendige Voraussetzung für die physikal. Theorie der Sonnencorona ist u. die stärkste Coronalinie,  $\lambda = 5303 \text{ \AA}$ , dem Fe XIV-Übergang ( $3^s 3^p$ )  $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$  zugeordnet werden muß, werden in quantenmechan. Betrachtungen die Wellenfunktionen für Fe XIV für den Grundzustand ( $3^s 3^p$ ) u. für den niedrigsten Zustand ( $3^s 3^p$ ) in Kombination mit dem Grundzustand abgeleitet. Weiter wird die Wahrscheinlichkeit des freiwilligen Übergangs zwischen beiden Energieniveaus diskutiert u. die numer. Auswertung dieser quantenmechan. Gleichungen für Fe XIV mitgeteilt. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. 109. 471—77. 1949. Cambridge, Girton Coll.) MICHELSEN. 113

Ebrahim Safary und Jacques Romand, *Das Absorptionsspektrum gasförmigen Fluorwasserstoffs im entfernten Ultraviolett*. Die Absorptionskurve wurde bis ca. 1520  $\text{\AA}$  aufgenommen. Dabei wurde gefunden, daß die von KONEI SIGA u. PLUMLEY (Physic. Rev. [2] 48. [1935.] 105) angegebenen Banden zwischen 3200 u. 2400  $\text{\AA}$  nur bei einem schlecht gereinigten HF beobachtet werden können. Eine weitere Bande wurde bei 1650  $\text{\AA}$  gefunden, deren Maximum sicher bei noch kürzeren Wellen liegt. Ob es sich dabei um eine durch Assoziation gestörte Bande handelt, konnte nicht entschieden werden. Eine Bande mit einem Maximum bei 2050  $\text{\AA}$  u. einem maximalen Absorptionskoeff.  $< 3 \cdot 10^{-3}$ , die wahrscheinlich eine nicht aufgelöste Rotationsstruktur besitzt, konnte bestätigt werden. Sie



ist sehr temperaturempfindlich, verschwindet bei 75° u. ist wahrscheinlich der Assoziation zuzuschreiben. Zwischen 1825 u. 2168 Å wurden weitere, 3 Systemen angehörige Banden beobachtet, wobei der Abstand zwischen je zwei Banden ca. 376 cm<sup>-1</sup> beträgt. (C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 229. 1003—05. 14/11. 1949.) STEIL. 118

George A. Hornbeck und Robert C. Herman, *Das Deslandres-D'Azambuja-Bandensystem des C<sub>2</sub>-Moleküls in der Äthylen-Sauerstoff-Flamme*. Vff. beobachteten an Äthylen-O<sub>2</sub>- u. Methan-O<sub>2</sub>-Flammen im wesentlichen die DESLANDRES-D'AZAMBUJA-Banden (<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>—<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>), die bereits HERZBERG u. SUTTON (Canad. J. Res., Sect. A 18. [1940.] 74) katalogisiert haben. (J. chem. Physics 17. 842. Sept. 1949. Silver Spring, Md., Johns Hopkins Univ., Applied Phys. Labor.) ROEDER. 118

I. Fernando und S. G. Krishnamurty, *Das Bandenspektrum von Tantaloxyd*. Vff. untersuchen spektrograph. im Hochstromlichtbogen die Bandenspektren von Tantaloxyd im sichtbaren Gebiet 3900—5500 Å. Die Elektroden bestanden aus 1. Ta in Luft, 2. Kohle mit Beimengungen von Tantaloxyd in Luft u. 3. Ta in O<sub>2</sub>. Die Banden können in das Schema von DESLANDRE eingeordnet werden u. entsprechen dem von LOWATER entdeckten α-System bei Zr-Banden. (Current Sci. 18. 371. Okt. 1949. Madras, Presidency Coll., Phys. Dep.) SPEER. 118

T. J. Hanwick und P. Hoffmann, *Ramanspektren verschiedener Phosphorsäuren und ihrer Salze*. Es werden tabellar. mit Depolarisationsfaktoren die RAMAN-Spektren mitgeteilt von *Metaphosphorsäure* u. ihrem Natriumsalz, von *Kalium- u. Natriumhypophosphit*, von *saurem u. neutralem Kalium- u. Natrium- u. Natrium-Kaliumpyrophosphat*, von *Orthophosphorsäure*, von *Kaliumdihydrogen-, Dikaliumhydrogen-, Trikalium- u. Natriumdihydrogenphosphat*. (J. chem. Physics 17. 1166. Nov. 1949. New York, Univ., Dep. of Phys.) GOUBEAU. 120

Hubert Martin, *Molekül-Spektroskopie mit Mikrowellen*. Bei dem Durchgang von cm- u. mm-Wellen durch Gase mit Dipolmoll. erhält man diskrete Absorptionsgebiete, die den Rotationsfrequenzen der einzelnen Moll. entsprechen. Soweit diese einen symm. Kreisell darstellen, sind die Rotationsfrequenzen  $f$  aus der Beziehung  $f = n h / 4 \pi^2 J$  zu ermitteln ( $n =$  positive ganze Zahl,  $h =$  Plancksches Wirkungsquantum,  $J =$  Trägheitsmoment um eine Achse durch den Schwerpunkt senkrecht zur Symmetrieachse des Mol.). Vff. beschreibt die verschied. experimentellen Anordnungen zur Durchführung der entsprechenden Messungen. (Elektron Wiss. Techn. 3. 442—44. Nov. 1949. München.) REUSSE. 121

K. L. Rau, *Messung von Abklingzeiten bei der Fluoreszenz*. Die Versuchsanordnung besteht aus einem Fluorometer nach MAERCKES-KIRCHHOFF, bei dem das die Substanz zum Leuchten anregende Licht mittels stehender Ultraschallwellen moduliert ist. Die Erhöhung der Modulationsfrequenz bringt nicht die erwartete Genauigkeitssteigerung, sondern eine Unsicherheit in der Lage des Konvergenzstreifensystem, wegen ihrer Abhängigkeit von der Farbe des eingestrahnten Lichtes. Mit höherer Schallfrequenz nähert die  $n$ . Lichtbeugung sich nämlich der selektiven BRAGGSchen Reflexion. Durch Verwendung individueller Filterkombinationen für jede Fluoreszenzsubstanz wird eine saubere Trennung von Streu- u. Fluoreszenzlicht erreicht u. die Farbe des Streulichtes der des Fluoreszenzlichtes weitgehend angeglichen. Die gemessenen Abklingzeiten werden mitgeteilt, u. die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit von Farbstofflsgg. bis zum Einsetzen der Phosphoreszenz bei tiefen Temp. wird untersucht. (Optik [Stuttgart] 5. 277—86. Aug. 1949. Gießen.) LINDBERG. 125

M. L. Oliphant, *The Atomic Age*. London: George Allen & Unwin. 1949. (149 S.) s. 7 d. 6.

Walter Weizel, *Elektronen, Atome, Moleküle*. 1.—5. Tsd. Berlin, Leipzig: Volk u. Wissen. 1949. (187 S. m. Abb.) gr. 8°. (Best.-Nr. 17102.) DM 9,60.

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

F. Skaupy, *Der Zusammenhang und die Entstehung der wichtigsten Maßeinheiten der Elektrizitätslehre*. Die elektrost. u. elektromagnet. Maßeinheiten von Strom u. Spannung sind durch die Konstante der Lichtgeschwindigkeit  $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm/sec miteinander gekoppelt. Die techn. Einheiten V u. A stellen einen Bruchteil bzw. ein Vielfaches der elektromagnet. bzw. elektrost. Einheiten dar. Die Einheit des Widerstandes, das Ohm, ist aus den techn. Einheiten gebildet. (Elektrotechnik 4. 30—31. Jan. 1950.) A. KUNZE. 130

Berthold Gänger, *Der Stoßdurchschlag*. Messung u. qualitative Deutung der Durchbruchzeiten beim Stoßdurchschlag in hohem Druck (400 Torr). Vff. diskutiert Aufbau der Trägerlawinen u. Kanalentladungen an gleichförmigen u. inhomogenen Feldern. (Elektron Wiss. Techn. 3. 467—72. Dez. 1949. Karlsruhe.) SPEER. 133

Jan van Calker und Engelbert Tacke, *Über zeitliche Änderungen des spektralen Charakters elektrischer Funken*. Durch spektrograph. Unterss. des stroboskop. aufgelösten



elektr. Funkens werden zeitliche Intensitätsänderungen der Spektrallinien während der Dauer einzelner Funken sichtbar gemacht. Aufnahmen u. Diagramme zeigen die Emission von Funken- u. Bogenlinien. Jede Linie hat einen charakterist. zeitlichen Intensitätsverlauf. Bogenlinien haben eine relativ niedrige Anregungsenergie, Funkenlinien eine hohe. Spektrallinien, die von gleichem Niveau ausgehen, haben ähnlichen Intensitätsverlauf. Hieraus kann geschlossen werden, daß der beobachtete unterschiedliche Intensitätsverlauf weniger durch verschied. Anregungsmechanismen als vielmehr durch die opt. Anregungsfunktionen verursacht wird. (Z. Naturforsch. 4a. 573—75. Nov. 1949. Münster, Univ., Phys. Inst.) LINDBERG. 133

**Werner Schaaß**, *Untersuchungen an Funkenschallwellen mit Hilfe von Röntgenblitzen*. Bei Durchleuchtung eines Funkendurchschlags durch ein fl. Dielektrikum mittels eines Röntgenblitzes parallel zur Funkenbahn wird im Augenblick des Durchschlags ein feiner verschwommener Funkenkanal ohne Ausstrahlung beobachtet, der sich in einen zentralen Entladungsraum u. einen ihn ringförmig umgebenden Verdichtungsraum aufspaltet. Dann läuft in ca.  $10^{-6}$  sec explosionsartig unter dynam. Drucken von  $10^4$ — $10^5$  kp/cm<sup>2</sup> eine Schallwelle ab. Ihre Anfangsgeschwindigkeit von 10 km/sec nimmt schnell ab. Der sich dabei ausdehnende Entladungsraum sendet in die vorverdichtete Umgebung schnelle Schallwellen aus, die das charakterist. Aussehen der Funkenschallbilder verursachen. Nach ca. 50 usec ist die Schallgeschwindigkeit auf ihren n. Wert abgefallen. Die Schallbilder hängen ab vom Zeitpunkt der Aufnahme, Entladungsstromstärke u. D. der Flüssigkeitsschicht, in der die Schallwellen laufen. Die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von Verdichtungs- u. Entladungsraum hängen derart von der Schichtdicke ab, daß in sehr dünnen Schichten starke Dichtesteigerungen u. damit erhöhte Röntgenabsorptionen auftreten. Die Verdichtung wird dadurch begrenzt, daß mit abnehmendem Elektrodenabstand der Durchschlag nicht mehr durch einen Hauptkanal, sondern durch viele zusätzliche kleine Kanäle vor sich geht. (Z. Naturforsch. 4a. 463—72. Sept. 1949. Berlin, Siemens & Halske, Physikal.-techn. Labor. des WWM.) LINDBERG. 133

**R. Loosjes und H. J. Vink**, *Die Leitfähigkeit der Oxydkathode*. Auf der Stirnfläche eines einseitig geschlossenen zylindr. Ni-Röhrchens, das eine innere Heizspirale besaß (Kathode eines Kathodenstrahlrohrs), wurde eine 50  $\mu$  dicke Schicht von Ba-Sr-Carbonat aufgespritzt, u. je 2 derartige Kathoden wurden durch Federkraft mit den inneren Stirnflächen gegeneinander gedrückt. Durch Erhitzung im Vakuum wurden die Carbonate völlig zers. u. die ganze Anordnung bei  $10^{-5}$  mm Hg abgeschmolzen, wobei zur Erhaltung des Vakuums mit Ba gegetert wurde. Das im Kathoden-Ni erhaltene Mg u. Si diente zur therm. Aktivierung der BaO-CaO-Schicht, die bei verhältnismäßig niedriger Temp. durchgeführt wurde, um den Vorgang auf viele Stdn. auszudehnen u. auf diese Weise verschied. Aktivierungszustände getrennt zu erfassen. Mit an den Ni-Zylindern angebrachten Chromel-Alumel-Thermoelementen war es möglich, die Leitfähigkeit der ca. 100  $\mu$  dicken Oxydschicht in verschied. Aktivierungszuständen als Funktion der Temp. zu messen. Dabei ließen sich 3 charakterist. Temperaturgebiete unterscheiden: I. 600—800° absol.: flacher Temperaturgang, II. 800—1000° absol.: steiler Temperaturgang u. III. über 1000°: erneuter abflachender Temperaturgang. Die sich für das Gebiet I ergebende Aktivierungswärme  $E_1$ , fiel in den verschied. Aktivierungszuständen von 0,22 auf 0,09 eV, während sich für das Gebiet II eine ziemlich konstante Aktivierungsenergie  $E_2$  von 0,94—0,98 eV mit einem Zwischenmaximum ergab. (Philips' techn. Rdsch. 11. 275—83. März 1950.) SACHSE. 135

**L. Jacob**, *Ein neues Emissionsmikroskop für Oxydkathoden*. Ein Emissionsmikroskop zur Unters. der von Punkt zu Punkt variierenden Emission einer Oxydkathode wird beschrieben. Die flächenhafte Kathode wird elektronenopt. auf eine Blende abgebildet, die nur den Emissionsstrom des kleinen zu untersuchenden Gebietes zu einer Sammelelektrode hindurchläßt. Sowohl Kathode als auch elektronenopt. Syst. mit Sammelelektrode können durch Tombakschläuche gegeneinander bewegt werden. Dadurch wird eine punktweise Unters. des Emissionsvermögens der Kathode möglich. (J. sci. Instruments 26. 262—66. Aug. 1949. Liverpool, Univ., Holt Labor.) LINDBERG. 135

**A. F. Devonshire**, *Theorie des Bariumtitanats*. 1. Mitt. Nach einem Überblick über die bisherigen Unterr. über die Kristallstruktur, spezif. Wärme, Sättigungspolarisation u. DE. für kleine Felder entwickelt Vf. eine Theorie der dielekt. u. kristallograph. Eigg. von BaTiO<sub>3</sub>. Die Theorie wird zunächst auf einer phänomenolog. Basis entwickelt u. hierauf unter Zugrundelegung eines mol. Modells. Unter Zugrundelegung der Theorie wurden die dielekt. Konstanten, die Kristallspannungen, die innere Energie u. die Selbstpolarisation in Abhängigkeit von der Temp. berechnet. Ferner wurden Beziehungen zwischen den Koeffizienten in der freien Energie u. einigen Ionenkraftkonstanten erhalten. (Philos. Mag. [7] 40. 1040—63. Okt. 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.)

GOTTFRIED. 135



H. F. Kay und P. Vousden, *Symmetrieänderungen in Bariumtitanat bei tiefen Temperaturen und ihre Beziehung zu den ferroelektrischen Eigenschaften*. Untersucht wurden zunächst die opt. Eigg. von BaTiO<sub>3</sub>-Kristallen von Zimmertemp. bis zu -130°. Die zur Verfügung stehenden Kristalle bildeten Plättchen nach (1 0 0) mit einer Oberfläche von  $\sim 10^{-3}$  cm<sup>2</sup> u. einer Dicke von 10<sup>-3</sup> cm. Nach den bisher vorliegenden Unterss. ist BaTiO<sub>3</sub> oberhalb 120° kub., unterhalb 120° tetragonal, wird bei -5° rhomb. u. unterhalb -90° rhomboedrisch. Bei Zimmertemp. sind die Kristalle tetragonal-pseudokub. u. gewöhnlich nach (1 0 1) u. (0 1 1) verzwilligt. Bei -5° u. -90° treten kristallograph. Änderungen ein, die ziemlich komplex sind u. die von der anfänglichen Orientierung der c-Achse in den Kristallplatten abhängen. Die Änderungen der Verzwilligung, der Doppelbrechung u. der Auslöschungsrichtung sind für die drei einfachsten Kristalltypen zeichner. wiedergegeben. Unterhalb -5° ist die Auslöschung entweder gerade oder symm., unterhalb -90° nur symmetrisch. Eine weitere Änderung tritt bis -130° nicht auf. Die beobachteten Änderungen lassen sich eindeutig erklären, wenn man annimmt, daß bei -5° die Elementarzelle durch eine kleine Scherspannung in der (1 0 0)- oder (0 1 0)-Ebene aus tetragonal-pseudokub. Symmetrie in rhomb. Symmetrie übergeht. Die beiden Achsen in der Scherspannungsebene werden gleich mit einem Wert, der zwischen den ursprünglichen a- u. c-Parametern liegt; die dritte Achse behält den Wert, den sie bei Zimmertemp. besaß. In der neuen rhomb. Zelle verlaufen die Achsen in den Richtungen [1 0 1], [0 1 1] u. [1 0 0] relativ zu den Kristallachsen X, Y u. Z. Die Auslöschung ist gerade bei Beobachtung entlang den Würfelachsen Y oder Z u. symm. bei Betrachtung entlang der X-Achse. Unterhalb -90° ist die Auslöschung stets symmetrisch. Es wurde daher geschlossen, daß die Kristallsymmetrie rhomboedr. ist, da dies die einzige pseudokub. Form ist, die Verzwilligung u. Auslöschung unabhängig von der Beobachtungsrichtung der kub. Achsen liefert. Die Zelle ist jetzt gedehnt oder zusammengepreßt entlang einer Würfeldiagonale, wobei alle Würfelflächen Scherspannung besitzen. Die einzig möglichen Zwillingsebenen liegen parallel zu diesen Flächen. Diese beobachteten opt. Änderungen wurden durch röntgenograph. Unterss. bestätigt. Diskutiert wird die Beziehung der Polarisation zu der Zellstruktur, u. es wird gezeigt, daß die einfache LORENTZ-Gleichung nicht anwendbar ist, wenn die Wechselwrg. zwischen Ti u. O groß ist. Zum Schluß werden ausführlich die Beziehungen zwischen den Symmetrieänderungen u. den ferroelektr. Eigg. des BaTiO<sub>3</sub> besprochen. (Philos. Mag. [7] 40. 1019—40. Okt. 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.) GOTTFRIED. 135

A. C. Prichard, M. A. A. Druessne und D. G. McCaa, *Zunahme des Q-Wertes und Verminderung der Alterung von unbehandelten Quarzkristallen*. Quarzkristalle sind bekanntlich von Wichtigkeit zur Frequenzkontrolle infolge ihres sehr hohen Q-Wertes, ihres niedrigen Frequenz-Temp.-Koeff. u. ihres sehr steilen Abfalls der Reaktionskurve. Der Q-Wert u. die Frequenz eines gegebenen Quarzkristalls ändern sich jedoch mit der Zeit infolge eines Alterungsprozesses. Es wurden nun Methoden zur Erhöhung des Q-Wertes u. zur Verminderung des Alterungsprozesses entwickelt. Die Meth. besteht darin, den Kristall bis nahezu zum Umwandlungspunkt des Quarzes, auf 500°, zu erhitzen u. hierauf sehr langsam abzukühlen. Durch diese Behandlung erhält man Q-Werte, die wenigstens doppelt so hoch sind, wie die von unbehandelten Kristallen; außerdem sind die Veränderungen in der Frequenz u. dem Q-Wert nur sehr gering. (Acta crystallogr. [London] 3. 73. Jan. 1950. Fort Monmouth, N. J., Signal Corps Engineering Laborr.) GOTTFRIED. 135

Werner Braunbek, *Das Elektronengas im Metall*. Kurze zusammenfassende Darst. des Wesens des Elektronengases im Kristallgitter. Besondere Berücksichtigung findet die Theorie von SOMMERFELD, in der der Gascharakter der Leitungselektronen nicht mehr streng erhalten bleibt, weil die freie Beweglichkeit der Elektronen im Raum zwischen den Metallionen nicht gewährleistet ist. Die meisten metallelekt. Erscheinungen lassen sich qualitativ durch die genannte Theorie deuten. (Elektron Wiss. Techn. 3. 430—34. Nov. 1949. Tübingen.) REUSSE. 136

Robert T. Webber, J. M. Reynolds und T. R. McGuire, *Supraleiter in magnetischen Wechselfeldern*. Vff. beschreiben eine einfache Meth. (Messung des in der Sekundärspule induzierten Stromes beim Durchgang eines Wechselstromes von 250—2000 Hz durch die Primärspule, vgl. hierzu auch CASIMIR, C. 1941. I. 1790) zur Best. des Überganges vom n. zum supraleitenden Zustand u. der krit. magnet. Feldstärke H<sub>Kr</sub> von aus kleinen u. unregelmäßig geformten Teilchen bestehendem Material. Die Verss. wurden an Sn (99,992% ig, 1,82—4° absol., H = 0—250 Gauß) u. V (99,8% ig, 2,5—4,5°, 0—12000 Gauß) ausgeführt. Der Übergang erfolgt bei Sn sehr scharf, die Übergangtemp. für H = 0 beträgt 3,71°, das Übergangsintervall 0,02° (in Übereinstimmung mit Literaturdaten). Für V wurde für H = 0 eine wesentlich breitere Sekundärstrom-Temp.-Kurve am Übergangspunkt gefunden, der Übergang erstreckt sich von ca. 2,8—4,1° (der Kurvenverlauf



ändert sich sehr stark mit dem Reinheitsgrad, z. B. beträgt der Temperaturbereich des Überganges für ein 99,7% ig. V 2,3—4,5°.  $H_{kr}$ , bei dem der Übergang von einem zum anderen Leitungszustand erfolgt, beträgt für V für z. B. 1,95° 9500 Gauß; die  $H_{kr}$ -Temp.-Kurve von V wurde zwischen 2 u. 4° teils nach der oben genannten Meth., teils mit einer Suszeptibilitätswaage gemessen, wobei übereinstimmende Werte erhalten wurden. (Physic. Rev. [2] 76. 293—95. 15/7. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)  
FUCHS. 136

W. F. Love, R. F. Blunt und P. B. Alers, *Magnetische Wirkungen eines rotierenden Supraleiters*. Vff. beschreiben kurz einige Verss. über den unvollständigen u. totalen MEISSNER-Effekt von supraleitendem Sn (99,988% ig, zylindr. Einkristall mit abgerundeten Endflächen, der um seine Längsachse rotieren konnte, Abschirmung nach außen durch einen supraleitenden Pb-Mantel) im Bereich der Übergangtemp. des Sn. Die Erscheinungen (Größe des Effektes) werden mit den Versuchsbedingungen (Temp., Rotationsgeschwindigkeit des Sn-Zylinders, Lage des Zylinders relativ zum Pb-Gehäuse) in Zusammenhang gebracht. (Physic. Rev. [2] 76. 305. 15/7. 1949. Houston, Tex., Rice Inst.)  
FUCHS. 136

C. T. Lane, *Bemerkung zum Widerstand von Gold bei tiefen Temperaturen*. Die von verschied. Autoren beobachtete Zunahme des elektr. Widerstandes von Au bei fallender Temp. unterhalb 3° absol. steht im Widerspruch zu der Quantentheorie der Festkörper. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung der Erscheinung u. wegen der Abhängigkeit der Größe des Effektes von dem Reinheitsgrad hält Vf. eine Wiederholung der Messungen für Au-Einkristalle u. polykristallines Au u. für verschied. Reinheitsgrade für notwendig. (Physic. Rev. [2] 76. 304—05. 15/7. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)  
FUCHS. 136

B. Donovan und K. G. T. Conn, *Die elektrische Leitfähigkeit von Wismulfasern*. 1. Mitt. *Magnetischer Widerstand und Kristallstruktur*. Untersucht wurde der elektr. Widerstand von Bi-Fasern in magnet. Feldern verschied. Stärke. Die zur Verfügung stehenden Bi-Fasern, deren Herst. beschrieben wird, hatten einen Durchmesser von 5—150  $\mu$ . Es wurden zwei Reihen von Verss. durchgeführt: in der ersten Versuchsreihe fiel die Faserachse des Bi mit der Drehungsachse zusammen u. lag senkrecht zum magnet. Feld. Die Stromrichtung in der Faser war daher stets senkrecht zu dem magnet. Feld. In der zweiten Versuchsreihe war die Drehungsachse sowohl senkrecht zu dem magnet. Feld als auch senkrecht zur Faserachse. Die Faser wurde daher in diesem Fall in einer Ebene gedreht u. der Drehwinkel gab den Winkel zwischen der Faser u. sowohl dem Strom als auch dem Feld. Trägt man die Änderung des Widerstandes gegen den Drehwinkel graph. auf, dann erhält man bei der ersten Versuchsreihe Kurven period. Charakters mit einer Periodizität von  $\pi$ . Die Amplitude der Kurven nimmt mit steigender Feldstärke zu, wobei sich jedoch die Form der Kurven nicht wesentlich ändert. In der zweiten Versuchsreihe liegt bei den Drehungswinkeln 0 u. 180° die Faser parallel zum Feld, bei 90 u. 270° senkrecht hierzu. Gegenüber der ersten Versuchsreihe sind die erhaltenen Kurven weniger symm., die Form der Kurven ändert sich mit der Erhöhung des Feldes, die Periodizität jedoch bleibt konstant. Die Versuchsergebnisse wurden mit den an Einkristallen von Bi erhaltenen Ergebnissen verglichen. Hieraus ergibt sich, daß die dünnen Fasern nahezu Einkristalle bilden mit der Hauptspaltebene parallel zur Faserachse. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 40. 283—96. März 1949. Sheffield, Univ., Dep. of Phys.)  
GOTTFRIED. 136

Werner Döring, *Über das innere Magnetfeld in ferromagnetischen Materialien*. Die BECKERsche Theorie der techn. Magnetisierungskurve ist in den letzten Jahren durch Ergebnisse von NÉEL weitgehend überholt worden, da die ältere Theorie BECKERS im wesentlichen innere Magnetfelder mit erheblicher Wrkg. unberücksichtigt gelassen hat. Solche Streufelder entstehen an den Oberflächen der inneren Kristallite (bedeutsam bei kleinen Kristalliten), werden aber auch durch die inneren Spannungen an sich erzeugt (bedeutsam bei größeren Kristallen). Im ersteren Falle überwiegt hinsichtlich des Einfl. auf Permeabilität u. Koerzitivkraft die mittlere Korngröße, im letzteren Falle die inneren Spannungen an sich. Die Betrachtungen gelten für den Fall, daß der Einfl. der Kristallenergie größer als der inneren Spannungen ist. Eine Abhängigkeit der magnet. Eigg. von der Kristallitgröße ist nicht zu erwarten, wenn die inneren Spannungen die Kristallenergie überwiegen. Mit diesen Betrachtungen wird eine Deutung der Dispersion der ferromagnet. Permeabilität versucht. (Z. Naturforsch. 4a. 605—10. Nov. 1949. Gießen, Justus-Liebig-Hochschule.)  
FAHLENBRACH. 137

L. J. Dijkstra und J. L. Snoek, *Über die Fortpflanzung von großen Barkhausen-Sprüngen in Ni-Fe-Legierungen*. Die Fortbewegung der BLOCH-Grenze zwischen zwei Makrobezirken in Ni-Fe-Drähten mit der anteiligen Zus. 60:40 u. 50:50 unter dem Einfl. eines äußeren Feldes H u. bei Reckung wurde untersucht. Die in Frage kommenden



Größen sind die axiale Fortpflanzung  $v$  u. die effektive Länge  $\lambda$  des Bezirks.  $v$  kann in befriedigender Weise durch die SIXTUS-TONKSche Beziehung  $H - H_0 = A^{-1} \cdot v$  ausgedrückt werden. Die Reibungskonstante  $A^{-1}$  ist von  $H$  unabhängig u. proportional der absol. Temp. zwischen  $-180$  u.  $+100^\circ$ .  $A^{-1}$  wächst mit der Stärke der Kaltbearbeitung u. mit dem Anwachsen der induzierten Wirbelströme. Das Verhältnis  $\lambda/a = k$ , wobei  $a$  der Radius des Drahtes ist, ist angenähert konstant in bezug auf Temperaturänderungen, Kaltbearbeitung, Größe der Wirbelströme u. chem. Zus., soweit letztere variiert wurde. Es wird ein Überblick über die verschied. Faktoren gegeben, die die Form der Grenzen u. das Verhältnis der Fortpflanzung  $v$  bestimmen. Die experimentellen Ergebnisse führen zu der Vorstellung, daß die Bewegung der BLOCH-Grenzen von zwei voneinander unabhängigen Ursachen behindert wird, erstens von dem Einfl. der Wirbelströme u. zweitens von einem Spin-Relaxations-Effekt. (Philips Res. Rep. 4. 334—56. Okt. 1949. Eindhoven.)

W. ALBRECHT. 137

Frank H. Field und W. C. Vosburgh, *Komplexionen*. 9. Mitt. *Magnetische Suszeptibilität von Nickel- und Kobaltkomplexionen von 0—80°*. (8. vgl. C. 1945. II. 226.) Die magnet. Messungen an wss. Lsgg. von Salzen des Ni u. Co u. ihren Komplexen mit Äthylendiamin (en) u. o-Phenanthrolin (phen) ergaben in 2 MeBreihen folgende Werte für die effektiven BOHRschen Magnetonen  $\mu_{\text{eff}}$  u. WEISSschen Konstanten  $\Delta$ :  $Ni(NO_3)_2$ :  $\mu_{\text{eff}} = 3,24, 3,25$ ;  $\Delta = -3^\circ K, -16^\circ K$ ;  $Ni(en)_3(NO_3)_2$ :  $\mu_{\text{eff}} = 3,10, 3,10$ ;  $\Delta = +4^\circ K, -3^\circ K$ ;  $Ni(phen)_3 \cdot (NO_3)_2$ :  $\mu_{\text{eff}} = 3,09, 3,09$ ;  $\Delta = +5^\circ K, +19^\circ K$ ;  $Co(NO_3)_2$ :  $\mu_{\text{eff}} = 4,95, 4,95$ ;  $\Delta = -7^\circ K, -25^\circ K$ ;  $K_2Co(C_2O_4)_2$ :  $\mu_{\text{eff}} = 4,97$ ;  $\Delta = -5^\circ K$ ;  $[Co(en)_3]Cl_2$ :  $\mu_{\text{eff}} = 4,99$ ;  $\Delta = -12^\circ K$ . Die Schwankungen der WEISSschen Konstante werden auf den Einfl. verschied. Meßgefäße zurückgeführt, so daß der absol. Wert für  $\Delta$  fraglich ist, jedoch sind die Werte der verschied. Verb., im gleichen Gefäß gemessen, vergleichbar. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2398—2401. Juli 1949. Durham, N. C., Duke Univ., Dep. of Chem.)

W. ALBRECHT. 137

Mata Prasad, S. S. Dharmatti, C. R. Kanekar und N. S. Biradar, *Magnetische Untersuchung einiger Hydrate*. Die Unsicherheit, ob das PASCALSche Additions-gesetz des Diamagnetismus bei den Hydraten gilt oder nicht, wird zugunsten der Ungültigkeit entschieden. Mit einer GOUYschen magnet. Waage werden folgende Salze mit u. ohne Kristallwassergeh. in festem Zustande u. in wss. Lsg. gemessen:  $BaCl_2, CdSO_4, CdCl_2, CdBr_2, SrCl_2, SrBr_2, Ba(ClO_3)_2, K_2SO_4, Al_2(SO_4)_3, Zn(PO_3)_2, Na_2S_2O_3, CaSO_4, ZnSO_4, MgSO_4, BaBr_2, Na_2B_4O_7$ . Hinsichtlich der Abweichungen vom Additions-gesetz der mol. Suszeptibilitäten, die Bindungskraften zwischen den Salzen u. den Kristallwassermol. zugeschrieben werden, konnte keine Gesetzmäßigkeit gefunden werden, wengleich bei Salzen mit stärkerer Hydratationswärme die Abweichungen kleiner werden. Mit zunehmender Anzahl von Kristallwassermol. nimmt allg. die Abweichung vom Additions-gesetz ab, was mit einer Annahme der den Diamagnetismus beeinflussenden Bindung zwischen Salz- u. Wassermol. verständlich ist. (J. chem. Physics 17. 813—18. Sept. 1949. Bombay, Royal Inst. of Sci., Chem. Laborr.)

FAHLENBRACH. 137

Mata Prasad, S. S. Dharmatti und A. K. Ghose, *Diamagnetische Suszeptibilität von Quecksilber(II)- und (-I)-Ionen*. Mit der GOUYschen magnet. Waage werden die Suszeptibilitäten folgender Hg-Salze gemessen:  $HgCl_2, HgBr_2, HgJ_2, HgS, HgO, HgSO_4, Hg(NO_3)_2, Hg(CN)_2, Hg(CNS)_2, HgCrO_4, Hg(HCOO)_2, Hg(CH_3COO)_2, Hg(C_6H_5COO)_2, HgC_2O_4, Hg \cdot (CHOHCOO)_2, Hg(C_{18}H_{35}O_2)_2, Hg(C_{16}H_{31}O_2)_2, Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2, Hg_2SO_4, Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O, Hg_2(BrO_3)_2, Hg_2(JO_3)_2, Hg_2CrO_4, Hg_2(HCOO)_2, Hg_2(CH_3COO)_2, Hg_2C_2O_4, Hg_2 \cdot (CHOHCOO)_2, Hg_2(C_{18}H_{35}O_2)_2, Hg_2(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Mit Literaturwerten für die mol. Suszeptibilitäten der Anionen wurde aus den gemessenen Suszeptibilitäten mit Hilfe des Additions-gesetzes die Ionenssuszeptibilität für das  $Hg^{++}$ - u. das  $Hg_2^{++}$ -Ion berechnet (in  $-10^{-10}$ ):  $Hg_{\text{anorgan.}}^{++} 40,19$ ;  $Hg_{\text{organ.}}^{++} 38,77$ ;  $Hg_{2\text{anorgan.}}^{++} 37,99$ ;  $Hg_{2\text{organ.}}^{++} 41,97$ . Die IKENMEYERSche Beziehung (Ann. Physik [5] 1. [1929.] 190), wonach die mol. Suszeptibilitäten eine lineare Funktion der Gesamtzahl der Elektronen des Mol. sein sollen, blieb bei den untersuchten Salzreihen überall unbestätigt. Dagegen besteht eine solche lineare Beziehung zwischen den Molsuszeptibilitäten von Mg-, Zn-, Cd- u. Hg-Salzen, wenn die Anionen v. die Wertigkeit der Kationen die gleichen sind. Aus den Ionenssuszeptibilitäten des Hg werden Ionenradien errechnet u. mit Literaturwerten verglichen. (J. chem. Physics 17. 819—25. Sept. 1949. Bombay, Indien, Royal Inst. of Sci., Chem. Laborr.)

FAHLENBRACH. 137

Jean Brenet, *Beitrag zu einer statistischen Theorie der starken Elektrolyte in gesättigten Lösungen*. Zur Ausdehnung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie starker Elektrolyte auf konz. Lsgg. werden folgende Annahmen gemacht: 1. Entsprechend den BERNALSchen Vorstellungen (C. 1937. I. 4189) existiert in konz. Lsgg. eine Art quasikrist. Verteilung, die um Unterschied von verd. Lsgg. nicht mehr der MAXWELL-BOLTZMANNschen Statistik,



sondern den Quantenstatistiken genügt. 2. Die potentielle Energie kann vernachlässigt werden gegenüber der Energie der therm. Bewegung, oder damit gleichbedeutend, die gegenseitige Bewegung der Ionen sei im Mittel gleich Null. Für das mittlere Potential  $M$  um jedes Ion ergeben sich damit die Gleichungen  $\Delta V = (2\pi ne^2/\epsilon_0)(V/kT)$  (FERMI-Statistik) bzw.  $\Delta V = (8\pi n/\epsilon_0)(kT/V)$  (BOSE-Statistik), in denen  $n$  die Anzahl Ionen pro  $\text{cm}^3$ ,  $e$  die Elementarladung u.  $\epsilon_0$  die D.E. bedeuten. Die 1. Beziehung stimmt bis auf einen Faktor 2 mit der DEBYE'schen Theorie überein; für gesätt. Lsgg. ist also die Entfernung, in der die D. der Ionenwolke auf  $1/e$  ihres ursprünglichen Wertes abfällt, 4mal größer als in verd. Lösung. Die 2. Beziehung ist unabhängig von der Elementarladung u. zeigt die Existenz eines elektr. Feldes, das mit dem Feld von Kristallen in einem Lösungsm. zu vergleichen wäre. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1011—13. 14/11. 1949.)

REITZ. 138

Martin Näbauer, *Widerstandsmessungen an Natrium-Ammoniak-Lösungen bei tiefen Temperaturen*. Ergebnisse von Widerstandsmessungen an Na-NH<sub>3</sub>-Lsgg. bei verschied. Temp. u. Konz. zeigen, daß ein bei abnehmender Temp. auftretender sprunghafter Widerstandsabfall auf  $1/_{20}$  bis  $1/_{1200}$ , der nicht nur bei schneller, sondern auch bei langsamer Kühlung erfolgt, seine Ursache nicht in eintretender Supraleitung (vgl. OGG, C. 1946. I. 152. 299) hat, sondern in dem Zerfall der Lsgg. in 2 getrennte Phasen verschied. Leitfähigkeit. (Z. angew. Physik 1. 423—28. Juni 1949. München, TH, Labor. für techn. Phys.)

SCHOENECK. 138

Fred Hazel, Richard U. Schoek jr. und Maxwell Gordon, *Reaktion von Eisen(III)-Ionen mit Kieselsäure*. Vff. untersuchten mit einem Ionometer unter Verwendung einer Glaselektrode die  $p_H$ -Änderung einer reinen koll. Kieselsäurelsg. beim Zusatz verschied. Metallsalzlösungen. Die Kieselsäurelsgg. wurden unter Umgehung der aggregationsfördernden Dialyse durch Zusatz der kürzlich beschriebenen Kunstharz-Ionenaustauscher in ihrer Wasserstoffform zu reinen Silicatlsgg. hergestellt. Zweiseitige Metallionen verändern den  $p_H$ -Wert gar nicht, Cr<sup>+++</sup>-Ionen wenig, während Al<sup>+++</sup>- u. vor allem Fe<sup>+++</sup>-Ionen die größte Änderung hervorriefen. Bei den Fe-Ionen trat zugleich eine Farbänderung ein. Bei frisch bereiteten Kieselsäurelsgg. waren die  $p_H$ -Änderung u. die Farbänderung am größten, mit dem Altern der Lsgg. wurden die Änderungen geringer. Es wird zum Schluß versucht, eine theoret. Erklärung für diese Vorgänge zu geben, die durch später durchzuführende Unters. untermauert werden soll. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2256—57. Juni 1949. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania, Dep. of Chem. and Chem. Engng.)

NIEMITZ. 140

Raoul Desalme, *Beziehungen zwischen dem Altern eines Anstriches auf metallischem Grund und der Änderung einer elektromotorischen Kraft*. Vf. entwickelte eine Meth. zur Unters. der Wirksamkeit einer Schutzschicht auf einem Metall, die in bequemer Weise den Zustand des Schutzanstriches nach künstlichem Altern oder nach längeren Korrosionsverss. durch Messung der EMK. festzustellen gestattet. Dabei bildet die Metallplatte den einen Pol, über dem Schutzanstrich befindet sich zirkulierendes dest. W. mit einem darin befestigten Pt-Blech als zweite Elektrode. Die Messung der EMK. erfolgt mit einem Potentiometer nach der Kompensationsmethode. Man kann so die Änderung der EMK. mit der Zeit feststellen u. kommt so zu charakterist. Kurven für die einzelnen Metalle mit u. ohne Schutzanstrich. Metalle mit vollkommen undurchlässigen Anstrichen bilden bei dieser Versuchsanordnung natürlich kein Potential. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 873—74. 2/11. 1949.)

NIEMITZ. 140

R. Piontelli und G. Bianchi, *Über die Bestimmung der Äquipotentialflächen in Elektrolytzellen und deren Verwertung bei der Untersuchung des Eindringevermögens*. 2. Mitt. (1. vgl. Gazz. chim. ital. 79. [1949.] 646.) In Fortsetzung der Unters. werden theoret. u. experimentell die Best. der „Primär“-Verteilung der Äquipotentialflächen in einer elektrolyt. stromdurchflossenen Zelle, die „wirkliche“ Verteilung der anod. Auflösungs- u. der kathod. Abscheidungsvorgänge, sowie deren Abweichung unter verschied. prakt. Bedingungen von der „Primär“-Verteilung als Charakteristikum des „Eindringevermögens“ behandelt. Hinsichtlich von Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 79. 867—77. Dez. 1949. Milano, Politecnico, Labor. di Chimica fisica, Elettrochimica e Metallurgia.)

ENDRASS. 141

R. Piontelli und G. Bianchi, *Über die Bestimmung der Äquipotentialflächen in Elektrolytzellen und deren Verwertung bei der Untersuchung des Eindringevermögens*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Es wird ein Untersuchungsverf. zur Best. der Verteilung der Äquipotentialflächen bei verschied. Elektrolysierbedingungen gezeigt u. erläutert. Die experimentelle Anordnung wird beschrieben. (Gazz. chim. ital. 79. 877—85. Dez. 1949.) ENDRASS. 141

Heinz Wilsdorf, *Über das Wachstum elektrolytisch erzeugter poriger Aluminiumoxydschichten*. Der Aufbau von Aluminiumoxydfilmen, die durch anod. Oxydation in Schwefel-



bzw. Oxalsäure erzeugt wurden, ist elektronenmikr. untersucht worden. Durch Schrägbedampfung mit Wolframoxyd wurden beide Seiten der Schicht im Durchstrahlungsbild sichtbar gemacht. Während die Oberseite keine Unregelmäßigkeiten zeigt, sind die Poren der an das Metall grenzenden Seite von Verdickungen umgeben, deren Entstehung im Zusammenhang mit dem Schichtwachstum diskutiert wird. Nach ca. 60 Sek. bilden die Verdickungen bei gleichmäßiger Porengröße die Wachstumsfront. Der Formierungsstrom hat dann gerade einen konstanten Wert erreicht. (Z. angew. Physik 2, 17—20. Jan. 1950. Göttingen, Univ., 3. Physikal. Inst.)  
LINDBERG. 141

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

**Josef Meixner**, *Thermodynamik und Relaxationserscheinungen*. Es wird gezeigt, daß man Relaxationserscheinungen in beliebigen homogenen Systemen nicht nur mit kinet. Methoden, sondern auch thermodynam.-phänomenolog. in einfacher Weise behandeln kann. Dabei ergeben sich auch einige allg. Aussagen über die Abhängigkeit der Relaxationszeiten von den äußeren Bedingungen des Systems. (Z. Naturforsch. 4a, 594—600. Nov. 1949. Aachen, TH, Inst. für theoret. Physik.)  
NIEMITZ. 146

**Friedrich Bauer**, *Geschwindigkeit, Dampfdruck, Temperatur und Spannung als wichtige Kenngrößen des technischen Fortschritts*. Berichtet wird über das stetige Fortschreiten der Zustandsgrößen Arbeitsgeschwindigkeit, Dampfdruck, Dampftemp. u. elektr. Spannung. (Stahl u. Eisen 70, 166—74. 2/3. 1950. Erlangen.)  
HABEL. 146

**Yves Rocard**, *Eine annehmbare Zustandsgleichung*. Ausgehend von der bekannten Zustandsgleichung für Fl., die auf der Annahme starrer elast. Kugeln mit zentralen Anziehungskräften beruht, wird unter Berücksichtigung der durch diese Kräfte bewirkten Änderung der Molekülverteilung als Funktion des Abstandes vom Anziehungszentrum eine Zustandsgleichung der Form

$$P = \frac{R T e^{b_1/v}}{v (1 - b^2/8 v^2)} - \frac{a_1}{v^2} \text{ mit } \frac{b_1}{b} = \frac{a_1}{a} = e \frac{c T_c}{T} \left[ 1 - \left( \frac{v_m}{v} \right)^{1/3} \right]^2$$

abgeleitet. Hierin bedeuten  $v_m$  das minimale Flüssigkeitsvol. bei unendlichem Druck u.  $c$  eine Konstante, durch die sich die potentielle Energie zweier sich berührender Moll. in der Form  $c R T_c / N$  darstellen läßt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 987—89. 14/11. 1949.)  
REITZ. 146

**Yves Rocard**, *Eine annehmbare Zustandsgleichung. Diskussion*. Setzt man in der früher vorgeschlagenen Zustandsgleichung (vgl. vorst. Ref.)  $c = 1,34$  u.  $v_m/v = b/\sqrt{8} v$ , so folgen für die krit. Temp.  $T_c$ , die Temp.  $T_1$ , bei der das Gas unter niedrigem Druck vollkommen ist, sowie die Temp.  $T_2$ , bei der der JOULE-THOMSON-Effekt bei niedrigem Druck verschwindet, die Beziehungen:  $R T_c / P_c V_c = 3,84$ ;  $(V_c/R)(\delta P/\delta T) = 2,05$ ;  $T_1/T_c = 2,59$ ;  $T_1/T_2 = 0,56$ . Für die sogenannten n. Stoffe stimmen diese Werte innerhalb von 1 bis 2% mit den experimentellen Werten überein. Auch die Sättigungsdrucke als Funktion der Temp. werden gut wiedergegeben (Beispiele: Bzl., Äthylacetat). Für ein gegebenes Kraftgesetz läßt sich  $c$  exakt berechnen. So liefert ein Exponent 7 für die  $1/r^n$  proportionale VAN DER WAALS-LONDONSche Anziehung zwischen polarisierbaren Moll. gerade den oben verwendeten Wert 1,34; es ist dann  $a_1/a = b_1/b = e^{(a/2 bRT)} [1 - (b/\sqrt{8}v)^{1/3}]^2$ . Auch die Oberflächenspannung läßt sich in Verb. mit einer C. 1934. I. 1173 aus der kinet. Theorie abgeleiteten theoret. Formel befriedigend berechnen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 1081—62. 21/11. 1949.)  
REITZ. 146

**Dietrich Geist und Ulrich Dehlinger**, *Wärmeleitung bei Phasenumwandlungen*. Vff. berechnen den Temperaturverlauf in zwei Substanzen, die sich an einer Ebene  $x = s(t)$  berühren, wobei die rechts befindliche (fl.) unter Wärmeentw. in die links befindliche (feste) übergeht. Nach Festsetzung der Grenzbedingungen (an der Erstarrungsstelle ist  $T_e = T_g$ , der Gleichgewichtstemp., da sonst keine Umwandlung stattfinden könnte) wird eine Gleichung für  $T = T(x, t)$  angegeben, die für die Fälle  $v = ds/dt = \text{const}$  u.  $v = C(T_g - T_e)$  diskutiert wird. Die daraus berechneten Werte von  $T_e$ ,  $x$  (Lage der Grenzfläche) u.  $v$  als Funktionen der Zeit  $t$  für  $NaCl$  u. für  $Cu$  sind graph. dargestellt. Die Berechnungen erlauben es nachzuweisen, daß die Lamellenstruktur in Metallkristallen keinen unmittelbaren Zusammenhang mit der entwickelten Erstarrungswärme besitzen kann. (Z. Naturforsch. 4a, 415—23. Sept. 1949. Stuttgart, TH, Inst. für theoret. u. angew. Physik.)  
KIRSCHSTEIN. 147

**Leo Brewer und Alan W. Searcy**, *Verwertung von Gleichgewichts-Dampfdruckdaten*. Vff. weisen auf die Fehler der üblichen Berechnung latenter Wärmen aus Dampfdrücken hin, erklären die nötigen Korrekturen (Flüchtigkeit/Dampfdruck) nach den Abweichungen vom idealen Gaszustand (aus den Gleichungen von VAN DER WAALS oder BERTHELOT aus krit. Daten) u. berechnen zunächst die freie Verdampfungsenergie. Mit Hilfe von



spezif. Wärmen werden dann Entropieänderungen u. Verdampfungswärmen ermittelt (Beispiel des Br<sub>2</sub>). — Mit Tensionsmessungen sollten möglichst immer Bestimmungen der spezif. Wärmen in gut verwertbarer Form verbunden werden. (J. chem. Educat. 26. 548—52. Okt. 1949. Berkeley, Calif., Univ.)

BLUMRICH. 150

Michel Roegiers, *Dampfdruck, Oberflächenspannung, Viskosität und Gleichgewichtsverhältnisse idealer Mischungen*. Ausgehend von der VAN DER WAALSSchen Zustandsgleichung, der Feststellung PITZERS, daß das Gesetz für korrespondierende Zustände für Fl. anzuwenden ist, deren Moll. frei rotieren, u. der Formel von BOLTZMANN, die die Entropie mit der thermodynam. Wahrscheinlichkeit des makroskop. Zustandes verbindet, wurden folgende isotherm. Mischgesetze — angewandt auf ideale Mischungen — abgeleitet: Dampfdruck/Mischungsverhältnisse der Dampfphase, Gasviskosität/Mischungsverhältnisse der Dampfphase, Oberflächenspannung/Mischungsverhältnisse der fl. Phase, Flüssigkeitsviskosität/Mischungsverhältnisse der fl. Phase, Dampfdruck/Mischungsverhältnisse der fl. Phase (tonometr. Gesetz) u. Gleichgewichtsverhältnisse der Flüssigkeits-/Dampfphase. Für jedes dieser Gesetze — angewandt auf bin. ideale Systeme — wurde eine prakt. Gleichung entwickelt. Die Gleichung, die sich auf „Viskosität idealer Mischungen“ bezieht, wurde aus bin. Systemen von gereinigten Newtonia-Petroleumölraffinaten mit weit auseinanderliegenden Viskositäten abgeleitet. Die Versuchsergebnisse stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. (Petroleum [London] 12. 256—58. Okt. 1949; 13. 39—41. Febr. 1950; Chim. et Ind. 62. 466—67. Nov. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 150

H. Haldenwanger, *Berechnung der relativen Flüchtigkeit aus den Siedetemperaturen zweier reiner Komponenten eines Stoffgemisches*. Für ein bin. Gemisch ähnlicher, n. Fl. mit nicht zu großer Differenz ihrer K<sub>pp</sub>. läßt sich die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  ( $= p_A/p_B$ ) mit hinreichender Genauigkeit nach folgenden Formeln berechnen:  $\alpha = p_s/[p_s - (60 + 11 \cdot p_s / -0,16 \cdot p_s \cdot \Delta t) \cdot \Delta t / T_a]$  für nicht polare Verb., bzw.  $\alpha = p_s/[p_s - (100 + 13 \cdot p_s - 0,20 \cdot p_s \cdot \Delta t) \cdot \Delta t / T_a]$  für stark polare Verbindungen. Hierbei bezeichnet  $p_s$  den dem K<sub>p</sub>. entsprechenden Druck (im Bereich zwischen 15—800 Torr.)  $\Delta t$  die Differenz der K<sub>pp</sub>. der beiden ähnlichen Fl. unter Normaldruck u.  $T_a$  die (absol.) Siedetemp. der leichter flüchtigen Komponente. (Chemie-Ing. Techn. 22. 8—11. Jan. 1950. Holdenstedt.)

HENTSCHEL. 150

M. K. Pribbs und H. I. Schiff, „*Dampfschlangen*“ in Cyclohexan. Wenn ein Glasrohr mit völlig entgastem, reinem Cyclohexan einige Sek. in trockenem, gefrorenem Aceton gehalten wird, erstarrt zunächst die Oberfläche des Cyclohexans zu einer starren, mikrokristallinen Kruste, an den Glaswänden bildet sich eine dünne Schicht glasigen Cyclohexans aus, der Rest bleibt flüssig. Darauf erscheint unmittelbar unter der Kruste eine kleine Dampfblase, aus der eine kleine Dampföhre herauswächst, die sich schnell in der unterkühlten Fl. wie eine „Schlange“ von 1 mm Durchmesser ausbreitet. Der „Kopf“ hat etwa die Geschwindigkeit von 3 cm/sec u. ändert dauernd die Richtung, bis der gesamte Raum ausgefüllt ist. Erkennbare Kristallisation tritt an den Rändern der „Schlange“, etwa 1 cm hinter dem „Kopf“, auf u. pflanzt sich bis zur glasigen Schicht fort. Die „Schlange“ selbst kann in diese nicht eintreten. Die Anwesenheit von Luftspuren führt zu spontaner Kristallisation der gesamten Flüssigkeit. Das Phänomen wird durch den hohen Dampfdruck des Cyclohexans am E. erklärt (35 mm bei 6,4°). Wegen der Kontraktion bei der Kristallisation entsteht eine Dampfblase unter der Kruste. Während sich Kristalle um die Dampfblase ausbilden, wird Schmelzwärme frei, die weitere Verdampfung bewirkt. Der erhöhte Druck treibt den Dampf durch die Flüssigkeit. An anderen organ. Fl. hoher Struktursymmetrie wurde bisher das Phänomen nicht beobachtet. (J. chem. Physics 17. 843—44. Sept. 1949. Ottawa, Can., Nat. Res. Council. Div. of Chem.)

ROEDER. 155

Ludovic Ouellet, Edouard Leger und Cyrias Ouellet, *Photoelektrische Messungen an kalten Flammen*. Es wurden die Flammen von Octan, Acetaldehyd, Diäthyläther u. Diäthylperoxyd untersucht. Die Intensitäten der ersten 3 sind vergleichbar, während Ac.-O<sub>2</sub>-Mischungen stärkere Intensitäten ergeben. Weiter wurden Messungen an Ac.-O<sub>2</sub>-Mischungen durchgeführt, denen H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HCHO, NO oder Bleitetraäthyl zugesetzt war. Aus den Meßergebnissen schließen Vff., daß eine Ketten-Rk. durch freie Radikale vorliegt, die z. B. durch NO oder HCHO gehemmt werden kann. (J. chem. Physics 17. 746—47. Aug. 1949. Quebec, Can., Univ. Laval, Dep. de Chimie.) EVA JAHN. 157

N. Manson, *Über die Theorie der Verbrennungsgeschwindigkeiten in Gasgemischen*. BADIN, STUART u. PEASE (vgl. C. 1950. I. 35) untersuchten die Verbrennungsgeschwindigkeit von 1,3-Butadien in Luft u. in „Heliumluft“ (N<sub>2</sub> durch He ersetzt). Die im letzteren Fall beobachtete, etwa viermal größere Verbrennungsgeschwindigkeit, wurde durch größere Beweglichkeit der H-Atome in der He-Luft u. durch Zunahme des Diffusionskoeff. der H-Atome bei fallendem Druck erklärt. Vf. weist durch theoret. Überlegungen u. an Hand von Versuchsergebnissen nach, daß die Beobachtungen von BADIN u. Mit-



arbeitern durch das Hineinschießen von H-Atomen ins unverbrannte Gas gedeutet werden können. (J. chem. Physics 17. 837—38. Sept. 1949. Bellevue, Inst. Français du Pétrole, Station Nat. Claude Bonnier.) ROEDER. 157.

Ja. B. Seldowitsch und N. N. Ssimonow, *Zur Theorie der Funkenzündung von explosiblen Gemischen*. Für ein zündfähiges Gemisch mit der Flammgeschwindigkeit  $u$ , dessen Verbrennungsprodukte bei der Verbrennungstemp. die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die D.  $\rho$  u. die spezif. Wärme  $C_p$  haben, ist  $\delta = \lambda/u\rho C_p$  für die Stärke der durchwärmten Zone der fortschreitenden Flammenfront charakteristisch. Andererseits ist  $R = (3\pi\eta E_e/4 Q \rho')^{1/3}$  der Halbmesser der Kugel aus zündfähigem Gemisch mit der Verbrennungswärme  $Q$  u. der D. (bei der Verbrennungstemp.)  $\rho'$ , die von einem Funken mit der Wärmeenergie  $\eta E_e$  auf Verbrennungstemp. erwärmt werden kann. Hierin ist  $E_e$  die im Kondensator zur Funkenentladung aufgespeicherte Energie u.  $\eta$  der Wärmewirkungsgrad des Funkens. Die Zündung besteht darin, daß der Zündfunke eine auf Verbrennungstemp. erwärmte Gaskugel schafft, deren Halbmesser der Stärke der erwärmten Zone in einer fortschreitenden Flammenfront entspricht. Es ist also ein linearer Zusammenhang zwischen  $\delta$  u.  $R$  zu erwarten. Die Auswertung eigener u. fremder Verss. (bes. der von LEWIS u. ELBE) führt zum Ergebnis  $R = 3\delta$ . Danach ist es möglich, die Funkenenergie zu berechnen, die zur Zündung eines Gemischs mit bekannter Flammgeschwindigkeit erforderlich ist. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1361—74. Nov. 1949. Moskau, Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) TRAUSTEL. 157

Guy Pannetier, *Einwirkung von Spuren schwefelhaltiger Gase auf die Grenzen der Entzündbarkeit des Cyans. Ihre Unabhängigkeit von den Verbrennungsvorgängen*. Die Grenzen der Entzündbarkeit eines Gemisches von  $C_2N_2$  u. trockener, mit geringen Mengen (bis 2%)  $H_2S$  oder  $SO_2$  versetzter Luft werden bestimmt, indem man das Gemisch bei 20° in auf  $10^{-3}$  mm Hg evakuierte Pyrexrohre von verschied. Durchmesser bringt u. durch einen zwischen 2 (an den Enden des senkrecht stehenden Rohres befindlichen) Elektroden überspringenden Funken entzündet. Es zeigen sich sehr große Unterschiede in den unteren Grenzen der Entzündbarkeit des Luft- $C_2N_2$ -Gemisches (untere Grenze bei 17%  $C_2N_2$ -Geh.) u. des mit  $H_2S$  versetzten Gemisches (untere Grenze bei 7%  $C_2N_2$ - u. 1%  $H_2S$ -Geh.), was unvereinbar mit dem LE CHATELIERSchen Prinzip ist. Man muß daher 2 völlig verschied. Verbrennungsvorgänge in beiden Fällen annehmen. Dagegen werden die oberen Grenzen der Entzündbarkeit durch die Ggw. von  $H_2S$  wenig beeinflusst. Die Ggw. von  $SO_2$  hat keine Einw. auf die oberen u. unteren Grenzen der Entzündbarkeit; die Verb. verhält sich wie ein inertes Gas. Jedoch ist die Flammenfärbung, die in Ggw. von  $SO_2$  auftritt, eine andere als die, die man in  $SO_2$ -freien Gemischen beobachtet. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 229. 833—34. 24/10. 1949.) WESLEY. 157

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

H. L. Booij, J. C. Lycklama und C. J. Vogelsang, *Untersuchung über die Lichtbrechung von Koazervaten*. Eine vergleichende Unters. über das Lichtbrechungsvermögen von Oleatkoazervat (mit KCl) u. Gleichgewichtsfl. zeigt, daß sich die gesamte Seife in den Koazervatschichten anreichert. Messungen sehr kleiner Koazervatschichten ergeben sehr gute Resultate, während das Verf. der Volumenmessung in dieser Hinsicht versagt. Das Vol. der Koazervatschicht läßt sich aus den Brechungswerten berechnen. Man kann aus den Brechungsverss. beurteilen, ob koll. Stoffe in der Gleichgewichtsfl. vorhanden sind, was für den Fall in W. sehr leicht lösl. Seifen (z. B. Sulforicinolate) wertvoll ist. Voraussichtlich läßt sich dieses Verf. auch auf andere Koazervate (z. B. Gelatine-Gummi arabicum) anwenden. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 1006—16. Nov. 1949. Leiden, Univ.) HENTSCHEL. 162

Howard Reiss und Victor K. La Mer, *Die näherungsweise Lösung gewisser Grenzwertprobleme bei wandernden Grenzflächen*. Das für die theoret. Behandlung der Bldg. u. des Wachstums monodisperser Sole entwickelte Näherungsverf. beruht auf der Grenzbedingung, daß der Fluß des diffundierenden Stoffes durch eine Oberfläche des Diffusionsfeldes bei weitem die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung des diffundierenden Stoffes an dieser Oberfläche übertreffen muß. Für eine undurchlässige Schale wird eine mit der Näherungsbetrachtung übereinstimmende Grenzbedingung aufgestellt. (Physic. Rev. [2] 76. 192. 1/7. 1949. Columbia Univ.) HENTSCHEL. 171

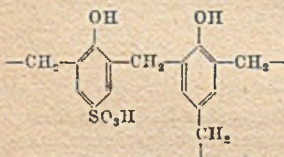
Erik Asmus, *Zur Frage des B-Koeffizienten der Jones-Dole-Gleichung*. Für eine größere Anzahl von Elektrolyten werden die B-Koeffizienten der Viscositätsgleichung von JONES u. DOLE bestimmt u. daraus die Ionen-B-Koeffizienten für 25° ermittelt. Letztere werden in Beziehung zu den Abweichungen von der WALDENschen Regel, der Hydratationsentropie u. der lyotropen Zahl gebracht. Es wird der Einfl. nichtelektrolyt. Verunreinigungen des Lösungswassers auf die Best. der A- u. B-Koeffizienten diskutiert. (Z. Naturforsch. 4a. 589—94. Nov. 1949. Marburg, Univ.) NIEMITZ. 172



**Koreo Kinosita, Sedimentation in geneigten Gefäßen.** Von BOYCOTT wurde gefunden, daß z. B. die Sedimentation von roten Blutkörperchen in verd. Lsg. in geneigten Reagensgläsern scheinbar schneller vor sich geht als in senkrecht stehenden. Rein phänomenolog. wurde der Vorgang von NAKAMURA gefaßt u. die Sinkgeschwindigkeit in quantitativen Zusammenhang mit Gefäßneigung u. -abmessungen gebracht. Zur Erklärung des Vorgangs wird nun gezeigt, daß im schräggestellten Gefäß infolge Dichteunterschieden zwischen teilchenfreier u. teilchenhaltiger Fl. Strömungen auftreten, die die an der oberen schräggestellten Wand entstehende teilchenfreie Zone nach oben bringt u. damit zusätzlich das dort entstandene teilchenfreie Vol. vermehrt. Die scheinbar vergrößerte Sinkgeschwindigkeit wird also durch Vergrößerung der Fläche hervorgerufen, von der aus die Teilchen absinken können, ohne daß Nachlieferung von senkrecht darüber liegenden Stellen eintreten kann. Die Beziehung von NAKAMURA gilt nicht in allen Fällen exakt, eine genaue Lsg. des hydrodynam. Problems scheint äußerst schwierig. (J. Colloid Sci. 4. 525—36. Okt. 1949. Nagoya, Japan, Univ.)

SCHÜTZA. 174

**T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, Kationenaustausch mit einem synthetischen Phenolsulfonatharz. 1. Mitt. Gleichgewichte mit einwertigen Kationen.** Das zu den Verss. verwendete Phenolsulfonatharz wird auf folgende Weise hergestellt: 100 g Phenol + 100 g 98%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werden zusammen 30 Min. auf 95° erwärmt. Die Mischung wird mit 20%ig. NaOH-Lsg. alkal. gemacht (ca. 50 cm<sup>3</sup> überschüssige Lauge als Katalysator) u. mit 100 g Phenol + 110 g Paraformaldehyd + ca. 7 g NaCl versetzt, wobei das NaCl die Granulierbarkeit des Harzes in ungeklärter Weise erhöht. Die Reaktionsmischung wird zu einem Gel eingedampft, dieses zunächst bei 100° getrocknet, dann 15 Stdn. auf 150° erhitzt, granuliert, mit 2 n. HCl u. anschließend mit dest. W. gewaschen. Das Harz mit einem Aschegeh. von nur 0,07% wird mit einem Feuchtigkeitsgeh. von 25% aufbewahrt („H<sup>+</sup>-Harz“). Bei längerem Stehen tritt langsame Hydrolyse ein, so daß das Harz Spuren von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält. Besser ist die Stabilität von „Metall“-Harzen, die durch Auswaschen der HCl bei der Herst. mit einer geeigneten Neutralsalzlsg. erhalten werden. Die meisten Verss. werden mit „NH<sub>4</sub><sup>+</sup>“ bzw. „K<sup>+</sup>“-Harz durchgeführt. Als Sulfonsäure betrachtet hat das „H<sup>+</sup>-Harz ein Äquivalentgewicht von 350 entsprechend einem Verhältnis sulfonierter : nichtsulfonierter Benzolkern wie 5 : 7; ca. 97,5% der berechneten Sulfonatgruppen in ihm sind frei für Ionenaustausch (der Rest wahrscheinlich in Sulfon- u. Esterbindungen), so daß die 3-dimensionale Verkettung der Moll. über die nicht sulfonierten Kerne erfolgt sein muß, während die sulfonierten Kerne nur durch 2 CH<sub>2</sub>-Brücken linear verknüpft sind (vgl. nebenst. Schema). Die phenol. OH-Gruppen tauschen erst bei p<sub>H</sub> 10 u. darüber aus; die folgende Gleichgewichtsmessungen werden unter p<sub>H</sub> 8 durchgeführt, so daß die SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen die einzigen akt. Gruppen darstellen. Die Ionenaustauschgleichgewichte stellen sich (mit gewisster Abhängigkeit von der Teilchengröße des Harzes) in weniger Min. ein, nur bei großen organ. Kationen ist der Austausch langsamer. Bei den bei 25° durchgeführten Messungen der Austauschgleichgewichte zwischen NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Harz u. Lsgg. von Salzen 1-wertiger Metalle werden sehr viel längere Austauschzeiten angewandt u. die Konz. beider Ionen in beiden Phasen bestimmt. Die völlige Reversibilität der Gleichgewichte wird gezeigt. Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten sind unabhängig von der angewandten Konz. der Salzlgg. u. weitgehend unabhängig vom Anion. Ausnahmen, die bei Tl<sup>+</sup> u. H<sup>+</sup> auftreten, können durch unvollständige Dissoziation der Salze bzw. Säuren erklärt werden. Die Gleichgewichte werden annähernd durch das Massenwirkungsgesetz unter Verwendung der Konz. dargestellt, u. die Gleichgewichtskonstanten für Li<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> u. Cs<sup>+</sup> sind eine Funktion der Größe der hydratisierten Ionen, wie sie durch die a<sup>0</sup>-Parameter der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ausgedrückt werden. Der Temperaturkoeff. des K<sup>+</sup>-H<sup>+</sup>-Syst. zwischen 1,5 u. 40° führt zu einem Wert von + 1,95 kcal/g-Mol für die Austauschwärme beim Ersatz von K<sup>+</sup> durch H<sup>+</sup>; die freie Energie des Austausches beträgt + 0,54 kcal/g-Mol bei 25°. Der verhältnismäßig große Unterschied zwischen diesen beiden Werten wird gedeutet als Anzeichen dafür, daß beim Übergang des Kations aus der Lsg. in die feste Phase eine Änderung (Abnahme) der Hydratation eintritt. Physikal. Adsorption neben dem Austausch findet bei weitgehend dissoziierten Neutralsalzen u. Säuren nicht statt, wird aber im Falle der Chloressigsäure merklich. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1190—1201. Mai. South Kensington, London SW 7, Imper. Coll. of Sci. and Technol.)



REITZ. 176

**T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, Kationenaustausch mit einem synthetischen Phenolsulfonatharz. 2. Mitt. Gleichgewichte mit mehrwertigen Kationen.** Die in der 1. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Gleichgewichtsmessungen werden auf Gleichgewichte der Salze von Be<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>, Cd<sup>++</sup>, Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>, Ni<sup>++</sup>, Pb<sup>++</sup>,



Hg<sup>++</sup>, Al<sup>+++</sup>, Th<sup>++++</sup>, Zr<sup>++++</sup> mit NH<sub>4</sub><sup>+</sup> als Bezugslösung ausgedehnt. Sie gehorchen dem Massenwirkungsgesetz bei Verwendung von Konz. an Stelle von Aktivitäten. Eine Erklärung dieser Proportionalität der Aktivitätskoeffizientenverhältnisse in beiden Phasen kann aus einer Betrachtung der Ionenatmosphären abgeleitet werden: Die Kationen in der festen Phase sind mehr oder weniger fixiert u. können infolgedessen verhältnismäßig wenig Einfl. aufeinander ausüben. Die Ionen in der wss. Phase können sich indessen denen in der festen Phase stark annähern u. sie beeinflussen. Auf diese Weise kann ein Kation der festen Phase von einer ähnlichen Ionenatmosphäre umgeben sein wie ein entsprechendes Kation in der wss. Phase u. sein Aktivitätskoeff. kann sich infolgedessen in ähnlicher Weise mit der Zus. der Lsg. ändern. Gleichheit der Aktivitätskoeff. in beiden Phasen würde nur vorliegen, wenn das Kation in der festen Phase allseitig von der wss. Ionenatmosphäre umgeben wäre. Alle Sulfonatgruppen in dem Harz können durch eine äquivalente Zahl mehrwertiger Kationen neutralisiert werden. Dies führt zu der Annahme, daß mehrwertige Ionen nicht direkt mit einer ihrer Wertigkeit entsprechenden Anzahl von Sulfonatgruppen verknüpft sind, sondern über die Harzphase in Lagen kleinster potentieller Energie verteilt sind. Die Ionen werden dabei durch elektrost. Kräfte in stöchiometr. Anzahl festgehalten. Es ergibt sich somit das Bild einer völlig ionisierten (aber nicht dissoziierten) Harzphase ähnlich der Struktur eines Ionenkristalls, mit dem Unterschied, daß die Kationen ebenso wie die Anionen (die Sulfonatgruppen des Harzes) unregelmäßig verteilt sind in Analogie etwa mit dem System Farbstoffanion-Wolle. Die (durch a<sup>0</sup> gemessene) Ionengröße scheint ein die Affinität der 2-wertigen Kationen gegenüber dem Harz bestimmender Faktor zu sein. Diese Beobachtungen werden verständlich durch die Annahme, daß das Kation nahe einer Sulfonatgruppe u. verhältnismäßig weit von einer 2. entfernt ist. Die allg. mit zunehmender Wertigkeit zunehmende Affinität ist in Einklang mit dieser Vorstellung. Die unvollständige Dissoziation der Salze mehrwertiger Ionen in Lsg. bestimmt das Ausmaß des Austausches mit diesen Ionen u. gibt ferner eine Erklärung für den Einfl. der Anionen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1201—08. Mai.)

REITZ. 176

T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, *Kationenaustausch mit einem synthetischen Phenolsulfonatharz*. 3. Mitt. *Gleichgewichte mit großen organischen Kationen*. (2. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Zum Unterschied von den einfachen anorgan. Kationen steigt die Affinität großer organ. Kationen mit zunehmender Größe des Ions. Untersucht werden: N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> (I), N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> (II), N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sup>+</sup> (III), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> (IV), N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>+</sup> (V) u. Chinoliniumion (VI). Diese Größenabhängigkeit läßt vermuten, daß in diesem Fall VAN DER WAALS-Kräfte wesentlich zur Affinität beitragen, während die OMB-Kräfte weniger wichtig sind. Z. B. ist die Affinität von III zu dem Harz größer als die des isomeren II. Die Austauschgeschwindigkeiten andererseits nehmen mit zunehmender Ionengröße ab. Die Sättigungskapazität ist die gleiche für das größte der untersuchten quaternären Ionen (V) wie für die anorgan. Ionen, wonach alle molekularen Ionen des Harzes größer sein müssen als der effektive Durchmesser dieses Ions. VI scheint dagegen größer zu sein als wenigstens einige dieser Poren, da es eine scheinbar niedrigere Affinität zu dem Harz besitzt, als seine Größe erwarten ließe. Bei Lsgg. weitgehend dissoziierter Salze dieser großen Kationen wird keine physikal. Adsorption beobachtet. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1208—10. Mai.)

REITZ. 176

T. R. E. Kressman und J. A. Kitchener, *Kationenaustausch mit einem synthetischen Phenolsulfonatharz*. 4. Mitt. *Eine Bemerkung über Gleichgewichte in Gegenwart nichtwäßriger Lösungsmittel*. (3. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Austauschverss. werden auf Salzlsgg. in Mischungen von W. mit bis zu 70% A. sowie Aceton ausgedehnt (vgl. auch die Austauschverss. in wss. A. von WIEGNER u. JENNY (C. 1927. II. 1452). Auch in diesen Lösungsmittelgemischen erfolgt ein rascher Kationenaustausch. Die Gleichgewichte gehorchen dem Massenwirkungsgesetz mit Verwendung von Konzentrationen. Im NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-K<sup>+</sup>-Syst. geht in den Mischungen mehr K<sup>+</sup> in die feste Phase als in reinem Wasser. In wss. A. ist der log der Gleichgewichtskonstante K für den Austausch zwischen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> u. Alkalimetallionen eine lineare Funktion der A.-Konz. (nur das Syst. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Li<sup>+</sup> ist unabhängig von der Zus. des Lösungsm.); in wss. Aceton ändert sich K selbst linear mit der Acetonkonzentration. Eine Erklärung muß im Einfl. des Lösungsm. auf die a<sup>0</sup>-Werte gesucht werden. Bei MnSO<sub>4</sub> in wss. A. ist der Einfl. der unvollständigen Dissoziation auf K sehr stark. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1211—13. Mai.)

REITZ. 176

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

E. F. Bertaut, *Debye-Scherrer-Ringe und Verteilung der Dimensionen der Bragg-Bereiche in polykristallinen Pulvern*. Es wird auf mathemat. Wege gezeigt, daß eine Unters. der Breite von DEBYE-SCHERRER-Beugungsringen nicht nur zu einer Best. der mittleren Dimensionen der Kristallite in einer gegebenen Richtung führt, sondern daß



man auch eine statist. Verteilung dieser Dimensionen erhält. (Acta crystallogr. [London] 3. 14—18. Jan. 1950. Grenoble, Inst. Fourier, Labor. d'Electrostatique et de la Physique du Métal.) GOTTFRIED. 181

D. W. J. Cruickshank, *Die Konvergenz der kleinsten Quadrate und der Fourier-Verfeinerungsmethode*. Auf Grund von mathemat. Berechnungen wurden die Korrekturen für Atomkoordinaten verglichen, die nach der Meth. der kleinsten Quadrate oder nach FOURIER-Methoden erhalten worden waren. Für zentrosymm. Strukturen wurden nach beiden Methoden die gleichen Korrekturen erhalten, wenn sie kleiner als etwa 0,10 Å waren. Es wurde eine modifizierte Form der FOURIER-Meth. beschrieben, welche eine Phasenwinkelverfeinerung in nicht zentrosymm. Strukturen gestattet, die äquivalent der Meth. der kleinsten Quadrate ist, sofern die Korrekturen klein sind. (Acta crystallogr. [London] 3. 10—13. Jan. 1950. Cambridge, St. John's College.) GOTTFRIED. 181

D. W. J. Cruickshank, *Berichtigungen: Die Genauigkeit der Elektronendichte-Diagramme in der Röntgenstrukturanalyse mit besonderer Berücksichtigung von Dibenzyl*. Berichtigungen zu den C. 1950. I. 395 u. vorst. referierten Arbeiten des Verfassers. (Acta crystallogr. [London] 3. 72—73. Jan. 1950.) GOTTFRIED. 181

Rudi Schall, *Feinstrukturaufnahmen in ultrakurzen Zeiten mit dem Röntgenblitzrohr*. Vf. stellte experimentell mittels Röntgenblitzrohren, die bei großflächigen Cu-Anoden monochromat. Strahlung erzeugen, Feinstrukturaufnahmen von Kristallen bei Belichtungszeiten von etwa  $5 \cdot 10^{-7}$  see her u. diskutiert verschied. Aufnahmeverf. mit u. ohne Verformung der Kristalle. Als Anwendungsbeispiel für die Unters. schnell veränderlicher Vorgänge im Kristallgitter werden Feinstrukturaufnahmen von Kristallen gezeigt, auf denen eine Metallfolie (Al) explosionsartig verdampft. (Z. angew. Physik 2. 83—88. Febr. 1950. Weil a. Rh.) DRECHSLER. 181

K. H. Steigerwald, *Ein neuartiges Strahlerzeugungssystem für Elektronenmikroskope*. Das im Elektronenmikroskop übliche Beleuchtungssyst. ist das Triodensyst. aus Glühkathode, WEHNELT-Blende u. Anode. Die mit ihm erreichbaren Stromdichten am Objekt sind jedoch nicht immer ausreichend. Bei Betrachtung der für die Emissionsstromdichte maßgebenden Faktoren ergibt sich, daß durch Erhöhung der Beleuchtungsapertur die Intensität bequem zu steigern ist. Der hierzu bisher gern verwendete Kondensator ergibt bei der Justierung Nachteile. Deshalb wurden Unterss. über ein besonderes, als Tele-Syst. wirkendes Triodensyst. angestellt. Es werden Zeichnungen der besonderen Elektrodenformen wiedergegeben u. die erhaltenen Meßergebnisse, die sich auf die Intensität im Strahlquerschnitt u. auf die Beleuchtungsapertur beziehen, diskutiert. (Optik [Stuttgart] 5. 469—78. Nov./Dez. 1949. Mosbach, Süddeutsche Laborr.) C. REUBER. 181

G. Möllenstedt, *Die elektrostatische Linse als hochauflösender Geschwindigkeitsanalyator*. Bei der Wechselwirkung von Elektronenstrahlen mit Materie treten durch elast. u. unelast. Streuung an den Kernen u. Hüllenelektronen Richtungs- u. Geschwindigkeitsänderungen im Primärstrahl auf. Eine Trennung der mit verschied. Energieverlusten unelast. gestreuten Elektronen bei hoher Anfangsgeschwindigkeit u. Energieabgaben von einigen eV ist bisher noch nicht durchgeführt worden. In einer ausführlichen Diskussion wird gezeigt, daß sich hierfür der starke chromat. Fehler achsenferner Gebiete elektrost. Elektronenlinsen ausnutzen läßt. Der gesamte „Spektrograph“ besteht aus einem  $5 \mu$ -Spalt u. einer elektrost. Zylinderlinse. Unterschiede in den Energieänderungen bei 35 keV von nur 1 eV lassen sich noch trennen. Als erste Ergebnisse werden die Spektren diskreter Energieverluste bei einigen dünnen Folien gegeben. Mit Hilfe solcher Spektren lassen sich Elementaranalysen kleiner Bereiche übermkr. Präpp. durchführen, für die bereits  $10^{-15}$  g genügen. (Optik [Stuttgart] 5. 499—517. Nov./Dez. 1949. Mosbach, Süddeutsche Laborr.) C. REUBER. 181

G. Möllenstedt und F. Heise, *Ein neues Verfahren zur Erzeugung von Raumbildern im Elektronenmikroskop*. Nach einer kurzen Erwähnung bisheriger Verf. zur Erzielung stereoskop. Elektronenbilder wird auf eine neue Meth. eingegangen, die mit 2 Strahlerzeugungssystemen arbeitet. Die beiden Strahlrichtungen treffen das Objekt unter einem Winkel von  $\pm 4^\circ$  gegen die opt. Achse geneigt, die Trennung der Teilbilder wird durch den Öffnungsfehler des Objektivs erreicht. Diese können durch eine Projektivlinse weiter vergrößert u. auf dem Leuchtschirm mit einer Stereobrille betrachtet werden. Die ersten Verss. mit 1600facher Vergrößerung ergaben ein Auflösungsvermögen von 600 Å u. erschienen im übrigen befriedigend. (Optik [Stuttgart] 5. 531—33. Nov./Dez. 1949.) C. REUBER. 181

R. Rühle, *Zur Justierung des Strahlensystems am Elektronenmikroskop*. Bekanntlich muß für einwandfreie elektronenmkr. Bilder eine sehr genaue Justierung des Strahles im Mikroskoprohr möglich sein. Nach einer kurzen Erwähnung bekannter Anordnungen wird eine neue Justiermeth. für den Kathodenteil beschrieben, bei der Zentrierung u.



Ausrichtung des Strahles auf maximale Bildhelligkeit unabhängig voneinander eingestellt werden können. Die beschriebene Anordnung wurde an einem Laboratoriumsgerät bereits ausprobiert. (Optik [Stuttgart] 5, 463—68. Nov./Dez. 1949.) C. REUBER. 181

**R. Rühle**, *Raumbilder am Elektronenmikroskop*. Die räumliche Ausdehnung der Objekte kann man am Lichtmikroskop bei der bekannten geringen Tiefenschärfe durch die für eine Scharfstellung in den verschied. Ebenen notwendigen Tubuseinstellungen abschätzen. Beim Elektronenmikroskop erhält man einen räumlichen Eindruck bei den Schrägbedampfungsmethoden; jedoch kann so die Form der Objekte nur angenähert erschlossen werden. Deshalb sind Raumbilder in der Elektronenmikroskopie bes. wünschenswert. Nach Zusammenstellung der Forderungen für eine prakt. Stereoeinrichtung wird eine solche, die mit Objektdrehung arbeitet, ausführlich beschrieben. Abschließend werden einige mit dieser erhaltene Bilder wiedergegeben u. besprochen. (Optik [Stuttgart] 5, 534—48. Nov./Dez. 1949. Stuttgart, Robert Bosch GmbH., Phys. Labor.)

C. REUBER. 181

**H. Boersch**, *Ein Elektronenfilter für Übermikroskopie und Elektronenbeugung*. Die bei der Elektronenmikroskopie störende inkohärente Streuung läßt sich durch die Gegenfeldmeth. beseitigen. Es werden einige Einzelheiten einer verbesserten Gegenfeldmeth. referiert, mit der inkohärente Streuung bis zu Geschwindigkeitsverlusten von ca. 4 eV beseitigt werden kann. (Optik [Stuttgart] 5, 555. Nov./Dez. 1949. Braunschweig.)

C. REUBER. 181

**H. König**, *Neue Ergebnisse der Elektronenmikroskopie*. Zusammenfassender Bericht über die Präparation der Objektträgerhäute u. neuere Arbeiten über die Bedampfungs- u. Abdrucktechnik. — 33 Literaturzitate. (Optik [Stuttgart] 5, 460—62. Nov./Dez. 1949. Göttingen.)

C. REUBER. 181

**H. König**, *Schlierenoptik im Elektronenmikroskop*. Auch in der Elektronenoptik kann man mit Hilfe von Phasenpräpp. kontrastreiche Bilder erhalten. Die in der Lichtoptik angewandte Schlierenmeth. im Hellfeld ist noch nicht auf die Elektronenoptik übertragen worden. Hier werden einige kurze Bemerkungen über ihre Besonderheiten gemacht, die einen Auszug aus einem in den Naturwissenschaften beabsichtigten Bericht darstellen. (Optik [Stuttgart] 5, 555—56. Nov./Dez. 1949.)

C. REUBER. 181

**Heinz Raether**, *Zum Nachweis von Oberflächenfilmen mittels Elektroneninterferenzen*. Es sollte die Frage geklärt werden, ob u. mit welcher Exaktheit sich aus einem Elektronen-Interferenzbild von Oberflächen ein auf ihnen abgelagerter Deckfilm feststellen läßt. Hierbei ergeben bereits theoret. Überlegungen, daß die Nachweisempfindlichkeit für derartige Oberflächenfilme stark von der Rauigkeit der Oberfläche selbst bestimmt wird. Die größte Nachweisempfindlichkeit ergibt sich für elektronenopt. glatte Flächen — Spaltflächen — doch ist die Empfindlichkeit bei sanft gewellten Oberflächen, wie sie bei elektrolyt. Polierung entstehen, nicht viel geringer. Im Anschluß an diese theoret. Überlegungen werden als Beispiele Unterrs. an Spaltflächen von Zn und an elektrolyt. poliertem Al beschrieben. (Z. Naturforsch. 4a, 582—87. Nov. 1949.)

C. REUBER. 184

**K. Beyersdorfer**, *Elektronenmikroskopische Oberflächenabbildung von Rubingläsern*. Von Au- u. Cu-Rubinglas ist einiges über die Größe der Metallpartikeln bereits bekannt gewesen. Jedoch sind die Kriställchen im Lichtmikroskop nicht mehr erkennbar, deshalb wurden elektronenmkr. Unterrs. hierüber angestellt. Das verwendete Bedampfungs-Abdruckverf. wird ausführlich besprochen u. die erzielten Ergebnisse werden in einer Reihe von Photos wiedergegeben. (Optik [Stuttgart] 5, 557—63. Nov./Dez. 1949. Mosbach, Süddeutsche Laborr.)

C. REUBER. 184

**H. Haardick**, *Über Wechselwirkungen zwischen Aufdampfschichten und mikroskopischen Objekten*. Die Meth. der Schrägbedampfung hat sich in der Elektronenmikroskopie in den letzten Jahren allg. eingeführt. Hier werden einige Beobachtungen über die Wrkg. derartigen Aufdampfschichten auf verschied. Oberflächen an Hand von elektronenmkr. u. lichtmkr. Bildern dargestellt. Die Unterrs. beziehen sich auf Bedampfungen mit Cu u. Ag. Es ergibt sich die Möglichkeit, hierdurch spezielle Oberflächeneigenschaften zu studieren. (Optik [Stuttgart] 5, 549—54. Nov./Dez. 1949. Heidelberg, Inst. für Virusforschung.)

C. REUBER. 184

**H. König und G. Helwig**, *Zur elektronenmikroskopischen Abbildung von Inhomogenitäten in Glasoberflächen*. Extrem dünne Glashäutchen eignen sich als Objektträgerhaut im Elektronenmikroskop u. sind bei Durchstrahlung im allg. völlig strukturlos. Nach Schrägbedampfung wurden Inhomogenitäten festgestellt, die eine Art Entglasung darstellen. Über diese Besonderheit, die auf Elektronenschäden zurückgeführt wird, sind systemat. Unterrs. beabsichtigt. (Optik [Stuttgart] 5, 573—75. Nov./Dez. 1949. Göttingen, III. Phys. Inst. der Univ.)

C. REUBER. 188



L. F. Connell jr. und Juanita H. Gammel, *Hysteresebereiche der polymorphen Umwandlungen einiger Kristalle*. Bestimmt werden die Hysteresebereiche bei den Umwandlungen rhomb.  $\rightarrow$  kub. von  $CsClO_4$  u.  $KClO_4$ , sowie rhomb.  $\rightarrow$  tetragonal u. tetragonal  $\rightarrow$  kub. von  $NH_4NO_3$ . In dieser Reihenfolge ergaben sich die folgenden Werte: 14,8°; 5,6°; 0,7° u. 0,3°. (Acta crystallogr. [London] 3. 75–76. Jan. 1950.) GOTTFRIED. 190

G. N. Ramachandran und W. A. Wooster, *Beobachtungen über die diffuse Röntgenreflexion von Natriumchlorat, NaClO<sub>3</sub>*. Mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr wurde die diffuse Röntgenreflexion von  $NaClO_3$  gemessen, u. zwar wurden die Isodiffusionsflächen um die reziproken Gitterpunkte 600 u. 333 festgelegt. Hierauf wurden aus der bekannten elast. Konstanten die gleichen Isodiffusionsoberflächen berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Beobachtungen u. den theoret. Punkten auf den Isodiffusionsflächen ist gut. Die Ergebnisse stehen in Gegensatz zu den Messungen von GARRIDO (C. 1949. II. 950). (Acta crystallogr. [London] 3. 73–74. Jan. 1950. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) GOTTFRIED. 195

N. C. Baenziger, R. E. Rundle, A. I. Snow und A. S. Wilson, *Verbindungen des Urans mit den Übergangsmetallen der ersten langen Periode*. Die Übergangselemente Mn, Fe, Co, u. Ni bilden mehrere intermetall. Verbb. mit U in den Zuss.  $U_6M$  bis  $UM_7$ . Verbb.  $U_6M$ : Untersucht werden die Verbb.  $U_6Mn$ ,  $U_6Fe$ ,  $U_6Ni$  u.  $U_6Co$ . Drehkristall-, Schwenk-, Pulveraufnahmen ergaben für die isostrukturellen Kristalle ein körperzentriert tetragonales Gitter, LAUE-Aufnahmen die LAUE-Symmetrie  $D_{4h}$ . Die gefundenen Gitterkonstanten sind  $U_6Mn$ :  $a = 10,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $U_6Fe$ :  $a = 10,31 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,24 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $U_6Co$ :  $a = 10,36 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ;  $U_6Ni$ :  $a = 10,37 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,21 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . In der Zelle sind je 4 Moll.  $U_6M$  enthalten. Aus einer FOURIER-Projektion auf (001) wurden die folgenden Punktlagen bestimmt: 4 M in  $(0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + (0,0; 0,0)$ , 16  $U_I$  in  $(0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + (x, y; \bar{x}, \bar{y}; \bar{x}, y; x, \bar{y})$  mit  $x = 0,2141$  u.  $y = 0,1021$ , 8  $U_{II}$  in  $(0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + (x, \frac{1}{2} + x; \bar{x}, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} + x, \bar{x}; \frac{1}{2} - x, x)$  mit  $x = 0,4068$ . Die U-Atome liegen in Ebenen mit  $z = 0$  u.  $\frac{1}{2}$ , die M-Atome mit  $z = \frac{1}{4}$  u.  $\frac{3}{4}$ . Wahrscheinlichste Raumgruppe ist  $D_{4h}^{18}$ . In der Struktur bilden die M-Atome Ketten parallel zu der c-Achse; jedes M-Atom ist im Mittelpunkt eines quadrat. Antiprismas von U-Atomen. Das obere Quadrat der M-Atome ist mit Bezug auf das untere Quadrat um  $51^\circ$  gedreht. Die  $U_{II}$ -Atome liegen in einer im wesentlichen körperzentrierten Umgebung von U-Atomen, in welcher der umgebende Würfel von U-Atomen entlang der c-Achse gestreckt ist. Anstatt von 6 nächsten oktaedr. Nachbarn, hat jedes  $U_{II}$  5 nächste Nachbarn in der (001)-Ebene, drei in kürzerer Entfernung als in dem umgebenden Würfel von U-Atomen, während die zwei oberhalb u. unterhalb dieser Ebene sich in viel größeren Abständen befinden. —  $UM$ -Verbb.: Es sind nur zwei Verbb. bekannt, u. zwar  $UNi$  u.  $UCo$ . Die Struktur von  $UCo$  wurde bestimmt, die von  $UNi$  erwies sich als zu komplex u. konnte vorläufig nicht aufgeklärt werden.  $UCo$  kristallisiert in einem körperzentr. kub. Gitter mit der Gitterkonstante  $a = 6,3557 \pm 0,0004 \text{ \AA}$  u. 8 Moll. in der Zelle. Raumgruppe ist  $T^8$ . In dem Gitter liegen 8 U-Atome in  $(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + (x, x, x; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \bar{x}; \bar{x}, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x; \frac{1}{2} - x, \bar{x}, \frac{1}{2} + x)$  mit  $x = 0,0347 \pm 0,0015$ , 8 Co-Atome in der gleichen Punktlage mit  $x = 0,294 \pm 0,003$ . Die Struktur des  $UCo$  ist eine verzerrte  $CsCl$ -Struktur. In einer idealen  $CsCl$ -Anordnung würde jedes U-Atom 8 gleichweit entfernte Co-Nachbarn in 2,75  $\text{\AA}$  haben; außerdem befänden sich sechs U-Atome in einem Abstand von 3,18  $\text{\AA}$ . In der verzerrten Struktur sind die 8 Co-Nachbarn aufgespalten in 4 Gruppen mit vier verschied. Abständen: 1 in 2,65  $\text{\AA}$ , 3 in 2,81  $\text{\AA}$ , 1 in 2,86  $\text{\AA}$  u. 3 in 2,88  $\text{\AA}$ . Die 6 U-Nachbarn sind aufgespalten in zwei Gruppen von drei: 3 in 2,77  $\text{\AA}$  u. 3 in 3,64  $\text{\AA}$ . —  $UM_2$ -Verbb.: Es treten die Verbb.  $UMn_2$ ,  $UFe_2$ ,  $UCo_2$  u.  $UNi_2$  auf. Von diesen erwiesen sich die drei ersten als isostrukturell, während  $UNi_2$  in einem anderen Gittertyp kristallisiert.  $UMn_2$ ,  $UFe_2$  u.  $UCo_2$  kristallisieren kub. flächenzentriert mit den Gitterdimensionen:  $UMn_2$ :  $a = 7,1628 \pm 0,0014 \text{ \AA}$ ;  $UFe_2$ :  $a = 7,0592 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ ;  $UCo_2$ :  $a = 6,9924 \pm 0,0004 \text{ \AA}$ . Die drei intermetall. Verbb. sind isostrukturell mit  $MgCu_2$ , dem C 15-Strukturtyp. — Im Gegensatz hierzu krist.  $UNi_2$  hexagonal mit den Elementarkörperdimensionen  $a = 4,966 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,252 \text{ \AA}$ . Die Atomanordnung ist ident. mit der des  $MgZn_2$ , C 14-Strukturtyp. Es liegen 4 U in  $(\pm \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} - z)$  mit  $z = 0,056 \pm 0,003$ , 2  $Ni_I$  in  $0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  u. 6  $Ni_{II}$  in  $(\pm x, x, \frac{1}{4}; 2x, x, \frac{1}{4}; x, 2x, \frac{1}{4})$  mit  $x = \frac{5}{6}$ . — Die Legierung  $UFeNi$  krist. mit der  $MgCu_2$ -Struktur. Die Gitterkonstante ist  $a = 7,054 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . —  $UM_3$ -Verbb.: Bekannt sind die Verbb.  $UNi_3$  u.  $UCu_3$ . Die beiden Verbb. sind isostrukturell miteinander sowie mit den Verbb.  $PdBe_3$  u.  $AuBe_3$ . Die Dimensionen der flächenzentriert kub. Zellen sind für  $UNi_3$   $a = 6,7830 \pm 0,005 \text{ \AA}$  u. für  $UCu_3$   $a = 7,033 \pm 0,002 \text{ \AA}$  bis  $7,038 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Es besteht eine geringe Löslichkeit von U in der Struktur des  $UCu_3$ . Die Struktur dieser Phasen ist eng verwandt mit der parameterlosen  $MgCu_2$ -Struktur. Die folgenden flächenzentrierten Lagen beschreiben die Struktur: 4 U in  $000$ ; 4  $M_I$  in



$\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$  u. 16 M II in  $x \bar{x} \bar{x}$ ;  $\bar{x} x \bar{x}$ ;  $\bar{x} \bar{x} x$ ;  $x x x$  mit  $x = \frac{5}{8}$ . (Acta crystallogr. [London] 3. 34—40. Jan. 1950. Ames, I., State College, Inst. for Atomic Res. and Dep. of Chem.)  
GOTTFRIED. 197

Otto Dahl, *Die Rückbildung am Beispiel der geordneten Atomverteilung*. Die Ausscheidungsvorgänge u. die Ausldg. von Überstruktur sind gleichartige Vorgänge, weil bei beiden eine gesetzmäßige Anordnung der zunächst unregelmäßig verteilten Atome stattfindet, was aus Messungen der Änderungen des elektr. Widerstandes abgeschreckter Proben von  $AuCu_3$  hervorgeht. Die Proben waren bei niederen u. anschließend bei höheren Temp. angelassen. (Z. Metallkunde 41. 8—9. Jan. 1950. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ., Inst. für Metallkunde.)  
MEYER-WILDHAGEN. 197

Emile Josso, *Untersuchung der Umwandlung Ordnung-Unordnung bei den Nickelstählen in der Umgebung von  $Ni_3Fe$* . Mit dem Differentialdilatometer von CHEVENARD werden die Ausdehnungskurven von Eisen-Nickellegierungen mit 70—80% Ni gemessen. Im geordneten Zustand (langzeitiges Tempern bei 370—490°) zeigt die Probe bei Erwärmung oberhalb 400° eine Verlängerung, im ungeordneten Zustand durch das erwähnte Tempern bei der Abkühlung eine prakt. gleich große Verkürzung. Die Ordnung-Unordnung-Umwandlung ist also mit einer Längenänderung verbunden, die bei 76 Gew.-% entsprechend 75 At.-% Nickel ( $Ni_3Fe$ ) ein Maximum besitzt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 594—96. 19/9. 1949.)  
FAHLENBRACH. 197

Emil Podszus, *Energieverhältnisse und Umsetzungen bei Verformung und Bruch*. Bei Verformung u. Bruch kristalliner u. amorpher Körper werden viel größere Energiemengen verbraucht, als sich nachher im Werkstück wieder latent vorfinden, entweder als Verformungsarbeit oder innere u. äußere Oberflächenenergie. Nur Beträge in der Größe von 1% der aufgewendeten Energiemengen bleiben latent im Material, der Rest erscheint als Wärme. Diese muß auch zunächst als mechan. Energie u. zuvor in Form von auf engste Bereiche konzentriert. Spannungen auftreten, wobei sich bei dem plötzlichen Zerfall in Wärme dort kurzzeitig sehr hohe Temp. ausbilden können, die, wie die Rechnung zeigt, bei Metallen den F. übersteigen können, wenn man für den Abstand der Energieknoten, die sich aus dem räumlichen Aufbau des Körpers ergebenden Werte ansetzt. Diese Temperatursteigerungen sind mitverantwortlich für den Unterschied zwischen theoret. u. prakt. Festigkeit. Sie erklären die Tatsache, daß die Werte der theoret. Festigkeit einerseits u. die der prakt. andererseits je eine Größenordnungsgruppe für sich darstellen, die sich aber um viele Größenordnungsgruppen voneinander unterscheiden. (Z. Metallkunde 41. 23—31. Jan. 1950.)  
MEYER-WILDHAGEN. 200

Linton Elias Grinter, *Theory of modern steel structures*. Vol. 2. Statically indeterminate structures and space frames. Rev. ed. New York: Macmillan. 1949. (331 S.) § 5,25.

## B. Anorganische Chemie.

Erich Thilo und Ingeborg Huldshinsky, *Über das Additionsvermögen saurer Salze im festen Zustand für gasförmiges Ammoniak*. Saure Alkalisalze, deren saure H-Atome in wss. Lsg. eine Dissoziationskonstante von  $\sim 10^{-2}$  haben, addieren im festen Zustande gasförmiges  $NH_3$  schon bei Zimmertemperatur. Solche mit einem H-Atom einer Dissoziationskonstante von  $\sim 10^{-6}$ — $10^{-7}$  addieren, wenn überhaupt, erst bei  $\sim 100^\circ$ . Ist die Dissoziationskonstante  $\leq 10^{-9}$ , so wird aus der Gasphase kein  $NH_3$  aufgenommen. Die Hydrate reagieren mitunter leichter als die kristallwasserfreien Salze. Die Reaktionsprodd. wurden röntgenograph. identifiziert. Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:  
 $KHSO_4 \xrightarrow{19^\circ} KNH_4SO_4$  (Mischkristall);  $NH_4HSO_4 \xrightarrow{19^\circ} (NH_4)_2SO_4$ ;  $NaHSO_4 \xrightarrow{19^\circ} Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$  (Mischung);  $NaHSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{19^\circ} Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$  (Mischung, Rk. in fl. Phase);  $KH_2PO_4 \xrightarrow{19-135^\circ}$  keine Rk.;  $NH_4H_2PO_4 \xrightarrow{19-135^\circ}$  keine Rk.;  $NaH_2PO_4 \xrightarrow{19-65^\circ}$  keine Rk.;  $NaH_2PO_4 \xrightarrow{100^\circ} Na_2HPO_4 + (NH_4)_2HPO_4$  (Mischung);  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{20^\circ}$  keine Rk.;  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{50-75^\circ} NaNH_4HPO_4$  (Doppelsalz);  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{>75^\circ}$   $Na_2HPO_4 + (NH_4)_2HPO_4$  (Mischung);  $LiH_2PO_4 \xrightarrow{19^\circ}$  keine Rk.;  $LiH_2PO_4 \xrightarrow{100^\circ} LiNH_4 \cdot HOP_4$  (Doppelsalz);  $K_2HPO_4 \xrightarrow{19-100^\circ}$  keine Rk.;  $Na_2HPO_4 \xrightarrow{19-100^\circ}$  keine Rk.;  $Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{19^\circ}$  keine Rk.;  $Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{90-100^\circ}$  (Adsorption ohne Rk.);  $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6 H_2O \xrightarrow{16^\circ}$   $Na_2H_2P_2O_7$  (Entwässernug);  $Na_3HP_2O_7 \xrightarrow{19-160^\circ}$  keine Rk.;  $Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O \xrightarrow{19-160^\circ}$  keine Rk.;  $Na_3HP_2O_7 \cdot H_2O \xrightarrow{170-190^\circ}$   $Na_3HP_2O_7$  (Entwässerung);  $NaH_2AsO_4 \xrightarrow{20^\circ}$  keine



Rk. desgl.  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$ ;  $\text{NaHCO}_3$   $\xrightarrow{10-55^\circ}$  keine Rk.,  $\xrightarrow{>55^\circ}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$  (Zers.) (Z. anorg. Chem. 260. 325—30. Dez. 1949. Berlin, Chem. Inst. der Humboldt-Univ.) H. H. LEHMANN. 264

Erich Thilo und Ilse Plaetschke, *Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate*. 3. Mitt. *Über die Herstellung und Eigenschaften von Metaarsenatophosphaten und die Konstitution des Maddrellschen Salzes* ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>x</sub>. (2. vgl. Z. anorg. Chem. 260. [1949.] 255.) Getemperte Schmelzen von Gemischen aus  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4$  u.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ergeben Kristalle der Zus.  $[\text{Na}(\text{As}, \text{P})\text{O}_3]_x$ , wie auf Grund von DEBYE- u. Drehkristallaufnahmen u. durch Best. der DD. u. der Molekulargewichte gezeigt wird. Diese Metaarsenatophosphate haben den gleichen Bau wie die Hochtemperaturform des MADDRELLSchen Salzes. Für das gegen W. sehr unbeständige Na-Metaarsenat wird ein ganz ähnlicher Bau wahrscheinlich gemacht. Durch Hydrolyse werden die Mischpolymerisate, wenn sie nicht mehr als 4 P-Atome auf 1 As-Atom u. diese in ganzzahligen Atomverhältnissen enthalten, in Orthoarsenat u. ein ganz bestimmtes Polyphosphat aufgespalten, dessen Gliederzahl der pro As-Atom im Kristall enthaltenen P-Atome entspricht. So werden im Hydrolysat neben Orthoarsenat nur die folgenden Phosphatationen bei den genannten Mischungsverhältnissen gefunden: As: P = 1:1,  $\text{PO}_4^{3-}$ ; 1:2,  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ; 1:3,  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ; 1:3,5,  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$  u.  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$  zu je 50%; 1:4,  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ ; 1,5:1,  $\text{PO}_4^{3-}$  (85%) u.  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (15%); 4:1,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Hieraus wird auf den Kettenbau der Anionen der Mischpolymerisate u. des MADDRELLSchen Salzes (Hochtemperaturform) geschlossen. Damit wird ein zweiter Weg zur Herst. von Tetraphosphaten gezeigt. Aus Schmelzen mit einem Verhältnis von As: P = 1: > 5 scheidet sich neben dem 1:4-Metaarsenatophosphat der Überschuss an P als Trimetaphosphat aus. Aus der 1:5-Schmelze entsteht als Nebenprod. ein Metaphosphat bisher unbekannter Konst., das ein in W. schwer lösl. Ag-Salz gibt. (Z. anorg. Chem. 260. 297—314. Dez. 1949. Berlin, Humboldt-Univ., Chem. Inst.) H. A. LEHMANN. 266

Erich Thilo und Ilse Plaetschke, *Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate*. 4. Mitt. *Die Entwässerungsprodukte des Natriumhydrogenarsenates*  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . (3. vgl. vorst. Ref.) Bei der Entwässerung von  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden im Gleichgewicht mit der n. Atmosphäre folgende Verb. beobachtet:  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{50^\circ} \text{NaH}_2\text{AsO}_4 \xrightarrow{90^\circ} \text{Na}_2\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ,  $\xrightarrow{125^\circ} \text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10} \xrightarrow{230^\circ} (\text{NaAsO}_3)_x \xrightarrow{615^\circ}$  Schmelze. Wird das  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sofort bei  $96^\circ$  entwässert, so werden 2 Stufen übersprungen u. es entsteht  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$ . Die Verb. wurden durch DEBYE-Aufnahmen identifiziert. Einige Eigg. dieser Substanzen, bes. die leichte Hydrolysierbarkeit zu  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  werden untersucht u. mit denen der entsprechenden Phosphate u. Polyphosphate verglichen. Es wird eine Deutung für die leichte Hydrolysierbarkeit der As-Verb. gegeben. Neu hergestellt wurden rein:  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{As}_3\text{O}_{10}$  aus  $\text{H}_2\text{As}_2\text{O}_7$  u. trockenem  $\text{NH}_3$  bei  $50^\circ$ ;  $\text{Na}_5\text{As}_5\text{O}_{10}$  durch Zusammenschmelzen von  $\text{Na}_3\text{As}_2\text{O}_7$  u.  $\text{NaAsO}_3$  in äquimol. Mengen bei  $700^\circ$  u. 16std. Tempern des Glases bei  $300^\circ$ ; ein in Nadeln krist.  $\text{NaAsO}_3$  durch Entwässern von  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei Temp. zwischen  $230^\circ$  u.  $600^\circ$ . Von diesem scheint nur eine dem MADDRELLSchen Salz entsprechende Modifikation zu existieren. (Z. anorg. Chem. 260. 315—24. Dez. 1949.) H. A. LEHMANN. 266

Rudolf Vogel und Anton Zastera, *Über das ternäre System Blei-Bleisulfid-Zinn-Zinnsulfid*. Aus den Unters. des Dreistoffsys. ergibt sich, daß in dem bin. Syst., entgegen dem Befund früherer Arbeiten, eine Verbindung  $\text{PbS} \cdot \text{SnS}$  nicht besteht; vielmehr handelt es sich um das Anfangsglied einer Mischkristallreihe, die sich bis zum  $\text{SnS}$  erstreckt. Das tern. Syst. ist charakterisiert durch eine ausgedehnte Mischungslücke im fl. Zustand mit einem oberen krit. Punkt nahe der  $\text{PbS}$ -Ecke u. ferner dadurch, daß bei der Kristallisation sämtlicher tern. Fl. bin.  $\text{Pb-Sn}$ -Schmelzen übrigbleiben, so daß die Kristallisation in diesem bin. Randsyst. zu Ende verläuft. Die Anwendung der Gleichgewichtslehre auf die Frage nach der Affinität der Metalle zum S gibt keine entscheidende Antwort, was damit übereinstimmt, daß der Affinitätsunterschied, wenn man die Bildungswärmen der beiden Sulfide dafür in Betracht zieht, nur sehr klein ist. Jedoch deutet die Neigung der Konoden auf der Pb-reichen Seite des Syst. in Übereinstimmung mit den Bildungswärmen auf eine etwas größere Affinität von Sn zum S hin. (Z. Metallkunde 41. 14—19. Jan. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 326

Josef Berak und Theo Heumann, *Über das System Mangan-Phosphor*. Bei den Unters. wurden zwei kongruente Verb.,  $\text{Mn}_3\text{P}$  u.  $\text{MnP}$  mit den FF. 1327 bzw.  $1147^\circ$ , ferner zwei peritekt. Phasen,  $\text{Mn}_3\text{P}$  u.  $\text{Mn}_2\text{P}$ , mit den Bildungstemp.  $1105$  bzw.  $1090^\circ$  beobachtet.  $\text{Mn}_3\text{P}_2$  zerfällt bei  $1002^\circ$  in  $\text{MnP}$  u.  $\text{Mn}_2\text{P}$ . Bei keinem Phosphid u. auch nicht bei Mn konnte ein Lösungsvermögen festgestellt werden. Die Koordinaten der beiden eutekt. Punkte sind:  $7,9\%$  P u.  $960^\circ$  bzw.  $29,5\%$  P u.  $1085^\circ$ . Das spezif. Vol. der Legierungen im Bereich der Phosphide verhält sich nahezu linear. Die Phase  $\text{Mn}_3\text{P}_2$  zeigt gegenüber den anderen



Phasen einen wesentlich größeren Ferromagnetismus. (Z. Metallkunde 41. 19—23. Jan. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 342

W. D. Treadwell und H. Hepenstrick, *Über die Löslichkeit von Silbersulfid*. Zur Best. der Löslichkeit von  $\text{Ag}_2\text{S}$  wird aus wss.  $\text{AgClO}_4$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{Ag}_2\text{S}$  gefällt u. nach Absetzenlassen der Silbergeh. der klaren Lsg. colorimetr. bestimmt. Die Menge des in Lsg. befindlichen Silbers hängt vom  $\text{pH}$ -Wert ab, in den an  $\text{H}_2\text{S}$  0,1 mol. Lsgg. sind bei  $\text{pH}$  1—4,5 etwa  $1,4 \cdot 10^{-6}$  g-Atom Ag/Liter gelöst, dann steigt die Löslichkeit stark an u. erreicht bei  $\text{pH}$  7  $26,52 \cdot 10^{-6}$ . Elektromotor. werden aber in den Lsgg. Ag-Konz. von etwa  $10^{-10}$  festgestellt. Das thermodynam. mit  $8,5 \cdot 10^{-19}$  gefundene Löslichkeitsprod. steht mit den EMK.-Messungen in Übereinstimmung, die hohe Gesamtkonz. an Silber ist durch Komplexbldg. nach  $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons (\text{AgS})\text{H} + \text{H}^+$  hervorgerufen. Die Gleichgewichtskonstante der Rk. wird zu  $1,76 \cdot 10^9$  bestimmt, entsprechend einer freien Bildungsenergie des Komplexes von 12,6 kcal. Die Dissoziationskonstante von  $\text{AgSH} \rightleftharpoons \text{AgS}^+ + \text{H}^+$  ist etwa  $10^{-5,26}$ . (Helv. chim. Acta 32. 1872—79. 15/10. 1949. Zürich, ETH.) SCHÜTZA. 359

W. Feitknecht, *Zur Kenntnis des  $\beta$ -Zinkhydroxyds*. Die Beobachtung, daß  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> je nach den Fällungsbedingungen verschied. Ausbildungsformen zeigt, deutet Vf. auf Grund von röntgenograph. u. morpholog. Unterss. dahingehend, daß  $\beta$ -Zn(OH)<sub>2</sub> zwei besondere Modifikationen bildet:  $\beta_1$  entsteht in neutralem,  $\beta_2$  in schwach alkal. Milieu. Beide Modifikationen besitzen ein Schichtengitter mit gleichem Schichtenabstand von 5,67 Å. Möglicherweise sind sie ähnlich gebaut wie beim C6-Typ, allerdings unter Deformation. (Helv. chim. Acta 32. 2294 bis 2298. 1/12. 1949. Bern, Univ., Inst. für anorg., analyt. u. physikal. Chem.) B. REUTER. 362

## C. Mineralogische und geologische Chemie.

G. W. Brindley und Sultana Z. Ali, *Röntgenographische Untersuchung der thermischen Umwandlungen in einigen Magnesiumchlorit-Mineralien*. Die Fundamenteinheit der Chlorite besteht aus zwei Schichten, einer Schicht, die ähnlich der in Talk oder Muskovit ist u. die die ideale Zus.  $\text{Mg}_6(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  hat, während die andere Schicht ähnlich der in Brcuit gefundenen Schicht ist; diese hat die Zus.  $(\text{Mg}, \text{Al})_8(\text{OH})_{12}$ . Die die Entwässerung der Chlorite begleitenden strukturellen Änderungen wurden genauer an dem Mineral Pennin untersucht. Wird polarisierter Pennin 2 Sdtn. lang auf ca. 600° erhitzt, dann bleibt die allg. Verteilung der Interferenzen, abgesehen von einigen Intensitätsunterschieden, die gleiche wie in dem nicht erhitzten Mineral. Durch Best. des Gewichtsverlustes ergab sich, daß das Mineral in dieser Form ca. 50% des gesamten beweglichen W. verloren hatte. Erhitzen auf 700° verursachte keine weitere Veränderung, bei Erhitzen auf 760° jedoch verschwanden die meisten Pennininterferenzen. Bei 800° waren alle Chloritinterferenzen verschwunden u. es wurden erst schwach, dann stärker die Interferenzen des Olivin festgestellt. Ähnliche Beobachtungen wurden aus Drehkristallaufnahmen von Einkristallen gemacht. Es wurden hierauf eindimensionale FOURIER-Analysen der Elektronendichteverteilung in n. Pennin u. auf 600° erhitztem Pennin durchgeführt. Daraus ergab sich, daß der Wasserverlust zu Lasten der Brcuitlagen geht u. daß gleichzeitig die in Freiheit gesetzten Mg-Atome in oder nach den Hydroxylschichten der Brcuitschicht wandern. Während der zweiten Stufe der Entwässerung tritt Umwandlung von Pennin in Olivin ein. Der sich entwickelnde Olivin zeigt gegenüber dem Pennin eine bevorzugte Orientierung, u. zwar verlaufen die [0 1 3]- u. [1 1 0]-Richtungen des Olivins parallel den a- u. b-Achsen des Pennins. Die Wanderungen der einzelnen Atome während dieser Umwandlung werden ausführlich besprochen. — Die gleichen Umwandlungen, wie sie bei dem Pennin beobachtet worden sind, treten auch bei Klinochlor u. Sheridanit auf. (Acta crystallogr. [London] 3. 25—30. Jan. 1950. Leeds, Univ., Phys. Laborr.) GOTTFRIED. 373

Kurt Bullrich, *Lichtstreuung an Dunst- und Eisteilchen*. Zur Best. des Extinktionskoeff. aus Messungen der Zenithleuchtdichte muß die Zerstreuungsfunktion bekannt sein. Sie hängt stark von der Zus. der Aerosols ab. Anzahl, Größe u. Mischungsverhältnis von Dunstteilchen mit verschied. Brechungsindex schwanken mit Wetter- u. Höhenlage sowie geograph. Breite. Aus manchmal abnormer Vorwärtsstreuung des Lichtes wird die Existenz von Eisteilchen angenommen. Ihr spezif. Extinktionskoeff. u. ihre Zerstreuungsfunktion werden angegeben. (Z. Meteorol. 3. 335—38. Nov./Dez. 1949. Frankfurt a. M.) LINDBERG. 396

Kotaro Honda, *Die Bildung gefrorener Regentropfen und die Bedingung für mit Eis überzogene Bäume*. Die Bldg. gefrorener Wassertropfen, welche trotz der tiefen Temp. von -20 bis -30° einen ungefrorenen Wasserkern enthalten, erklärt Vf. dadurch, daß durch den hohen Druck, unter den das W. durch die äußere Eishülle gesetzt wird, der innere Kern nicht zum Gefrieren kommt. Makroskop. Ableitung. Auf dieselbe Weise kann die Bldg. von Eiskrusten an Bäumen erklärt werden. (Nature [London] 164. 180. 30/7. 1949. Obaku, Tokyo.) ENSSLIN. 396



## D. Organische Chemie.

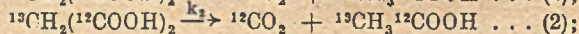
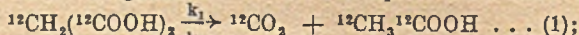
D<sub>1</sub>. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

V. Prelog und Margrit Kobelt, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. 50. Mitt. *Über die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten der ringhomologen Cyclanoncyanhydrine von der Ringgröße*. (49. vgl. C. 1950. I. 46.) In Ergänzung der Arbeit von RUZICKA, PLATTNER u. WILD (C. 1946. I. 1690) haben Vff. die Dissoziationskonstanten der ringhomologen *Cyclanoncyanhydrine* mit 5—20 Ringgliedern nach dem Verf. von LAPWORTH u. MANSKE (J. chem. Soc. [London] 1930. 1976) in 96%ig. A. in Ggw. einer Spur Tripropylamin bestimmt. Für die Cyclanone mit 5, 6 . . . 20 Ringgliedern wurden die folgenden Dissoziationskonstanten ( $K \cdot 10^2$ ) gefunden: 2,1; 0,1; 13; 86; 170; unbestimmbar; 112; 31; 26; 6; 11; 9; 12; 10; 10; 7. Es ergibt sich somit ein unerwartet großer Einfl. der Ringgröße auf den Wert von K, so daß z. B. *Cyclohexanon* fast quantitativ mit HCN reagiert, während sich beim *Cyclodecanon* überhaupt keine Rk. mehr feststellen läßt. Die K-Werte der Cyclanoncyanhydrine mit mehr als 13gliedrigem Ring liegen dazwischen u. sind ungefähr gleich groß wie die der aliph. Ketone von derselben Molekülgröße (*Di-n-octylketon*,  $K \cdot 10^2 = 7$ ). — Es wird versucht, den eigentümlichen Einfl. der Ringgröße auf die Reaktionsgleichgewichte als einen Konstellationseffekt zu erklären. Bei den Cyclanonon mit mehr als 6 Ringgliedern ist teilweise die freie Drehbarkeit erhalten, Betrachtung der Kalottenmodelle zeigt, daß es dabei 2 extreme Fälle gibt: der Sauerstoff ist gegen die Mitte des Ringes gekehrt, die „O-innen“-Konstellation, oder der Sauerstoff ist nach außen gekehrt, die „O-außen“-Konstellation. Aus den Modellbetrachtungen läßt sich weiter folgern, daß im Gegensatz zu den Cyclanonon mit 6 u. weniger Ringgliedern, bei welchen aus ster. Gründen nur die „O-außen“-Konstellation möglich ist, bei Cyclanonon mit einem mittleren Ring die „O-innen“-Konstellation bevorzugt sein muß, weil sie eine günstigere Konstellation der Polymethylenkette erlaubt. Durch die „O-innen“-Konstellation kommt der Sauerstoff der CO-Gruppe bei mittlerer Ringgliederzahl sehr nahe an die H-Atome der Polymethylenkette, wodurch das Auftreten von C—H . . . O=C-Brücken zu erwarten ist. Diese Annahmen über die Konstellation der Cyclanonon werden durch die von SUTHERLAND u. GÜNTHERD (unveröffentlicht) bei der Unters. der Infrarotspektren von *Cyclanonon* erhaltenen Ergebnisse gestützt, wonach bei Cyclanonon mit mittlerer Ringgliederzahl sowohl bei den C=O-Banden in der Nähe von  $5,7 \mu$  als auch bei den C—H-Banden in der Nähe von  $1,75 \mu$  Änderungen festgestellt wurden, die auf eine intramol. C—H . . . O=C-Brücke hinweisen. Bei den Cyclanononcyanhydrinen wird wegen des schwächer nucleophilen Charakters des OH-Sauerstoffs u. der Änderung des Konstellationseffekts die H-Brücke schwächer sein, als bei den Cyclanonon. Durch die H-Brücke werden also die Cyclanonon gegenüber den Cyclanononcyanhydrinen stabilisiert; die Dissoziationskonstanten der Cyanhydrine werden dadurch in Übereinstimmung mit der Beobachtung größer. (Helv. chim. Acta 32. 1187—92. 15/6. 1949. Zürich, ETH.) CORTE. 400

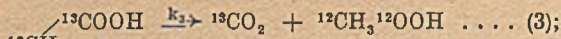
R. J. W. Le Fèvre und H. Welsh, *Das Keto-Enol-Gleichgewicht von Äthylacetoacetat in Lösung. Messungen der dielektrischen Polarisation*. Bei 25° wurden die jeweiligen Dipolmomente in Hexan (2,39), Ae. (2,42), CS<sub>2</sub> (2,60), Toluol (2,75), Bzl. (2,92), CCl<sub>4</sub> (3,07) u. Chlf. (3,36) gemessen u. hieraus der Enolgeh. bei unendlicher Verdünnung berechnet; Hexan (63%), CCl<sub>4</sub> (25%), Bzl. (25%), CS<sub>2</sub> (43%), Toluol (39%), Ae. (14%) u. Chlf. (ca. 0%). Diese Werte sind mit den mittels der Bromtitrationsmeth. nach MEYER erhaltenen vereinbar. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1909—15. Juli. Sydney, Australien, Univ.) STEIL. 400

Albert Kirrmann und Henri Pourrat, *Hydrolyse von Allylhalogeniden*. In saurer u. neutraler Lsg. ist die Hydrolysegeschwindigkeit von *Allylchlorid* (I) u. *Allylbromid* (II) in wss. 50%ig. Dioxanlsg. klein u. von erster Ordnung, in alkal. Lsg. überwiegt der Mechanismus nach zweiter Ordnung stark. Es ist  $v_0/c = kI + kII \cdot b$ , wobei  $v_0$  die Anfangsgeschwindigkeit in Mol/Min.,  $c$  die Konz. des Halogenids,  $b$  die der Base bedeuten. Bedeutet  $x$  die Konz. des entstehenden Halogenidions, so ist die Geschwindigkeit  $d x/d t = kII (c - x)(b - x)/(1 + K [b - x])$ .  $K$  ist gleich  $2,5$ ,  $kII$  für I  $2,6 \cdot 10^{-3}$  u. für II  $69 \cdot 10^{-3}$ . Die Geschwindigkeit zeigt also eine schwächere als proportionale Abhängigkeit von der vorhandenen Base. Für die neutralen u. sauren Lsgg. ist  $kI$   $0,95 \cdot 10^{-6}$  für I u.  $0,19 \cdot 10^{-4}$  für II. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 228. 1649—51. 23/5. 1949.) SCHÜTZ. 400

Jacob Bigeleisen und Lewis Friedman, *Der <sup>13</sup>C-Isotopieeffekt bei der Decarboxylierung von Malonsäure*. (Vgl. C. 1950. I. 169.) Bei der Decarboxylierung der Malonsäure entspricht das Verhältnis <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> nicht dem natürlichen. Man kann nun aus Proben von CO<sub>2</sub>, die zu Anfang u. zu Ende einer solchen Decarboxylierung gewonnen werden, das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Rkk.





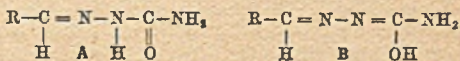


bestimmen. Der so erhaltene Wert von  $k_4/k_3$  von 1,020 entspricht der Theorie, nicht dagegen die Größe 1,035 von  $k_1/2k_3$ . Die Abweichung des zweiten Wertes erklärt sich durch die fehlende Berücksichtigung der inneren COOH-Schwingungen im  $\text{XY}_2$ -Modell bei seiner theoret. Ableitung. (J. chem. Physics 17. 998—99. Okt. 1949. Upton, N. Y., Brookhaven National Labor.) G. WOLFF. 400

R. J. W. Le Fèvre und J. Northcott, *Einflüsse von Lösungsmitteln und Struktur auf die thermische Umwandlung von cis- in trans-Diazocyanide*. (Vgl. C. 1938. II. 1388 u. HARTLEY, C. 1938. II. 2911.) Die Geschwindigkeiten der therm. Isomerisierung von 10 Diazocyaniden (Benzol-, *p*-Toluol-,  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Naphthalin-, *p*-Chlorbenzol-, *o*- u. *p*-Brombenzol-, *p*-Nitrobenzol-, *p*-Methoxybenzol- u. 2.4.6-Tribrombenzoldiazocyanid) in Bzl. bzw. in einem Fall (*p*-Chlorbenzoldiazocyanid) in 8 verschied. Lösungsmitteln werden bei Zimmertemp. oder leicht erhöhten Temp. gemessen. Die Rkk. verlaufen nach 1. Ordnung nach einem intramol. Mechanismus ohne vorübergehende Dissoziation des labilen Isomeren in Bruchstücke, mit Frequenzfaktoren  $A$  zwischen  $10^{12}$  u.  $10^{15} \text{ sec}^{-1}$  u. Aktivierungsenergien  $E$  von 21—26 kcal/Mol. Die niedrigeren  $A$ - u.  $E$ -Werte werden dabei im Falle der nicht polaren Lösungsmittel gefunden; der beobachtete Anstieg dieser beiden Größen mit zunehmender Polarität des Lösungsm. kann jedoch nicht in formelmäßigen Zusammenhang mit einer einzelnen Lösungsmittleig. gebracht werden. Der Substituenteneinfl. kann durch die Gleichung  $E = E_0 + 2,9 RT (\mu + 0,209 \mu^2)$  ausgedrückt werden, wobei  $E_0$  die Aktivierungsenergie für Benzoldiazocyanid u.  $\mu$  das Dipolmoment der jeweiligen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ -Gruppe bedeutet. (J. chem. Soc. [London] 1949. 944—51. April. Sidney, Austral., Univ.) REITZ. 400

W. A. Cowdrey und D. S. Davies, *Kinetik und Mechanismus der Sulfonierung in Schwefelsäure*. Die Kinetik der Sulfonierung von *p*-Nitrotoluol (I) wird in 92—99% ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 70—117° u. in 1—10% ig. Oleum bei 13,5—40° untersucht mit dem Ziel, festzustellen, welches der Moll.  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{S}_2\text{O}_6$  das sulfonierende Agens darstellt u. was das Schicksal des  $\text{H}^+$ -Ions ist. Die gebildete Nitrotoluolsulfonsäure wird titrimetr. bestimmt. In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist die Rk. von 1. Ordnung in bezug auf I, solange das in der Rk. gebildete W. die  $\text{H}_2\text{O}$ -Konz. in der Säure noch nicht wesentlich ändert; ihre Geschwindigkeitskonstante wird durch Erhöhung des analyt. Wassergeh.  $W$  oder durch Zusatz von  $\text{NaHSO}_4$  (c) im Sinne der Gleichung  $-dI/dt = kI/w (w + c)$  herabgesetzt.  $k_{98,50} = 0,0011 \text{ Mol}^2\text{Liter}^{-2}\text{min}^{-1}$ ; Aktivierungsenergie  $27,4 \pm 0,3 \text{ kcal/Mol}$ . Unter den Versuchsbedingungen ist die Rück-Rk. (Desulfonierung) zu vernachlässigen. In Oleum ist die Rk. je von 1. Ordnung in bezug auf I u.  $\text{SO}_3$  mit  $k = 9,6 \cdot 10^{10} e^{-18000/RT} \text{ Mol} \cdot \text{Liter}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ; bei den höchsten  $\text{SO}_3$ -Konz. steigt  $k$  an, was vielleicht auf eine zusätzliche Rk. höherer Ordnung in bezug auf  $\text{SO}_3$  zurückzuführen ist. Da nach dem Gleichgewicht  $2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + \text{OH}_3^+ + \text{HSO}_4^-$  die  $\text{SO}_3$ -Konz. gerade  $= K/w (w + c)$  ist, verläuft die Sulfonierung also sowohl in Schwefelsäure als auch in Oleum anscheinend nach dem gleichen Mechanismus als bimol. Angriff des  $\text{SO}_3$  auf I, wobei ein  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mol. als Protonenacceptor dient. Die Bedingung, daß das Prod. der Konz. von Sulfonierungsagens u. Protonenacceptor die gleiche Abhängigkeit von der Mediumkonz. zeigt wie die Reaktionsgeschwindigkeit, wird aber ebenso auch von der Kombination  $\text{HSO}_3^+/\text{HSO}_4^-$  erfüllt. Zwischen beiden Annahmen ist möglicherweise überhaupt keine physikal. Entscheidung möglich, da für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im fl. Zustand eine Struktur mit H-Brückenbindungen ähnlich der Struktur des fl. W. anzunehmen ist, wobei  $\text{SO}_3$  u.  $\text{HSO}_4^-$  nicht als unabhängige Einheiten vorliegen, sondern in das Gitter eingebaut sind u. dort eine Art Fehlstellen bilden. Danach ist plausibel, daß der Übergang eines Protons an das Lösungsm. in Oleum schwieriger ist als in 98,5 oder weniger % ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in der mindestens ein  $\text{HSO}_4^-$ -„Gitterdefekt“ auf je 15  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moll. entfällt. Es sind Anzeichen dafür vorhanden, daß die Geschwindigkeit bei weniger als 1% Wassergeh. abnimmt, was mit dem Seltenerwerden der  $\text{HSO}_4^-$ -Moll. zusammenhängen dürfte. Auf Grund des angenommenen Mechanismus können frühere Arbeiten über Sulfonierung u. Desulfonierung auch in weniger hochkonz. Säure halbquantitativ erklärt werden. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1871—79. Juli. Manchester 9, Imper. Chem. Ind. Ltd., Res. Labor.) REITZ. 400

Giuseppe Cilento, *Über die Struktur von aromatischen Aldehydsemicarbazonen*. Vgl. untersucht die UV-Absorptionsspektren wss. Lsgg. von Benzaldehydsemicarbazon (I) u. *p*-Nitrobenzaldehydsemicarbazon (II) bei verschied.  $\text{pH}$ -Werten, um daraus Rückschlüsse auf das Vorliegen einer enolisierten Form B in den Semicarbazonen zu ziehen. Das Spekt. von I ändert sich nicht bei  $\text{pH}$  2,6





bis 11,0 bei  $\lambda_{\max} = 278 \mu$ . Bei diesen Lsgg. muß I in der Form A vorliegen, was sich auch aus energet. Betrachtungen ergibt. Die Verschiebung des Absorptionsspektr. von I bei  $p_H$  1,0 zu kürzeren Wellenlängen ( $\lambda_{\max} = 249 \mu$ ) ist wahrscheinlich eher auf chem. als auf physikal.-chem. Veränderungen zurückzuführen, wobei jedoch die Möglichkeit einer Hydrolyse infolge des niedrigen Wertes der Dissoziationskonstanten in saurer Lsg. ausgeschaltet werden kann. Die Absorptionsspektren von II zeigen Schnittpunkte bei  $287 \mu$  u. bei  $\lambda_{\max} (= 325 \mu)$ , mit Ausnahme beim  $p_H$  11,3, wo eine Verschiebung der  $\lambda_{\max}$  um  $5 \mu$  zum Rot hin erfolgt. Der gemeinsame Schnittpunkt der Kurven zeigt eine Änderung der Molekülstruktur bei Änderung der  $p_H$ -Werte an. Vf. schlägt für die tautomere Form von II eine chinoide Struktur vor, mit deren Hilfe die Löslichkeit von II u. anderer Semicarbazone von aromat. Nitroaldehyden u. die Unlöslichkeit des *m*-Nitrobenzaldehydsemicarbazons in Alkali erklärt werden kann. Steht II in alkoh. Lsg., so verringert sich die Intensität seines Absorptionsspektr.; außerdem wird es zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben, was wahrscheinlich auf der Einstellung einer cis-trans-Isomerie beruht. Nach den Modellen von FISHER-HIRSCHFELDER-TAYLOR kann das cis-Isomere wegen der ster. Hinderung zwischen dem sek. N-Atom u. den H-Atomen in o-Stellung keine ebene Konfiguration haben. II läßt sich beim Umkristallisieren aus W. je nach den Bedingungen in einer weißen oder einer gelben Form isolieren, die vom Vf. auf ihre Kristallstruktur untersucht werden. Die Aldehyde u. Semicarbazone wurden nach den üblichen Methoden dargestellt, letztere wurden aus W. umkrist. u. im evakuierten Exsiccator über  $CaCl_2$  getrocknet. Die verschied. Lsgg. wurden hergestellt, indem  $2 \text{ cm}^3$  einer Lsg. von ca. 100 mg I bzw. II/Liter mit dest. W., 1nHCl bzw. 1nNaOH auf  $25 \text{ cm}^3$  aufgefüllt wurden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1112—14. März 1949. Sao Paulo, Brasilien, Univ., Med. School, Dep. of Histophysiol.) KOTIE. 400

James McT. Ploeser und Hubert S. Loring, *Ultraviolett-Absorptionsspektren von Pyrimidin-Ribonucleosiden und -Ribonucleotiden*. Die starke u. charakterist. UV-Absorption der Nucleinsäuren wird bekanntlich durch die Anwesenheit der Purin- u. Pyrimidin-komponenten verursacht. Vf. vergleichen die Spektren von Uridin (I) u. Cytidin (II) mit denen der freien Pyrimidinbasen Uracil (III) u. Cytosin (IV), sowie der entsprechenden Nucleotide Uridyl- (V) u. Cytidylsäure (VI). Die Messungen wurden mit einem BECKMAN-Spektrophotometer an den wss. Lsgg. der Substanzen durchgeführt. Da diese Verb. in Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonz. der benutzten Lösungsmittel in verschied. tautomeren Formen auftreten können, wurden die Absorptionen in 0,01nHCl, 0,01nNaOH u. unter Verwendung eines Phosphatpuffers bei  $p_H$  7,0 bestimmt. Die Absorptionskurven von I decken sich sehr nahe mit denen der V, während sie von denen des III, II u. der VI merklich verschied. sind. II u. VI zeigen wieder weitgehend ähnliches Absorptionsverh., unterscheiden sich dagegen von der freien Base IV. Aus der nahen Übereinstimmung der Absorptionskurven zwischen I u. Thymin-Desoxyribosid (VII) in Säure sowohl als in Alkali wird angenommen, daß die Desoxyribose-Gruppe in VII in 3-Stellung des Thymins substituiert ist. (J. biol. Chemistry 178. 431—37. März 1949. Stanford, Calif., Univ., Dep. of Chem. and School of Med.) WISSEROTH. 400

Takehiko Simanouti und San-Ichiro Mizushima, *Die Ramanlinien konstanter Frequenz in n-Paraffinen*. Zur Berechnung der Normalschwingungen von langen KW-stoffketten, in denen alle C-Atome längs zwei paralleler Linien in einer Ebene liegen (Zick-Zack-Kette), werden nach Festlegung der internen Koordinaten die G-Matrizen in bezug auf die kinet. Energie angesetzt. Es wird ein UREY-BRADLEY-Feld angenommen, die Auswahlregeln angewandt u. die Red. der Säkulargleichungen vorgenommen. Für die einzelnen Schwingungen werden die Schwingungsbilder angegeben. Die numer. berechneten Frequenzen werden mit den an n-Paraffinen beobachteten konstanten Frequenzen verglichen. Mit Ausnahme einer einzigen Linie wird eine gute Übereinstimmung gefunden. (J. chem. Physics 17. 1102—06. Nov. 1949. Tokio, Univ., Naturwiss. Fak., Chem. Labor.) GOUBEAU. 400

Edward J. Burge und Olle Snellman, *Die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen*. 1. Mitt. *Benzol in verschiedenen Lösungsmitteln*. Vf. besprechen zuerst die bis jetzt aufgestellten Theorien der magnet. Doppelbrechung (COTTON-MOUTON-Effekt) von nichtpolaren Substanzen. Nach Ansicht der Vf. ist die Theorie von RAMANADHAM (Proc. Ind. Acad. Sci. 3. [1936.] 384) zu einfach, da nur das opt. Polarisationsfeld geändert wird, wenn zwei Fl. gemischt werden. Nach Ansicht des einen Vf. (SNELLMAN) werden jedoch wenigstens zwei unabhängige Variablen benötigt. Vf. bestimmten den COTTON-MOUTON-Effekt für Lsgg. von Bzl. in  $CCl_4$ , Cyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan u. Dodecan. Für reines Bzl. wurde der COTTON-MOUTON-Effekt ( $C_m$ ) bestimmt zu  $C_m = 7,12 \cdot 10^{-13}$ . Für die verschied. Lösungsmittel wurden die folgenden  $C_m$ -Werte gemessen:  $CCl_4$   $-3,8 \cdot 10^{-15}$ , Cyclohexan  $-1,47 \cdot 10^{-14}$ , Pentan  $-0,63 \cdot 10^{-14}$ , Hexan  $-0,76 \cdot 10^{-14}$ , Heptan  $-1,05 \cdot 10^{-14}$  u. Dodecan  $-2,81 \cdot 10^{-14}$ . Der zum erstenmal be-



stimmte  $C_m$ -Wert des Dodecans wurde mit den Werten verschied. Paraffine u. Olefine verglichen. Aus der graph. Darst. ergibt sich, daß  $C_m$  mit steigender C-Zahl von positiven nach negativen Werten zu fällt, wobei Nonan in der Nähe des Wertes Null liegt. Beim Vgl. der experimentellen Werte mit der Theorie von RAMANADHAM ist gute Übereinstimmung für die Lsg. von Bzl. in  $CCl_4$  vorhanden. (Philos. Mag. [7] 40, 994—1014. Okt. 1949. Upsala, Univ., Inst. of Phys. Chem.) GOTTFRIED. 400

R. J. Meakins, *Dielektrische Absorption in kristallinen langkettigen Ketonen*. Gemessen wurde die dielekt. Absorption vom DEBYE-Typ an Lsgg. eines langkettigen Ketons (Lauron,  $C_{23}H_{46}O$ ) im unpolaren n-Hexakosan. Mit steigender Konz. nimmt die Höhe des Absorptionsmaximums ( $tg\delta$ ) zunächst zu (bis ca. 30%), um bei höheren Konz. wieder abzunehmen. Das reine Lauron u. höhere Ketone [Myriston, Palmiton, Stearon u. Tritetracontanon-(22)] zeigen keine Absorption mehr, weil für die durch Dipolwechselwrkg. kristallin geordneten Moll. keine Dipolbeweglichkeit mehr besteht. Im Gegensatz dazu zeigen einige langkettige Ester (Cetylpalmitat, Dodecylmyristat u. -laurat) noch eine starke Absorption, was durch die schwächere Dipolwechselwrkg. erklärt wird. (Nature [London] 163, 840—41. 28/5. 1949. Chippendale, New South Wales, Div. of Electrotechn.)

E. FISCHER. 400

G. N. Lewis, M. Calvin und M. Kasha, *Photomagnetische Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität eines Farbstoffes im Zustande der Phosphoreszenz*. Es wird die mol. paramagnet. Suszeptibilität der Fluoresceinsäure in geschmolzener Borsäure im Zustande der 2 Sekunden-Phosphoreszenz mit einer Mikrowaage bestimmt u. die Existenz des Photomagnetismus (C. 1945. II. 471) bei solchen ungesätt. Komplexmoll. erhärtet. Bei diesen findet bei der Phosphoreszenz ein Elektronenübergang aus einem Triplett- in einen Singulettzustand statt. In Übereinstimmung mit theoret. Berechnungen beträgt die mol. paramagnet. Suszeptibilität  $3090 \cdot 10^{-6}$  mit einer Genauigkeit von 13%. (J. chem. Physics 17, 804—12. Sept. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

FAHLENBRACH. 400

Roger G. Bates und Gladys D. Pinching, *Ermittlung der Dissoziationskonstanten von Citronensäure zwischen 0 und 50° und Bestimmung einiger thermodynamischer Funktionen*. Aus EMK.-Messungen wurden die 3 Dissoziationskonstanten von Citronensäure zwischen 0 u. 50° in Intervallen von 5° hinsichtlich der Rkk. ermittelt:  $H_3C_6H_5O_7 + H_2O \rightleftharpoons H_2C_6H_5O_7^- + H_3O^+$ ;  $K_1$ ,  $H_2C_6H_5O_7^- + H_2O \rightleftharpoons HC_6H_5O_7^{2-} + H_3O^+$ ;  $K_2$  u.  $HC_6H_5O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O_7^{3-} + H_3O^+$ ;  $K_3$ . Für die Konstanten ergaben sich bei 18° folgende Werte:  $p_{K_1} = 3,149$ ,  $p_{K_2} = 4,774$  u.  $p_{K_3} = 6,386$ . Zur Messung der EMK. wurde eine  $H_2$ -AgCl-Zelle benutzt. Die Ergebnisse werden durch die Analysen von 84 Pufferlsgg. ergänzt. Die Veränderungen der freien Energie, des Wärmehalts, der Entropie u. der Wärmekapazität in Verb. mit den Dissoziations-Rkk. werden aus diesen Dissoziationskonstanten berechnet. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1274—83. April 1949. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.)

HANS HOFFMANN. 400

Robert Schaal und Paul Rumpf, *Elektrometrische Titrationsen in Nitrobenzol*. Zur Best. sehr kleiner Dissoziationskonstanten organ. Verb. durch elektrometr. Titration diente bislang in den meisten Fällen die Titration in essigsaurer Lsg. nach HALL (J. Amer. chem. Soc. 52, [1930.] 5115). Vff. verwenden eine Lsg. von  $HClO_4$  in Nitrobenzol, die durch Behandeln einer Suspension von  $AgClO_4$  in Nitrobenzol mit trockenem HCl hergestellt wird. Als Elektroden dienen Chinhydron u. Chinhydron in essigsaurer Lsg. von Piperidinacetat. Die Meth. liefert vergleichbare, teilweise schärfere Ergebnisse als die Meth. nach HALL. Darüber hinaus liefert sie auch noch Wendepunkte oder Potentialsprünge in Fällen, in denen die Meth. nach HALL versagt. Allerdings sind die Ergebnisse, obwohl reproduzierbar, doch in vielen Fällen noch sehr komplex u. können noch nicht befriedigend erklärt werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228, 926—28. 14/3. 1949.) NIEMITZ. 400

S. Szmarađ und E. Briner, *Untersuchungen über die elektrolytische Hydrierung von Chinolin und Oxychinolinen*. (Vgl. C. 1949. II. 1278.) Bei der elektrolyt. Hydrierung von Chinolin in saurer Lsg. (10% ig.  $H_2SO_4$ , Pb-Kathode) (A) wurde mit einer Stromausbeute von 53% ein Gemisch aus polymerem Dihydro- u. ca. 8% Tetrahydrochinolin erhalten. Die Hydrierung blieb dabei auf den Pyridinkern beschränkt. Die Energieausbeute wäre größer ausgefallen, wenn nicht versucht worden wäre, den gesamten Chinolinkern zu hydrieren. — 2-Oxychinolin erwies sich als in der Säure unlöslich. Der Vers., seine Suspension zu hydrieren, blieb ohne Erfolg. In alkal. Lsg. (10% ig. KOH, Ni-Kathode) (B) wurden 49% des Ausgangsstoffes als 3,4-Dihydro-2-oxychinolin erhalten. — 3-Oxychinolin: In A 40% an 1,2,3,4-Tetrahydro-3-oxychinolin. Stromausbeute 33%. In B ein ähnliches Ergebnis. — 4-Oxychinolin läßt sich anscheinend nicht hydrieren. — 5-Oxychinolin: In A bei 59% Stromausbeute ein Gemisch aus 80% des Tetrahydroderiv. u. polymeren Dihydrokörpern. In B 92% Tetrahydroderiv., 59% Stromausbeute. — 6-Oxychinolin u. 7-Oxychinolin: Gleiches Verh. beider Isomeren; in A 46% des Tetrahydroderiv., Strom-



ausbeute 44%; in B 74% Tetrahydroderiv., Stromausbeute 53%. — *8-Oxychinolin*: In A 79% Tetrahydroderiv., Stromausbeute 59%. In B 95% Tetrahydroderiv., Stromausbeute 76%. — In jedem Falle erwies sich der Benzolkern als wasserstoffabweisend. In B wurden stets bessere Ausbeuten erzielt. Auf den Einfl., den die Stellung der OH-Gruppe auf die Hydrierung ausübt, wird eingegangen. (Helv. chim. Acta 32, 1278—83, 15/6. 1949. Genf, Univ., Labor. de Chimie techn., théor. et d'Electrochimie.) E. SEIDEL. 400

W. G. Schlinger und B. H. Sage, *Spezifische Wärmen bei konstantem Druck von 1-Buten und 1-Penten beim Siedepunkt*. Die spezif. Wärmen wurden im Zweiphasengebiet in einer näher beschriebenen App. calorimetr. bestimmt. Die erhaltenen spezif. Wärmen der Fl. bei konstantem Vol. wurden mit Hilfe einiger volumetr. Daten in solche bei konstantem Druck  $c_p$  umgerechnet. Die Unterss. erstreckten sich auf ein Temperaturintervall von 32,2—93,3°. Die erhaltenen  $c_p$ -Werte können mit einer Unsicherheit von ca. 1% behaftet sein.  $c_p$  steigt für 1-Buten bei 32,2° von 0,562 auf 0,711 bei 93,3° an. Für 1-Penten liegen die entsprechenden Werte bei 0,535 u. 0,583. Die  $c_p$ -Kurven werden für die beiden Verbb. in Abhängigkeit von der Temp. dargestellt u. mit den Ergebnissen anderer Forscher verglichen, wobei gute Übereinstimmung gefunden wird. (Ind. Engng. Chem. 41, 1779—82, Aug. 1949. Pasadena, Calif.) EDLER. 400

Charles F. Coleman und Thomas De Vries, *Molwärme organischer Dämpfe*. 5. Mitt. *Acetaldehyd*. Acetaldehyd wurde durch Dest. bis zu einer Kp.-Konstanz von  $\pm 0,1^\circ$  sorgfältig gereinigt, die Dichten betragen bei 0° 0,8054 u. bei 25° 0,7720 mit einem 0,03% nicht übersteigenden Fehler. Die Molwärmen des Dampfes wurden in einem Durchflußcalorimeter gemessen, bei 1 at betragen sie bei 25° 14,8; 50° 14,8, 100° 15,2 u. 150° 16,3 cal/Mol-Grad. Die Verdampfungswärme beträgt bei 21° u. 1 at  $6145 \pm 0,5\%$  cal/Mol. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2839—41, Aug. 1949. West Lafayette, Ind., Purdue Univ.) SCHÜTZA. 400

Kenneth S. Pitzer und William Weltner jr., *Thermodynamik und Schwingungsspektrum von Acetaldehyd*. (Vgl. vorst. Ref.) Die von SMITH (Trans. Amer. Inst. chem. Engr. 42, [1946.] 983) auf Grund der Schwingungszuordnung von MORRIS (C. 1946. I. 1382) berechneten therm. Daten stimmen nicht mit den Meßwerten von COLEMAN u. DE VRIES (vgl. vorst. Ref.) überein. Es wird daher eine Neuordnung vorgenommen, die Änderungen sind jedoch nicht zahlreich. Zur genügend genauen Angleichung an die Meßwerte ist die Annahme einer Rotationshemmung von 1000 cal/Mol notwendig, wobei die thermodynam. Daten für das Gleichgewicht zwischen  $H_2$  u. *Acetaldehyd* mit einbezogen werden. Bei 25° ist  $C_p^0$  für den idealen Gaszustand 13,06, Umrechnung mittels des zweiten Virialkoeff.  $B = 100 - 49,1 \exp(1942/RT) \text{ cm}^3/\text{Mol}$  auf 1 at gibt befriedigende Übereinstimmung, auch bei 50, 100 u. 150°. Die thermodynam. Daten sind von 0—1000° K tabuliert, bei 298,16° ist die Entropie 63,15 cal/Grad·Mol u. die Bildungswärme aus den Elementen 39,67 kcal/Mol (gasförmig), der absol. Fehler beträgt hier ca. 0,2 kcal/Mol. Die Daten vermitteln ein gutes, aber nicht sehr präzises Bild der thermodynam. Eig. von Acetaldehyd. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2842—44, 16/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem.) SCHÜTZA. 400

Ben T. Collins, Charles F. Coleman und Thomas De Vries, *Molwärme organischer Dämpfe*. 6. Mitt. *Aceton*. (5.vgl. vorvorst. Ref.) Die Molwärme von Acetondampf wird mit zwei verschied. Calorimetern bei 1 at zwischen 60 u. 150° gemessen. Es ergeben sich etwa bei 60° 21,8, 100° 22,1 u. 150° 23,6 cal/Grad·Mol. Die Verdampfungswärme bei 56,5° u. 1 at wird zu 6940 cal/Mol gemessen. Die Genauigkeit der Messungen wird bei 100° mit 1%, bei 150° mit 2% angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2929—30, 16/8. 1949. West Lafayette, Ind., Purdue Univ.) SCHÜTZA. 400

J. R. Lacher, J. J. McKinley, C. M. Snow, L. Michel, G. Nelson und J. D. Park, *Reaktionswärmen organischer Fluorverbindungen*. 1. Mitt. *Apparatur und Bestimmung der Chlorierungswärme von Tetrafluoräthylen*. Es wird ein isothermes Durchflußcalorimeter konstruiert, bei dem die Reaktionswärme durch die Verdampfung einer leichtflüchtigen Fl. kompensiert wird. Bei Abbruch der Rk. wird die entsprechend eingestellte negative Wärmetönung der durch einen  $N_2$ -Strom verdampfenden Fl. durch elektr. Heizung kompensiert, die dann der Reaktionswärme entspricht. Hydrierung von *Cyclohexen* u. Synth. von *HCl* zeigen eine bei 1% Fehler liegende Genauigkeit des Gerätes. Für die Dampfphasenchlorierung des *Tetrafluoräthylens* wird eine Wärmetönung von 57322 cal/Mol bei 90° gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 71, 1330—34, April 1949. Boulder, Colo., Univ.) SCHÜTZA. 400

J. R. Lacher, J. J. McKinley, C. Walden, K. Lea und J. D. Park, *Reaktionswärmen organischer Fluorverbindungen*. 2. Mitt. *Wärmetönung bei der Dampfphasenchlorierung einiger einfacher Fluorolefine*. (1. vgl. vorst. Ref.) Im vorst. erwähnten Calorimeter werden bei 90° die Chlorierungswärmen folgender Verbb. bestimmt: *Trifluorchloräthylen*,  $48815 \pm 475$ ; *1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen*,  $41076 \pm 556$ ; *Perfluorpropen*,  $47149 \pm 115$  u. *Perfluorcyclobuten*,  $37376 \pm 990$  cal/Mol. Die Reaktionswärmen weichen stark von der Additivitätsregel



ab. Reinigung u. Infrarot-Absorptionsspektren der genannten Verbb. sowie von 1.1.2-Trichlor-1.2.2-trifluor-, 1.1.1-Trichlor-2.2.2-trifluor- u. 1.1.1.2-Tetrachlor-2.2-difluoräthan, sowie von 1.2-Dichlor-1.1.2.3.3.3-hexafluorpropan u. 1.2-Dichlor-1.2.3.3.4.4-hexafluorocyclobutan werden beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1334—37. April 1949.) SCHÜTZA. 400

James D. McCullough und Richard E. Marsh, *Die Kristallstruktur von Di-p-tolylselen-dichlorid und Di-p-tolylselenidbromid*. Gute Kristalle von Di-p-tolylselenidchlorid (I) u. Di-p-tolylselenidbromid (II) werden durch langsames Abdunsten einer CS<sub>2</sub>-Lsg. erhalten. Für die rhomb. Kristalle wurden mit Hilfe von Drehkristall- u. WEISSBERG-Aufnahmen die folgenden Elementarkörperdimensionen bestimmt: I: a = 14,20 ± 0,03 Å; b = 8,43 ± 0,02 Å; c = 5,81 ± 0,02 Å; II: a = 14,60 ± 0,03 Å; b = 8,64 ± 0,02 Å; c = 5,82 ± 0,02 Å. Diese Zellen enthalten je zwei Moll., Raumgruppe ist D<sub>2</sub><sup>h</sup> - P2<sub>1</sub>, 2, 2. Die Strukturen wurden an Hand von FOURIER-Projektionen auf (0 0 1), (0 1 0) u. 1 0 0) aufgeklärt. Es wurden die folgenden Parameter bestimmt: I: Sc: (x =) 0, (y =) 0, (z =) 0, 0,069; Cl: 0,012, 0,281, 0,078; C<sub>1</sub>: 0,108, 0,979, 0,870; C<sub>2</sub>: 0,102, 0,888, 0,672; C<sub>3</sub>: 0,180, 0,872, 0,529; C<sub>4</sub>: 0,264, 0,948, 0,584; C<sub>5</sub>: 0,270, 0,039, 0,782; C<sub>6</sub>: 0,192, 0,054, 0,925; C<sub>7</sub>: 0,350, 0,931, 0,426. II: Sc: (x =) 0, (y =) 0, (z =) 0,058; Br: 0,008, 0,294, 0,070; C<sub>1</sub>: 0,107, 0,977, 0,863; C<sub>2</sub>: 0,101, 0,888, 0,665; C<sub>3</sub>: 0,178, 0,871, 0,525; C<sub>4</sub>: 0,259, 0,944, 0,583; C<sub>5</sub>: 0,265, 0,032, 0,781; C<sub>6</sub>: 0,188, 0,049, 0,921; C<sub>7</sub>: 0,344, 0,925, 0,428. Die Mol.-Struktur ist die einer schwach verzerrten trigonalen Bipyramide mit einem Se-Atom im Zentrum, Halogenatomen an den Spitzen u. zwei p-Tolylgruppen + einem ungeteilten Elektronenpaar in den Äquator. Lagen. Wie in den Diphenylselenidhalogeniden sind die Se-Halogenabstände ca. 0,13 Å größer als die Summe der n. kovalenten Einfachbindungsradien. (Acta crystallogr. [London] 3. 41—45. Jan. 1950. Los Angeles, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 400

W. B. Wright und G. S. D. King, *Optische Eigenschaften und vorläufige röntgenographische Untersuchung von Nicotinsäure und Nicotinamid*. Nicotinsäure (I) krist. aus W., A. oder 1:1 A.-W.-Gemischen in Form flacher monokliner Platten mit vorherrschend {0 1 0} oder in Form kleiner Stäbchen. Die Kristalle sind mehr oder weniger stark nach der c-Achse oder durch die (1 0 0)-Ebene verzwilligt. Nicotinamid (II) krist. aus Äthylenglykol oder Mischungen von Äthylenglykol u. W. mit weniger als 25% W. in Form monoklin-prismat., nach der c-Achse verlängerter Kristalle. Aus W., den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln (Aceton, Bzl., Glycerin) oder aus Gemischen von Äthylenglykol u. W. mit mehr als 50% W. erhält man Nicotinamid (III) als leistenförmige, monokline, nach der c-Achse verlängerte Kristalle. Die folgenden opt. Eigg. (alle für Na-Licht) wurden bestimmt: I: n<sub>1</sub> = 1,424 ± 0,002; n<sub>2</sub> = 1,717 ± 0,005; n<sub>3</sub> > 1,75 (~1,79), opt. Achsen-ebene u. X<sub>3</sub> senkrecht zu (0 1 0), opt. negativ, 2V<sub>1</sub> = 46°, maximale Doppelbrechung > 0,32, monokliner Winkel β = 114°. II: n<sub>1</sub> = 1,449 ± 0,005, n<sub>2</sub> = 1,685 ± 0,005; n<sub>3</sub> = 1,694 ± 0,003, opt. Achsen-ebene u. X<sub>3</sub> senkrecht zu (0 1 0), opt. negativ, 2V<sub>1</sub> = 23°, maximale Doppelbrechung ~ 0,25. III: n<sub>1</sub> = 1,466 ± 0,003; n<sub>2</sub> = 1,74; n<sub>3</sub> > 1,75 (~1,77); opt. Achsen-ebene (0 1 0), opt. negativ, 2V<sub>1</sub> = 32°, maximale Doppelbrechung ~ 0,3, monokliner Winkel β = 99°. Aus Einkristall- u. Pulveraufnahmen ergaben sich die folgenden Elementarzellen: I: a = 7,175 ± 0,002 Å; b = 11,682 ± 0,002 Å; c = 7,220 ± 0,002 Å - β = 113° 23' ± 3'; in der Zelle sind 4 Moll. enthalten; Raumgruppe ist P<sub>2</sub>/c. II: a = 7,16 ± 0,04 Å; b = 15,6 ± 0,08 Å; c = 7,58 ± 0,04 Å; β = 116°; z = 4 (angenommen); Raumgruppe P<sub>2</sub>/c. III: a = 9,435 ± 0,001 Å; b = 15,65 ± 0,01 Å; c = 3,974 ± 0,001 Å; β = 99° 8' ± 5'; z = 4; Raumgruppe P<sub>2</sub>/a. — II ist wahrscheinlich eine Verb. von Nicotinamid u. Äthylenglykol; die röntgenograph. Daten ergeben eine Zus. von 4 Moll. Nicotinamid + 2 Moll. Äthylenglykol pro Elementarzelle. — Auf Grund der opt. Daten werden mögliche Orientierungen der Möll. in den Zellen von Nicotinsäure u. Nicotinamid besprochen. (Acta crystallogr. [London] 3. 31—33. Jan. 1950. London W 14, I. Lyons and Co., Ltd., Laborr.)

GOTTFRIED. 400

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

Stewart C. Harvey, *Maleinimid als Dienophil*. Wie Maleinsäure, ihre Ester u. ihr Anhydrid erwies sich auch das Maleinimid für Diensynthesen geeignet. So setzte es sich mit Cyclopentadien-(1.3) in absol. Ae. nach 24std. Stehen bei Zimmertemp. zu 3.6-Endomethylen-1.2.3.6-tetrahydro-o-phthalimid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, (aus A. + Ae., 1:2, glänzend Nadeln vom F. 187°) um, welches durch 10% ig. KOH nach 5std. Erhitzen auf dem Wasserbad zur bekannten 3.6-Endomethylen-1.2.3.6-tetrahydro-o-phthalsäure verseift werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1121—22. März 1949. Boulder, Colo., Univ. Dep. of Chem.)

NAFZIGER. 450

A. Lambert und J. D. Rose, *Alkensäulfonsäuren: Darstellung und Reaktionen*. Vff. haben Propen-(1)-sulfonsäure-(1) (III) erhalten durch Einw. von Oleum auf n- oder Isopropylalkohol u. nachfolgendem Behandeln des entstandenen 1-Sulfopropylsulfats-(2) (II)



mit Alkalilauge. Die Bldg. ein u. derselben Propensulfonsäure aus beiden Propylalkoholen berechtigt zu der Annahme, daß in beiden Fällen Propylen als Zwischenprod. anzunehmen ist, an das sich  $H_2SO_4$  addiert unter Bldg. von *Isopropylsulfat* (I); danach erfolgt Sulfurierung am  $\beta$ -C-Atom unter Bldg. von II. Bei Vers., die isomere *Propen-(1)-sulfonsäure-(2)* (IV) durch Umsetzung von Propylenoxyd mit  $NaHSO_3$  u. nachfolgende indirekte Dehydratation zu gewinnen, entstand ebenfalls III; in geringer Menge gelang die Darst. von IV durch aufeinanderfolgende Behandlung des Na-Salzes der 2-Oxypropansulfonsäure-(2) (Acetonbisulfid) mit  $SOCl_2$  in Pyridin u. Alkalilauge. Bei der Einw. von  $Na_2SO_3$  auf 1.2-Dibrom-2-methylpropan erhält man das *Na-Salz der 2-Oxy-2-methylpropansulfonsäure-(1)* (V), das sich mit  $POCl_3$  in 2-Methylpropen-(2)-sulfonsäure-(1)-chlorid (VI) überführen läßt, das bei Hydrolyse das Na-Salz der 2-Methylpropen-(2)-sulfonsäure-(1) (VII) (vgl. ARCHER, MALKEMUS u. SUTER, J. Amer. chem. Soc. 63, [1941.] 1597) liefert. Vers.,  $\alpha, \beta$ -ungesätt. Sulfonsäuren aus höheren Alkoholen mit Oleum oder Dioxan- $SO_3$ -Komplex u. nachfolgende Einw. von Alkalilauge zu erhalten, ergaben nur gesätt. Produkte.

Versuche: *Propen-(1)-sulfonsäure-(1)* (III),  $C_3H_5O_3S$ , durch langsame Zugabe von Oleum (67,5%) zu Isopropylalkohol bei  $-5^\circ$  u.  $20^\circ$  oder zu n-Propylenoxyd bei  $10^\circ$  u.  $20^\circ$  oder beim Schütteln von Propylenoxyd mit wss.  $NaHSO_3$ -Lsg., Behandeln des Na-Salzes der 2-Oxypropansulfonsäure-(1) mit  $PCl_5$  u. Kochen der öligen 2-Chlorpropansulfonsäure-(1) mit wss. Sodalsg., Fl., Kp.<sub>0,5</sub>  $135^\circ$ ; färbt sich beim Aufbewahren dunkel; *Benzylisothiuroniumsalz*,  $C_6H_5O_3S \cdot C_6H_{10}N_2S$ , Nadeln aus Aceton, F.  $159-160^\circ$ ; *Methyl-ester*,  $C_4H_9O_3S$ , aus dem Chlorid u. Na-Methylatlsg. in Ae. bei  $0-10^\circ$ , Fl., Kp.<sub>10</sub>  $110-112^\circ$ ; *Äthylester*,  $C_5H_{11}O_3S$ , analog, Kp.<sub>14</sub>  $118-122^\circ$ ; *Chlorid*,  $C_3H_5O_2ClS$ , aus dem Ba-Salz von III mit  $POCl_3$ , Kp.<sub>13</sub>  $80-82^\circ$ ; *Anilid*,  $C_6H_{11}O_2NS$ , Prismen aus verd. A., F.  $91^\circ$ ; *Amid*,  $C_3H_7O_2NS$ , Prismen aus Ae. + Pae., F.  $50-52^\circ$ , Kp.<sub>0,2</sub>  $112^\circ$ . — 2-Chlorpropansulfonsäure-(2); das Na-Salz,  $C_3H_5O_3ClSNa$ , entsteht bei tropfenweiser Zugabe von  $SOCl_2$  zu einer Mischung von Acetonbisulfid in Pyridin + Ae. bei  $0^\circ$ , danach bei  $30-35^\circ$  u. Behandeln des entstandenen dunkelbraunen Öls mit  $NaOH$ ; Plättchen aus absol. A.; *Benzylisothiuroniumsalz*,  $C_3H_7O_3ClS \cdot C_6H_{10}N_2S$ , Nadeln aus Aceton, F.  $175-176^\circ$ . — *Propen-(1)-sulfonsäure-(2)* (IV), aus vorst. Na-Salz beim Erhitzen mit methylalkoh. KOH auf  $100^\circ$ ; *Benzylisothiuroniumsalz*,  $C_3H_7O_3S \cdot C_6H_{10}N_2S$ , Nadeln aus Aceton, F.  $137-138^\circ$ . — 2-Oxy-2-methylpropansulfonsäure-(1) (V); das Na-Salz entsteht durch langsames Eintragen von 1.2-Dibrom-2-methylpropan in eine sd. wss. Lsg. von  $Na_2SO_3$  u. Kochen des Reaktionsgemisches. — 2-Methylpropen-(2)-sulfonsäure-(1)-chlorid (VI), aus vorst. Na-Salz beim Erhitzen mit  $POCl_3$  auf  $100^\circ$ , Kp.<sub>18</sub>  $84-85^\circ$ . — 2-Methylpropen-(2)-sulfonsäure-(1) (VII); das Na-Salz entsteht aus vorst. Verb. beim Kochen mit n  $NaOH$ ; *Benzylisothiuroniumsalz*, Nadeln aus W., F.  $154^\circ$ . — Äthylensulfonsäuremethyl-ester,  $C_3H_5O_3S$ , aus Äthylensulfonsäure u. Diazomethan in Ae. bei  $0^\circ$ , Kp.<sub>12</sub>  $84-85^\circ$ . — *Tris-[\beta-sulfoäthyl]-nitromethantrimethylester*,  $C_{10}H_{21}O_{11}NS_3$ , aus vorst. Ester u. Nitromethan in methylalkoh. KOH, Nadeln aus Methyläthylketon, F.  $175^\circ$ . — 3.3-Dicarbäthoxypropansulfonsäure-(1)-methyl-ester,  $C_{10}H_{19}O_5S$ , aus vorvorst. Ester u. Malonsäurediäthylester in Ggw. von alkoh. Na-Äthylatlsg., Fl., Kp.<sub>0,2</sub>  $132-134^\circ$ . — 3.3-Dicarbäthoxy-pentandisulfonsäure-(1.5)-dimethyl-ester,  $C_{13}H_{24}O_{10}S_2$ , als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kristalle aus Ae. +  $CH_2OH$ , F.  $46$  bis  $47^\circ$ . — 2.5-Endomethylencyclohexen-(3)-sulfonsäure-(1)-methyl-ester,  $C_8H_{12}O_3S$ , beim Erhitzen von Äthylensulfonsäuremethyl-ester mit Cyclopentadien in Toluol im Rohr auf  $140-150^\circ$ , Kp.<sub>0,08</sub>  $84-86^\circ$ . — 2-Aminopropansulfonsäure-(1),  $C_3H_7O_3NS$ , beim Erhitzen des Na-Salzes von III mit  $NH_3$  u. W. im Rohr auf  $150^\circ$ , Kristalle aus verd. A., F. ca.  $325^\circ$  (Zers.). — 2-Piperidinopropansulfonsäure-(1),  $C_8H_{17}O_3NS$ , beim Kochen des Ba-Salzes von III mit Piperidin in verd. A., Nadeln aus verd. A., F.  $312^\circ$  (Zers.). — 2-Amino-2-phenyläthansulfonsäure-(1),  $C_8H_{11}O_3NS$ , beim Erhitzen des Na-Salzes der 2-Phenyläthylensulfonsäure-(1) mit wss.  $NH_3$  im Rohr auf  $150^\circ$ , Kristalle aus W., F.  $306-308^\circ$  (Zers.). — 2-Piperidino-2-phenyläthansulfonsäure-(1),  $C_{13}H_{19}O_3NS$ , analog mit Piperidin, Kristalle aus A., F. ca.  $292^\circ$  (Zers.); Ausbeute gering. (J. chem. Soc. [London] 1949, 46-49. Jan. Manchester 9, Blackley, Imperial Chem. Ind. Ltd., Res. Laborr.) HILLGER, 600

M. Stoll und A. Commarmont, *Überführung von Linalool und  $\gamma$ -Methyl-linalool in Citral und  $\epsilon$ -Methylcitral*. Angabe eines Verf. für die Überführung von Linalool (I) in Citral (II) u. von  $\gamma$ -Methyl-linalool in  $\epsilon$ -Methylcitral mit erhöhten Ausbeuten von 41-47%. Die intermediäre Allylumlagerung zum Geraniol scheint dabei durch Bldg. eines labilen Chromsäureesters begünstigt zu werden.

Versuche: Eine Lsg. von I in verd. Essigsäure wird in Ggw. von Bzl. unter Rühren durch abgestufte Zugabe von  $H_2SO_4$  u.  $Na_2Cr_2O_7$ -Lsg. in bestimmten Konz. bei maximal  $49^\circ$  oxydiert. Von der grünen Lsg. wird die Benzolfraction abgetrennt, mit Soda u. W. gewaschen u. mit Dampf destilliert. Der Benzolextrakt des Destillats hinterläßt beim Eindampfen ein 73,3% ig. II, Rohausbeute 56,5%. Nach Reinigung des Rohprod. mit  $Na_2SO_3$ - u.  $NaHCO_3$ -Lsg. in Ggw. von Ae. wird die wss. Schicht in Ggw. von viel Ae.



mit 36% ig. NaOH behandelt. Man erhält so aus 250 g I 113,9 g II u. durch weitere Rektifikation bei Kp.<sub>8</sub> 98° 104,5 g II = 42% Ausbeute, die durch kleine Variationen des Verf. auf 47% erhöht wird; D<sub>4</sub><sup>17,8</sup> 0,8892, n<sub>D</sub><sup>16</sup> 1,4882, bei fast gleichen Anteilen der beiden Isomeren. — Die Überführung von  $\gamma$ -Methylinalool (SCHINZ, C. 1948. I. 555) in  $\epsilon$ -Methylcitral nach gleichem Verf. erbringt eine Ausbeute von 41,4 bzw. 47% bei einer Reinheit von 99,8%, Kp.<sub>8</sub> 110—112°, D<sub>4</sub><sup>17,8</sup> 0,8995, n<sub>D</sub><sup>17</sup> 1,4932. Die beiden Isomeren (1:1) können als Semicarbazone, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, getrennt werden; das in Methanol schwerer lösl. krist. in feinen Nadeln, F. 207—209°, das leichter lösl. schm. bei 181—182°. (Helv. chim. Acta 32. 1354—56. 15/6. 1949. Genf, Firmenich & Cie., Labor. de rech.) SCHULENBURG. 660

**P. Karrer und C. H. Eugster, Darstellung und einige Umsetzungen des Octadiens-(3.5)-dions-(2.7).** (Vgl. C. 1950. I. 1343.) Durch Kondensation von Glyoxal mit Acetessigsäure in Pyridin/A. unter Einw. von Piperidin wurde Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (I) in 4% ig. Ausbeute erhalten. Andere Katalysatoren, wie Diäthylamin oder Anilin, sind unbrauchbar. I gibt mit Zinkstaub in Pyridin/Eisessig Octen-(4)-dion-(2.7) (II), mit Benzyl-MgCl 1.8-Diphenyl-2.7-dimethyloctadien-(3.5)-diol-(2.7) (III). II läßt sich mit LiAlH<sub>4</sub> in Octen-(4)-diol-(2.7) (IV) überführen.

**Versuche: Octadien-(3.5)-dion-(2.7) (I).** Trockenes Glyoxal in Pyridin + A. wird unter Eiskühlung mit Acetessigsäure versetzt u. nach Zugabe von Piperidin über Nacht stehengelassen. Nach 1std. Erwärmen auf 50° wird mit 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert u. mit Essigester extrahiert. Kp.<sub>0,05</sub> bis 140° (Kugelrohr), teilkristallines Destillat mit kaltem Ae. ausgewaschen. Kristalle aus A., F. 126—126,5° (evakuierte Kapillare). — Octen-(4)-dion-(2.7) (II), C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. mittels Zinkstaub u. Eisessig in Pyridin, Kp.<sub>0,03</sub> 70—75° (Kugelrohr), F. 30—31°; Ausbeute 70—75%; leicht lösl. in Ae., unlösl. in Pentan; red. ammoniakal. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. momentan. — 1.8-Diphenyl-2.7-dimethyloctadien-(3.5)-diol-(2.7) (III), C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, aus I u. Benzyl-MgCl durch 3std. Kochen in Ae./Dioxan. Reinigung im Durchlaufchromatogramm an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ae.-Lsg., Kristalle aus A./Ae., F. 159°; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tiefrote Färbung, die wahrscheinlich auf Dehydratisierung zum 1.8-Diphenyl-2.7-dimethyloctatetraen beruht. — Octen-(4)-diol-(2.7) (IV), C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus II durch Behandlung mit LiAlH<sub>4</sub> in Ae. bei —18°, Kp.<sub>0,05</sub> 90—95° (Kugelrohr); Ausbeute ca. 70%; leicht lösl. in Ae., gut lösl. in W., schwer lösl. in Petroläther. (Helv. chim. Acta 32. 1934 bis 1936. 15/10. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) POMMER. 720

**H. B. Wright und M. B. Moore, Reaktionen von Aralkylaminen mit Kohlendioxyd.** Manche  $\beta$ -Aryläthylamine RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> geben an der Luft oder mit CO<sub>2</sub> in Ae. substituierte Ammoniumcarbaminate RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R, z. B.: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 96—98° (im Vakuum sublimiert). — R = p-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 109 bis 110°. — R = o-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 102—103° (sublimiert). — R = 3.4-(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 94—95°. — R = p-iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 79—81°. — Ferner wurde hergestellt: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, F. 96°. — Diese Carbamate sind stabiler als die bisher bekannten, lassen sich 11 Monate unverändert aufbewahren, sind nicht hygroskop. u. haben bei Zimmertemp. hohen Dampfdruck. — Ephedrin u.  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyläthylamin zeigen die Rk. nicht.  $\alpha$ -Phenyläthylamin u.  $\alpha$ -Methyl-p-methoxyphenyläthylamin scheinen Gemische von Carbaminat u. Carbonat zu bilden. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3865—66. Nov. 1948. North Chicago, Abbott Res. Laborr.) LEHMSTEDT. 880

**Herbert C. Brown und Robert H. Harris, Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Trimethylamin und Trimethylphosphin.** (Vgl. hierzu vorst. Ref.) Vff. untersuchen das Verh. von reinem Trimethylamin (I) gegenüber CS<sub>2</sub>. Im Gegensatz zu anderen Angaben wird festgestellt, daß beide Verb. weder im Gaszustand noch zwischen —80 u. +25° im fl. Zustand miteinander unter Bldg. einer Additionsverb. reagieren. Auch Zugabe von W. bewirkt keine Reaktion. Dimethylamin (II) bildet mit CS<sub>2</sub> dagegen eine 2:1-Verb. [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH]<sub>2</sub><sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (III). In Ggw. von II spielt sich mit I die Rk. I + II + CS<sub>2</sub> → [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH]<sup>+</sup>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCS<sub>2</sub>]<sup>-</sup> ab, wobei aber auch III gebildet werden dürfte. Die bisher postulierten Rkk. zwischen I u. CS<sub>2</sub> dürften auf gleichzeitiger Anwesenheit von II beruhen. — Fl. Trimethylphosphin (IV) gibt im Gegensatz zu I mit CS<sub>2</sub> eine stabile, rote 1:1-Additionsverb., die auch, jedoch viel langsamer, bei Rk. in der Gasphase gebildet wird. Die Rk. zwischen IV u. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B (V) verläuft in wenigen Min. vollständig. — CS<sub>2</sub> unterscheidet sich also in seiner Rk. mit bas. Substanzen deutlich von typ. Säuren, wie V, BF<sub>3</sub> u. HCl, u. gehört demnach nicht zu diesen „prim. Säuren“, sondern zu „sek. Säuren“, die zu ihrer Rk. mit Basen einer erheblichen Aktivierungsenergie bedürfen. — Es wird im Gegensatz zu WRIGHT u. MOORE (vgl. vorst. Ref.) keine Rk. von I u. IV mit CO<sub>2</sub> beobachtet.

**Versuche:** Beschreibung der App. zur Rk. in der Gasphase s. Original. — Reinigung der Ausgangsmaterialien durch fraktionierte Hochvakuumdestillation. — Durch Dampfdruckmessungen am Reaktionsgemisch von I u. CS<sub>2</sub> in der Gasphase wird gezeigt, daß die Verb. kein Additionsprod. liefern. — Das in ziemlich heftiger Rk. entstehende



Reaktionsprod. aus II u. CS<sub>2</sub> ist wenig flüchtig u. kann auch im Hochvakuum nicht destilliert werden. I, II u. CS<sub>2</sub> geben ebenfalls ein nichtflüchtiges Prod., dessen Zus. mit dem Verhältnis von eingesetztem I u. II etwas wechselt. — Das rote Reaktionsprod. aus IV u. CS<sub>2</sub> ist bei Zimmertemp. nicht flüchtig; F. 114 ± 3°. Die Rk. in der Gasphase ist erst nach 100 Std. zu 88% vollständig, während in gasförmiges V eingeleitetes gasförmiges IV innerhalb der ersten 3 Min. zu 99,5% reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2751 bis 2753. 16/8. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem.) NITZSCHKE. 880

Chester E. Slimowicz und Ed. F. Degering, *Darstellung und Eigenschaften gewisser Alkylazamalonate*. Nachdem über N-substituierte Azamalonate schon berichtet ist (vgl. TOMPKINS u. DEGERING, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2616), befaßt sich diese Arbeit mit Verb. der nicht substituierten Form: ROOCNHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Die Darst. erfolgt entsprechend dem Schema: H<sub>2</sub>NCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + Na → HNaNCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + ½ H<sub>2</sub>; HNaNCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + ClCOOR → ROOCNHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + NaCl. Als Nebenprod. werden symm. Diäthyl- u. Dialkylester erhalten. Sie unterscheiden sich von den gemischten Estern durch die höheren Schmelzpunkte. Die Verb. haben fungicide Wirkung. Die Hemmung, die an *Aspergillus niger* u. *Trichoderma* bestimmt wurde, erreicht bei den Dibutyl- u. Amyl-äthylazamalonaten die höchsten Werte.

Versuche: *Chlorameisensäurebutylester*, beim Eintropfen von Butylalkohol in fl. durch Kältemischung gekühltes Phosgen. Vakuumdestillation; Kp.<sub>13</sub> 35–36°. — *Butyläthylazamalonat*, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus Urethan mit Na in Xylol die Na-Verb. u. diese bei 60° mit Chlorameisensäurebutylester umgesetzt. Vakuumdestillation. Kp.<sub>1</sub> 104 bis 106°; n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4407. Ermittlung der Konst. durch Verseifen mit konz. NaOH u. Veresterung der freigewordenen Alkohole mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Jodoformprobe u. Test mit Cernitrat. — *Dibutylazamalonat*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, F. 42–43° (aus Ae. + PAe.), u. *Diäthylazamalonat*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 49–50° (aus PAe.) als Nebenprod. bei der Darst. von Butyläthylazamalonat. — In gleicher Weise: *Äthyläthylazamalonat*, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>3</sub> 112 bis 115°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4544; *Diallylazamalonat*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N, F. 43–45°; *Amyl-äthylazamalonat*, C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>1</sub> 102–106°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4395; *Diamylazamalonat*, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, F. 61–62°; *Äthylhexylazamalonat*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 111–116°, n<sub>D</sub><sup>27</sup> 1,4468; *Diethylazamalonat*, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>N, F. 30–40°, u. *Ditetradecylazamalonat*, C<sub>26</sub>H<sub>53</sub>O<sub>4</sub>N, F. 77–78°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1043–45. März 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) ZOPFF. 940

Sidney D. Ross und Moushy Markarian, *Einige Reaktionen von Pentachlorbenzylchlorid und Pentachlorbenzalchlorid; sterische Hinderung bei der Alkoholyse von Pentachlorbenzalchlorid*. *Pentachlorbenzylchlorid* (I) liefert mit Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> *Pentachlorbenzylbenzol*, mit K-Acetat in Essigsäure *Pentachlorbenzylacetat*, mit Na-Alkylaten in Alkoholen die entsprechenden Äther u. mit KOH in wss. Aceton *Dipentachlorbenzyläther* u. geringe Mengen *4-Pentachlorphenylbutanon*-(2). *Pentachlorbenzalchlorid* (II) gibt bei der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. *Pentachlorbenzyl-drylbenzol*; es reagiert aber nicht mit K- oder Ag-Acetat in Essigsäure oder mit KOH in wss. Aceton. Bei der Umsetzung von II mit Na-Äthylat in A. erhält man statt des erwarteten Pentachlorbenzaldehyddiäthylacetals eine Verb. C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>, die bei der Hydrolyse einen Tetrachloräthoxybenzaldehyd liefert, der nicht ident. ist mit dem von BILTZ u. TAMMANN (Ber. dtsch. chem. Ges. 34. [1901.] 4118) beschriebenen 2.4.5.6-Tetrachlor-3-äthoxybenzaldehyd. Analog verläuft die Rk. mit Na-Methylat u. Na-Isopropylat. Da Tetrachlormethoxybenzaldehyd sich bei der Oxydation mit rauchender HNO<sub>3</sub> in Chloranil überführen läßt, erteilen Vf. den 3-Aldehyden die 2.3.5.6-Tetrachlor-4-alkoxybenzaldehydstruktur. Schema des wahrscheinlich durch ster. Hinderung bedingten Reaktionsverlaufs s. Original!

Versuche: *Pentachlorbenzylchlorid* (I), bei der Einw. von Cl<sub>2</sub> auf geschmolzenes Pentachlor-toluol, Kristalle aus Bzl. + A., F. 99–102°; Kp.<sub>0,27</sub> 134–136°; 66,5% (Ausbeute). — *Pentachlorbenzylbenzol*, C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>5</sub>, aus I u. Bzl. + AlCl<sub>3</sub> bei Zimmertemp., Kristalle aus A. + Methanol + Bzl., F. 113–114°; 56%. — *Pentachlorbenzyl-drylbenzol*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>5</sub>, aus II u. Bzl. + AlCl<sub>3</sub> (69%) oder, in geringer Menge, durch tropfenweise Zugabe von Bzl. zu Pentachlorbenzaldehyd in 98% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle aus Bzl. + A., F. 128,5 bis 129,5°; Kp.<sub>1,7</sub> 230–235°. — *Pentachlorbenzylacetat*, C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>, beim Kochen von I mit K-Acetat in Eisessig, Kristalle aus A. + Methanol + Bzl., F. 87–90°; 100%. Liefert bei der bas. Hydrolyse *Pentachlorbenzylalkohol*, Kristalle aus Trichloräthylen, F. 197 bis 198°; 75%. — *Bis*-[*pentachlorbenzyl*]-äther, C<sub>14</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>10</sub>, beim Kochen von I mit 2 Mol KOH in wss. Aceton, Kristalle aus Bzl., F. 233–234° (Zers.); 47,6%. — *4-Pentachlorphenylbutanon*-(2), C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>4</sub>, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kristalle aus A., F. 113 bis 114°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>5</sub>, Kristalle aus Eisessig, F. 237° (Zers.). — *Methylpentachlorbenzyläther*, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>OCl<sub>5</sub>, aus I beim Kochen mit Methanol u. überschüssiger NaOH oder Na-Methylat, F. 100–102°; 65%. — *Äthylpentachlorbenzyläther*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>5</sub>, analog, F. 65–66°; 75%. — *Propylpentachlorbenzyläther*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OCl<sub>5</sub>, analog, F. 43–44°;



70%. — *Butylpentachlorbenzyläther*,  $C_{11}H_{11}OCl_5$ , analog, Kp.<sub>0,3</sub> 139—139,5°;  $n_D^{20}$  1,5612; 66,5%. — *2.3.5.6-Tetrachlor-4-äthoxybenzaldehyddiäthylacetal*,  $C_{13}H_{16}O_3Cl_4$ , beim Kochen von II mit Na-Äthylat in A., Kp. 152°;  $n_D^{20}$  1,5350; 52,4%. — *2.3.5.6-Tetrachlor-4-äthoxybenzaldehyd*,  $C_8H_6O_2Cl_4$ , aus vorst. Acetal beim Kochen mit Essigsäure + wenig konz.  $H_2SO_4$ , Kristalle aus A., F. 106—107,5°; 59,5%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{15}H_{10}O_5N_2Cl_4$ , Kristalle aus Eisessig, F. 244—245° (Zers.). — *2.3.5.6-Tetrachlor-4-methoxybenzaldehyd*,  $C_8H_6O_2Cl_4$ , F. 119—120°; 32,8%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{14}H_8O_5N_2Cl_4$ , Kristalle aus Eisessig, F. 248—250° (Zers.). — *2.3.5.6-Tetrachlor-4-isopropoxybenzaldehyd*,  $C_{10}H_8O_2Cl_4$ , F. 102—103°; 40%; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{16}H_{12}O_5N_2Cl_4$ , Kristalle aus Eisessig, F. 238—239° (Zers.). — *Chloranit*, bei der Oxydation von 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methoxybenzaldehyd mit rauchender  $HNO_3$ , goldgelbe Kristalle aus Essigsäure, F. 285° (J. Amer. chem. Soc. 71. 2756—58. Aug. 1949. North Adams, Mass., Sprague Electric Comp., Res. Labor.)

HILLGER. 1030

**Enrico Knüßli, Synthetische Cardiotonica. Stickstoffhaltige aromatische Sulfone.** 1. Mitt. *p-Aminodiphenylsulfon* (I), u. entsprechend analoge Verbb., wurde durch Kondensation von Thiophenol-Na mit *p*-Nitrochlorbenzol, Oxydation des gebildeten Thioäthers zum Sulfon u. anschließende Red. der Nitrogruppe oder durch Rk. zwischen *p*-Acetylaminobenzol-sulfochlorid mit Bzl. in Ggw. von  $AlCl_3$  u. nachfolgende Hydrolyse gewonnen. Aus I wurde mit  $\beta$ -Chloräthyl-diäthylamin *N*-Diäthylaminoäthyl-*p*-aminodiphenylsulfon (VI) dargestellt. Auf analogem Wege wurden einige substituierte *N*-Diäthylaminoäthyl-*p*-aminodiphenylsulfone gewonnen. *N*-Diäthylaminoäthyl-*p*-aminophenyl- $\alpha$ -naphthylsulfon (VII) ist mit 50 mg/kg am Meerschweinchen bradykard. wirksam; die tox. Dosis ist 200 mg/kg. VI ist weniger akt. u. giftiger.

**Versuche** (Ausbeuten in Klammern): *Thiokresol*, aus *p*-Toluolsulfochlorid in sd. Eisessig mit Zn-Staub, nach Wasserdampfdest. Kristalle, F. 43° (88%). — *p-Chlorthiophenol*, analog aus *p*-Chlorbenzolsulfochlorid, F. 53° (74%). —  $\alpha$ -*Thionaphthol*, aus  $\alpha$ -Naphthalinsulfochlorid, Kp.<sub>2</sub> 138—140° (60%). — *p-Nitrodiphenylsulfid*, aus Thiophenol-Na u. *p*-Chlornitrobenzol in sd. absol. A., Kristalle aus A., F. 54° (80%). — *p-Nitrophenyl-tolylsulfid*, analog, F. 82° (91%). — *p-Nitro-p'-chloridiphenylsulfid*, analog, F. 87° (70%). — *p-Nitrophenyl- $\alpha$ -naphthylsulfid*, analog, F. 85° (52%). — *p-Nitrodiphenylsulfon*, aus *p*-Nitrodiphenylsulfid mit 30% ig.  $H_2O_2$  in sd. Eisessig, F. 142° (78%). — *p-Nitrophenyl-tolylsulfon*, analog, F. 171° (90%). — *p-Nitrophenyl-p-chlorphenylsulfon*, analog, F. 177° (98%). — *p-Nitrophenyl- $\alpha$ -naphthylsulfon*, analog, F. 157° (96%). — *p-Aminodiphenylsulfon* (I), aus *p*-Nitrodiphenylsulfon mit RANEY-Ni/ $H_2$  in Methanol bei 80—100° u. 80 atü in 2 Stdn., F. 174° (83%). — *p-Aminophenyl-p-tolylsulfon* (II), analog, F. 182° (81%). — *p-Aminophenyl-p-chlorphenylsulfon*, (VIII) analog, F. 184° (75%). — *p-Aminophenyl- $\alpha$ -naphthylsulfon*, analog, F. 202° (76%). — *p-Acetylaminodiphenylsulfon*, aus Acetylaminobenzolsulfochlorid u. Bzl. in Ggw. von 1,5 Mol  $AlCl_3$  in 3 Stdn. unter Erwärmen, Kristalle aus 50% ig. A., F. 195° (90%). Gibt beim halbst. Erhitzen mit 20% ig.  $HCl$  I (fast 100%). — *p-Acetylaminophenyl-p-chlorphenylsulfon*, analog, F. 192—194° (70%). Gibt beim Erhitzen mit 20% ig.  $HCl$  VIII. — *N-p-Toluolsulfonyl-p-aminodiphenylsulfon* (III), aus I mit *p*-Toluolsulfochlorid in Pyridin, Kristalle aus A., F. 192° (90%). — *N-p-Toluolsulfonyl-p-aminophenyl-p-tolylsulfon*, F. 215° (92%). — *N-p-Toluolsulfonyl-p-aminophenyl- $\alpha$ -naphthylsulfon*, analog, F. 229° (91%). — *N-Diäthylaminoäthyl-N-p-toluolsulfonyl-p-aminodiphenylsulfon* (IV), aus der Na-Verb. von III mit  $\beta$ -Chloräthyl-diäthylamin (V) durch 1std. Erhitzen, F. 127—128° (60%). — *N-Diäthylaminoäthyl-N-p-toluolsulfonyl-p-aminophenyl-p-tolylsulfon*, analog, F. 96—97° (88%). — *N-Diäthylaminoäthyl-N-p-toluolsulfonyl-p-aminophenyl- $\alpha$ -naphthylsulfon*, analog, F. 102°. — *N-Diäthylaminoäthyl-p-aminodiphenylsulfon* (VI, a) aus IV mit verd.  $H_2SO_4$  bei 130° (54%), b) aus I in Bzl., Nitrobenzol oder Dichlorbenzol mit V durch 1std. Erhitzen (66%), F. 68°; *Chlorhydrat*, F. 199°. — *N-Diäthylaminoäthyl-p-aminophenyl-p-tolylsulfon*, analog nach a oder b, F. 73° (79 bzw. 70%). *Chlorhydrat*, F. 197°. — *N-Diäthylaminoäthyl-p-aminophenyl-p-chlorphenylsulfonchlorhydrat* (VII), analog nach b, F. 192—194° (75%). — *N-Diäthylaminoäthyl-p-aminophenyl- $\alpha$ -naphthylsulfonchlorhydrat*, nicht krist. erhalten. (Gazz. chim. ital. 79. 621—29. Sept. 1949. Rom, Istituto super. di Sanita, Labor. di Chim. terap.)

K. FABER. 1040

**Janice Chung-Chin Chao, Peter P. T. Sah und John F. Oneto, Derivate von 2.4-Dichlorphenoxyessigsäurehydrazid.** Zur Prüfung auf pflanzenhormonale Wrkg. werden dargestellt: *2.4-Dichlorphenoxyessigsäureäthylester*,  $C_{10}H_{10}O_3Cl_2$ , durch Umsetzen von 2.4-Dichlorphenoxyessigsäure mit  $SOCl_2$  u. Behandeln des Säurechlorids mit A., Kp.<sub>6</sub> 149—150°. — *2.4-Dichlorphenoxyessigsäurehydrazid*,  $C_8H_8O_2N_2Cl_2$ , aus vorst. mit 85% ig. Hydrazinhydrat in sd. absol. A., aus A. Tafeln, F. 155—157°. — *2.4-Dichlorphenoxyessigsäurehydrazone* folgender *Aldehyde* bzw. *Ketone*: *Aceton*,  $C_{11}H_{12}O_2N_2Cl_2$ , aus Aceton u. I in sd. 95% ig. A., aus A., F. 144—145°. *Benzaldehyd*,  $C_{15}H_{12}O_2N_2Cl_2$ , F. 185°. *o*-Chlorbenz-



aldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 193°. *p*-Chlorbenzaldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, F. 185—186°. *2,4*-Dichlorbenzaldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, F. 197—198°. *3,4*-Dichlorbenzaldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, F. 182°. *Salicylaldehyd*-, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 191°. *p*-Oxybenzaldehyd-, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 214—216°. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd-, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 198—199°. *Acetophenon*-, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 169°. *p*-Chloracetophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 165—166°. *Propiophenon*-, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 136—137°. *Furfur*ol-, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 166—167°. *p*-Bromacetophenon-, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br, F. 157—161°. *Benzalaceton*-, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 189—191°. *p*-Chlorbenzalaceton-, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 185—187°. *p*-Methoxybenzalaceton-, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 204°. *Vanillin*-, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 182—184°. *Cyclohexanon*-, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 130 bis 132°. *Acetessigester*-, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 117—119°. *Citral*-, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 114—116°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 506—08. Juli/Aug. 1949. San Francisco, Calif., Univ., Coll. of Pharmacy.)

GOLD. 1140

K. E. Hamlin und Arthur W. Weston, *Synthese von N*-[3'-Methoxybenzyl]-*N*-methyl-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin. Der Vgl. der physikal. Eigg. des durch Synth. gewonnenen *N*-[3'-Methoxybenzyl]-*N*-methyl-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamins (V) mit dem aus Fagara coco gewonnenen Alkaloid ergab, daß V nicht ident. ist mit  $\alpha$ -Fagarin. Der als Ausgangsmaterial verwendete Myristinaldehyd wurde aus Isomyristicin nach einer modifizierten Meth. von MILAS (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 2342) gewonnen u. mit Nitromethan in das entsprechende Nitrostyrol (I) übergeführt. Letztgenannte Verb. läßt sich mit LiAlH<sub>4</sub> zum entsprechenden Äthylendiamin (II) reduzieren; nachfolgende Umsetzung mit 3-Methoxybenzaldehyd u. katalyt. Red. der entstandenen SCHIFF'schen Base liefert *N*-[3'-Methoxybenzyl]-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin (III). Beim Kochen von III mit HCO<sub>2</sub>H resultiert *N*-Formyl-*N*-[3'-methoxybenzyl]-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin (IV) u. daraus bei der Red. mit LiAlH<sub>4</sub> in sd. Ae. V.

Versuch: *Isomyristicin*, aus Myristicin (Kp.<sub>2</sub> 118—120°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5385) beim Behandeln mit alkoh. KOH, F. 42—44°, Kp., 110—115°; 89% (Ausbeute). — *Myristinaldehyd*, aus Isomyristicin bei der Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F. 130—131°; 51%. —  $\alpha$ -Thiono- $\beta$ -[3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyl]-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>S, bei der Hydrolyse von 5-Myristicinalrhodamin, gelbe Kristalle aus Dioxan, F. 227—228° (Zers.). —  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -[3-methoxy-4,5-methylendioxyphenyl]-propionsäure, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N, aus vorst. Verb. u. Hydroxylamin, aus Toluol, F. 159—160°; 92%. — 3-Methoxy-4,5-methylendioxy- $\beta$ -nitrostyrol (I), C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, beim Aufbewahren von Myristicinaldehyd u. Nitromethan bei Ggw. von *n*-Amylamin in A. bei Zimmertemp. unter Lichtausschluß, Kristalle aus Butanol, F. 210—211°; 90%. — 3-Methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin (II), aus vorst. Verb. bei Einw. von LiAlH<sub>4</sub> in Ae. (24 Stdn.), Kp., 132°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5507; 49%; *Hydrochlorid*, F. 164,5°; *Pikrat*, F. 192—193°. — *N*-[3'-Methoxybenzyl]-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus vorst. Verb. u. 3-Methoxybenzaldehyd in sd. Ae., wachsartig, F. 39—41°, Kp.<sub>0,75</sub> 215°; 82%. — *N*-[3'-Methoxybenzyl]-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin (III), C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus vorst. Verb. bei der Hydrierung in Methanol bei Ggw. von RANEY-Ni unter 2 at Druck, zähe Fl., Kp.<sub>0,75</sub> 210—215°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5726; 80%; *Hydrochlorid*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·HCl, Kristalle aus Essigester, F. 142—143°; *Oxalat*, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N·C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Kristalle aus A., F. 222° (Zers.). — *N*-Formyl-*N*-[3'-methoxybenzyl]-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin (IV), C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>N, aus III beim Kochen mit wasserfreier HCO<sub>2</sub>H (48 Stdn.), Kristalle aus Essigester, F. 88—90°. — *N*-[3'-Methoxybenzyl]-*N*-methyl-3-methoxy-4,5-methylendioxyphenäthylamin (V), C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, aus IV bei der Red. mit LiAlH<sub>4</sub> in sd. Ae., zähes Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 198—200°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5643; *Hydrochlorid*, Kristalle aus A., F. 170—171°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2210—12. Juni 1949. North Chicago, Ill., Abbott-Laborr., Org. Res. Dep.)

HILLGER. 1220

V. Prelog, P. Barman und M. Zimmermann, *Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes*. 51. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Gültigkeitsgrenzen der Bredtschen Regel. Eine Variante der Robinsonschen Synthese von cyclischen ungesättigten Ketonen*. (50. vgl. C. 1950. II. 24.) Wie in früheren Mitteilungen gezeigt wurde, liefern Verbb. I beim Erhitzen mit HCl in Eisessig bicycl. Ketone, die die Konst. II besitzen, wenn die Ausgangsverb. I einen 6- oder 7-Ring enthält, während Verbb. I mit 9- bzw. mehrgliedrigen Ringen Verbb. der Konst. III ergeben. Die Verb. I mit einem 8-Ring gibt ein Gemisch der Verb. II u. III. Die Verbb. III verstoßen formell gegen die BREDTSCHE Regel, die eine Doppelbindung am Brückenkopf eines bicycl. Syst. nicht erlaubt. Um zu prüfen, wieweit diese Aussagen von dem angewandten Verf. abhängig sind, haben Vff. jetzt untersucht, wie sich die entsprechenden 1-[ $\gamma$ -Chlorcrotyl]-deriv. IV bei der Behandlung mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verhalten, da nach WICHTERLE u. Mitarbeitern (vgl. Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 13. [1943.] 300 u. früher) Verbb., die den  $\gamma$ -Chlorcrotylrest enthalten, bei Einw. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\gamma$ -Oxobutyl-deriv. liefern. Die Verbb. IV mit 6-, 7-, 8- u. 13-Ring wurden aus  $\gamma$ -Chlorcrotylchlorid [1,3-Dichlorbuten-(2)]; es wurde das stabilere, niedrigsd. Isomere verwendet] u. den Na-

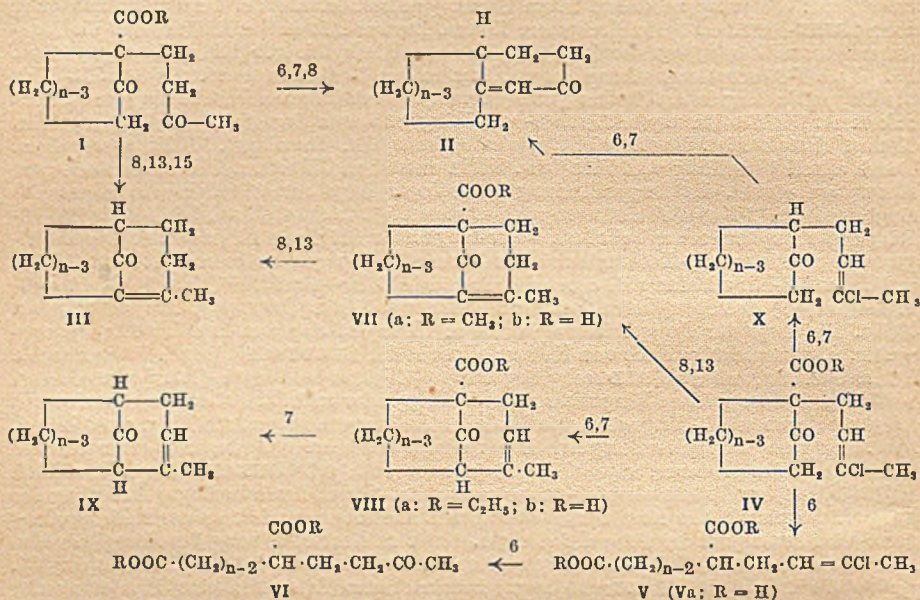


Salzen der *Cyclanon-2-carbonsäure-(1)-ester* dargestellt, wobei bestimmte Reaktionsbedingungen eingehalten werden mußten, da sonst durch das Kondensationsmittel (Nä-Äthylat) der Ring der Verb. IV unter Bldg. von V aufgespalten wird. Die Dicarbonsäuren Va geben mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die Verb. VI, wie am Beispiel von Va (n = 6) gezeigt werden konnte. Aus den Verbb. IV entstehen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Cl-freie, bicycl. Verb., wobei jedoch keine Decarboxylierung stattfindet, so daß ungesätt., bicycl. β-Ketocarbonsäure-ester (bzw. die entsprechenden freien Säuren) entstehen, die bei Oxydation mit CrO<sub>3</sub> nach KUHN-ROTH ca. 1 Mol Essigsäure liefern. Daraus läßt sich schließen, daß die Kondensation unabhängig von der Ringgröße zu einem Methylbicyclo-[1.3.x]-alkensyst. führt. Wie die UV-Absorptionsspektren zeigen, liegt in den Reaktionsprodd. mit 8- u. 13-Ring die Doppelbindung in α.β-Stellung zum Carbonyl, so daß diesen Verbb. die Konst. VIIa zukommt. Die Reaktionsprodd. mit 6- u. 7-Ring enthalten dagegen die für α.β-ungesätt. Ketone charakterist. Bande nicht, weshalb ihnen Vff. die Konst. VIIIa zuschreiben. Durch alkal. Verseifung von VIIa bzw. VIIIa entstehen VIIb bzw. VIIIb, die nach dem Absorptionsspekt. die Doppelbindung in analoger Lage enthalten wie die Ester. Die ringhomologen β-Ketocarbonsäuren spalten verschied. leicht CO<sub>2</sub> ab. Die Säure mit 13-Ring decarboxyliert schon bei alkal. Verseifung unter Bldg. von III (n = 13). Die niedrigeren ringhomologen β-Ketocarbonsäuren lassen sich dagegen isolieren. VIIIb mit 7-Ring u. VIIb mit 8-Ring lassen sich durch Erhitzen mit Chinolin auf 240° glatt zu IX (n = 7) u. III (n = 8) decarboxylieren, während VIIIb mit 6-Ring hierbei prakt. unverändert bleibt. Die Lage der Doppelbindung in IX u. III ergibt sich aus dem UV-Absorptionsspekt. u. entspricht im Falle von III formell nicht der BREDT'schen Regel. Daraus ergibt sich also erneut, daß die BREDT'sche Regel ihre Gültigkeit bei Bicyclo-[1.3.x]-alkenderivv. verliert, wenn der größere Ring mindestens 8-Ringglieder enthält. Bei dem nächstniederen Ringhomologen mit 7-Ring wäre, wie Modellbetrachtungen zeigen, die Bldg. eines bicycl. Syst. mit einer Doppelbindung am Brückenkopf aus ster. Gründen mit einer starken Deformation des planaren, trigonalen σ-Elektronensyst. (vgl. COUKON, Quart. Rev. Biol. 1. [1947.] 144) am Brückenkopf-C-Atom verbunden. Die dadurch bedingte Änderung der Form u. der räumlichen Lage der „Bahn“ des 4. Elektrons würde zu einer Entkoppelung des π-Elektronensyst. der Doppelbindung u. damit zu einer Erhöhung des Energieniveaus führen, die eine solche Doppelbindung sehr instabil machen würde. Nach Ansicht der Vff. stellen die durch die BREDT'sche Regel beschriebenen Tatsachen eine Hinderung der Resonanz der beiden π-Elektronen bei einer Doppelbindung dar u. gehören demnach zu den einfachsten Fällen der ster. Hinderung der Resonanz von π-Elektronen (vgl. DEWAR, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford 1949, p. 200). Die beobachtete Abhängigkeit des Extinktionskoeff. der bei 250 mμ liegenden Absorptionsbande der Verb. VII u. III von der Ringgröße stellt wahrscheinlich ebenfalls eine Folge der ster. Hinderung der Resonanz, in diesem Falle der π-Elektronenpaare der Doppelbindung u. des Carbonyls dar. Bei den Verbb. III wurden bisher folgende Werte beobachtet: n = 8, log ε = 3,75; n = 9, log ε = 3,9; n = 10, log ε = 4,1; n = 13, log ε = 4,1; n = 15, log ε = 4,15. — Der Unterschied im Verlauf der Cyclisierung bei den Verbb. I u. IV liegt wahrscheinlich darin, daß bei der Cyclisierung von I mit wss. HCl in Eisessig zuerst die Verseifung u. Decarboxylierung u. dann erst die Cyclisierung stattfindet. Die Verb. IV lassen sich nämlich durch Kochen mit HCl u. Eisessig in X überführen, die bei 6- u. 7gliedrigem Ring mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenso wie die Verb. I die α.β-ungesätt. Ketone II geben. Diese Rkk. stellen eine Variante der ROBINSON'schen Synth. (DU FEU, MC QUILLIN u. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1937. 53) unter Verwendung des techn. leicht zugänglichen γ-Chlorotrylchlorids (DCB der E. I. DU PONT DE NEMOURS, Wilmington, Del.) an Stelle der quaternären Base aus 4-Dimethylaminobutenon-(2) („Mannichbase“) dar.

Versuche: 1-γ-Chlorotryl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (IV, n = 6), C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>Cl, durch Zugeben von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester u. dann 1,3-Dichlorbuten-(2) zu einer Lsg. von Na in A. u. anschließendes 4std. Kochen, Kp.<sub>0,05</sub> 87 bis 90°. Phenylsemicarbazon, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus Chlf.-Methanol, F. 142°. — Δ<sup>3,4</sup>-4-Methylbicyclo-[1.3.3]-nonanon-(9)-carbonsäure-(1) (VIIIb, n = 6), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, IV (n = 6) wird in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. diese Lsg. nach 5 Tagen auf Eis gegossen; die Trennung vom gleichzeitig gebildeten Äthylester wird durch Behandeln mit NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. erreicht, aus Bzl. Kristalle, F. 139°; sublimiert im Hochvakuum bei 100°; UV-Absorption vgl. Original. Äthylester (VIIIa, n = 6), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 82–84°; UV-Absorption vgl. Original; Phenylsemicarbazon, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 206–207°; Absorptionsmaximum bei 250 mμ (log ε = 4,4). Verseifung von VIIIa (n = 6) mit 10% ig. methanol. KOH ergibt VIIIb (n = 6). — 4-Methylbicyclo-[1.3.3]-nonanon-(9)-carbonsäure-(1), C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, durch Hydrierung von VIIIb (n = 6) in A. mit vorhydriertem Pd-BaCO<sub>3</sub>-Katalysator; nach Sublimation im Hochvakuum bei 100°, F. 142°. — 1-γ-Chlorotryl]-cyclohexanon-(2) (X, n = 6), durch Kochen von IV (n = 6) mit konz. HCl + Eisessig, Kp.<sub>12</sub> 120–130°.



*Phenylsemicarbazon*, C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>ON<sub>3</sub>Cl, aus Chlf.-Methanol, F. 150–151° – Δ<sup>1,9</sup>-Octalon-(2) (II, n = 6), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, aus X (n = 6) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>13</sub> 120–125°. *Semicarbazon*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 205°; UV-Absorption vgl. Original. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf.-A., F. 170–171°; Absorptionsmaxima bei 260 mμ (log ε = 4,34) u. 375 mμ (log ε = 4,50). *Phenylsemicarbazon*, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 198–199°. – α-[γ-Chlorcrotyl]-pimelinsäurediäthylester (V, n = 6), C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>.



O<sub>4</sub>Cl, durch Zugeben von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester u. dann 1,3-Dichlorbuten-(2) zu einer Lsg. von Na in A.-Bzl. (1:1) u. anschließendes 4std. Kochen, Kp.<sub>0,03</sub> 116–120°; Verseifung mit alkoh. KOH ergibt die *freie Säure* (Va, n = 6), C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl, aus Ligroin-Essigester, F. 57–58°. – α-[γ-Oxobutyl]-pimelinsäure (VI, n = 6), C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>, aus Va (n = 6) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus Ligroin-Essigester, F. 85–86°. – 1-[γ-Chlorcrotyl]-cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (IV, n = 7), C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Cl, aus Cycloheptanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester u. 1,3-Dichlorbuten-(2) analog dem niederen Homologen, Kp.<sub>0,1</sub> 109–110°. – Δ<sup>7,8</sup>-7-Methylbicyclo-[1.3.4]-decenon-(10)-carbonsäure-(1)-äthylester (VIIIa, n = 7), durch Zutropfen von 12 g IV (n = 7) zu 15 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter starkem Rühren, Kp.<sub>0,01</sub> 90–92°; *Semicarbazon*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus A., F. 189°; *Phenylsemicarbazon*, C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus Chlf.-Methanol, F. 222°; Absorptionsmaximum bei 250 mμ (log ε = 4,5). Verseifung von VIIIa (n = 7) mit methanol. KOH ergibt die *freie Säure* (VIIIb, n = 7), C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, die in geringer Menge auch direkt bei der Cyclisierung entsteht, aus Chlf., F. 174°; sublimiert im Hochvakuum bei 130°; UV-Absorption vgl. Original. – Δ<sup>7,8</sup>-7-Methylbicyclo-[1.3.4]-decenon-(10) (IX, n = 7), C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O, durch Erhitzen von VIIIb (n = 7) mit Chinolin auf 245°, Kp.<sub>0,05</sub> 55°; UV-Absorption vgl. Original. *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>, aus Chlf., F. 223°; Absorptionsmaximum bei 226 mμ (log ε = 4,2). – 1-[γ-Chlorcrotyl]-cycloheptanon-(2) (X, n = 7), durch Kochen von IV (n = 7) mit konz. HCl + Eisessig, Kp.<sub>11</sub> 137–142°. *Phenylsemicarbazon*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>3</sub>Cl, aus Chlf.-Methanol, F. 129 bis 130°. – Δ<sup>1,11</sup>-Bicyclo-[0.4.5]-undecenon-(10) (II, n = 7), aus X (n = 7) beim Verühren mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>11</sub> 135–137°; *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>3</sub>, aus Methanol, F. 212–214°; Absorptionsmaximum bei 270 mμ (log ε = 4,5). – 1-[γ-Chlorcrotyl]-cyclooctanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester (IV, n = 8), C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>Cl, analog den niederen Homologen aus Cyclooctanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester, Kp.<sub>0,05</sub> 95–96°. – Δ<sup>7,8</sup>-8-Methylbicyclo-[1.3.5]-undecenon-(11)-carbonsäure-(1)-methylester (VIIa, n = 8), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, aus IV (n = 8) mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aus PAe., F. 70–71°; UV-Absorption vgl. Original; bleibt bei Behandlung mit GIRARD-Reagens T im nichtreagierenden Anteil u. läßt sich weder in ein Oxim, noch in ein Semicarbazon überführen. Die *freie Säure* (VIIb, n = 8), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, entsteht bei der Cyclisierung in geringer Menge, aus Bzl., F. 175°; sublimiert im Hochvakuum bei 110°; UV-Absorption vgl. Original. – Δ<sup>7,8</sup>-8-Methylbicyclo-[1.3.5]-undecenon-(11) (III, n = 8), C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O, durch Erhitzen von VIIb (n = 8) mit Chinolin auf 240°



Kp.<sub>0.1</sub> 100—110°; UV-Absorption vgl. Original; das Infrarotspektr. war prakt. ident. mit dem der früher durch Cyclisation von 1-[ $\gamma$ -Oxobutyl]-cyclooctanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester erhaltenen Verb., der Vff. dieselbe Konst. zuschreiben. — *Cyclotridecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester*, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, aus Cyclotridecanon nach den früher beschriebenen Verf., aus PAe., F. 64°. — *1-[ $\gamma$ -Chlorcrotyl]-cyclotridecanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester* (IV, n = 13), aus vorst. Verb. analog den niederen Homologen; Rohprod., Kp.<sub>0.05</sub> 130—135°. —  $\Delta^{12,13}$ -13-Methylbicyclo-[1.3.10]-hexadecenon-(16)-carbonsäure-(1)-methylester (VIIa, n = 13), aus vorst. Verb. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>0.06</sub> 120°. —  $\Delta^{12,13}$ -13-Methylbicyclo-[1.3.10]-hexadecenon-(16) (III, n = 13), C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O, durch Verseifung des vorst. Esters mit methylalkoh. KOH, aus verd. A.u. nach Sublimation im Hochvakuum, F. 59,5°; die Verb. gibt keine F.-Depression mit der aus dem 1-[ $\gamma$ -Oxobutyl]-deriv. I (n = 13) durch Einw. von Eisessig u. Salzsäure erhaltenen Verb. C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O (aus verd. A., F. 60°). (Helv. chim. Acta 32, 1284—96. 15/6. 1949.) CORTE. 1970

V. Prelog und M. Zimmermann, 5.6.7.8-Tetrahydroindanon-(5). Die vom Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester-Natrium (I) ausgehende Synth. von 5.6.7.8-Tetrahydroindanon-(5) (II) wird beschrieben.

Versuche: 1-[ $\gamma$ -Chlorcrotyl]-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (III), C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>Cl. Zu einer Lsg. von I in A. wird langsam  $\gamma$ -Chlorcrotylchlorid (IV) gegeben u. das Ganze 44 Std. bei 0° verrührt, Neutralisieren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kp.<sub>0.1</sub> 81—87°. — 1-[ $\gamma$ -Chlorcrotyl]-cyclopentanon-(2) (V), durch 4std. Kochen von III mit Eisessig + konz. HCl. Phenylsemicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>3</sub>Cl, aus wss. Methanol Kristalle, F. 122°. — 5.6.7.8-Tetrahydroindanon-(5) (II), durch Versetzen von V mit 90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Eiskühlung u. 15std. Verrühren bei Zimmertemp., Kp.<sub>11</sub> 107—112°; Ausbeute 43%. Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, aus n-Butanol, F. 220°. Phenylsemicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ON<sub>3</sub>, aus Chlf. + Methanol Kristalle, F. 200—201°;  $\lambda_{\max}$  = 234 u. 280 m $\mu$ , log  $\epsilon$  = 4,35 u. 4,52. — 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf. + Methanol Kristalle, F. 199,5°. — Hexahydroindanon-(5), a) durch Hydrierung von II in A. in Ggw. von vorhydriertem Pd/BaCO<sub>3</sub>; b) durch Oxydation des Hydrierungsprod. von II, das man bei Anwendung von PtO<sub>2</sub> in Eisessig erhält, mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig. Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>, aus wss. Methanol, F. 193—195°. Phenylsemicarbazon, C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>3</sub>, aus A. Kristalle, F. 188°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus Chlf. + A. Kristalle, F. 163—164°. —  $\alpha$ -[ $\gamma'$ -Chlorcrotyl]-adipinsäure, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>Cl, 3½ std. Kochen von I mit IV in A. (vgl. Darst. von III) ergibt den Diäthylester (C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>Cl, Kp.<sub>0.04</sub> 98°), der durch Kochen mit konz. HCl + Eisessig verseift wird, aus Ligroin + Essigester Kristalle, F. 74—75°. (Helv. chim. Acta 32, 2360—63. 1/12. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) HENKEL 2650

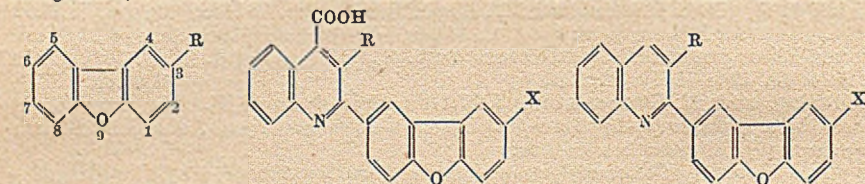
Alain Horeau und Jean Jacques, Die Darstellung von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-2-naphthoesäure. Zum Aufbau gewisser Substanzen mit östrogenen Wirksamkeit wurde 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-2-naphthoesäure (I) dargestellt (vgl. auch WIELAND u. MIESCHER, Helv. chim. Acta 31, [1948.] 1844). Der Weg der Darst. der I (vgl. auch PRICE u. KAPLAN, J. Amer. chem. Soc. 66, [1944.] 477) verlief über folgende Substanz: Anisylidenmalonester, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus Anisaldehyd u. Malonester in Bzl. in Ggw. von Piperidin, Kp.<sub>12</sub> 215 bis 217°; Ausbeute 86%. Anisylmalonester, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, durch Hydrieren des vorst. in Ggw. von RANEY-Ni, Kp.<sub>12</sub> 192—193°; Ausbeute 92%. — p-Methoxybenzylbernsteinsäure, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, aus dem vorst. mit Bromessigsäureäthylester u. Verseifen u. Decarboxylieren des erhaltenen Triesters vom Kp.<sub>17</sub> 238—240°. — 6-Methoxy-4-tetralon-2-carbonsäure, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, durch Cyclisieren des Anhydrids der vorst. beschriebenen Säure (vgl. HAWORTH, JONES u. WAY, C. 1943. II. 716); liefert bei der Red. nach der von HUANG-MINLON (J. chem. Soc. [London] 1938. 2001) modifizierten WOLFF-KISHNER-Rk. I. — 6-Methoxy-1-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-2-naphthoesäuremethylester, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, durch Hydrieren von 6-Methoxy-1-tetralon-2-carbonsäuremethylester in Ggw. von RANEY-Ni, F. 130°. — 6-Methoxy-3,4-dihydro-2-naphthoesäure, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, durch Verseifen des vorst. mit alkoh. NaOH, F. 172°; liefert bei der katalyt. Hydrierung gleichfalls I. — 6-Methoxy-2-naphthoesäure, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, durch Verseifen von 6-Methoxy-2-cyanaphthalin (erhalten aus der entsprechenden Bromverb.); Ausbeute 90%. — I, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, durch Red. der vorst. mit Na in Isoamylalkohol, F. 150°; Ausbeute 75%. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1873—75. 13/6. 1949.) GOLD. 2700

Henry Gault und Gregoire Kalopissis, Untersuchungen in der Acenaphthenreihe. 1-Bromacenaphthen, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Br, durch Einleiten von HBr in eine essigsäure Lsg. von Acenaphthenol (I), F. 73°; Ausbeute 80%. Bei dem Vers., das Br in alkoh. Lsg. mit KCN gegen CN auszutauschen, wurden gemischte Äther erhalten, in denen die Alkohole eingegangen waren. — 1-Methoxyacenaphthen, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O, gelbes Öl, Kp.<sub>16</sub> 160—161°. — 1-Äthoxyacenaphthen, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O, gelbes Öl, Kp.<sub>16</sub> 171—172°. — 1-Isoamylxyacenaphthen, C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O, gelbes Öl, Kp.<sub>18</sub> 191—192°. — 1,5-Dibromacenaphthen (II), C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>, durch Bromieren von I in essigsaurer Suspension, aus der klaren Reaktionslsg. als Nd., aus Chlf. + Eisessig,



F. 116—117°; liefert bei der Bichromatoxydation 4-Bromnaphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid. — 5-Brom-1-methoxyacenaphthen, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>OBr, aus II mit Methylat in methanol. Lsg., gelbe Kristalle, F. 72—73°. — 2-[Oxymethyl]-acenaphthenon, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus Acenaphthenon u. Formaldehyd in W. in Ggw. von Ba(OH)<sub>2</sub>, aus Essigsäure, F. 213—215°; Ausbeute 90—92%; Acetat, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, F. 176—177°; Benzoat, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, F. 255°. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 624—25. 26/9. 1949.) CORTE. 2750

Ng. Ph. Buu-Hoï und René Royer, Über die Reaktionsfähigkeit von Dibenzofuran und seinen Isologen. Dibenzofuran (I) wird durch N-Bromsuccinimid in das 3-Bromderiv. (II) übergeführt, auch Rk. mit Säurechloriden nach FRIEDEL-CRAFTS führt bei I zu 3-Acyl-



II R = Br

III R = CO-R'

V R = X = H

VII R = CH<sub>3</sub>; X = H

VIII R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = H

XI R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = H

XII R = H; X = Br

XIII R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Br

Va R = X = H

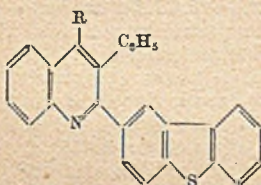
VIIa R = CH<sub>3</sub>; X = H

VIIIa R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; X = H

XIa R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = H

XIIa R = H; X = Br

XIIIa R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Br



XIV R = COOH

XIVa R = H

verb. (III), bei weiterer Einw. werden in beiden Fällen 3,6-Disubstitutionsprodd. erhalten. Die Reaktionsfähigkeit von I ist geringer als die von Carbazol u. etwas größer als die von Dibenzothiophen. Bei Fluoren

treten Acylreste bei FRIEDEL-CRAFTS-Rkk. in 2-Stellung ein, bei Oxydation der so erhaltenen Prodd. entstehen Fluorenderivate. Vff. beschreiben verschied. Umsetzungen der III u. von II, bes. das Verb. bei der PFITZINGER-Rk. mit Isatin. Die physiol. Wrkg. einiger dargestellter Verb. wurde untersucht. — 3-Bromdibenzofuran (II), a) aus I u. N-Bromsuccinimid (mehr als 2 Mol) in CCl<sub>4</sub> beim Kochen am Rückfluß, b) aus I u. Br<sub>2</sub> in Eisessig in Ggw. von J<sub>2</sub> bei 0°, Platten aus A., F. 108—109°. Bei Meth. b) entsteht als Nebenprod. wenig 3,6-Dibromdibenzofuran, aus A., F. 186°. — 3-Bromdibenzothiophen, aus Dibenzothiophen in N-Bromsuccinimid in schlechter Ausbeute, Nadeln aus A., F. 125°. Katalyt. wirken bei der Rk. Spuren von Me<sup>III</sup>-Chloriden. — 3-Acetyldibenzofuran (IV), beste Darstellungsmeth. aus I u. Acetylchlorid (2 Mol) in CS<sub>2</sub> mit AlCl<sub>3</sub>, aus A., F. 80—81°, Kp.<sub>15</sub> ~200°, Kp.<sub>25</sub> 220—225°. Daneben entsteht 3,6-Diacetyldibenzofuran, Nadeln aus A., F. 162°. Cinchoninsäure V, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, aus IV durch Kochen mit Isatin u. KOH in A., gelbes Pulver aus Essigsäure, F. 245—246° (Zers.); Solvat, F. 182—185°. — Chinolinderiv. Va, C<sub>21</sub>H<sub>13</sub>ON, durch Decarboxylierung von V im Vakuum, gelbliche Nadeln aus A.-Bzl., F. 139°, zeigt in Lsg. Fluorescenz; Pikrat, gelbe Nadeln aus A.-Toluol, F. 220 bis 221°, Zers. von 195—200° an. — Die folgenden Derivv. von I wurden, wo nicht anders angegeben, analog IV bzw. V u. Va dargestellt. 3-Propionylidibenzofuran (VI), Nadeln aus A., F. 97°, Kp.<sub>15</sub> 229—231°; 3,6-Dipropionylidibenzofuran, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 141°; Cinchoninsäure VII, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 298—300° (Zers.); Chinolinderiv. VIIa, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON, Nadeln aus A., F. 110°; Pikrat, gelbe Nadeln aus Bzl., Zers. 230°, F. >244°. — 3-n-Butyryldibenzofuran, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 65°, Kp.<sub>15</sub> 233°; 3,6-Di-n-butyryldibenzofuran, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Nadeln aus A.-Bzl., F. 136°, Kp.<sub>15</sub> 280 bis 285°; Cinchoninsäure VIII, C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, entsteht in schlechterer Ausbeute aus V u. VII, gelbes Pulver aus Essigsäure, F. 301—303° (Zers.); Chinolinderiv. VIIIa, C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>ON, Nadeln aus A., F. 141°; Pikrat, gelbe Nadeln aus Bzl., Zers. >215°, F. 245—247°. — 3-Isobutyryldibenzofuran (IX), C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 57°, Kp.<sub>15</sub> 215—218°; daneben entsteht eine nicht untersuchte Verb., Nadeln aus Bzl., F. 185°; 3-Isobutyryldibenzofuran C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O, aus X mit amalgamiertem Zn u. HCl bei Ggw. von Toluol, Kp.<sub>18</sub> 195—196°. — 3-n-Valeroyldibenzofuran, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 99°, Kp.<sub>15</sub> 233—235°. — 3-Caproyldibenzofuran, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 87°, Kp.<sub>18</sub> 242°. — 3-Furoyldibenzofuran, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 84°, Kp.<sub>15</sub> 262—264°. — 3-Phenacetyldibenzofuran, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 117°; α,β-Diphenyl-β-dibenzofuryl-(3)-äthylen (X), C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O, aus der vorst. Verb. in Ae. mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>MgBr u. Dehydratation des entstandenen Alkohols durch Erhitzen mit HCOOH, Nadeln aus Essigsäure, F. 143°, Kp.<sub>10</sub> 310—312°; Dibromid (?), aus A.-Bzl., F. 207°; Cinchoninsäure XI, C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 247—251° (Zers.);



*Chinolinderiv. XIa*, C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ON, schwachgelbe Nadeln aus A.-Bzl., F. 194°; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, Zers. von 240° an, F. 262—264°. — *3-Brom-6-acetyldibenzofuran*, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Br, aus II analog IV während 67 Stdn., Nadeln aus A.-Bzl., F. 192°; *Cinchoninsäure XII*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NBr, gelbes Pulver aus Essigsäure, F. 290—295° (Zers.); *Chinolinderiv. XIIa*, C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ONBr, Nadeln aus A., F. 172°; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 235—240°. — *3-Brom-6-phenacetyldibenzofuran*, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Br, aus II u. Phenacetylchlorid analog IV, Platten aus A.-Bzl., F. 158°; *Cinchoninsäure XIII*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NBr, gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 280° (Zers.); *Chinolinderiv. XIIIa*, C<sub>27</sub>H<sub>16</sub>ONBr, Nadeln aus A.-Bzl., F. 196°; *Pikrat*, Nadeln aus Nitrobenzol, F. 235°, Zers. ab 215°. — *3-Phenacetyldibenzothiophen*, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>OS, aus Dibenzothiophen u. Phenacetylchlorid analog bei IV, Nadeln aus A., F. 100°; *Semicarbazon*, Nadeln aus Propylalkohol, F. 205—206°; *Oxim*, C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>OSN, Nadeln aus A., F. 149°, schwachgelbe Färbung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  $\alpha$ , $\beta$ -*Diphenyl- $\beta$ -dibenzothienyl-(3)-äthylen*, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>S, aus der vorst. Verb. analog X, Nadeln aus Eisessig, F. 150°, Kp.<sub>17</sub> >320°; *Cinchoninsäure XIV*, C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS, gelbe Kristalle aus Nitrobenzol, F. 245° (Zers.); *Chinolinderiv. XIVA*, C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>NS, Nadeln aus Bzl., F. 206°, Geruch nach Tabak, gelbgrüne Halochromie mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; *Pikrat*, gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 247 bis 249° (Zers.). — *2-Isobutyrylfluoren*, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O, aus Fluoren u. Isobutyrylchlorid analog IV, Nadeln aus A., F. 85°, Kp.<sub>14</sub> 227—230°; *2-Isobutyrylfluorenon*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus der vorst. Verb. mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Essigsäure am Rückfluß, gelbe Nadeln aus Bzl., F. 113°. Daneben entsteht *Fluorenon-2-carbonsäure*, wenig lösl. in Bzl., aus Essigsäure, F. >300°. — *2-Furoylfluoren*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, analog IV aus Fluoren u. Furoylchlorid, Nadeln aus A., F. 105°, Kp.<sub>15</sub> 264—265°. Durch Chromsäureoxydation entsteht *2-Furoylfluorenon*, C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A.-Bzl., F. 160—161°, rotorange Färbung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. —  $\beta$ -*Dibenzofuryl-(3)-propionsäure*, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus VI u. S in Morpholin nach WILLGERODT-KINDLER, u. Verseifung mit alkoh. KOH, Reinigung über den Methylester, Nadeln aus Ae.-Ligroin, F. 127—128°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 67. 175—90. März 1948. Paris, Univ.)

KRESSE. 3051

Ng. Ph. Buu-Hoi, Paul Cagniant und René Royer, *Ketonderivate von Acenaphthen, Fluoren und Dibenzothiophen*. (Vgl. vorst. Ref.) Unter Anwendung der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. werden durch Umsetzung aliph. Säurechloride mit *Acenaphthen* (I), *Fluoren* (II) u. *Dibenzothiophen* (III) eine Reihe neuer Ketone dargestellt. — *5-Caproylacenaphthen*, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O, aus I u. Caproylchlorid in CS<sub>2</sub>, bei 0° bis -5° mit AlCl<sub>3</sub> (1 Stde.) später bei Zimmertemp. (24 Stdn.) u. Zers. mit Eis u. verd. HCl, Kp.<sub>10</sub> 232—235°, aus Methanol Prismen, F. 44°. — *5-n-Heptanoylacenaphthen*, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O, analog, Kp.<sub>15</sub> 261—263°, aus Methanol Prismen, F. 38°. — *5-n-Octanoylacenaphthen*, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>10</sub> 248—250°, aus Methanol, F. 39°. — *5-n-Nonanoylacenaphthen*, C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O, Kp.<sub>9</sub> 259—262°, aus Methanol Prismen, F. 33—34°. — *5-n-Decanoylacenaphthen*, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>12</sub> 278—282°, aus A. Nadeln, F. 32°. — *5-n-Undecanoylacenaphthen*, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O, Kp.<sub>9</sub> 280—282°, aus A. Prismen, F. 35°. — *5-Lauroylacenaphthen*, C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O, Kp.<sub>0,05</sub> 218—220°, aus A. Nadeln, F. 43°. — *5-Myristoylacenaphthen*, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O, Kp.<sub>0,05</sub> 230—235°, aus A. Nadeln, F. 44°. — *5-Palmitoylacenaphthen*, C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>O, Kp.<sub>0,03</sub> 245—250°, aus A. Nadeln, F. 49—50°. — *5-Stearoylacenaphthen*, C<sub>30</sub>H<sub>41</sub>O, Kp.<sub>0,005</sub> 278—280°, aus A. Nadeln, F. 53°. — *2-Caproylfluoren*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O, analog aus II, Kp.<sub>0,1</sub> 202—205°, aus A. + Bzl. Blättchen, F. 113°. — *2-Caproylfluorenon*, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus dem vorst. mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in sd. Essigsäure, aus A. gelbe Nadeln, F. 123°. — *2-n-Heptanoylfluoren*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>0,10</sub> 230°, aus A. Prismen, F. 112°. — *2-n-Heptanoylfluorenon*, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, aus A. citronengelbe Nadeln, F. 128°; Ausbeute 80—85%. — *2-n-Octanoylfluoren*, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O, Kp.<sub>0,05</sub> 215°, aus A. Nadeln, F. 99°. — *2-n-Octanoylfluorenon*, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, aus A. citronengelbe Nadeln, F. 118°; Ausbeute 80%. — *2-n-Nonanoylfluoren*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O, Kp.<sub>0,02</sub> 210—215°, aus A. + Bzl. Blättchen, F. 108,5—109°. — *2-n-Nonanoylfluorenon*, C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus A. citronengelbe Nadeln, F. 121°. — *2-n-Decanoylfluoren*, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O, Kp.<sub>0,6</sub> 244—247°, aus A. + Bzl. Nadeln, F. 110°. — *2-n-Decanoylfluorenon*, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>, aus A. citronengelbe Nadeln, F. 118°. — *2-n-Undecanoylfluoren*, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O, Kp.<sub>0,025</sub> 225—230°, aus A. Nadeln, F. 106°. — *2-n-Undecanoylfluorenon*, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 116,5°. — *2-Lauroylfluoren*, C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O, Kp.<sub>0,05</sub> 230°, aus A. + Bzl. Nadeln, F. 98°. — *2-Lauroylfluorenon*, C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus A. gelbe Nadeln, F. 115°. — *2-Myristoylfluoren*, C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O, Kp.<sub>0,03</sub> 250—255°, aus A. + Bzl. Nadeln, F. 93°. — *2-Myristoylfluorenon*, C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus A. + Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 105°. — *2-Palmitoylfluoren*, C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O, Kp.<sub>0,05</sub> 250°, aus Bzl. Nadeln, F. 90°; Ausbeute 85—90%. — *2-Palmitoylfluorenon*, C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>, aus A. + Bzl. gelbe Blättchen, F. 96°. — *2-Dihydrohydnocarpoylfluoren*, C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O, Kp.<sub>0,1</sub> 270—272°, aus Bzl. + Methanol Nadeln, F. 76°. — *3-n-Heptanoyldibenzothiophen*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>OS, analog aus III, Kp.<sub>0,05</sub> 205—210°, aus Methanol Nadeln, F. 65°. — *3-n-Octanoyldibenzothiophen*, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>OS, Kp.<sub>0,08</sub> 225—228°, aus Methanol Blättchen, F. 78°. — *3-n-Decanoyldibenzothiophen*, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>OS, Kp.<sub>0,07</sub> 235—237°, aus Methanol Nadeln, F. 49°. — *3-n-Myristoyldibenzothiophen*, C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>OS, Kp.<sub>0,05</sub> 258—262°, aus Methanol Blättchen,



F. 63°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 473—82. Juli/Aug. 1949. Paris, Univ., Radium-Inst., Labor. für organ. Chem.) GOLD. 3051

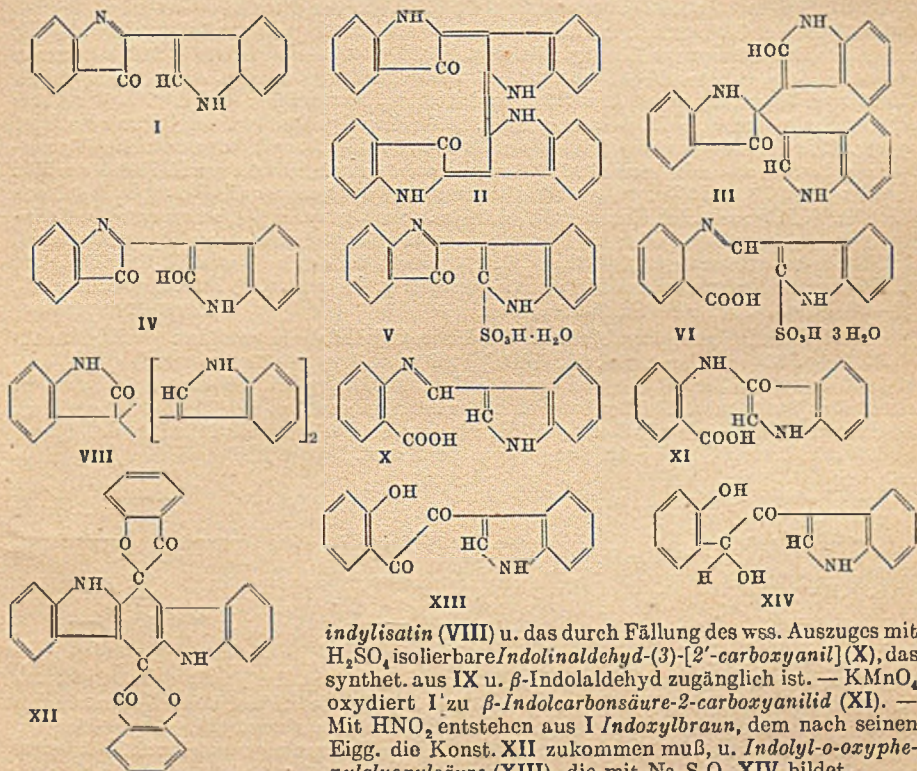
F. F. Blicke und Don G. Sheets, *Derivate des Thionaphthens*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. II. 60.) 2-Oxymethylthionaphthen (I) läßt sich in 99%ig. Ausbeute durch Red. von Thionaphthencarbonsäure-(2) (II) mit LiAlH<sub>4</sub> u. in 56%ig. Ausbeute durch Umsetzung von Thionaphthenylatrium mit Formaldehyd gewinnen. I gibt mit SOCl<sub>2</sub> die entsprechende 2-Chlormethylverb. (III), welch letztere sich mit KCN in 2-Cyanmethylthionaphthen überführen läßt. Die Cyanverb. liefert bei der Hydrolyse in 93%ig. Ausbeute Thionaphthenssigssäure-(2). Für die Synth. von N.N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-[thionaphthenyl-(2)-methyl]-äthylendiamin wurde N.N-Dimethyl-N'-phenyläthylendiamin mit NaNH<sub>2</sub> u. danach mit III umgesetzt; analog wurde N.N-Dimethyl-N'-[pyridyl-(2)]-N'-[thionaphthenyl-(2)-methyl]-äthylendiamin erhalten. Durch Red. von Thionaphthencarbonsäure-(3) mit LiAlH<sub>4</sub> erhält man 3-Oxymethylthionaphthen in 96%ig. Ausbeute. Das aus letztgenannter Verb. mit Benzoylchlorid erhaltliche Benzoat ist ident. mit dem aus 3-Chlormethylthionaphthen u. Na-Benzoat dargestellten Ester. 3-Oxythionaphthen (IV) reagiert mit Chloressigsäuremethyl ester unter Bldg. von Thionaphthenyl-(3)-oxyessigsäuremethyl ester. Aus IV u. β-Diäthylaminoäthylchloridhydrochlorid bei Ggw. von Na-Methylat wurde 3-[β-Diäthylaminoäthoxy]-thionaphthen synthetisiert. 3-Acetylthionaphthen gibt beim Behandeln mit Paraformaldehyd u. Dimethylaminhydrochlorid 3-[β-Dimethylaminopropionyl]-thionaphthenhydrochlorid. Bei der Umsetzung von 3-Chlormethylthionaphthen (V) mit N.N-Dimethyl-N'-phenyläthylendiamin u. NaNH<sub>2</sub> entsteht N.N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-[thionaphthenyl-(3)-methyl]-äthylendiamin u. aus N.N-Dimethyl-N'-[pyridyl-(2)]-äthylendiamin u. V in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> N.N-Dimethyl-N'-[pyridyl-(2)]-N'-[thionaphthenyl-(3)-methyl]-äthylendiamin.

Versuche: 2-Oxymethylthionaphthen (I), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S, aus II durch Red. mit LiAlH<sub>4</sub> in sd. Ae. oder beim Leiten von Formaldehyd in eine Lsg. von Thionaphthenyl-Na in Ae. unter Eiskühlung, Kristalle aus PAe., F. 99—100°, Kp.<sub>1.5</sub> 123—125°. — 2-Chlormethylthionaphthen (III), C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ClS, aus I beim Kochen mit SOCl<sub>2</sub>, Kristalle aus PAe., F. 55—60°, Kp.<sub>2</sub> 124—126°; Ausbeute 79,4%. — 2-Cyanmethylthionaphthen, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NS, neben I aus vorst. Verb. beim Kochen mit KCN in Dioxan + W., Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 62—64°; Ausbeute 32%. — Thionaphthenssigssäure-(2), aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss.-alkoh. NaOH, Kristalle aus CCl<sub>4</sub>, F. 141—142°. — Benzoesäure-[thionaphthenyl-(2)-methyl]-ester, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S, beim Erhitzen von III mit Na-Benzoat in Ggw. von wenig Triäthylamin auf 95—105° oder beim Erhitzen von I mit Benzoylchlorid in Pyridin auf 60°, Kristalle aus A., F. 70—71°, Kp.<sub>0.02</sub> 158—160°; Ausbeute 90 bzw. 88%. — N.N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-[thionaphthenyl-(2)-methyl]-äthylendiamin, beim Verrühren von N.N-Dimethyl-N'-phenyläthylendiamin mit NaNH<sub>2</sub> in Toluol, nachfolgendem Kochen u. Umsetzung des abgekühlten Reaktionsgemisches mit III unter Rühren u. nachfolgendem Kochen, Öl, Kp.<sub>0.02</sub> 185—188°; Ausbeute 78,5%; Hydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 183—184°. — N.N-Dimethyl-N'-[pyridyl-(2)]-N'-[thionaphthenyl-(2)-methyl]-äthylendiamin, analog aus N.N-Dimethyl-N'-[pyridyl-(2)]-äthylendiamin, Kp.<sub>0.02</sub> 175—180°; Ausbeute 44%; Hydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, Kristalle aus Aceton, F. 149—150°. — 3-Oxymethylthionaphthen, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, durch tropfenweise Zugabe einer Suspension von Thionaphthencarbonsäure-(3) in absol. Ae. in eine sd. Lsg. von LiAlH<sub>4</sub> in Ae., Kp.<sub>1.5</sub> 124—125°. Benzoat, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S, Kristalle aus A., F. 92—93°, Kp.<sub>0.02</sub> 156 bis 158°; Ausbeute 96 bzw. 91%. — Thionaphthenyl-(3)-oxyessigsäuremethyl ester, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S, beim Kochen von IV mit methylalkoh. Na-Methylatlg. in N<sub>2</sub>-Atmosphäre u. nachfolgendem Kochen der erhaltenen Na-Verb. mit Chloressigsäuremethyl ester in Methanol, Kristalle aus PAe., F. 49—50°; Ausbeute 55%. Freie Säure, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, Kristalle aus Aceton + PAe., F. 160—161°; Ausbeute an Na-Salz 82%. — 3-[β-Diäthylaminoäthoxy]-thionaphthenhydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>ONS·HCl, bei gleichzeitiger tropfenweiser Zugabe einer Lsg. von Na-Methylat in Methanol u. einer Lsg. von β-Diäthylaminoäthylchloridhydrochlorid in Methanol zu einer sd. Lsg. von 3-Oxythionaphthenylatrium in Methanol, Kristalle aus Butanol + Ae., F. 132—135°, Kp.<sub>0.5</sub> 125—127°; Ausbeute 60%. — Methyl-β-diäthylaminoäthyl-äther, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Hydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>ON·HCl, Kristalle aus Aceton, F. 115—116°. — 3-[β-Dimethylaminopropionyl]-thionaphthenhydrochlorid, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ONS·HCl, beim Kochen von 3-Acetylthionaphthen mit Paraformaldehyd u. Dimethylaminhydrochlorid in Isoamylalkohol, Kristalle aus Isopropylalkohol, F. 175 bis 176°; Ausbeute 60%. — N.N-Dimethyl-N'-phenyl-N'-[thionaphthenyl-(3)-methyl]-äthylendiamin, aus N.N-Dimethyl-N'-phenyläthylendiamin, NaNH<sub>2</sub> u. V in Toluol, Kp.<sub>0.01</sub> 162—165°; Ausbeute 75%; Hydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, Kristalle aus Aceton + A. + Ae., F. 199—200°. — N.N-Dimethyl-N'-[pyridyl-(2)]-N'-[thionaphthenyl-(3)-methyl]-äthylendiamin, aus N.N-Dimethyl-N'-[pyridyl-(2)]-äthylendiamin, NaNH<sub>2</sub> u. V in Toluol, Kp.<sub>0.01</sub> 169—170°; Ausbeute 63%; Hydrochlorid, C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>S·HCl, Kristalle aus Aceton,



F. 186—187°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2856—59. Aug. 1949. Ann Arbor, Mich., Univ., Coll. of Pharm.) HILLGER. 3071

Paul Seidel, *Über Indoxylrot*. Wird *Indoxylrot* ( $\alpha$ . $\beta$ '-Indolyl- $\beta$ -indolon) (I) durch Pyridin dimerisiert, entsteht u. a. ein dunkelblauer Farbstoff, dem in Analogie zu dem Prod. aus  $\alpha$ . $\alpha$ '-Indolyl- $\beta$ -indolon von MADELUNG u. SIEGERT (C. 1924. I. 1192) die Konst. II eines *Diindoxylindigos* zugeschrieben werden muß. — Oxindol (VII) wird von I addiert unter Bldg. von  $\alpha$ . $\beta$ '-Oxindolyl- $\beta$ -indolon (IV), das sich leicht in *Indirubin* umlagert, u. die Sulfonsäure V erhalten, die mit Alkali in VI umgelagert werden kann. VI kann noch weiter in *Anthranilsäure* (IX) u. VII aufgespalten werden. — Mit Alkali bei 145° gibt I  $\beta$ -Di-

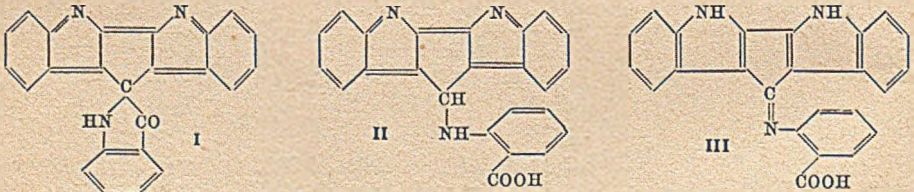


Versuche: Nach Stehen von reinem Indoxylrot (I) in Pyridin u. Abtrennung vom farblosen dimeren I bilden sich 30% blauschwarzer Nd. von *Diindoxylindigo* (II), C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>·O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, der durch wenig W. quantitativ abgeschieden u. mit Eisessig ausgekocht wird; aus viel Pyridin blauschwarze Nadeln; mit alkal. Dithionit gelbe Küpe; mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dunkelgrün; zahlreiche weitere Farb-Rkk. werden angegeben. — 5 g I u. 2,7 g Oxindol (VII) geben in Eisessig 6,7 g  $\alpha$ -Oxindolyl- $\beta$ -indolylisatin (III), C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, das zunächst Kristalleisessig gebunden enthält; aus viel Pyridin hellgelbe, Kristallpyridin enthaltende Kristalle, F. 208°; wenig lösl. in A., Bzl., Eisessig, gut in alkoh. KOH mit blaugrüner Farbe. — Nach Verreiben von I mit 10% ig. mit SO<sub>2</sub> gesätt. KOH, Kochen unter Zusatz weiterer Mengen W., Ausfällen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Trennung mit sehr verd. Sodalg. wird die Sulfosäure V in der Lsg. u.  $\alpha$ . $\beta$ '-Oxindolyl- $\beta$ -indolon (IV) gefunden, das in Lauge tiefblau lösl., aber nicht lange beständig ist, so daß es zur Reinigung schnell durch Säure wieder abgeschieden werden muß; in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> violett; in Eisessig zu 5% mit tieferer Farbe lösl.; aus dieser Lsg. scheiden sich bald rotbraune Kristalle von *Indirubin*, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, ab. V, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·S·H<sub>2</sub>O, in KOH tiefblau, fällt durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> blauschwarz u. gibt langsam die Sulfogruppe ab unter Bldg. von IV; die rotbraune Sodalg. von V gibt die Sulfosäure VI, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>·S·3H<sub>2</sub>O, wenn sie mit Lauge erwärmt wird, aus W. große gelbe Nadeln, Zers. bei ca. 300°. VI gibt in Alkalilauge bei 150° VII u. *Anthranilsäure* (IX). — Nach Eintragen von I in 70° warme KOH, Erhitzen auf 145° u. Verdünnen werden etwa gleiche Teile Rückstand u. aus dem Filtrat durch Ansäuern gelbe Säure



erhalten; der Rückstand besteht aus  $\beta$ -Diindylisatin (VIII),  $C_{24}H_{17}ON_3$ , aus Aceton mit 1 Mol Kristallaceton, F. 310°; mit konz.  $H_2SO_4$  erst violett, dann braun. VIII entsteht auch aus Isatin in viel Eisessig u. 2 Mol Indol. Die neben VIII erhaltene Säure ist *Indolaldehyd*-(3)-[2'-carboxyanil] (X),  $C_{16}H_{12}O_3N_2$ ; aus 50% ig. Essigsäure, F. 268°; mit viel 2% ig. Soda-lsg. entstehen nach 2std. Kochen IX u.  $\beta$ -Indolaldehyd,  $C_9H_7ON$ , blaßgelbe Blättchen, F. 195°. — Nach Eingießen der Lsg. von I in Eisessig in überschüssige kalte verd. NaOH, Filtration, Waschen des Farbstoffs, Verrühren mit W., Zugabe von wenig NaOH, Versetzen mit wss.  $KMnO_4$  u. 12std. Stehen fällt Essigsäure aus dem eingeeengten Filtrat  $\beta$ -Indolcarbonsäure-2-carboxyanilid (XI),  $C_{16}H_{12}O_3N_2$ ; aus Eisessig, schm. bei 248° unter Abgabe von Indol. — 25 g I in Eisessig geben nach Versetzen mit 6,9 g  $NaNO_2$  bei 10° u. 12std. Stehen 15 g *Indoxylbraun* (XII),  $C_{32}H_{18}O_4N_2$ , aus Pyridin rotbraune Kristalle, Sublimation bei 410°; unlösl. in A., Bzl. u. Eisessig, mit brauner Farbe lösl. in alkoh. KOH; mit  $H_2SO_4$  braunschwarze Lösung. Mit wss. KOH entsteht ein K-Salz in fast schwarzen großen Nadeln, das durch Erhitzen mit Alkali auf 250° zers. wird u. einen in W. unlösl. Rückstand bildet, aus dem A.  $\alpha$ -Phenylindol,  $C_{14}H_{11}N$ , auszieht; aus PAE. u. dann aus 50% ig. Essigsäure, F. 187°.  $\beta$ -Oxim, gelb, F. 258° (Eisessig). Die Red. von XII mit  $Na_2S_2O_4$  in wss. Alkali führt zu einer gelbbraunen Küpe; in 60% ig. A. red., kann man die ölig ausfallende Leukoverb. mit Acetanhydrid acetylieren. Aus dem Filtrat von XII nach der Rk. von I mit  $HNO_2$  fällt W. 10 g *Indolyl-o-oxypyphenylglyoxylsäure* (XIII),  $C_{16}H_{11}O_3N$ , aus Eisessig, F. 217°; ziemlich lösl. in Bzl., leicht in A.; mit konz.  $H_2SO_4$  orangerot. Mit Soda-lsg. gekocht, entsteht *Indol*; in Lsg. bleibt *o-Oxypyphenylglyoxylsäure*; *Phenylhydrazon*, F. 148°. Die farblose Verb. XIV,  $C_{16}H_{13}O_3N$ , entsteht bei der Red. von XIII mit  $Na_2S_2O_4$  u. Fällung mit Essigsäure; aus 30% ig. A. oder 50% ig. Essigsäure, F. 187°. (Chem. Ber. 83. 20—26. Febr. 1950. Daisbach, Baden.) NITZSCHKE. 3091

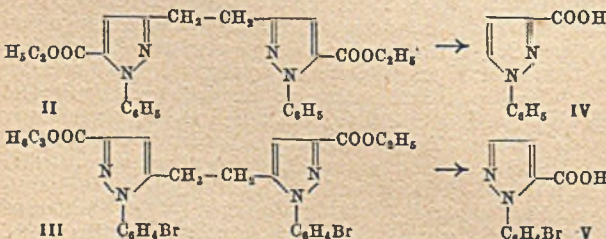
**Paul Seidel, Notiz über Anilrot.** Wird ana-Chinindolincarbonsäure nach GIRAUD (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 90. [1880.] 1429 u. früher) aus Indigo mit  $Na_2S_2O_4$  dargestellt, kann aus dem Rückstand der rote Farbstoff  $C_{24}H_{13}ON_3$  isoliert werden, den Vf. als *Anilrot* bezeichnet. Die Leukoverb. dürfte aus Indigweiß u. dem durch weitere Red. intermediär entstehenden Indoxyl gebildet werden; der Farbstoff wird die Konst. I haben. Er liefert mit wss. KOH bei 120° eine Säure der Konst. II oder III.



**Versuche:** *Anilrot* (I),  $C_{24}H_{13}ON_3$ , aus 40 g 20% ig. Indigweiß durch 8std. Erhitzen mit 50 cm<sup>3</sup> 5% ig.  $Na_2S_2O_4$ -Lsg. u. 3 cm<sup>3</sup> 35% ig. NaOH auf 180°, Behandeln mit Luft, Ansäuern des alkal. Filtrats (2,3 g ana-Chinindolincarbonsäure), Auswaschen der 4 g Rückstand mit 1% ig. Essigsäure, Abtrennen von Verunreinigungen durch Zusatz von wenig Lauge u. Alkalisieren; Ausbeute 0,8 g; aus Nitrobenzol große glänzende, tiefdunkelrote Kristalle, F. 350°; mit alkoh. Alkali tiefgrün, mit Eisessig blaurot; mit konz.  $H_2SO_4$  braunschwarze Lsg.; mit konz.  $HNO_3$  entsteht durch Erwärmen ein schwarzes Nitroprod.; mit  $Na_2S_2O_4$  rötlichbraune Küpe; mit  $NaHSO_3$  gelbes, mit Acetanhydrid schwarzes Additionsprodukt. 5std. Erhitzen von I mit der 5fachen Menge 7% ig. KOH auf 120° gibt eine gelbe Lsg., aus der mit verd. Essigsäure ein *Acetat*,  $C_{24}H_{19}O_4N_3$ , abgeschieden werden kann, das in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösl. ist; nach Erhitzen auf 150° entsteht die Säure II oder III, F. 368°. (Chem. Ber. 83. 26—28. Febr. 1950. Daisbach, Baden.) NITZSCHKE. 3091

**Carlo Fusante und Roberto Berretti, Über die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe.**

1. Mitt. *Die Einwirkung von Arylhydrazinen auf Polyketone.* 1.3.6.8-Tetraketosebacinsäurediäthylester (I) gibt mit Phenylhydrazin von den verschied. möglichen Isomeren nur  $\alpha,\beta$ -Bis-[1-phenyl-5-carbäthoxy-pyrazolyl-(3)-äthan (II)], während mit p-Bromphenylhydrazin  $\alpha,\beta$ -Bis-[1-p-bromphenyl-3-carbäthoxy-pyrazolyl-(5)-äthan (III)] entsteht. Die Konst. von II u. III wird durch

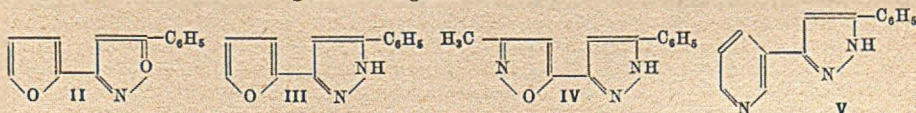




Überführen in *1-Phenylpyrazol-carbonsäure*-(3) (IV) bzw. in *1-p-Bromphenylpyrazol-carbonsäure*-(5) (V) nachgewiesen. Derartige Unterschiede in der Reaktionsweise gegenüber Arylhydrazinen treten auch bei *Acetonoxalester* (VI) auf. Mit Phenylhydrazin bildet VI nach CLAISEN u. ROOSEN (1893) *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureäthylester*, mit *p-Bromphenylhydrazin* dagegen *1-[p-Bromphenyl]-3-methylpyrazol-5-carbonsäureäthylester*.

Versuche: *Kupferkomplex-Verb. des 1.3.6.8-Tetraketoacetylacetonäthylesters*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>Cu, aus I (dargestellt aus Acetonylaceton u. 2 Mol Oxalsäureäthylester nach GRAY, Ber. dtsh. Chem. Ges. 33. [1900.] 1221) in A. u. wss. Cu-Acetatlg., grüne Kristalle, Zers. gegen 250°. — *Eisenkomplexverb. von I*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>·<sup>2</sup>/<sub>3</sub>Fe, rote Kristalle. — *α,β-Bis-[1-phenyl-5-carbäthoxy-pyrazolyl-(3)]-äthan* (II), C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus I u. Phenylhydrazin in A. + Eisessig, 1 Std. Rückfluß, Kristalle aus A. oder Eisessig, F. 198—199°. — *α,β-Bis-[1-phenyl-5-carboxy-pyrazolyl-(3)]-äthan*, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, aus II mit alkoh.-wss. KOH, 4 Stdn. Rückfluß, Kristalle aus A., F. 275°. — *α,β-Bis-[1-phenyl-pyrazolyl-(3)]-äthan*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, aus vorst. beim Erhitzen auf 280°, Kristalle aus A., F. 163—164°. — *1-Phenylpyrazol-carbonsäure*-(3) (IV), C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. mit KMnO<sub>4</sub> in sd. W., Kristalle aus A. oder W., F. 143° (Zers.). — *α,β-Bis-[1-p-bromphenyl-3-carbäthoxy-pyrazolyl-(5)]-äthan* (III), C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, aus I u. *p-Bromphenylhydrazin* in sd. A. in 1 Stde., Nadeln aus Essigsäure, F. 283°. — *α,β-Bis-[1-p-bromphenyl-3-carboxy-pyrazolyl-(5)]-äthan*, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, aus III mit wss. alkoh. KOH, 4 Stdn. Rückfluß, Kristalle aus A., F. 290—292°. — *α,β-Bis-[1-p-bromphenylpyrazolyl-(5)]-äthan*, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, aus vorst. beim Erhitzen auf 295°, gelbliche Kristalle aus A., F. 137°. — *1-[p-Bromphenyl]-pyrazol-carbonsäure*-(5) (V), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus vorst. mit sd. alkal. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., Kristalle, F. 103—105°. — *1-[p-Bromphenyl]-pyrazol-carbonsäure*-(3), C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus *1-[p-Bromphenyl]-3-methylpyrazol* mit warmer wss. KMnO<sub>4</sub>-Lsg., gelbliche Kristalle aus verd. A., F. 193°. — *1-[p-Bromphenyl]-3-methylpyrazol-carbonsäure*-(5) (VII), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus Acetonoxalsäuremethyl-ester (VI) (Darst. aus Aceton u. Oxalsäureäthylester mit Na-Methylat u. Reinigung über das Cu-Salz (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu, grünliche Nadeln aus A., F. 209—210°) u. *p-Bromphenylhydrazin* in sd. A. (1 Stde.); nach Hydrolyse mit 50%ig. KOH (3 Stdn.) Kristalle aus A., F. 182—184°. — *1-[p-Nitrophenyl]-3-methylpyrazol-carbonsäure*-(5)-methyl-ester, C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, aus VI u. *p-Nitrophenylhydrazin* in Eisessig, 12 Stdn. bei 20°, dann ½ Stde. Rückfluß, Nadeln aus A., F. 182—183°. — *1-[p-Nitrophenyl]-3-methylpyrazol-carbonsäure*-(5), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. mit sd. wss. alkoh. KOH-Lsg. in 2 Stdn., Nadeln aus A., F. 229 bis 231°. — *1-[p-Aminophenyl]-3-methylpyrazol-carbonsäure*-(5), aus vorst. mit SnCl<sub>2</sub> + HCl, Kristalle, F. 160—180°. Die diazotierte Verb. kuppelt mit β-Naphthol zu einem roten Farbstoff u. läßt sich mit NaBr in Ggw. von Cu-Pulver zu VII umsetzen. (Gazz. chim. ital. 79. 666—78. Sept. 1949. Florenz, Univ., Ist. di Chim. organ.) K. FABER. 3102

Carlo Musante und Roberto Berretti, *Über einige Systeme mit konjugierten heterocyclischen Kernen*. Durch CLAISEN-Kondensation von *Furan-2-carbonsäureester* mit Acetophenon wurde *Furoylacetophenon* (I) erhalten. I reagiert mit Hydroxylamin bzw. mit Hydrazin unter Bldg. von *α-Phenyl-γ-[α'-furyl]-isoxazol* (II) bzw. von *3-[α-Furyl]-5-phenylpyrazol* (III). *3-[γ-Methylisoxazolyl-(α)]-5-phenylpyrazol* (IV) wurde aus *[γ-Methylisoxazolyl-(α)]-benzoylmethan* u. Hydrazin, *3-[β-Pyridyl]-5-phenylpyrazol* (V) aus Nicotinoylbenzoylmethan u. Hydrazin erhalten. Aus dem Verh. dieser Verb. bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> folgt, daß die Beständigkeit der heterocycl. Ringe in der Reihenfolge Pyrazol > Isoxazol > Furan abnimmt. Der Pyridinring ist weniger beständig als der Pyrazolring, kann aber noch nicht genauer eingeordnet werden.



Versuche: *Furoylacetophenon* (I), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus *Furan-2-carbonsäureäthylester* u. Acetophenon in wasserfreiem Ae. mit Na., Kristalle aus A., F. 68°. Gibt mit FeCl<sub>3</sub> in A. + W. eine rote Färbung. *Cu-Komplexverb.*, (C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu, aus I mit Cu-Acetat in A., grüne Nadeln aus A., F. 248—252°. *Disemicarbazol*, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Kristalle aus A., F. 244°. — *α-Phenyl-γ-[α'-furyl]-isoxazol* (II), C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N, aus I u. Hydroxylaminchlorhydrat in sd. A. in 2 Stdn., Kristalle aus A., F. 81°. — *α-Phenylisoxazol-γ-carbonsäure*, aus vorst. mit KMnO<sub>4</sub> in Aceton, F. 163°. — *3-[α-Furyl]-5-phenylpyrazol* (III), C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>, aus I mit Hydrazinhydrat in sd. A., Kristalle aus A., F. 173°. — *5-Phenylpyrazol-3-carbonsäure* (VI), aus III mit KMnO<sub>4</sub> in sd. W., F. 232—233°. — *3-[γ-Methylisoxazolyl-(α)]-5-phenylpyrazol* (IV), C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>, aus *[γ-Methylisoxazolyl-(α)]-benzoylmethan* mit Hydrazinhydrat in sd. A., Nadeln aus A., F. 200—201°. Gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> VI. — *3-[β-Pyridyl]-5-phenylpyrazol* (V), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>, aus Nicotinoylbenzoylmethan u. Hydrazinhydrat



in sd. A., Nadeln aus verd. A., F. 187—188°. *Pikrat*, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus A., F. 232—234°. Gibt bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> VI. (Gazz. chim. ital. 79. 683—89. Sept. 1949. Florenz, Univ., Ist. di Chim. organ.) K. FABER. 3102

**Carlo Musante, Über Verbindungen der Kojisäure mit einigen Metallen.** Verschied. Metallsalze der *Kojisäure* (5-Oxy-2-oxymethyl-γ-pyron) werden dargestellt u. ihre Eig. bestimmt. Das Cu-Salz wird zur analyt. Best. von Cu vorgeschlagen.

**Versuche:** *Best. von Cu mit Kojisäure:* Eine schwach saure Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg. mit ca. 0,1 g Cu in 200 ml H<sub>2</sub>O wird mit Na-Acetat bis kongiolett abgestumpft, die wss. Lsg. von ca. 0,7 g Kojisäure zugegeben u. rasch zum Sieden erhitzt. Die ausgeschiedenen Kristalle des *Cu-Salzes*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu, werden heiß abgesaugt u. bei 130—150° gewichtskonstant getrocknet. Pb, Cd, As, Mn, Co, Ni, Ca, Mg, K, Li, NH<sub>4</sub> stören nicht. *Metallsalze der Kojisäure:* Darst. durch Zugeben einer äquivalenten Menge Kojisäure zu einer wss. Lsg. geeigneter Metallsalze, abstumpfen der Säure mit Na-Acetat u. kristallisieren lassen. Die Salze werden bei 130° getrocknet. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cd, braune Kristalle, Zers. bei 290°. Löslichkeit bei 18° 8,6·10<sup>-4</sup> Mol/Liter — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Pb, braune Kristalle, Zers. bei 270° (7,2·10<sup>-4</sup>). — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Zn, Zers. über 300° (1,5·10<sup>-5</sup>). — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al, Zers. über 300° (3,9·10<sup>-3</sup>). — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>La, hellbraun, Zers. bei 280° (3,5·10<sup>-4</sup>). — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Pr, hellbraun, Zers. bei 275°. — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Nd, hellbraun, Zers. über 300° (3,53·10<sup>-4</sup>). — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Sm, gelblich, Zers. über 300° (3,98·10<sup>-4</sup>). — C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Hg, gelblichweiße Kristalle, F. 220 bis 222°. (Gazz. chim. ital. 79. 679—83. Sept. 1949. Florenz, Univ., Ist. di Chim. organ.) K. FABER. 3201

**Richard Wegler und Gustav Pieper, Über die Anlagerung von Aminen an Styrol. Eine einfache Methode zur Darstellung von N-substituierten β-Phenyläthylaminen.** Styrol (I) lagert im Gegensatz zu anderen Verb. mit olefin. Doppelbindung, welche durch eine benachbarte Gruppe polarisiert ist, nicht ohne weiteres Amine an, wohl jedoch in Ggw. geringer Mengen Alkalimetall. Bei der Rk. wird wahrscheinlich zunächst Alkali an die Doppelbindung addiert u. tritt als alkaliorgan. Verb. mit dem Amin unter Bldg. des Metallamids u. des entsprechenden gesätt. KW-stoffs in Rk. — bis hierher entspricht der Verlauf der Abfang-Rk. einer Alkalimetallpolymerisation mittels sek. Basen —, dann findet Addition des Metallamids an I unter Entstehung des Amids C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHNACH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> statt, welches mit weiterem Amin zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> u. Metallamid reagiert. Diese letzte Stufe muß sehr schnell verlaufen, da eine Polymerisation von I nicht beobachtet wird. Bei Anwendung von prim. aliph. oder prim. bzw. sek. arom. u. sek. arom. aliph. Aminen kann man auch aus Metall u. Amin direkt die Metallamidverb. herstellen u. an I anlagern. — Das einfache Anlagerungsprod. entsteht nur bei Ggw. überschüssigen Amins, andernfalls treten mehrere Mole I mit 1 Mol Amin in Reaktion. Im prim. Amin wird das zweite H-Atom wesentlich langsamer durch I ersetzt, so daß hauptsächlich sek. Amin entsteht. Säureamide reagieren nicht. — Die Anlagerung des Alkaliamids erfolgt nur in der polaren Grenzform des I unter ausschließlicher Bldg. von N-substituierten β-Phenyläthylaminen. α- u. β-Methylstyrol reagieren wie I, α,α-Diphenyläthan führt dagegen zu andersartigen Produkten.

**Versuche:** *Verf. A:* 1,5 Mol Amin, 1,5 Mol Styrol (I) u. 1—2 Gew.-% Na wurden 6—8 Stdn. im Autoklaven auf 150—200° erhitzt. *Verf. B:* 1—3 Gew.-% Na wurden in 1,5 Mol Amin durch Kochen gelöst, 1 Mol I wurde innerhalb 2 Stdn. eingetropt u. 3 bis 5 Stdn. gekocht. In jedem Verf. wurde dann Na mit wss. CH<sub>3</sub>OH zers. u. durch direkte Dest. oder nach Ansäuern aufgearbeitet. — (Die im folgenden angegebenen Ausbeuten sind auf I bezogen) β-Phenyläthylamin, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N, *Verf. A*, Ausbeute 8%; Kp.<sub>25</sub> 105—110°. *Benzoylverb.*, F. 114—115°. *Hydrochlorid*, F. 214—215°. — *N-Methyl-β-phenyläthylamin*, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N, *Verf. A*, Ausbeute 10%; Kp.<sub>20</sub> 110—115°. *Pikrat*, F. 140—141°. — *N-[n-Propyl]-β-phenyläthylamin*, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N, *Verf. A*, Ausbeute 18%; Kp.<sub>14</sub> 108—115°. *Sulfat*, F. 108 bis 109°. *Phenylurethan*, C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, F. 80—81°. — *N-Cyclohexyl-β-phenyläthylamin*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, *Verf. B*, Ausbeute 30%; Kp.<sub>14</sub> 156—158°. *Hydrochlorid*, F. 207—208°. *Hydrobromid*, F. 232—233°. — *N-Phenyl-β-phenyläthylamin*, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N, *Verf. B*, Ausbeute 70%; Kp.<sub>12</sub> 181—183°. *Hydrochlorid*, F. 129—130°. *Sulfat*, F. 141—142°. — *p-Toluolsulfamid*, F. 103—104°. — *N-Benzyl-β-phenyläthylamin*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N, *Verf. B*, Ausbeute 30%; Kp.<sub>12</sub> 180—185°. *Hydrochlorid*, F. 263—264°. — *Di-[β-phenyläthyl]-amin*, C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N, *Verf. A*, Ausbeute 30%; entsteht auch aus I u. NH<sub>3</sub>, Kp.<sub>20</sub> 225—230°. *Hydrochlorid*, F. 255—260° (Zers.). — *N-[γ-Methoxypropyl]-β-phenyläthylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>ON, *Verf. A*, Ausbeute 20%; Kp.<sub>13</sub> 139—141°. — *N-[γ-n-Butoxypropyl]-β-phenyläthylamin*, C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>ON, *Verf. A*, Ausbeute 25%; Kp.<sub>13</sub> 170—172°. — *N-[N-Dimethylaminoäthyl]-β-phenyläthylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>, *Verf. B*, Ausbeute 40%; Kp.<sub>10</sub> 142—144°. — *N-[γ-N-Dimethylaminopropyl]-β-phenyläthylamin*, C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>, *Verf. B*, Ausbeute 25%; Kp.<sub>14</sub> 135—137°. — *N,N-Dibutyl-β-phenyläthylamin*, C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>N, *Verf. A*, Ausbeute 25%; Kp.<sub>13</sub> 150—152°. — *N,N-Di-[β-phenyl-*



*äthyl*-hexamethylendiamin, C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>, Verf. B, Ausbeute 40%; Kp.<sub>4</sub> ca. 250°. *Hydrochlorid*, F. über 300° (Zers.). — *N*-[*β*-Phenyläthyl]-piperidin, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N, Verf. B, Ausbeute 81%; Kp.<sub>15</sub> 132—134°. *Hydrochlorid*, F. 231—232°. *Pikrat*, F. 145—146°. — *N*-[*β*-Phenylpropyl]-piperidin, aus  $\alpha$ -Methylstyrol u. Piperidin nach Verf. B, Ausbeute 64%; Kp.<sub>12</sub> 133—135°. *Hydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N·HCl, F. 171—175°. *p*-Toluolsulfonsäuremethylestersalz, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S, F. 133—134°. — *2*-Phenyl-*1*-anilinopropan, ebenso aus Anilin in 35%ig. Ausbeute; Kp.<sub>15</sub> 155—160°. *Hydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N·HCl, F. 144—145°. — *1*-Phenyl-*2*-anilinopropan, ebenso aus  $\beta$ -Methylstyrol, Ausbeute 10; Kp.<sub>20</sub> 174—176°. *Hydrochlorid*, C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N·HCl, F. 155—157°. *Benzoylverb.*, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>ON, F. 119—120°. — *1*-[*o*-Methoxyphenyl]-*2*-anilinopropan, nach Verf. B aus *o*-Anethol u. Anilin, Ausbeute 15%; Kp.<sub>12</sub> 190—195°. *Hydrochlorid*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ON·HCl, F. 187—189°. *Sulfat*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>ON·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, F. 157—158°. (Chem. Ber. 83. 1—6. Febr. 1950. Leverkusen, Farbenfabriken Bayer, Wiss. Hauptlabor.) NITZSCHKE. 3221

Richard Wegler und Gustav Pieper, *Über die Anlagerung von Alkylpyridinen an Butadien und Styrol in Gegenwart von Alkalimetall.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus  $\alpha$ -Picolin (I) u. Butadien (II) entsteht in Ggw. von wenig Na  $\alpha$ -[*n*-Penten-(3)-yl]-pyridin (VI) neben  $\alpha$ -[Nonadien-(2,7)-yl-(5)]-pyridin (VII); die I-Na-Verb. (IV) reagiert schon bei 0°. Die Rk. wird ebenso zu erklären sein wie die von II mit Na u. Toluol, die nur zu wenig II-Polymerisat führt: II + 2 Na  $\rightarrow$  NaCH<sub>2</sub>CH : CHCH<sub>2</sub>Na (III); III + 2 I  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>CH : CHCH<sub>3</sub> + 2 NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>·Na (IV); IV + II  $\rightarrow$  NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH : CHCH<sub>2</sub>Na (V); V + I  $\rightarrow$  VI + IV. Durch Beteiligung eines weiteren H-Atoms in der CH<sub>2</sub>-Gruppe von I entsteht VII. Polymerisation von II tritt kaum ein; der Rückstand ist stark N-haltig u. wird daher aus I gebildet sein. Pyridin gibt die Rk. mit II nicht. — Während bei der Rk. von II mit Na u. Toluol II nicht durch Styrol (VIII) ersetzt werden kann, entsteht aus VIII u. I in Ggw. von Na *1*-Phenyl-3-[ $\alpha$ -pyridyl]-propan (IX) neben größeren Mengen 2 : 1-Addukt.

Versuche: Nach 1std. Erhitzen von 4 Mol  $\alpha$ -Picolin (I), 4 Mol Butadien (II) u. 7 g Na auf 100—120° im Autoklaven, Abgießen u. Dest. wurden 160 g  $\alpha$ -[Penten-(3)-yl-(5)]-pyridin (VI) u. 100 g  $\alpha$ -[Nonadien-(2,7)-yl-(5)]-pyridin (VII) erhalten; VI, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N, Kp.<sub>12</sub> 93—94°; VII, Kp.<sub>12</sub> 132—134°. Ähnlich ist das Ergebnis, wenn in eine Lsg. von 5 g Na in 370 g I gasförmiges II bei 0° eingeleitet wird.  $\alpha$ -[*n*-Amyl]-piperidin, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N, aus VI durch RANEY-Ni-Druckhydrierung; Kp.<sub>760</sub> 207—208°. *Pikrolonat*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, F. 153—154°. — Nach Kochen von 5 Mol I mit 8 g Na, langsamer Zugabe von 5 Mol Styrol (VIII), 3std. Kochen, Abgießen vom Na u. Zers. der metallorgan. Verb. wurden 302 g *1*-Phenyl-3-[ $\alpha$ -pyridyl]-propan (IX), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N, Kp.<sub>18</sub> 170—171°, u. 225 g *Addukt* von 2 Mol VIII an 1 Mol I, C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>N, Kp.<sub>2</sub> 196°, erhalten. Es kann auch im Autoklaven bei 150—180° gearbeitet u. Na<sub>3</sub> durch K ersetzt werden. IX-*p*-Toluolsulfonsäuremethylestersalz, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S, F. 105—106° (Essigester). IX-Salz mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Cl, F. 81—83° (Essigester). *1*-Phenyl-3-[ $\alpha$ -piperidyl]-propan, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, aus IX durch Hydrierung mit RANEY-Ni bei 150° u. 200 at; Kp.<sub>13</sub> 165—167°. (Chem. Ber. 83. 6—10. Febr. 1950.) NITZSCHKE. 3221

Klaus Bauer, *Über Reaktionen des Acridins in der meso-Stellung.* Ebenso wie Anthracen ist auch *Acridin* (III) in 9,10-Stellung bes. reaktionsfähig. Die Rk. mit NaNH<sub>2</sub> führt zu *9-Aminoacridin*. H<sub>2</sub> läßt sich besser mit RANEY-Ni als nach BENTHSEN (Ber. dtsch. chem. Ges. 16. [1883.] 1818, 1972) unter Bldg. von *Acridan* (I) addieren. — In dem aus I u. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl erhältlichen *N*-Benzoylacridan läßt sich durch Titration die C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO-Gruppe quantitativ wiederfinden im Gegensatz zum *N*-Benzoyl-1,2-dihydrochinaldinsäurenitril (II), dem Zwischenprod. der Aldehydsynth. nach REISSERT (Ber. dtsch. chem. Ges. 38. [1905.] 1610), das mit Säuren C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO u. Chinaldinsäure gibt. Unter den Bedingungen der Synth. von II entsteht aus III lediglich *9-Cyanacridin*, wahrscheinlich unter intermediärer Bldg. von *9*-Cyan-10-benzoylacridan, das wegen der besonderen Auflockerung des 9ständigen H-Atoms durch den anellierten Benzolring u. die CN-Gruppe sofort zerfällt. Da in wasserfreien Lösungsmitteln dieselben Ergebnisse erzielt werden, wird der Zerfall der REISSERT-Verb. eine mol. Umlagerung u. kein hydrolyt. Vorgang sein. Beim Pyridin kommt die Addition von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl + KCN gar nicht mehr zustande. — Die ULLMANN-Synth. von *N*-Phenylanthranilsäurederiv. (Liebig's Ann. Chem. 855. [1907.] 312), welche zur Gewinnung von 9-substituierten III-Verbb. wichtig ist, verläuft bes. glatt bei Verwendung von RANEY-Cu aus DEWARDA-Legierung.

Versuche: *9-Aminoacridin*, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, aus 1,8 g Acridin (III) u. 1,6 g NaNH<sub>2</sub> in Dimethylanilin durch Erhitzen auf 150° u. Zers. mit Eiswasser; Ausbeute 72%; aus A. gelbe Nadeln, F. 231°. — *Acridan* (I), in 71,5%ig. Ausbeute aus III durch RANEY-Ni-Hydrierung u. Fälln. mit W.; F. 169°. — 0,5 g I in Cyclohexan geben nach Zusatz von 2,5 g Pottasche, ½std. Kochen mit 4 cm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl, Filtration, Waschen mit Aceton, Einengen der Filtrate u. Anspritzen mit PAë. 63% *Benzoylacridan*, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>ON, F. 179°. —



9-Cyanacridin, C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, a) aus 2 g KCN in W. u. 0,9 g III durch Zugabe von 3 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl; Ausbeute 75%; b) aus 1,8 g III, 1,4 g C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl u. 0,75 g HCN in Bzl. durch 3tägiges Stehen; Ausbeute 90%; aus CH<sub>3</sub>OH gelbe, verfilzte Nadeln, F. 180—181°. — *N*-Phenyl-anthranilsäure, nach ULLMANN aus o-Chlorbenzoesäure u. Anilin, jedoch mit RANEY-Cu;  $\frac{1}{2}$ std. Kondensation; Ausbeute 98%; F. 182°. Ebenso in 4std. Kondensation in Amylalkohol u. 49%ig. Ausbeute *N*-[3-Nitrophenyl]-anthranilsäure; F. 216°. *N*-[3-Cyanphenyl]-anthranilsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, analog in 63%ig. Ausbeute; F. 205°. *N*-[*p*-Aminyl]-anthranilsäure, Ausbeute 86%; F. 180—181°. (Chem. Ber. 83. 10—14. Febr. 1950. Göttingen, Univ., Organ.-chem. Inst.) NITZSCHKE. 3221

Kurt H. Schaaf und Paul E. Spoerri, *Synthesen in der Pyrazinreihe. Strukturbeweis und Reaktionen von 2,6-Dibrompyrazin*. Das von ERICKSON u. SPOERRI (C. 1947. 1660) beschriebene Dibrompyrazin unterscheidet sich in seinen physikal. Eigg. von dem von ELLINGSON u. HENRY (Priv. Mitt.) dargestellten 2,5-Dibrompyrazin, so daß anzunehmen war, daß dem ersteren entweder die Konst. eines 2,3- oder 2,6-Dibrompyrazins zukommen muß. In vorliegender Arbeit wird bewiesen, daß die fragliche Verb. das 2,6-Dibrompyrazin (I) ist. Durch Erhitzen von I mit CuCN u. Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen 2-Brom-6-cyanpyrazin (II) u. das bisher unbekannt 2,6-Dicyanpyrazin (III). Das Dinitril läßt sich durch Behandeln mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Pyrazindicarbonsäure-(2,6)-diamid (IV) u. mit wss. NaOH in die bekannte Pyrazindicarbonsäure-(2,6) (V) überführen. V erwies sich als ident. mit der auf folgende Weise synthetisierten Pyrazindicarbonsäure-(2,6): 2-Methylchinoxalin liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> in alkal. Lsg. Pyrazintricarbonsäure-(2,5,6) (STOEHR, J. pr. 55. [1897.] 248), die bei der Decarboxylierung in Pyrazindicarbonsäure-(2,5) u. -(2,6) übergeht. Letztgenannte Säure gibt keine F.-Depression mit V. 2-Brompyrazin gibt beim Behandeln mit PBr<sub>3</sub> u. POBr<sub>3</sub> nach ERICKSON u. SPOERRI (l. c.) I. Darst. weiterer 2,6-disubstituierter Pyrazine siehe Versuchsteil.

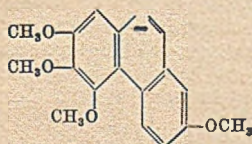
Versuche: 2,6-Dicyanpyrazin (III), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, beim Erhitzen eines Gemisches aus I, CuCN u. CuSO<sub>4</sub> auf 100—145° u. Absaugen der dampfförmigen Reaktionsprodd. im Hochvakuum, Nadeln aus Heptan u. W., F. 162—163°; Ausbeute 8,85%. — 2-Brom-6-cyanpyrazin (II), C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Nadeln aus 50%ig. A., F. 72 bis 73°; Ausbeute 13,5%. — Pyrazindicarbonsäure-(2,6)-diamid (IV), C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, beim Erhitzen von III mit 98,5%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 70° (2 Stdn.) u. danach auf 115—117° (1 Stde.), mikrokristalline Plättchen aus W., ist bei 355° noch nicht geschmolzen. — Pyrazindicarbonsäure-(2,6) (V) beim Erhitzen von III mit wss. NaOH auf dem Wasserbad im Stickstoffstrom u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden, Nadeln aus W., F. 218° (Zers.); Ausbeute 67%. — Pyrazintricarbonsäure-(2,5,6), beim Erhitzen von 2-Methylchinoxalin mit KMnO<sub>4</sub> in wss. KOH, fast farblose Nadeln aus W., F. 180° (Zers.). — 2,6-Dibrompyrazin (I) beim Erhitzen von 2-Brompyrazin, PBr<sub>3</sub> u. POBr<sub>3</sub> im Ölbad auf 105—110°, Nadeln aus Methanol, F. 51—52°; Ausbeute 16,7%. — 2,6-Dimethoxyppyrazin, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Kochen von I mit Na-Methylatlg. (72 Stdn.), Nadeln aus 50%ig. Methanol, F. 31—31,5°, Kp.<sub>10</sub> 75°; Hydrat, Nadeln, F. 47°; Ausbeute 86,5%. — 2,6-Diäthoxyppyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, analog vorst. Verb., Nadeln aus verd. A., F. 27—27,5°, Kp.<sub>8</sub> 68—70°; Ausbeute 94,0%. — 2,6-Bis-[*α*-methyläthoxy]-pyrazin, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, analog vorst. Verb., Kp.<sub>10</sub> 105—106°, erstarrt bei 0°; Ausbeute 63,3%. — 6-Brom-2-oxypyrazin, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>ON<sub>2</sub>Br, beim Kochen von I mit wss.-alkoh. NaOH, Kristalle aus 50%ig. A., färbt sich im geschlossenen Röhrchen bei 205,5° dunkel u. schm. bei 209° (Zers.). — 2-Benzoxypyrazin, C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Oxypyrazin u. Benzoylchlorid in Pyridin bei Zimmertemp., Plättchen aus Hexan, F. 73—74°. — 6-Brom-2-benzoxypyrazin, C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, aus 6-Brom-2-oxypyrazin u. Benzoylchlorid im Pyridin, Nadeln aus verd. A., F. 67—68°; Ausbeute 98,0%. — 2,6-Diaminopyrazin, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>, beim Erhitzen von I mit 28,5%ig. wss. NH<sub>3</sub> im Rohr auf 195—200° (24 Stdn.), blaßgelbe Nadeln aus Essigester, F. 136° (Zers.); Ausbeute 81,8%; leicht oxydierbar; zers. sich in W. oder organ. Lösungsmitteln unter Bldg. eines braunschwarzen Niederschlages. — 2,6-Bis-[*N*<sup>4</sup>-acetylsulfanilamino]-pyrazin, aus vorst. Verb. u. *p*-Acetaminobenzolsulfonylchlorid in Pyridin im N<sub>2</sub>-Strom, F. 220—221° (Zers.); Ausbeute 94,2%; Monoacetat, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, bräunliche Plättchen aus 50%ig. Essigsäure, F. 257° (Zers.). — 2,6-Disulfanilaminopyrazin, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, aus vorst. Monoacetat beim Erhitzen mit 6 n HCl auf dem Wasserbad, Prismen aus A., F. 252,5° (Zers.); Ausbeute 42,9% (J. Amer. chem. Soc. 71. 2043—47. Juni 1949. Brooklyn, Dep. of the Polytechn. Inst.) HILLGER. 3252

Frank Kipnis und John Ornfelt, *d-Glucose-thiophen-2'-methylmercaptal*. Nach der Meth. von LEVENE u. MEYERS (J. biol. Chem. 74. [1927.] 695) u. WOLFROM (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 2466) ist *d-Glucose-thiophen-2'-methylmercaptal*, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, wie folgt synthetisiert worden: die Lsg. von d-Glucose in konz. HCl u. Thiophen-2-methylmercaptan wird 35 Min. bei 35° geschüttelt, auf Eiswasser gegossen u. der gebildete Nd. nacheinander

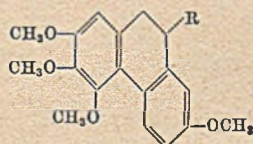
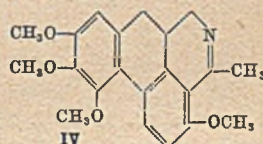


aus heißem W., wss. Methanol u. Isopropyläther umkrist., F. 130—131°; Ausbeute 47,4%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2270. Juni 1949. Morris Plains, N. J., American Home Foods, Inc., Res. Labor.) MOHR. 3400

J. W. Cook, G. T. Dickson, Drummond Ellis und J. D. Loudon, *Colchicin und verwandte Verbindungen*. 7. Mitt. (6. vgl. C. 1948. II. 398.) Zur Klärung der Frage, ob die durch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol bewirkte Umwandlung von *N*-Acetylcolchicinolmethyläther (I) in *Desaminocolchicinolmethyläther* (II) mit der Erweiterung eines 6gliedrigen in einen 7gliedrigen Ring verknüpft ist, werden mehrere acetylierte Amine, die strukturelle Ähnlichkeit mit I aufweisen, auf ihr Verh. gegen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> untersucht. Die Verb. III, deren Struktur für I in Betracht gezogen worden ist, wird unter diesen Bedingungen nicht desaminiert, sondern zur Verb. IV cyclisiert, so daß eine Sechsring-Struktur für I wenig wahrscheinlich ist. III hemmt deutlich die Mitose von Hühnerherz-Fibroblasten, erreicht aber nicht die Wirksamkeit von I. Die Acetyl-, Benzoyl- u. *p*-Toluolsulfonyl-Derivv. von 1,2-Diphenyläthylamin (V) liefern beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol Stilben. Das Acetyl-Deriv. des 2-Amino-1,3-diphenylpropans (VI) geht unter diesen Bedingungen in 1,3-Diphenylpropen (XI) u. 3-Benzyl-1-methyl-3,4-dihydroisochinolin über, während aus dem Acetyl-Deriv. des 1-Amino-1,3-diphenylpropans (VII) nur XI erhalten wird. Die Bldg. von XI aus den beiden Isomeren macht es unmöglich, eine Folgerung bzgl. der Haftstelle der Aminogruppe in I zu ziehen. Aus 1-Acetamido-1-phenyl-3-[*p*-methoxyphenyl]-propan (VIII) entsteht 1-Phenyl-3-[*p*-methoxyphenyl]-propen-1 (IX), aus Acetamidocyclohexan Cyclohexen u. Methylcyanid. Die Acetyl-Derivv. des Äthylamins u. *n*-Propylamins bleiben unverändert.



II

III R = CH<sub>2</sub>-NHAc  
X R = CN

IV

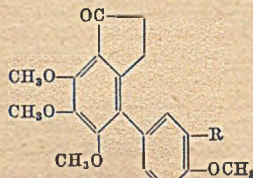
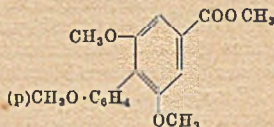
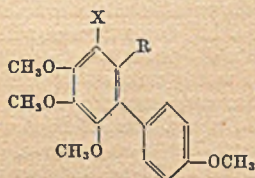
V C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
VI C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
VII C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NR<sub>2</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>VIII (p) CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(NHAc)·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>IX (p) CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·CH : CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

Versuche: 2-Nitro-5-methoxytoluol, aus 3-Methoxytoluol, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. HNO<sub>3</sub>, F. 55° — 2-Nitro-5-methoxybenzylcyanid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, aus 2-Nitro-5-methoxyphenylbrenztraubensäure durch Überführung in das Oxim (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 170° [Zers.]) u. Erhitzen des letzteren mit Acetanhydrid, F. 84°. — 2-Nitro-5-methoxy-α-[3',4',5'-trimethoxybenzyl]-benzylcyanid, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus vorst. Verb., 3,4,5-Trimethoxybenzylcyanid, u. NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, F. 163 bis 164°. — 2-Amino-5-methoxy-α-[3',4',5'-trimethoxybenzyl]-benzylcyanid, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit Pd-SrCO<sub>3</sub> in Dioxan; Acetyl-Deriv., C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, F. 171 bis 172°. — 9-Cyan-2,3,4,7-tetramethoxy-9,10-dihydrophenanthren (X), C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N, aus vorst. Verb. durch Diazotieren u. Umsetzung mit Cu-Bronze in saurer Lsg., F. 135—136°; in sodaalkal. bzw. Acetatlg. werden zwei Verbb. C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, F. 122° bzw. 142°, erhalten. — 2,3,4,7-Tetramethoxy-9,10-dihydrophenanthren-9-carbonsäure, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, aus X durch Verseifung mit methanol. KOH, F. 190—192°; Methyl ester, F. 121°, liefert bei der Dehydrierung mit Pd-Schwarz 2,3,4,7-Tetramethoxyphenanthren-9-carbonsäuremethylester, F. 99—102°. — 2,3,4,7-Tetramethoxy-9-acetamidomethyl-9,10-dihydrophenanthren (III), C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N, aus X durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Essigsäure-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. nachfolgende Umsetzung mit Acetanhydrid, F. 150°. — 2,3,4,7-Tetramethoxy-9-aminomethyl-9,10-dihydrophenanthren, Hydrochlorid, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N·HCl, aus X durch Hydrierung in CH<sub>3</sub>OH + HCl, F. 226—228°. — 3,9,10,11-Tetramethoxy-4-methyl-6,15-dihydro-5-azabenzanthren (IV), C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N, aus III durch Kochen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol, F. 156—157°, gelb; Hydrochlorid, F. 218° (Zers.), orangefarben. — Acetamido-1,2-diphenyläthan (Acetyl-V), F. 151°, Benzamido-1,2-diphenyläthan (Benzoyl-V), F. 176°, u. *p*-Toluolsulfonylamido-1,2-diphenyläthan, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>NS, F. 104°, liefern beim Erhitzen für sich auf 325—340° oder mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol (Benzoyl-V auch bei Einw. von PCl<sub>5</sub> in Chlf.) Stilben, Kp.<sub>10</sub> 180—200°, F. 122°. — 2-Amino-1,3-diphenylpropen (VI), Hydrochlorid, F. 198—200°; Pikrat, F. 192°; Acetyl-Deriv., C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 105°, liefert beim Kochen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol 1,3-Diphenylpropen (XI), Kp.<sub>10</sub> 180° (Dibromid, F. 109°), u. 3-Benzyl-1-methyl-3,4-dihydroisochinolin (Pikrat, C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 149°). — 1-Amino-1,3-diphenylpropen (VII), Hydrochlorid, F. 194°; Pikrat, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, F. 183—185°; Acetyl-Deriv., C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON, F. 76—77°, liefert beim Kochen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol XI (s. oben). — 1-Acetamido-1-phenyl-3-[*p*-methoxyphenyl]-propan (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N, F. 117°, liefert beim Kochen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Xylol neben viel Harz 1-Phenyl-3-[*p*-methoxyphenyl]-propen (IX), identifiziert als Dibromid, F. 94°. — Acetamidocyclo-



hexan liefert Cyclohexen (identifiziert durch  $\text{KMnO}_4$ -Oxydation zu Adipinsäure, F. 151 bis 152°) u. Methylcyanid (identifiziert durch Red. zu Äthylamin, Pikrat, F. 168—170°). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1074—78. Mai. Glasgow, Univ.) BOIT. 3500

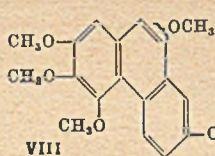
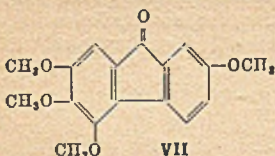
N. Barton, J. W. Cook, J. D. Loudon und J. MacMillan (teilweise), *Colchicin und verwandte Verbindungen*. 8. Mitt. *Vorläufige synthetische Versuche*. (7. vgl. vorst. Ref.) Die Säure III wird synthetisiert u. das aus ihr gewonnene Brom-Deriv. IV cyclisiert, wobei unter Wanderung des Br das Bromketon V entsteht, welches zu dem direkt durch Cycli-



I X = H, R = COOCH<sub>3</sub>  
 III X = H, R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH  
 IV X = Br, R = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH

II

V R = Br  
 VI R = H



sierung von III erhältlichen Keton VI red. werden kann. Das nach 2 Methoden erhaltene Fluorenon VII wird durch Diazomethan in das Phenanthren VIII übergeführt. Einige der beschriebenen Verb. sind bereits von FRANK, FANTA

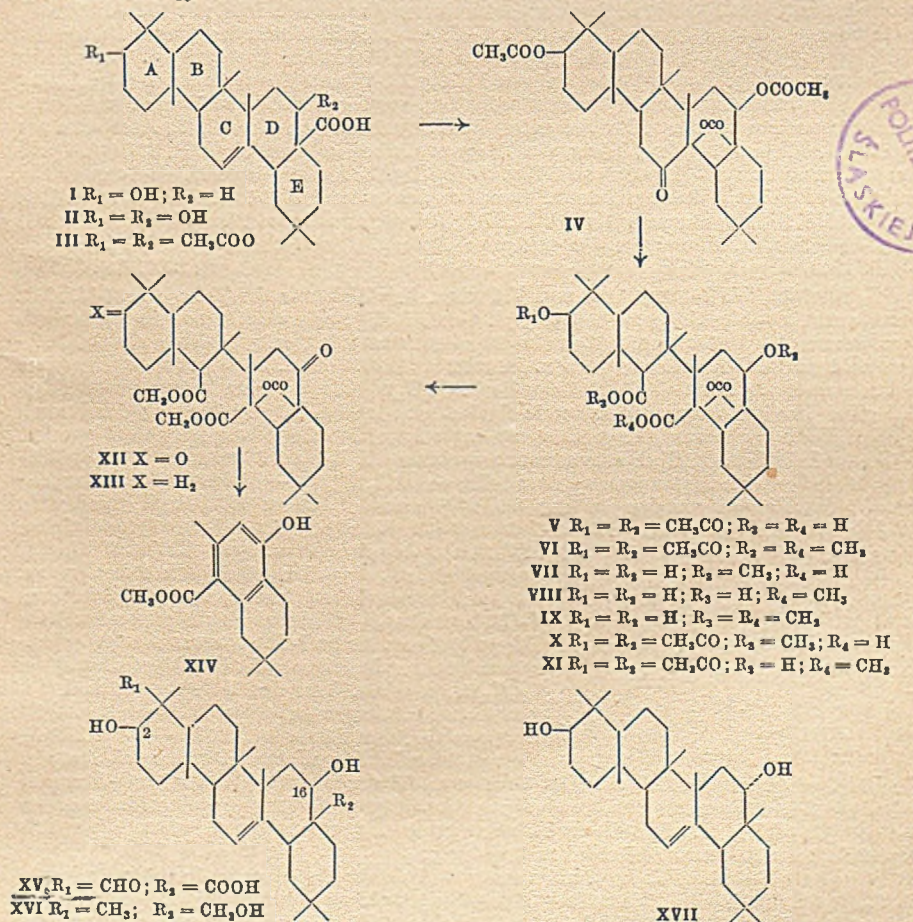
u. TARBELL (C. 1949. I. 1122) dargestellt worden.

Versuche: 1-p-Methoxyphenyl-3,3-dimethyltriazin,  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ON}_3$ , aus p-Anisidin durch Diazotierung u. Umsetzung mit Dimethylamin,  $\text{Kp.}_{10}$  150—152°. — 3,4,5-Trimethoxy-2-[p-methoxyphenyl]-benzoesäuremethylester (I),  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , aus vorst. Verb. durch Kondensation mit 3,4,5-Trimethoxybenzoesäuremethylester, F. 74°; freie Säure,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , F. 166—168°. Als Nebenprod. entsteht wahrscheinlich 3,5-Dimethoxy-4-[p-methoxyphenyl]-benzoesäuremethylester (II),  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , F. 133—134°; freie Säure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , F. 227—228°; Amid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$ , F. 232°. — 3,4,5-Trimethoxy-2-[p-methoxyphenyl]-benzaldehyd,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , aus I über das Hydrazid ( $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ , F. 154—155°) u. das Benzolsulfonylhydrazid ( $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$ , F. 177,5—178,5°) nach der Meth. von MCFADYEN u. STEVENS (J. chem. Soc. [London] 1936. 584), F. 62—63°. — 3,4,5-Trimethoxy-2-[p-methoxyphenyl]-zimtsäure,  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , aus vorst. Verb. durch Kondensation mit Malonsäure, F. 187—188°. —  $\beta$ -[3,4,5,4'-Tetramethoxydiphenyl]-propionsäure (III),  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5$ , aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit Pd-Schwarz in Essigsäure, F. 103°. —  $\beta$ -[6-Brom-3,4,5,4'-tetramethoxydiphenyl]-propionsäure (IV),  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{Br}$ , aus III u. Br<sub>2</sub> in Chlf., F. 169—170°; Methylester,  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Br}$ , F. 90—91°. — Bromketon V,  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$ , aus IV durch Umsetzung mit  $\text{PCl}_5$  u. Behandlung des erhaltenen Säurechlorids (F. 91—93°) mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CS}_2$ , F. 143—143,5°. Als Nebenprod. entsteht eine Verb.  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{Br}$ , F. 149—150°, die mit Dimethylsulfat +  $\text{K}_2\text{CO}_3$  V liefert. — Säure  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Br}$ , aus V durch Oxydation mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Essigsäure, F. 216°. — 5,6,7-Trimethoxy-4-[p-methoxyphenyl]-indanon-(I) (VI),  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , a) aus III u. wasserfreiem HF, b) aus V durch Hydrierung mit Pd-Sr $\text{CO}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 86°; Oxim,  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$ , F. 219°. — Säure  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , aus VI durch Oxydation mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , F. 166 bis 168°. — I-Amino-5,6,7-trimethoxy-4-[p-methoxyphenyl]-indan, aus VI-Oxim durch Hydrierung mit RANEY-Ni in A. bei 80—90°/60—65 at; Pikrat,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ , F. 216—220°; Hydrochlorid,  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{HCl}$ , F. 211—212°; Acetyl-Deriv.,  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}$ , F. 180—181°, liefert beim Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Xylol wahrscheinlich 4,5,6-Trimethoxy-7-[p-methoxyphenyl]-inden, F. 70—72°. — 4,5,6,4'-Tetramethoxydiphensäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , aus 2,3,4,7-Tetramethoxyphenanthrenchinon u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Ggw. von Alkali, F. 240—241°. — 2,3,4,7-Tetramethoxyfluorenon (VII),  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , a) aus vorst. Verb. durch Erhitzen auf 350—360°, b) aus 3,4,5-Trimethoxy-2-[p-methoxyphenyl]-benzoesäure u.  $\text{SOCl}_2$ , ziegelrot, F. 115°. — 2,3,4,7,9 (oder) 10-Pentamethoxyphenanthren (VIII),  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_5$ , aus VII u.  $\text{CH}_3\text{N}_2$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 115—117°, liefert bei der Oxydation mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Essigsäure 2,3,4,7-Tetramethoxyphenanthrenchinon, F. 192—194° (Diazin, F. 176—177°). (J. chem. Soc. [London] 1949. 1079—84. Mai. Glasgow, Univ.) BOIT. 3500

B. Bischof, O. Jeger und L. Ruzicka, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 143. Mitt. *Über die Lage der zweiten sekundären Hydroxylgruppe in Echinocystsäure, Quillajasäure, Maniadiol und Genin A (aus Primula officinalis Jacquin)*. *Über die Konstitution der Oleanol-*



säure. (142. vgl. C. 1950. I. 2360.) In der *Oleanolsäure*, der nach allen bisherigen Interess. (C. 1950. I. 193 u. früher) die Konst. I zukommen muß, konnten bisher 2 C-Atome, die in den Ringen D oder E liegen müssen u. nicht substituiert sind, durch den Abbau noch nicht erfaßt werden. Vff. führen daher Abbau-Rkk. in den Ringen D u. E der *Echinocystsäure* durch, die nach NOLLER (C. 1945. II. 829) die Konst. II besitzt. — Die *Diacetylcchinocystsäure* (III) läßt sich mit CrO<sub>3</sub> zu dem Ketolacton IV oxydieren, das unter energiereicheren Bedingungen unter Spaltung des Ringes C weiterführt zu dem nicht isolierten Diacetylidsäurelacton V. Dieses führt über den Diester VI durch dessen Behandlung mit methanol. KOH zu einem Verseifungsprod., dem nach seinen Rkk. die Konst. VII oder VIII zukommen muß u. das nach Veresterung das VI entsprechende entacetylierte Prod. IX liefert. Wurde V dagegen nach Behandlung mit Essigsäureanhydrid mit CH<sub>3</sub>OH verköcht, entstand X oder XI, das in IX überführt werden konnte. Dieses bildete bei vorsichtiger CrO<sub>3</sub>-Oxydation die Verb. XII, deren entsprechende 2-Methylenverb. XIII früher (C. 1949. II. 75) erhalten werden konnte. Beide Verbb. geben nach Hochvakuumpyrolyse dieselbe Verb. XIV, die noch die 3 CH<sub>3</sub>-Gruppen der Verb. II enthält, womit erwiesen ist, daß die nachzuweisende phenol. OH-Gruppe sich am Ring D befindet. Daß das Pyrolyseprod. von XII bzw. XIII tatsächlich 5-Oxy-2.2.7-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-8-carbonsäuremethylester (XIV) ist, wurde durch Synth. bewiesen. Damit ist die Anordnung sämtlicher 30 C-Atome in der Oleanolsäuregruppe im Sinn von I gesichert, ferner die Lage der zweiten OH-Gruppe in II u. der mit ihr experimentell verknüpften Triterpene *Quillajasäure* (XV), *Genin A* (XVI) u. *Maniladiol* (XVII) im Ring D an C<sub>16</sub>.



Versuche (FF. korr. u. in einer im Hochvakuum zugeschmolzenen Capillare bestimmt): *Diacetylcchinocystsäureketolacton* (IV), C<sub>34</sub>H<sub>50</sub>O<sub>7</sub>, aus 2 g *Diacetylcchinocyst-*

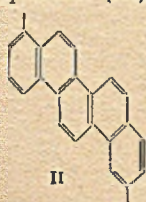
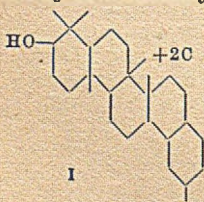


säure (III) in Eisessig durch langsames Versetzen mit 1 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. danach mit 0,5 g CrO<sub>3</sub> in Eisessig; aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH u. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PAe. Nadeln, F. 189—191°; [α]<sub>D</sub> -58° (c = 1,38 in Chlf.); keine Rk. mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. — Nach ähnlicher CrO<sub>3</sub>-Oxydation, aber in der Wärme, wurden die sauren Anteile (V) direkt mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> verestert; nach 1std. Kochen des amorphen Prod. (VI) mit 4%ig. methanol. KOH wurde das *Dioxydisäuremonomethylesterlacton VII* oder VIII, C<sub>31</sub>H<sub>45</sub>O<sub>8</sub>, aus dem sauren Anteil erhalten; aus CH<sub>3</sub>OH-W. Nadeln oder Plättchen, F. 298—301° (Zers.); [α]<sub>D</sub> -26° (c = 1,01 in Pyridin). — *Dioxydisäuredimethylesterlacton C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>8</sub>* (IX), aus vorst. Verb. durch Veresterung mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Chromatographie, Eluierung mit Bzl. u. Bzl.-Ae. (1:1); aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH Nadeln, F. 264 bis 265°; [α]<sub>D</sub> -27° (c = 1,00 in Chlf.). — Nach 2std. Kochen des Rohprod. V mit Acetanhydrid in Pyridin, Eintrocknen im Vakuum, Aufnehmen in Ae.-Chlf., Waschen mit Eis + verd. NaOH, Aufarbeitung, 1½std. Kochen des neutralen Rückstandes mit CH<sub>3</sub>OH u. Einengen wurde die *Verb. C<sub>35</sub>H<sub>52</sub>O<sub>10</sub>* (X bzw. XI) erhalten; Nadeln, F. 218—225° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH); [α]<sub>D</sub> -22° (c = 1,29 in Chlf.). — Daraus IX durch CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Veresterung, 2std. Kochen des Prod. mit 4%ig. methanol. KOH, Eingießen in W., Ausschütteln u. Verestern der sauren Prodd. mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. — IX gibt nach CrO<sub>3</sub>-Oxydation in Eisessig bei Zimmertemp., Filtration des nach Aufarbeitung erhaltenen Prod. in PAe.-Bzl. (3:1) über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Eluierung mit PAe.-Bzl. (1:1) das *Diketodisäuredimethylesterlacton C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub>* (XII); Nadeln aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OH, F. 254—255°; [α]<sub>D</sub> -52° (c = 1,72 in Chlf.). — *5-Oxy-2.2.7-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-8-carbonsäuremethylester (XIV)*, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, aus XII oder dem Ketodisäuredimethylesterlacton XIII durch Hochvakuumtrocknung bei 140°, Einschmelzen im Hochvakuum, ¼std. Erhitzen auf 350°, Aufnehmen in Ae.-Chlf., Ausziehen mit verd. NaOH u. Bespritzen der sauren Anteile mit PAe.; F. 152—153° nach mehrfachem Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-PAe. u. Sublimieren im Hochvakuum bei 130°; [α]<sub>D</sub> ± 0° (c = 1,90 in Chlf.); violette FeCl<sub>3</sub>-Reaktion. Die synthet. Darst. (mit R. Dohner) erfolgt durch Versetzen von 15,75 g 3.3-Dimethylcyclohexanon-(1) u. 32,2 g β-Methylglutaconsäuredimethylester mit der Lsg. aus 5 g K in 200 cm<sup>3</sup> absol. tert.-Butanol, 50 minütiges Erhitzen, Eingießen in viel W., Aufnehmen in Ae.-Chlf., Ausziehen mit verd. NaOH, Aufarbeitung, Lösen des Säuregemisches in Acetanhydrid, 120std. Cyclisierung unter N<sub>2</sub> nach Zusatz von 5%ig. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. in Eisessig bei 20°, Gießen auf Eis, Aufnehmen in Ae., Waschen, 2std. Verseifen des neutralen Rückstandes mit 10 %ig. methanol. KOH, Ansäuern mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Congo), Ausäthern, 24std. Veresterung mit CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abtrennen der neutralen Anteile. (Helv. chim. Acta 32. 1911—21. 15/10. 1949. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) NITZSCHKE. 3550

L. Ruzicka, W. Baumgartner und V. Prelog, *Zur Kenntnis der Triterpene*. 144. Mitt. *Zur Konstitution des Ascigenins*. (143. vgl. vorst. Ref.) *Ascigenin* (I), das Sapogenin aus dem Samen der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum* L.), wurde bisher als ein Polyterpenoid mit 35 C-Atomen angesehen. JANETT u. HOFER (Diss. Zürich 1948) stellten fest, daß es nach Kochen mit alkoh. HCl eine Verb. C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>O<sub>5</sub> liefert, die ein Pentaacetat C<sub>40</sub>H<sub>58</sub>O<sub>10</sub> gibt. Das 5 C-Atome enthaltende Spaltstück, das bei Zugrundelegung der Formel C<sub>35</sub>H<sub>56</sub>O<sub>6</sub> für I bei dieser Rk. gebildet werden müßte, konnte jedoch nie gefaßt werden, so daß für I die Zus. C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>O<sub>5</sub> angenommen werden muß. Das wird bestätigt durch ebullioskop. Mol.-Gew.-Bestimmungen an dem I-Tetraacetat C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>9</sub>. — Folgende für Triterpene charakterist. Verbb. wurden bei der Se-Dehydrierung isoliert: *1.8-Dimethylpicen* (II), *1.2.6-Trimethylphenanthren*, *1.2.5.6-Tetramethylnaphthalin*, *1.2.5-Trimethylnaphthalin*, *6-Oxy-1.2.5-trimethylnaphthalin* (III), *2.7-Dimethylnaphthalin* u. ein KW-stoff C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>, wahrscheinlich eine Dinaphthyläthanverbindung. Demnach könnte I das nebenst. pentacycl. Triterpen-C-Gerüst haben. — I besitzt eine nicht hydrierbare Doppelbindung, die im I-Tetraacetat mit Phthalamonsäure zu dem *Epoxyd* oder *Dihydroketoderiv.* C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>10</sub> reagiert. Von den 5 O-Atomen in I liegen 4 als leicht veresterbare prim. oder sek. OH-Gruppen vor, von denen je 2 in 1.2- oder 1.3-Stellung zueinander liegen, denn I gibt cycl. Acetale.

Die Bldg. von III zeigt, daß eine OH-Gruppe an C<sup>5</sup> sitzen muß. Das fünfte O-Atom ist nicht, wie früher angenommen, in einer reaktionsträgen CO-Gruppe gebunden, sondern in einem Oxydring. Somit ist I ein einfach ungesätt., pentacarbocycl., vierwertiger Triterpenalkohol mit einem zusätzlichen Oxydring.

Versuche (alle FF. korr. u. in einer evakuierten Capillare bestimmt): *Ascigenin* (I), C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>O<sub>5</sub>, durch alkal. Verseifung eines durch Sublimation gereinigten Acetats; aus A. feine Nadeln, F. 317—318°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +26 ± 2° (c = 1,52 in A.); I ist von Lösungsmitteln sehr schwer zu befreien. — *I-Tetraacetat*, C<sub>38</sub>H<sub>56</sub>O<sub>9</sub>, flache Nadeln, leicht lösl. in allen Lösungsmitteln außer PAe.; F. 207—208°, [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> +56,7 ± 1° (c = 2,08 in Chlf.); Subli-





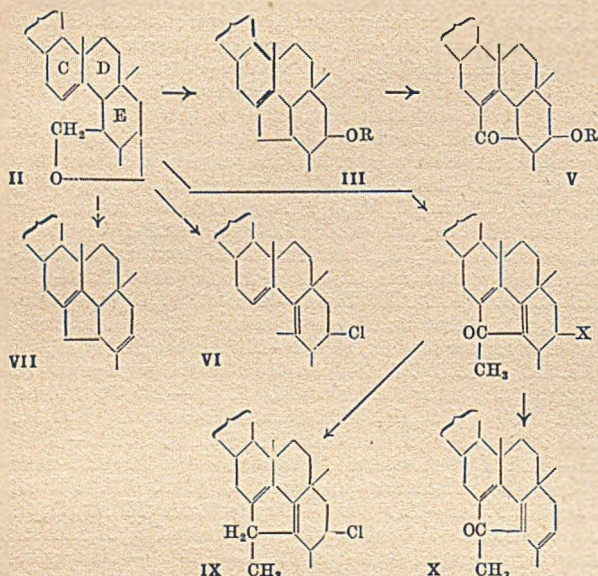
mation ohne Zers. im Gegensatz zu I; Gelbfärbung mit  $C(NO_2)_4$ . — Nach Zerreiben von I mit der 3fachen Menge Se, 18std. Erhitzen auf 345–350°, Ausziehen mit Bzl., Extraktion des Unlöslichen nach Zerreiben mit Bzl., Waschen der Auszüge u. Abdampfen wurde ein Öl erhalten, das in wenig Bzl. an  $Al_2O_3$  chromatographiert wurde; mit Bzl., Ae. u.  $CH_3OH$  wurde eluiert; das Ac.-Eluat enthielt 6-Oxy-1.2.5-trimethylnaphthalin (III). Das Bzl.-Eluat wurde erneut in Bzl.-Pae. (10:1) an  $Al_2O_3$  chromatographiert u. mit demselben Gemisch, dann mit Bzl.-Pae. (1:1), Bzl., Ae. u.  $CH_3OH$  eluiert. Das erste Eluat wurde nach einem näher angegebenen Schema fraktioniert, die Fraktionen wurden als Trinitrobenzolate gefällt u. gereinigt, wonach die daraus erhaltenen KW-stoffe durch erneute  $Al_2O_3$ -Chromatographie zusätzlich gereinigt wurden. Es wurden erhalten: Ein Dinaphthyläthanderiv.  $C_{26}H_{26}$ , Kp.<sub>0,301</sub> 199–202°. 1.3.5-Trinitrobenzolat,  $C_{38}H_{32}O_{12}N_6$ , aus A. feine gelbe Nadeln, F. 203,5–205°. Pikrat,  $C_{38}H_{32}O_{14}N_6$ , aus A. feine orangefarbene Nadeln, F. 199–202°. Das Absorptionsspektr. des KW-stoffes läßt auf ein 1.1'-Dinaphthyläthanderiv. schließen. 1.8-Dimethylpicen (II),  $C_{24}H_{18}$ , aus dem Bzl.-Eluat nach mehrfacher Hochvakuumsublimation u. Umkristallisation, F. 304,5–305,5° (Bzl.). 1.2.6-Trimethylphenanthren,  $C_{17}H_{16}$ , F. 126–126,5° (A.). 1.3.5-Trinitrobenzolat,  $C_{23}H_{19}O_6N_3$ , aus A. feine gelbe Nadeln, F. 182–183,5°. 1.2.5.6-Tetramethylnaphthalin,  $C_{11}H_{16}$ , feine Nadeln, F. 98–105°. 1.3.5-Trinitrobenzolat, orangefarbene Nadeln, F. 169–172°. Pikrat,  $C_{20}H_{19}O_7N_3$ , aus A. feine orangefarbene Nadeln, F. 153,5–155,5°. 1.2.5-Trimethylnaphthalin (Agathalin),  $C_{13}H_{14}$ . 1.3.5-Trinitrobenzolat,  $C_{19}H_{17}O_6N_3$ , hellgelbe Nadeln, F. 158–159,5°. Pikrat,  $C_{19}H_{17}O_7N_3$ , aus A., F. 137,5–138°. KW-stoff  $C_{13}H_{14}$ . 1.3.5-Trinitrobenzolat,  $C_{11}H_{17}O_6N_3$ , feine gelbe Nadeln, F. 146–147°. Pikrat, lange orangefarbene Nadeln, F. 126–128°. Styphnat, hellgelbe Nadeln, F. 125–131°. Möglicherweise handelt es sich bei dem KW-stoff um 1.2.7-Trimethylnaphthalin (Sapotalin). 2.7-Dimethylnaphthalin, F. ca. 90°. Pikrat, F. 134–135° (A.). 1.3.5-Trinitrobenzolat, F. 149–150° (A.). — Oxyagathalin (III),  $C_{13}H_{14}O$ , aus dem ursprünglichen Ae.-Eluat nach Hochvakuumdest., Aufnehmen in  $CH_2Cl_2$ , Zusatz von Pentan u. nochmaliger Durchführung der Operation, F. 153–154°. — Äscigenintetraacetalepoxyd oder Dihydroketoäscigenintetraacetat,  $C_{38}H_{56}O_{10}$ , aus I-Tetraacetat in Chlf. durch Versetzen mit dem gleichen Vol. Phthalmonopersäurelsg. (0,005 mg akt. O/cm<sup>3</sup>), Rk. bei 0° unter öfterer jodometr. Best. des akt. O, Waschen des Gemisches, Eindampfen, Aufnehmen in Essigester u. Zusatz von Pae., feine Nadeln, F. 204–220° nach Hochvakuumsublimation bei 220°;  $[\alpha]_D^{18,5} + 44 \pm 2^\circ$  (c = 0,89 in Chlf.). — Ketoäscigenintetraacetat,  $C_{38}H_{54}O_{10}$ , aus I-Acetat in Eisessig durch  $CrO_3$ -Oxydation u. Aufarbeiten der neutralen Anteile, F. 233–234°,  $[\alpha]_D^{21} + 55,5^\circ$  (c = 2,0 in Chlf.). — Bisäthylidenäscigenin,  $C_{34}H_{52}O_8$ , aus 0,5 g I durch Schütteln mit der Lsg. aus 30 cm<sup>3</sup> absol. Ae., 10 Tropfen konz.  $H_2SO_4$  u. 8 cm<sup>3</sup>  $CH_3CHO$ , Zusatz von Soda, Eingießen in Sodalsg., Aufarbeiten der äther. Lsg., Aufnehmen in  $CH_2Cl_2$  u. Zusatz von Pae.; Ausbeute 420 mg; Nadeln, F. 270 bis 271°; Hellgelbfärbung mit  $C(NO_2)_4$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 20,6 \pm 1^\circ$  (c = 2,51 in Chlf.). Hydrolyse mit alkoh. HCl führt nach Acetylierung des Rückstandes zu I-Tetraacetat. — Bisbenzylidenäscigenin,  $C_{44}H_{56}O_8$ , durch Schütteln von 1 g I mit 20 cm<sup>3</sup>  $C_6H_5CHO$  u. 0,5 cm<sup>3</sup>  $H_2SO_4$ , Zusatz von Soda, Eingießen in W., Ausziehen mit Ae., Beseitigung des überschüssigen  $C_6H_5CHO$  durch Wasserdampfdest., Aufnehmen des Rückstandes in Ae., Abdampfen, Aufnehmen in Bzl., Chromatographie an  $Al_2O_3$  u. Auskristallisieren aus Bzl. mit Pae.; flache Nadeln, F. 260–262° ( $CH_2Cl_2$ -A.),  $[\alpha]_D^{20} + 35 \pm 2^\circ$  (c = 1,11 in Chlf.); Ausbeute 1,02 g. (Helv. chim. Acta 32. 2057–69. 15/10. 1949.)

NITZSCHKE. 3550

L. Ruzicka, W. Baumgartner und V. Prelog, Zur Kenntnis der Triterpene. 145. Mitt. Über die Spaltung des Oxydringes im Äscigenin. (144. vgl. vorst. Ref.) Da die ZEISEL-Best. bei dem Äscigenintetraacetat (I) negativ verläuft, muß das Äscigenin (II), in dem 1 O-Atom einer Äthergruppe angehört, aus 2 größeren, ätherartig miteinander verbundenen Teilstücken bestehen oder einen Oxydring enthalten. Mit ätherspaltenden Reagenzien wurden Prodd. ohne Äthergruppen erhalten, die sich von 2 Verbindungsgruppen ableiten, welche von Vff. als Iso- u. Allo-Reihe bezeichnet werden u. sich hypothet. von zwei 5 Oxygruppen enthaltenden Isomeren von II, dem Isoäscigenin (III) u. Alloäscigenin, ableiten. Jenes enthält eine Doppelbindung u. ist hexacarboeycl., die Alloverb. ist pentacarboeycl. u. enthält ein Syst. von 2 konjugierten Doppelbindungen. Von der Isoreihe wurde aus I III-Pentaacetat (IV) u. sehr wenig Anhydroisoäscigenin(VII)-Tetraacetat erhalten; IV kann zu III hydrolysiert u. daraus wieder regeneriert werden, III enthält also 5 OH-Gruppen. Die durch Phthalmonopersäure nachweisbare Doppelbindung ist nicht hydrierbar. Bei  $CrO_3$ -Oxydation von IV entsteht ein Prod., das aus einem schwer trennbaren Gemisch des  $\alpha$ . $\beta$ -ungesätt. Ketoisoäscigenin(V)-Pentaacetats mit dem entsprechenden Epoxyd bestehen dürfte. V-Pentaacetat konnte reiner durch Ätherspaltung von Ketoäscigenintetraacetat gewonnen werden. Von der Alloreihe wurde aus I die Verb.  $C_{38}H_{55}O_8Cl$ , als Chlordesoxyalloäscigenin (VI)-Tetraacetat bezeichnet, mit einem Syst. von 2 konju-



gierten Doppelbindungen erhalten, ferner die Verb. C<sub>40</sub>H<sub>57</sub>O<sub>9</sub>Cl u. C<sub>42</sub>H<sub>60</sub>O<sub>11</sub>, als *C-Acetylchlordesoxyalloöscigenintetraacetat* (VIII) bzw. *C-Acetylalloöscigeninpentaacetat* bezeichnet, die das Syst. CH<sub>3</sub>CO—C=C—C=C— enthalten. In VIII kann die CO-Gruppe ohne Angriff der konjugierten Doppelbindung katalyt. hydriert werden zu IX-Tetraacetat; Kochen mit alkoh. KOH u. Reacetylierung führt von VIII zu X-Tetraacetat mit der Gruppierung CH<sub>3</sub>CO—C=C—C=C—C=C—.



Da die Ätherspaltung von II zu 2 großen Bruchstücken führt, wird das fragliche O-Atom in einem Oxydring vorhanden sein; die Doppelbindung wird wie die nicht hydrierbare Doppelbindung von Triterpenen der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Amyrinreihe zwischen C<sub>12</sub> u. C<sub>13</sub> im pentacycl. C-Gerüst angeordnet sein. Über die Lage des Oxyrings können noch keine Angaben gemacht werden, da bei den beschriebenen Rkk. Doppelbindungswanderungen u. (oder) Retropinakolinumlagerungen eintreten müssen, denn ohne Berücksichtigung solcher Umlagerungen könnten Oxydsysteme vorliegen, deren Bau mit den gefundenen Rkk. nicht übereinstimmt. Vff. erscheint die obenst. Formulierung für II unter Annahme einer Doppelbindungswanderung bei der Bldg. der Alloreihe noch am nächstliegenden.

Versuche (FF. korr. u. in einer evakuierten Capillare bestimmt): Die Ätherspaltung wurde mit a) CH<sub>3</sub>COCl—ZnCl<sub>2</sub>, b) CH<sub>3</sub>COCl—AlCl<sub>3</sub>, c) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O-p-Toluolsulfonsäure u. d) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O—BF<sub>3</sub>—Ae. durchgeführt: a) 13,2 g trockenes Äscigenin (II)-Tetraacetat (I) wurden in CCl<sub>4</sub> mit 44 g CH<sub>3</sub>COCl u. sehr wenig ZnCl<sub>2</sub>, 23 Stdn. gekocht; nach Abdest. des flüchtigen Reaktionsanteils unter n. Druck u. bis 150°/11 mm wurde der nichtflüchtige in Chlf. aufgenommen, gewaschen u. durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filtriert; Zusatz von Ae. zu der eingeengten Lsg. schied 3,64 g rohes *Isoöscigenin* (III)-Pentaacetat (IV) ab; die Mutterlaugen lieferten nach Erwärmen mit A. u. Chromatographie in Bzl.-PAe. zunächst Fraktionen, aus denen durch längeres Stehen mit wss. A. 380 mg *Chlordesoxyalloöscigenin* (VI)-Tetraacetat erhalten wurden; schwierige Reinigung aus Aceton-PAe. u. wss. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Die nächste Fraktion lieferte *C-Acetylalloöscigeninpentaacetat*; aus den Mutterlaugen mehrerer Ansätze konnte ferner rohes *Anhydroöscigenin* (VII)-Tetraacetat isoliert werden, das von IV nur durch fraktionierte Sublimation zu trennen war. b) Nach langsamer Zugabe von AlCl<sub>3</sub> zu 5 g I in 20 cm<sup>3</sup> Acetylchlorid, <sup>3</sup>/<sub>4</sub>std. Stehen, Eingießen in Eiswasser, Ausziehen mit Ae., Waschen u. Abdampfen des Lösungsm. konnten keine leichtflüchtigen Anteile erhalten werden; Aufnahmen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Filtration durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Einengen u. Zusatz von Ae. führte zu 120 mg IV u. *C-Acetylchlordesoxyalloöscigenintetraacetat* (VIII), aus den Mutterlaugen wurden VIII u. VI-Tetraacetat erhalten. c) 300 mg I gaben in 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid + 150 mg p-Toluolsulfonsäure bei 117—120° 120 mg IV. d) 2 g I bildeten in 10 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid u. 20 Tropfen BF<sub>3</sub>—Ae. nach 2tägigem Stehen 320 mg IV u. aus den Mutterlaugen Acetylalloöscigeninpentaacetat. — IV, C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>O<sub>10</sub>, in organ. Lösungsmitteln außer Chlf. u. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sehr schwer lösl.; grobe Prismen, F. 320,5—321° nach Sublimation bei 240°/0,01 mm; trotz gelber C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Rk. katalyt. nicht hydrierbar;  $[\alpha]_D^{20} -6 \pm 5^{\circ}$  (c = 0,54 in Chlf.). — III, C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>O<sub>5</sub>, aus IV u. 10% ig. alkoh. KOH; aus A. feine Nadeln, F. 317—318°;  $[\alpha]_D^{19,5} +45 \pm 2^{\circ}$  (c = 1,60 in Pyridin); hellgelbe Färbung mit C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. — *Isoöscigeninpentaacetat*epoxyd, C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>O<sub>11</sub>, aus IV u. Phthalmonopersäure; aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-A. feine, prismat. Nadelchen, F. 330—331° (Zers.) nach Sublimation bei 240°/0,01 mm;  $[\alpha]_D^{18,5} -2 \pm 2^{\circ}$  (c = 1,28 in Chlf.). — *Ketoöscigenin* (V)-Pentaacetat, C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>O<sub>11</sub>, a) aus IV in Eisessig—CrO<sub>3</sub> durch 21std. Rk. bei Zimmertemp. u. 53 Stdn. bei 40°, Zugabe von wenig CH<sub>3</sub>OH, Abdampfen, Aufnehmen in Ae. u. Behandeln der neutralen Anteile mit A.; 750 mg grobe, prismat. Nadeln, F. 324—326° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-A.) nach Hochvakuum-



sublimation;  $[\alpha]_D^{21} -7,8 \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,0$  in Chlf.); b) aus 100 mg Ketoäcigenintetraacetat in  $\text{CCl}_4$  durch 9std. Kochen mit  $0,3 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{COCl}$  u. wenig  $\text{ZnCl}_2$ ; Ausbeute 70 mg; F. 337 bis  $337,5^{\circ}$  nach Hochvakuumsublimation. — V,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_6$ , aus A. feine Nadelchen, F. 324 bis  $326^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{21} 0,0 \pm 4^{\circ}$  ( $c = 0,70$  in Chlf.). Reacetylierung führt zum Pentaacetat. — VII-Tetraacetat,  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_8$ , weitgehende Abtrennung von IV durch chromatograph. Reinigung, fraktionierte Sublimation u. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -A. u. aus Eisessig, F. 283—288°;  $[\alpha]_D^{19} -2 \pm 5^{\circ}$  ( $c = 0,64$  in Chlf.). Die Verb. wurde durch katalyt. Hydrierung nicht verändert, schmolz danach aber scharf bei  $289$ — $290^{\circ}$  nach Sublimation bei  $235^{\circ}/0,01 \text{ mm}$ . — VI-Tetraacetat,  $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_8\text{Cl}$ , rein erst nach langwieriger Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -A. u. Aceton-PAc.; lanzettförmige Nadeln, F.  $260$ — $262^{\circ}$ ; braungelb mit  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ;  $[\alpha]_D^{21} -79 \pm 2^{\circ}$  ( $c = 1,37$  in Chlf.). — VIII,  $\text{C}_{40}\text{H}_{67}\text{O}_8\text{Cl}$ , lange Nadeln, F.  $265$ — $266^{\circ}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -PAe.); Braunfärbung mit  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ ;  $[\alpha]_D^{20} -70 \pm 5^{\circ}$  ( $c = 0,40$  in Chlf.). — *Athylchlorädesoxyalloäcigenin*(IX)-Tetraacetat,  $\text{C}_{40}\text{H}_{69}\text{O}_8\text{Cl}$ , aus VIII u. vorhydriertem PtO<sub>2</sub>-Katalysator in Eisessig bei n. Temp. u. n. Druck nach Abdampfen im Vakuum u. Lösen in  $\text{CH}_3\text{OH}$ -W.; Nadeln aus wss.  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F.  $239$ — $241^{\circ}$ ; mit  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  gelbbraun;  $[\alpha]_D^{19} -8 \pm 4^{\circ}$  ( $c = 0,5$  in Chlf.). — *C-Acetylanhydroalloäcigenin*(X)-Tetraacetat,  $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_8$ , aus VIII nach 3std. Kochen mit methanol. KOH, Einengen im Vakuum u. Acetylierung des durch Aufarbeiten erhaltenen Öls; gelbliche Blättchen, Zers. bei  $194$  bis  $199^{\circ}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -PAe.);  $[\alpha]_D^{10} -15 \pm 5^{\circ}$  ( $c = 0,39$  in Chlf.); braun mit  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ . — *C-Acetylalloäcigeninpentaacetat*,  $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_{11}$ , feine Nadeln, F.  $268$ — $270^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20} -38 \pm 5^{\circ}$ ; braun mit  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ . (Helv. chim. Acta 32. 2069—82. 15/10. 1949.) NITZSCHKE. 3550

H. H. Inhoffen und F. Bohlmann, *Synthesen in der Carotinoid-Chemie seit 1939*. (Vgl. C. 1950. I. 295 u. früher.) Vff. geben einen Fortschrittsbericht über die letzten 10 Jahre, wobei sie gemäß ihrem erweiterten Nomenklaturvorschlag alle carotinoiden Verb. von 10 C-Atomen aufwärts behandeln. 65 Literaturzitate. Vff. schlagen vor, alle die Verb., hinunter bis zu Isoprenabkömmlingen mit 10 C-Atomen, die einen Teil des typ. Kohlenstoffgerüsts des  $\gamma$ -Carotins enthalten, gleichgültig, ob sie partiell hydriert oder dehydriert sind, sowie auch entsprechende Verb. mit einem Mehr- oder Mindergeh. an Methylgruppen oder „versetzten“ Methylgruppen der Klasse der Carotinoide zuzuordnen. — Vgl. Modell im Original. (Fortschr. chem. Forsch. 1. 175—210. 1949. Braunschweig, TH, Organ.-chem. Inst.) POMMER. 3600

Louis F. Fieser und Huang-Minlon, *Die Serini-Reaktion*. Es wurde die von BUTENANDT u. Mitarbeitern (C. 1939. II. 861) mitgeteilte Ausnahme von der Regel, daß bei der SERINI-Rk. (Abspaltung von Essigsäure aus 17-Oxy-20-acetoxypregnan mit Zn-Staub) Inversion an C<sup>17</sup> eintritt, nachgeprüft. Nach BUTENANDT sollten  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ .17 $\alpha$ .20 $\beta$ -triol-3.20-diacetat (III) u. 17-*Iso*- $\Delta^5$ -pregnen-3 $\beta$ .17 $\beta$ .20 $\beta$ -triol-3.20-diacetat (IV) dasselbe 17-*Iso*- $\Delta^5$ -pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on-3-acetat (II) liefern, so daß in einem Falle keine Inversion eingetreten wäre. Vff. stellten jedoch fest, daß zwar II aus III entsteht, jedoch wurde aus IV  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on-3-acetat erhalten. — Im Hinblick auf die Hypothese von FIESER u. FIESER (Experientia 4. [1948.] 285), daß die SERINI-Rk. möglicherweise über ein  $\Delta^{17}$ -Enol-20-acetat, ein 17.20-Oxyd oder einen cycl. Orthoester verlaufen könne, stellen Vff. *cis*- u. *trans*- $\Delta^{5,17}$ -Pregnadien-3 $\beta$ .20-dioldiacetat her, ohne daß bisher gesagt werden kann, welcher Verb. die *cis*- u. welcher die *trans*-Konfiguration zukommt. Beide geben dasselbe bekannte 3 $\beta$ -Acetoxy-20-keto-5.6.17-tribrompregnan, womit die Lage der Doppelbindung in 17.20-Stellung bewiesen ist. Da aus beiden Enolacetaten bei der Hydrolyse das 17-n-Pregnenolon u. nicht die 17-Isosubst. erhalten wurde, können diese Enolacetate keine Zwischenprod. der SERINI-Rk. darstellen. Theoret. Betrachtungen deuten auf ein 17.20-Oxyd als Zwischenprodukt.

Versuche:  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ .17 $\alpha$ .20 $\beta$ -triol-3.20-diacetat (III) u. 17-*Iso*- $\Delta^5$ -pregnen-3 $\beta$ .17 $\beta$ .20 $\beta$ -triol-3.20-diacetat (IV), aus 3 $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^{5,17}$ -pregnadien mit OsO<sub>4</sub> u. fraktionierte Kristallisation, III, lange Nadeln, F.  $151$ — $152^{\circ}$ ; IV, kleine Plättchen, F.  $181^{\circ}$ . — 17-*Iso*- $\Delta^5$ -pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on-3-acetat (II),  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , durch Erhitzen von III mit Zn-Staub auf  $180^{\circ}/0,03 \text{ mm}$  u. Extraktion des Sublimats mit Chlf., aus verd. Aceton, dann A., F.  $167$ — $168^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} -123^{\circ}$  ( $c = 1\%$  in A.); Ausbeute 47,5%. —  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on-3-acetat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , aus IV wie vorst., aus verd. A., F.  $146$ — $147^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} +22^{\circ}$  ( $c = 1\%$  in A.). — *cis*- u. *trans*- $\Delta^{5,17}$ -Pregnadien-3 $\beta$ .20-dioldiacetat,  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4$ ,  $\Delta^5$ -Pregnen-3 $\beta$ -ol-20-on (I) wird mit p-Toluolsulfonsäure in Acetanhydrid unter Abdest. des Lösungsm. gekocht. Nach 7 Stdn. wird in W. gegossen, ausgeäthert u. der Rückstand der Ätherlsg. aus Bzl.-PAc. an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Durch Eluieren mit PAc., Bzl.-PAc. u. Bzl. wurden Enolacetat A, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  lange Prismen, F.  $147^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} -50,0^{\circ}$  ( $c = 2\%$  in Chlf.), u. Enolacetat B, aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  Plättchen, F.  $171$ — $172^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{25} -52^{\circ}$  ( $c = 2\%$  in Chlf.), erhalten. — 3 $\beta$ -Acetoxy-20-keto-5.6.17-tribrompregnan,  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Br}_3$ , durch Bromierung von A oder B in Chlf., aus Aceton-Ligroin Platten, F.  $166$ — $168^{\circ}$  (Zers.). — Die



Hydrolyse von A oder B in Methanol mit  $K_2CO_3$ -Lsg. gab in beiden Fällen I, F. 189—190° (verd. A.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1840—42. Mai 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) LÜBCKE. 3750

**R. F. Raffauf, Neopyrithiamin.** Das von TRACY u. ELDERFIELD (C. 1941. II. 1153) aus 2-Methyl-3-[ $\beta$ -oxyäthyl]-pyridin (II) u. 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid (III) dargestellte „Pyrithiamin“ kann, wie bei Wiederholung des angegebenen Verf. vom Vf. u. ferner auch von WILSON u. HARRIS (C. 1950. I. 982) festgestellt wurde, kein reines I, sondern wird vermutlich ein Gemisch verschied. Verb. sein. Das reine Pyridinanalogue des Vitamin B<sub>1</sub> (I), von WILSON u. HARRIS zum Unterschied zu dem Prod. von TRACY u. ELDERFIELD als „Neopyrithiamin“ (-Hydrobromid) bezeichnet, wird ebenfalls aus II u. III, jedoch unter milderen Bedingungen, gewonnen. Die Synth. von II u. III, ausgehend vom 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dioxypyridin (IV) (nach TRACY u. ELDERFIELD dargestellt), wird verbessert. — Die Umsetzung von IV mit  $POCl_3$  führt nicht nur zu 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dichlorpyridin (V), sondern auch zu einer monochlorierten Verb. VIII, die jedoch durch weitere Einw. von  $POCl_3$  weitere Mengen V liefert. Dieses läßt sich mit RANEY-Ni zu der chlorfreien Verb. VI umwandeln. VI kann auch ohne Druckgefäß mit wss. HBr in die entsprechende Bromäthylverb. übergeführt werden, die dann durch Behandlung mit  $NaOCOCH_3$  zum geringen Teil sofort II, zum größeren Teil zunächst das Acetat VII ergibt, welches mit KOH zu II verseift werden kann. — III wurde aus 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidindihydrochlorid über 2-Methyl-4-amino-5-oxymethylpyrimidin (dargestellt mit Hilfe des Verf. von IMAI u. MAKINO, C. 1938. I. 3480) gewonnen.

**Versuche** (FF. korr. u. auf dem KOFLER-Block bestimmt): Nach 2std. Kochen von 41,8 g 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dioxypyridin (IV) mit 100 cm<sup>3</sup>  $POCl_3$  u. Aufarbeitung nach TRACY u. ELDERFIELD wurden 11 g 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dichlorpyridin (V) aus dem Wasserdampfdestillat u. 21,2 g rohes 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4- (oder 6-)chlor-6- (oder 4-)pyridon (VIII) aus dem Rückstand durch Ansäuern auf  $p_H$  5 erhalten; VIII,  $C_{10}H_{14}O_2NCl$ , aus A. Nadeln, F. 126—127°; leicht lösl. in Laugen u. Säuren; 2std. Kochen mit  $POCl_3$  führt zu weiteren 13,2 g V. — 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-pyridin (VI), aus V in 3,5% ig. methanol. KOH durch RANEY-Ni-Hydrierung; Ausbeute 92%, Kp.<sub>0,3</sub> 68—72. Pikrat, F. 80—81°. — 2-Methyl-3-[ $\beta$ -acetoxyäthyl]-pyridin (VII),  $C_{10}H_{13}O_2N$ , aus 17,8 g VI durch 3std. Kochen mit 48% ig. HBr unter Messung des abgespaltenen  $C_2H_5Br$ , Einengen im Vakuum, mehrfaches Eindampfen mit W., Aufnehmen in W., Alkalisieren mit Pottasche bei 0°, Ausschütteln mit Ae., Eindampfen, 3std. Kochen mit  $NaOCOCH_3$  in Eisessig, Verdünnen mit W., Sättigen mit  $K_2CO_3$  u. Ausschütteln mit Ae.; Ausbeute 10,3 g; Kp.<sub>0,3</sub> 95—99°. Pikrat,  $C_{16}H_{16}O_9N_3$ , aus A.-Ae. gelbe Prismen, F. 122—124°. Neben VII wurde ein Vorlauf erhalten (Kp.<sub>0,05</sub> 37—50°; 0,7 g), aus dem 2 noch nicht weiter untersuchte Pikrate isoliert wurden: a) Nadeln aus  $CH_3OH$ -Ae., F. 145 bis 150°; b) sechseckige Prismen aus Aceton, F. 163—164°. Ferner wurden 4 g VI zurückgewonnen u. 1 g Destillat vom Kp.<sub>0,066</sub> 105—108° erhalten, das sich als mit II ident. erwies. — 2-Methyl-3-[ $\beta$ -oxyäthyl]-pyridin (II),  $C_8H_{11}ON$ , aus 10,3 g VI durch 20minütiges Kochen mit 6,45 g KOH in 75 cm<sup>3</sup> A., Eintrocknen im Vakuum, Aufnehmen in gesätt. Pottaschelsg., Ausschütteln mit  $CHCl_3$ , Eindampfen, Aufnehmen in Ae. u. Versetzen mit PAe.; Ausbeute 6,9 g; F. 56—57°. Pikrat, aus A.-Ae. gelbe Blättchen, F. 125—126°. — Durch Behandlung einer Lsg. von 21 g 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidindihydrochlorid mit  $HNO_2$  nach IMAI u. MAKINO entstehen nach Einengen, Versetzen mit NaOH (Phenolphthalein), oftmaligem Ausschütteln mit  $CHCl_3$ -A. (2:1), Waschen u. Eintrocknen 9 g 2-Methyl-4-amino-5-oxymethylpyrimidin; aus  $CH_3OH$ -Ae., F. 198—200°. — Daraus 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid (III),  $C_6H_9N_3Br_2$ , a) durch Erhitzen mit HBr-Eisessig im Rohr auf 95—115°, allerdings meist nur in schlechter Ausbeute (25%) neben schwer abtrennbaren Prodd.; b) durch Erhitzen mit 10% ig. HBr-Eisessig im offenen Gefäß auf 100°; aus  $CH_3OH$ -Ae. Prismen, F. 194—200°. Bei der Darst. im Rohr wurden nicht näher untersuchte Verb. erhalten: a) rechteckige Prismen, F. 182 bis 198° (Zers.); b) Blättchen, F. 176—182° (Zers.); c) zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 170—174° (Zers.). — Neopyrithiaminhydrobromid (I),  $C_{11}H_{20}ON_4Br_2$ , aus II u. III in Isopropanol nach WILSON u. HARRIS; zu Drusen vereinigte kleine Prismen, F. 202—210° (Zers.). (Helv. chim. Acta 33. 102—07. 1/2. 1950. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.) NITZSCHKE. 3800

**Frederick W. Holly, Ralph Mozingo und Karl Folkers, Streptomycos-Antibiotica.** 20. Mitt. Überführung von Streptamin in Streplidin. (19. vgl. C. 1949. II. 991.) Die Über-

Hydrolyse von A oder B in Methanol mit  $K_2CO_3$ -Lsg. gab in beiden Fällen I, F. 189—190° (verd. A.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1840—42. Mai 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) LÜBCKE. 3750

Das reine Pyridinanalogue des Vitamin B<sub>1</sub> (I), von WILSON u. HARRIS zum Unterschied zu dem Prod. von TRACY u. ELDERFIELD als „Neopyrithiamin“ (-Hydrobromid) bezeichnet, wird ebenfalls aus II u. III, jedoch unter milderen Bedingungen, gewonnen. Die Synth. von II u. III, ausgehend vom 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dioxypyridin (IV) (nach TRACY u. ELDERFIELD dargestellt), wird verbessert. — Die Umsetzung von IV mit  $POCl_3$  führt nicht nur zu 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dichlorpyridin (V), sondern auch zu einer monochlorierten Verb. VIII, die jedoch durch weitere Einw. von  $POCl_3$  weitere Mengen V liefert. Dieses läßt sich mit RANEY-Ni zu der chlorfreien Verb. VI umwandeln. VI kann auch ohne Druckgefäß mit wss. HBr in die entsprechende Bromäthylverb. übergeführt werden, die dann durch Behandlung mit  $NaOCOCH_3$  zum geringen Teil sofort II, zum größeren Teil zunächst das Acetat VII ergibt, welches mit KOH zu II verseift werden kann. — III wurde aus 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidindihydrochlorid über 2-Methyl-4-amino-5-oxymethylpyrimidin (dargestellt mit Hilfe des Verf. von IMAI u. MAKINO, C. 1938. I. 3480) gewonnen.

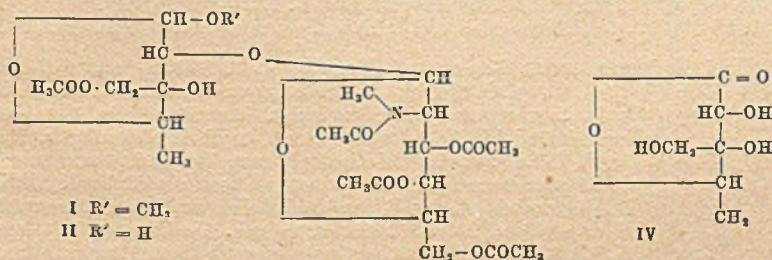
**Versuche** (FF. korr. u. auf dem KOFLER-Block bestimmt): Nach 2std. Kochen von 41,8 g 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dioxypyridin (IV) mit 100 cm<sup>3</sup>  $POCl_3$  u. Aufarbeitung nach TRACY u. ELDERFIELD wurden 11 g 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4,6-dichlorpyridin (V) aus dem Wasserdampfdestillat u. 21,2 g rohes 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-4- (oder 6-)chlor-6- (oder 4-)pyridon (VIII) aus dem Rückstand durch Ansäuern auf  $p_H$  5 erhalten; VIII,  $C_{10}H_{14}O_2NCl$ , aus A. Nadeln, F. 126—127°; leicht lösl. in Laugen u. Säuren; 2std. Kochen mit  $POCl_3$  führt zu weiteren 13,2 g V. — 2-Methyl-3-[ $\beta$ -äthoxyäthyl]-pyridin (VI), aus V in 3,5% ig. methanol. KOH durch RANEY-Ni-Hydrierung; Ausbeute 92%, Kp.<sub>0,3</sub> 68—72. Pikrat, F. 80—81°. — 2-Methyl-3-[ $\beta$ -acetoxyäthyl]-pyridin (VII),  $C_{10}H_{13}O_2N$ , aus 17,8 g VI durch 3std. Kochen mit 48% ig. HBr unter Messung des abgespaltenen  $C_2H_5Br$ , Einengen im Vakuum, mehrfaches Eindampfen mit W., Aufnehmen in W., Alkalisieren mit Pottasche bei 0°, Ausschütteln mit Ae., Eindampfen, 3std. Kochen mit  $NaOCOCH_3$  in Eisessig, Verdünnen mit W., Sättigen mit  $K_2CO_3$  u. Ausschütteln mit Ae.; Ausbeute 10,3 g; Kp.<sub>0,3</sub> 95—99°. Pikrat,  $C_{16}H_{16}O_9N_3$ , aus A.-Ae. gelbe Prismen, F. 122—124°. Neben VII wurde ein Vorlauf erhalten (Kp.<sub>0,05</sub> 37—50°; 0,7 g), aus dem 2 noch nicht weiter untersuchte Pikrate isoliert wurden: a) Nadeln aus  $CH_3OH$ -Ae., F. 145 bis 150°; b) sechseckige Prismen aus Aceton, F. 163—164°. Ferner wurden 4 g VI zurückgewonnen u. 1 g Destillat vom Kp.<sub>0,066</sub> 105—108° erhalten, das sich als mit II ident. erwies. — 2-Methyl-3-[ $\beta$ -oxyäthyl]-pyridin (II),  $C_8H_{11}ON$ , aus 10,3 g VI durch 20minütiges Kochen mit 6,45 g KOH in 75 cm<sup>3</sup> A., Eintrocknen im Vakuum, Aufnehmen in gesätt. Pottaschelsg., Ausschütteln mit  $CHCl_3$ , Eindampfen, Aufnehmen in Ae. u. Versetzen mit PAe.; Ausbeute 6,9 g; F. 56—57°. Pikrat, aus A.-Ae. gelbe Blättchen, F. 125—126°. — Durch Behandlung einer Lsg. von 21 g 2-Methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidindihydrochlorid mit  $HNO_2$  nach IMAI u. MAKINO entstehen nach Einengen, Versetzen mit NaOH (Phenolphthalein), oftmaligem Ausschütteln mit  $CHCl_3$ -A. (2:1), Waschen u. Eintrocknen 9 g 2-Methyl-4-amino-5-oxymethylpyrimidin; aus  $CH_3OH$ -Ae., F. 198—200°. — Daraus 2-Methyl-4-amino-5-brommethylpyrimidinhydrobromid (III),  $C_6H_9N_3Br_2$ , a) durch Erhitzen mit HBr-Eisessig im Rohr auf 95—115°, allerdings meist nur in schlechter Ausbeute (25%) neben schwer abtrennbaren Prodd.; b) durch Erhitzen mit 10% ig. HBr-Eisessig im offenen Gefäß auf 100°; aus  $CH_3OH$ -Ae. Prismen, F. 194—200°. Bei der Darst. im Rohr wurden nicht näher untersuchte Verb. erhalten: a) rechteckige Prismen, F. 182 bis 198° (Zers.); b) Blättchen, F. 176—182° (Zers.); c) zu Büscheln vereinigte Nadeln, F. 170—174° (Zers.). — Neopyrithiaminhydrobromid (I),  $C_{11}H_{20}ON_4Br_2$ , aus II u. III in Isopropanol nach WILSON u. HARRIS; zu Drusen vereinigte kleine Prismen, F. 202—210° (Zers.). (Helv. chim. Acta 33. 102—07. 1/2. 1950. Basel, Univ., Pharmazeut. Anstalt.) NITZSCHKE. 3800



führung von *Streptamin* (I) in *Streptidin* (II) (vgl. WOLFROM u. Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 1672) gelingt auch durch 48std. Rückflußkochen des I-Hydrochlorides mit Cyanamid bei 100° (6% Ausbeute) oder 2std. Erhitzung unter H<sub>2</sub>-Druck auf 155° (17%). Nach Abkühlen wird mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit NH<sub>4</sub>OH bis auf p<sub>H</sub> 9,0 versetzt u. im Vakuum konz. zu einem Gemisch von Öl u. Kristallen. Nach Zugabe von 6nNH<sub>4</sub>OH u. Kühlung wird filtriert u. mit A. u. Ae. gewaschen. II-Sulfat, identifiziert in Substanz u. als *Pikrat*. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3944. Nov. 1948. Rahway, N. J., Merck u. Co.) GIBIAN. 3850

Robert L. Peck, Charles E. Hoffhine, Paul Gale und Karl Folkers, *Streptomyces-Antibiotica*. 21. Mitt. Verknüpfung des Mannosidostreptobiosamins an das Streptidin im Mannosidostreptomycin. (20. vgl. vorst. Ref.) Benzoylierung (vgl. C. 1949. II. 989) von Mannosidostreptomycin (I) ergibt amorphes Tetradekabenzoylester, C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>17</sub>N<sub>7</sub>·(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO)<sub>14</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +5,5° (c = 1,8 in Chlf.). Aufspaltung mit HBr in Chlf. ergibt Heptabenzoylestreptidin, C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub>N<sub>6</sub>, F. 259–260°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +55° (c = 1,0 in Chlf.), ident. mit auf entsprechende Weise aus Streptomycin (II) erhaltenem Prod., so daß im I wie im II das C<sub>4</sub> des Streptidins die Verknüpfungsstelle ist. Das Nichtauftreten eines nur sechsfach benzoilylierten Streptidins bestätigt weiter frühere Angaben (vgl. FRIED u. STAVELY, C. 1948. I. 707), wonach der Mannoserest nicht am Streptidin, sondern am C<sub>4</sub> des N-Methyl-L-glucosamins hängt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3968. Nov. 1948. Rahway, N. J., Merck u. Co.) GIBIAN. 3850

Frederick A. Kuehl jr., Robert L. Clark, Mary Neale Bishop, Edwin H. Flynn und Karl Folkers, *Streptomyces-Antibiotica*. 22. Mitt. Die Konfiguration von Streptose und von Streptobiosamin. (21. vgl. vorst. Ref.) Methylpentaacetyldihydrostreptobiosaminid (I) wurde über Äthylthioäthylpentaacetyldihydrostreptobiosaminid in das amorphe Pentaacetyldihydrostreptobiosamin (II) übergeführt, das bei Oxydation u. anschließender Acetylierung in Hexaacetyldihydrostreptobiosaminsäurelacton (III) übergeht. Bei der Hydrolyse entstehen aus III Methyl-L-glucosamin u. Dihydrostreptosonsäurelacton (IV). Diese Verb. wurde auch aus Tetraacetylstreptobiosamin (V) über Tetraacetyldihydrostreptobiosamin (VI) durch Oxydation u. Hydrolyse erhalten. Aus den Drehwerten für Streptosonsäurediamid u. Dihydrostreptosonsäurehydrazid folgt d-Konfiguration für das C<sup>2</sup>-Atom. Damit ist auch die Konfiguration für Streptose u. Streptobiosamin bekannt.



Versuche: Pentaacetyldihydrostreptobiosamin (II), aus Methylpentaacetyldihydrostreptobiosaminid (I) u. Äthylmercaptan in Ggw. von HCl-Gas, nach Reacetylierung des gebildeten Äthylthioäthers mit Acetanhydrid + Na-Acetat bei 100° u. Behandeln mit SrCO<sub>3</sub> + HgCl<sub>2</sub> in sd. 50% ig. Aceton, amorphe Substanz. — Hexaacetyldihydrostreptobiosamin C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>O<sub>15</sub>N, aus II mit Acetanhydrid + Pyridin in 2 Tagen bei 5°, nach chromatograph. Adsorption Kristalle aus Chlf. + Ae., F. 146–147°. — Dihydrostreptosonsäurelacton (IV), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>, aus III oder aus VI oder II in W. mit Br<sub>2</sub> in Ggw. von SrCO<sub>3</sub>, 12 Stdn. im Dunkeln bei 25°, nach Behandeln mit Ag-Acetat, Ausfällen des Ag-Überschusses mit H<sub>2</sub>S, Acetylieren mit Acetanhydrid + Pyridin, Hydrolyse durch 2std. Kochen mit 5% ig. wss. HCl u. nach Abscheiden von N-Methyl-L-glucosaminchlorhydrat durch Kristallisation aus Methanol + Aceton Kristalle aus Dioxan + Chlf. u. dann aus Chlf. + Methyläthylketon, F. 143–144°; [α]<sub>D</sub> –32°. Verbraucht in 15 Min. bei 20° 2,1 Mol Perodat. Gibt bei der Oxydation mit Paraperjodsäure 97% H<sub>2</sub>CO, nachgewiesen als Dimedonderiv., F. u. Misch-F. 193–194°. — Tetraacetylstreptobiosamin (V), C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>O<sub>13</sub>N, aus Äthylthioäthylpentaacetylstreptobiosaminid + Äthylmercaptan durch Acetylierung u. anschließende Behandlung mit HgCl<sub>2</sub> + CdCO<sub>3</sub> in sd. 50% ig. Aceton, nach Chloroformextraktion u. chromatograph. Adsorption Kristalle aus Aceton + Ae., F. 188–189°; [α]<sub>D</sub> –78,4° (c = 1,00 in Chlf.). — Tetraacetyldihydrostreptobiosamin (VI), aus vorst. mit RANEY-Ni/H<sub>2</sub> in Methanol, Kristalle aus Methanol + Ae., F. 190–191°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –86,5° (c = 1,0 in Chlf.). — Hexaacetyldihydrostreptobiosamin, C<sub>25</sub>H<sub>37</sub>O<sub>15</sub>N, aus vorst. mit Acetanhydrid + Pyridin in 12 Stdn. bei 20°, Kristalle aus Methanol + Ae., F. 146–147°; [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> –113°



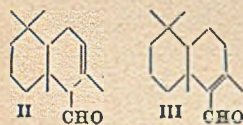
( $c = 0,5$  in Chlf.). — *Heptaacetylstreptobiosamin*,  $C_{27}H_{27}O_{16}N$ , aus V mit Acetanhydrid + Pyridin in 18 Stdn. bei 0°, nach chromatograph. Adsorption Kristalle aus Aceton + Ae. + PAe., F. 151—152°;  $[\alpha]_D^{25} -106^\circ$  ( $c = 0,70$  in Chlf.). — *Dihydrostreptosäurehydräzid*,  $C_6H_{14}O_5N_2$ , aus IV u. Hydrazinhydrat in A. in 2 Stdn. bei 20°, Kristalle aus Methanol-W., F. 137—139°;  $[\alpha]_D^{25} +23^\circ$  ( $c = 0,9$  in W.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 1445—48. April 1949. Rahway, N. J., Merck u. Co., Res. Laborr.) K. FABER. 3850

Robert L. Peck, Charles E. Hoffhine jr., Paul Gale und Karl Folkers, *Streptomyces Antibiotica*. 23. Mitt. *Die Isolierung von Neomycin A*. (22. vgl. vorst. Ref.) Aus dem „Neomycin-Komplex“, wie er von *Streptomyces fradiae* produziert wird, wurden durch Gegenstromverteilung in einem W.-Butanol-Toluolsulfonsäure-Syst. oder durch Pikrinsäurefällung u. anschließendes Chromatographieren der aus den Pikraten hergestellten Chlorhydrate akt. Konzentrate erhalten, aus denen mit *p*-[*p*-oxyphenylazo]-benzolsulfonsäurem Na das entsprechende krist. *Neomycin-A-Salz* [Kristalle aus wss. Methanol, Zers. bei ca. 225°; UV-Absorptionsmaximum in M/20-Phosphatpuffer bei  $pH$  8 3700 Å ( $E_{1cm}^{1\%} = 410$ )] erhalten wurde. Aus diesem entsteht beim Behandeln mit HCl + Butanol *Neomycin-A-chlorhydrat*, amorphes Pulver, F. 250—260° (Zers.);  $[\alpha]_D^{25} -83^\circ$  ( $c = 1,0$  in W.). *Neomycin-A-Salze* wurden auch mit *Methylorange* u. *Orange II* erhalten. Das Chlorhydrat zeigt positive Ninhydrin-Rk. für Aminogruppen, negativen ELSON-MORGAN-Glucosamin-test, negativen Maltoltest u. negativen SAKAGUCHI-Test für Guanidinogruppen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2590—91. Juli 1949.) K. FABER. 3850

M. Stoll und A. Commarmont, *Eine bequeme Methode zur Herstellung von Farnesal*. Statt vom teuren Farnesol gehen Vff. von dem leicht synthet. oder aus dem äther. Öl von Cabreuva herstellbaren *Nerolidol* aus, das sie unter Verbesserung der Chromsäureoxydation nach SEMMLER zu ca. 36% in *Farnesal* (I) überführen.

Versuche: Aus dem *Cabreuvaöl* wird die Fraktion  $Kp_{0,005}$  74—76° in Essigsäure gelöst u. in Ggw. von Bzl. durch successiven Zusatz von  $Na_2Cr_2O_7$  u.  $H_2SO_4$  oxydiert u. mit Bzl. extrahiert. Der gereinigte Rückstand des Extrakts liefert eine Hauptfraktion vom  $Kp_{0,008}$  120—125° mit 95,6% I. Durch Reinigung mit  $Na_2SO_3$  u.  $NaHCO_3$  entsteht I in einer Ausbeute von ca. 36%. Rektifikation im Hochvakuum gibt chem. reines I,  $Kp_{0,0,2}$  121—122°;  $D_{15}^{25}$  0,8952;  $n_D^{18}$  1,4970; *Semicarbazon*, F. 132—133° (Helv. chim. Acta 32. 1356—57. 15/6. 1949. Genf, Firmenich u. Cie., Labor. de rech.) SCHULENBURG. 3900

M. Stoll und A. Commarmont, *Geruch und Konstitution*. 2. Mitt.  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Bicyclofarnesal* und  $\beta$ -*Bicyclofarnesol*. (1. vgl. C. 1939. I. 1343.) Die bequeme Herst. von *Farnesal* (I) (vgl. vorst. Ref.) legte das Studium seiner Cyclisierung nahe. So entstand aus I-Semicarbazon mit  $H_3PO_4$  II, dessen Konst. durch Hydrierung u. Best. der Mol.-Refr. u. des UV-Absorptionsspekt. gesichert wurde; es riecht campherartig. Hierbei entstand noch eine 2. Verb. höherer D., die, verschied. von III, wahrscheinlich ein Stereoisomeres von II darstellt u. kein Semicarbazon gab. Cyclisierung mit konz.  $H_2SO_4$  führte zu III mit ausgesprochenem Maximum im Absorptionsspekt. bei 250  $\mu$ . Auch hier trat ein Stereoisomeres mit schwieriger Semicarbazonbildg. auf. III riecht schwach nach Cedernholz. Red. lieferte das schwächer riechende  $\beta$ -*Bicyclofarnesol*. Durch die Cyclisierung verlor das Farnesal seinen typ. Geruch.



Versuche:  $\alpha$ -*Bicyclofarnesal* (II),  $C_{15}H_{24}O$ , aus I-Semicarbazon mit  $H_3PO_4$  ( $D_{15}^{25}$  1,733) bei 15—17°; Äthylätherextraktion des Reaktionsprod. u. Dampfdest. des Säurerückstands u. des Extrakts unter Zusatz von Phthalsäureanhydrid lieferte schließlich 2 Fraktionen: 1.  $Kp_{0,1}$  84—90°;  $D_{17}^{25}$  0,9772;  $n_D^{22,5}$  1,5006; *Semicarbazon*,  $C_{16}H_{22}ON_3$ , F. 179—180°. 2.  $Kp_{0,1}$  97—101°, gab kein Semicarbazon. Durch Hydrolyse des Semicarbazons aus 1 in Ggw. von Phthalsäureanhydrid entstand reines II;  $D_{21}^{25}$  0,9651;  $n_D^{20}$  1,4975; Mol.-Refr. 66,68. Katalyt. Hydrierung über  $PtO_2$  mit 1,72 Mol  $H_2$  gab eine Verb., deren 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 174—175° schmolz. —  $\beta$ -*Bicyclofarnesal* (III),  $C_{15}H_{24}O$ , aus der SCHIFFSchen Base von I mit Anilin mit konz.  $H_2SO_4$  bei starker Kühlung; Aufarbeitung des Reaktionsprod. durch Dampfdest. u. fraktionierte Extraktion lieferte eine Fraktion,  $Kp_{0,15}$  98—110°;  $D_{17}^{25}$  0,9837; *Semicarbazon*,  $C_{16}H_{22}ON_3$ , Kristalle aus Methanol, F. 220—221°. Hydrolyse wie bei II gab reines III,  $Kp_{0,1}$  105—108°, F. 48—51°;  $D_{16}^{25}$  1,006;  $n_D^{18}$  1,5233; Mol.-Refr. 66,90. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 156—157°. Bei der Hydrierung wurden 1,73 Mol.  $H_2$  aufgenommen. Das 1. Hauptdestillat enthielt das stereoisomere III,  $C_{15}H_{24}O$ ,  $Kp_{0,05}$  98—106°;  $D_{18}^{25}$  0,9709;  $n_D^{18}$  1,5040; schwierige Semicarbazonbildg.; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 150—151°. —  $\beta$ -*Bicyclofarnesol*,  $C_{15}H_{26}O$ , durch Red. von III mit  $LiAlH_4$  in Ae., Kristalle aus PAe., F. 86—88° (Helv. chim. Acta 32. 1836—39. 15/10. 1949. Genf, Firmenich & Cie., Labor.) SCHULENBURG. 3900



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

**Sidney M. Katz**, *Die Thermodynamik von elastischen Ein- und Zweikomponentensystemen*. Obwohl in einem relaxierenden elast. Syst. infolge der Hysterese ein wahres thermodynam. Gleichgewicht nicht erhalten werden kann, läßt sich die Spannung thermodynam. analysieren u. als eine Summe von zwei Termen ausdrücken. Und zwar ergibt sich, daß bei Betrachtung der Temp. u. des Drucks als unabhängige Größen die Spannung in ein Entropieglied u. einen Beitrag der Enthalpie aufgeteilt werden kann. Die Gleichungen eines Einkomponentensyst. wurden erweitert, so daß sie die Bedingungen des Zweikomponentensyst. erfüllen. Die heutigen Annahmen der Theorie der Kautschukelastizität werden krit. diskutiert. (Textile Res. J. 20. 16—21. Jan. 1950. Princeton, Univ., Frick Chem. Labor. u. Textile Foundation.)  
ZAHN. 4000

**Adolphe Chapiro**, *Polymerisation mit  $\gamma$ -Strahlen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I.556.) Bei der Polymerisation von Styrol (I) mittels  $\gamma$ -Strahlen nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Zusatz von Verdünnungsmitteln bis zu ca. 25 Mol Verdünnungsmittel auf 75 Mol I. Bei weiterer Verdünnung sind 2 Fälle zu unterscheiden: 1. Das Polymere ist in der Lsg. lösl.; die Polymerisationsgeschwindigkeit bleibt bis ca. 80 Mol-% Verdünnungsmittel konstant u. fällt dann rasch auf Null ab (Bzl., Ae., Aceton, CCl<sub>4</sub>). Cyclohexan macht eine Ausnahme. Bis 32 Mol-% steigt die Geschwindigkeit an u. fällt dann rasch ab. — 2. Das Polymere ist in der Lsg. unlösl. (Alkohole). Die Polymerisationsgeschwindigkeit geht bei 25—30 Mol-% Alkohol durch ein Maximum, fällt dann ab mit steigender Verdünnung (65—75 Mol-% je nach dem verwendeten Alkohol) u. steigt dann wieder stark an, um bei 90—95 Mol-% 15—20mal größer zu werden als beim reinen I. Dann fällt sie schnell bis Null ab. — Des weiteren beschreibt Vf. das Aussehen der bei verschied. Alkoholkonz. ausfallenden Polymeren. — Die Polymerisation geht nach der Belichtung im Dunkeln weiter. Die Mol.-Geww. steigen noch an. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 229. 827—29. 24/10. 1949.)  
LANTZSCH. 4010

**Thomas L. Jacobs und William Penn Tuttle jr.**, *Acetylenäther*. 5. Mitt. *Die Polymerisation des Phenoxyacetylen*. (4. vgl. J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 686.) Phenoxyacetylen polymerisiert freiwillig bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. in einem zweistufigen Vorgang, in dessen erster Stufe linear konjugierte Polenkette gebildet werden, die bei der zweiten Stufe unter Bldg. von Brückenbindungen in eine unlösl. Form übergehen. Die Menge des umgesetzten Monomeren konnte nur bis zu 50% der Rk. verfolgt werden, während eine Verfolgung der Umwandlung der 1. in die 2. Stufe nicht möglich war. Die Unters. der Wrkg. einiger Beschleuniger u. Verzögerer für die Vinylpolymerisation zeigte, daß nur Cd-Jodid wirksam ist. Die therm. Auslg. scheint so schnell zu erfolgen, daß die üblichen Katalysatoren für freie Radikale eine unbedeutende Wrkg. haben. Letztere Frago kann nur beantwortet werden, wenn man noch aktivere radikalbildende Stoffe anwendet. Die Polymeren der ersten Stufe, die durch Fällung isoliert wurden, lassen im Absorptionsspektr. eine konjugierte Polyenstruktur erkennen, u. sie geben mit starken Säuren, Metallsalzen u. Br<sub>2</sub> Farb-Rkk., die sich hieraus erklären lassen. Die Bldg. von Brückenbindungen bedeutet die Aufhebung der Kettenkonjugation, was durch Abnahme der Absorption erkennbar war. Die durch Brückenbldg. gebildeten Polymeren verloren bis zu 46% ihres Phenoxylg. beim Erhitzen. Dies führt zu der Annahme, daß die Brückenbindung durch eine DIELS-ADLER-Rk. erfolgt, u. daß die hydroaromat. Struktur durch die Abtrennung des Phenols aromatisiert wird. Die Polymeren der ersten Stufe sind wärmehärtbar u. können von den später unter Brückenbindung entstehenden Polymeren chromatograph. unterschieden werden. Lösungsmittel verzögern die Polymerisation stark; u. ein Anhalt dafür, daß die prim. Rk. freie Radikale einschließen kann, wurde erhalten, indem man die Rk. in Äther durchführte, wobei ein Polymerisat erhalten wurde, das Reste des Äthermol. enthielt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1313—20. April 1949. Los Angeles, Calif., Univ., Chem. Dep.)  
OVERBECK. 4010

**George V. Browning und John D. Ferry**, *Thermodynamische Untersuchungen von Polyvinylacetatlösungen im verdünnten und mäßig konzentrierten Bereich*. Zur Best. der Abhängigkeit thermodynam. Eigg. von Polyvinylacetatlgg. vom Lösungsm. wurden mit einem techn. u. fraktionierten Polyvinylacetat in den polaren Lösungsmitteln Methyläthylketon (I), 1,2,3-Trichlorpropan (II), Aceton, Dioxan u. Dimethylphthalat osmot. Messungen durchgeführt. Eine besondere Meth. erlaubte Messungen in I u. II bei verschied. Temp. u. Konz. (c) bis 0,07 g/cm<sup>3</sup>. Nach B. H. ZIMM (C. 1946. I. 173) gilt für den osmot. Druck:  $\pi = RT(c/M_2 + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots)$ . Die Koeffizienten  $A_2$  u.  $A_3$  sind in II größer als in I. Ferner wurden die Verdünnungswärmen ( $\Delta \bar{H}_1$ ), -entropien ( $\Delta \bar{S}_1$ ) u. freien Energien in I u. II berechnet. Alle Werte sind für II größer als für I.  $\Delta \bar{H}_1$  ist immer negativ.  $\Delta \bar{H}_1/v_2^2$  ( $v_2$  = Volumenfraktion des Polymeren) ist für I nahezu kon-



stant, für II ca. doppelt so groß wie für I u. steigt mit der Konzentration. Die  $\Delta \bar{S}_1$ -Werte sind viel kleiner als die nach der Gitterstrukturtheorie erwarteten Werte. Die in II größeren Werte hängen — mindestens bei sehr verd. Lsgg. — mit einer gestreckteren Konfiguration des Makromol. zusammen. In konzentrierter Lsg. müßte erwartungsgemäß das größere negative  $\Delta \bar{H}_1$  in II von einem Ordnungsprinzip des Lösungsm. infolge Wechselwrg. mit dem Polymerisat begleitet werden, so daß  $\Delta \bar{S}_1$  kleiner sein müßte als in I; es ist aber in II im untersuchten Bereich größer. (J. chem. Physics 17. 1107—12. Nov. 1949. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) SCHÄFF. 4010

O. Künzle, *Einfluß mittlerer Ionenkonzentration auf die elektrostatische Energie von Fadenmolekülonen in Lösung. Polymethacrylsäure* (I), die in wss. Lsg. nur schwach dissoziiert ist, nimmt stark geknäuelte Form an. Das Na-Salz ist in wss. Lsg. fast vollständig dissoziiert u. liegt in prakt. völlig gestreckter Form vor. Die Streckung nimmt mit steigender Konz. oder bei Salzzusatz ab. — Es wird ein allg. Ausdruck für die elektrost. freie Energie statist. geknäuelter, elektr. geladener Fadenmoll. abgeleitet. — Die Verteilung von Ionen entgegengesetzter Ladung u. der Potentialverlauf im Inneren u. in der Umgebung eines geknäuelten Fadenmol. wird berechnet. — Für verschied. Konz. u. verschied. hohe Salzzusätze wird die freie Energie als Funktion des Abstandes  $h$  der Moleküle definiert berechnet. Mit Hilfe der aufgestellten freie Energie- $h$ -Funktion wird  $h^2$  u. die spezif. Viscosität berechnet. u. mit den experimentellen Befunden an I verglichen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 699—716. Sept./Okt. 1949. Basel, Univ., Physikal.-chem. Anstalt.) LANTZSCH. 4010

F. S. Conant, G. L. Hall und G. R. Thurmann, *Die Beziehungen zwischen dem Gough-Joule-Koeffizienten und den Moduln von vulkanisiertem Kautschuk*. Die GOUGH-JOULE-Koeffizienten a) bei konstanter Belastung u. b) bei konstanter Dehnung werden erläutert u. Verf. zur Messung beider an vulkanisiertem Kautschuk angegeben. Es wird mathemat. u. experimentell nachgewiesen, daß das Verhältnis von b zu a dem „Tangensmodul“ oder „Slope“ entspricht. Der Quotient des GOUGH-JOULE-Koeff. bei konstanter Belastung, geteilt durch die Belastung u. der Quotient bei konstanter Dehnung, geteilt durch die Dehnung sind Konstanten, die von den Belastungs-, Dehnungs- u. Temperaturverhältnissen der Probe unabhängig sind. Experimentelle Daten werden für Mischungen aus *Naturkautschuk*, *GR-S*, *Neoprene GN*, *Butylkautschuk* u. *Butapren* gegeben. (J. appl. Physics 20. 526—31. Juni 1949. Akron, O., Firestone Tire and Rubber Co., Chem. and Phys. Laborr.) OVERBECK. 4030

E. Putzeys und L. Verhoeven, *Die molekulare Lichtstreuung durch Lösungen von Glykogen und von Dextrin*. An nach MEYER u. JEANLOZ (K. H. MEYER, *Advances in Enzymol.* 3. [1943.] 109) hergestellten Leber- u. Muskelglykogenen werden nach der Lichtstreuungsmeth. Mol.-Gew. bestimmt. Diese sind unabhängig von der Glykogenkonz. u. vom Elektrolytgeh. der Lösung. Die so hergestellten Glykogene verhalten sich wie ideale Nichtelektrolyte. — Bei käuflichen Glykogenen dagegen ist das gefundene Mol.-Gew. stark von der Glykogenkonz. u. von der Ggw. von Elektrolyten abhängig. Die in der Literatur beschriebenen Glykogene, die sich wie die Handelsglykogene verhalten, sind entweder abgebaut oder unrein. — Dextrine, die durch Einw. von  $\beta$ -Amylase aus Amylopektinen hergestellt sind, zeigen dieselbe Abhängigkeit von Konz. u. Elektrolytgehalt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 817—26. Sept./Okt. 1949. Louvain, Univ., Labor. de Biochimie.) LANTZSCH. 4050

Dorothy Wrinch, *Eine Bemerkung über die Beugungsdiagramme von Proteinen*. Vom Vf. (Nature [London] 139. [1937.] 972) waren gewisse Strukturen,  $C_n$ , als Modelle für die Gerüste von nativen Proteinmoll. vorgeschlagen worden. Bevor es nun möglich ist, diese Hypothese auf röntgenograph. Wege zu prüfen, müssen die Transformationen solcher Strukturen in den reziproken Raum  $S^*$  untersucht werden. Vf. berichtet über erste Verss. in dieser Richtung; sie kann zeigen, daß alle  $C_n$ -Strukturen in  $S^*$  gewisse gemeinsame Eigg. besitzen, einerlei ob alle Reste in den Tetrapeptiden ausgelöscht sind oder nicht. (Acta crystallogr. [London] 3. 76—77. Jan. 1950. Northampton, Mass., Smith Coll.) GOTTFRIED. 4070

Friedrich Rennkamp, *Untersuchungen über das Sphingomyelin und die ätherunlöslichen Glycerinphosphatide des Gehirns*. (Vgl. auch THANNHAUSER u. BONCODDO, C. 1948. II. 1428.) Die Spaltprodd. der ätherunlös. Gehirnsphosphatide, deren Trennung vom *Sphingomyelin* (I) durch die Alkoholatmeth. von KLENK u. RENNKAMP (C. 1943. II. 726) ermöglicht u. durchgeführt wurde, bestehen aus den in theoret. Ausbeute erhaltenen Fettsäureäthylestern u. bei glycerinreichen Präpp. außerdem aus *Glycerinphosphorsäure*. Die Fettsäuren sind fast ausschließlich gesätt. (3,3%  $C_{14}$ , 81,4%  $C_{16}$ , 15,3%  $C_{18}$ ). Die Unlöslichkeit dieser Glycerinphosphatide in Ae. erklärt. Die Menge von 81%  $C_{16}$  spricht dafür, daß in diesen Gehirnlecithinen u. a. ein *Dipalmityllecithin* vorgelegen haben muß. — Von



reinem u. von Glycerinphosphatide enthaltendem I wurden nach THANNHAUSER u. SETZ (C. 1938. I. 2204) die Reineckate hergestellt. Bei Berechnung des P- u. N-Geh. der Reineckate muß im Gegensatz zu THANNHAUSER eine Verb. aus 1 Mol Reineckesäure u. 2 Mol Phosphatid zugrunde gelegt werden. Durch die Reineckatmeth. von THANNHAUSER läßt sich der Geh. von I an Glycerinphosphatiden verringern. Die Löslichkeitsverhältnisse der Reineckate von Cholin (II), II-Phosphorsäure, Sphingosinphosphorsäure-II-ester u. I werden gegenübergestellt. — Reines, glycerinphosphatidfreies I mit dem Verhältnis P : N = 1 : 2 wurde durch 2std. Erhitzen auf 100° mit methanol. HCl im Bombenrohr gespalten, wobei die Fettsäuren in Form ihrer Methylester in theoret. Ausbeute anfielen, während statt der erwarteten 38% freien Sphingosins nur 30% gefunden u. freie Phosphorsäure u. freies II nicht nachgewiesen wurden. Das Gemisch der Fettsäuren, die als Methylester fraktioniert dest. wurden, besteht aus Stearinsäure (46%), Nervonsäure u. Lignocerin-säure (zusammen 34%) u. einem sich aus kleineren Anteilen zusammensetzenden Rest [2% Palmitinsäure (III), 2% Arachinsäure (IV), 6% Behensäure (V), 10% einer Hexakosensäure], wobei die Werte für IV u. V als Maximalwerte gelten. III kann kein wesentlicher Bestandteil des Gehirnsphingomyelins sein. Dieser Befund ist in Hinsicht auf ein von THANNHAUSER u. REICHEL (C. 1941. I. 222) aus Milz gewonnenes zweites Sphingomyelin, aus dem durch Spaltung III erhalten wurde, von Interesse. Sind Milz- u. Gehirnsphingomyelin ident., so erklärt sich dieses Ergebnis durch die Verwendung eines Materials, das nicht frei von Glycerinphosphatiden, die 81% III enthalten, war. Das mittlere Mol-Gew. des Fettsäuregemischs wurde zu 326,75, das von I unter Annahme der Formel von LEVENE (C<sub>44</sub>H<sub>91</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>P) zu 791,35 berechnet, eine Bestätigung dieser Formel. Als weitere Spaltprodd. wurden nachgewiesen: in geringer Menge u. in unreinem Zustand Sphingosin-phosphorsäurecholinester (VI), in großer Menge Cholinphosphorsäure (VII), sowie Monomethylsphingosinchlorid (VIII). VI wurde als Reineckat (1 Mol Reineckesäure + 2 Mol VI-Chlorid), das in CH<sub>3</sub>OH-Lsg. mit wss. Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-BaCl<sub>2</sub> zerlegt wurde, erhalten. Das zerlegte Prod., C<sub>23</sub>H<sub>55</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>ClP, ist leicht in W. lösl., stark schäumend u. reagiert sauer gegen Lackmus. Es ist wahrscheinlich ident. mit dem von STRACK u. a. erhaltenen „wasserlös. Sphingomyelin“ (C. 1933. II. 3585; 1935. I. 1078). VII, die erstmals als Spaltprod. von I erhalten wurde, wurde als Reineckat (1 Mol Reineckesäure + 2 Mol VII), C<sub>11</sub>H<sub>33</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Cr, in Form rhomb. Blättchen u. als krist. Ba-Salz, C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NCIPBa, erhalten; Pikrat, F. 227 bis 228°. Aus synthet. VII hergestelltes Ba-Salz u. Reineckat sind mit den aus dem Spaltprod. gewonnenen Salzen identisch. VIII, C<sub>19</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>N·HCl, Kristalle aus A.-Aceton, F. 137 bis 138°; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> 14,06°; Misch-F. mit Präp. aus Cerebrosiden 138°. Aus der Identität folgt, daß im I die Phosphorsäure u. in den Cerebrosiden die Galaktose an die gleiche OH-Gruppe des Sphingosins gebunden sind. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 215—28. Dez. 1949. Köln, Univ., Physiol.-chem. Inst.) K. F. MÜLLER. 4090

O. Diels, Einführung in die organische Chemie. 14., veränd. Aufl. Weinheim (Bergstr. u. Berlin-Friedenau): Verl. Chemie. 1950. (XIII + 325 S. m. 33 Abb.) DM 18,—.

V. Grignard, G. Dupont et R. Loequin, Traité de chimie organique. T. IV. Nouveau tirage. Paris: Masson et Cie. 1950. (828 S.) fr. 2250,—.

W. Schlenk jun., Organische Chemie. 5., verb. Aufl. Berlin: de Gruyter. 1949. (239 S. m. 17 Fig.) = Sammlung Göschen. Bd. 38. DM 2,40

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Friedrich Hartmut Dost, *Das krebserzeugende Primäreignis vom Standpunkt der Mutationstheorie und des Trefferprinzips*. Hinweis auf die durch PLANCK eingeleitete Entw. der modernen Physik, wonach zwischen Welle u. Korpuskel eine grundsätzliche Verschiedenheit nicht mehr angenommen werden kann, so daß zwischen Gift- u. Strahlenwrkg. hinsichtlich der cancerogenen Effekte ein Zusammenhang bestehen könnte. Unter Heranziehung quantenmechan. Gesetze ergibt sich die Möglichkeit, die spontane wie auch die durch Strahlenwrkg. oder cancerogene KW-stoffe hervorgerufene Entstehung maligner Tumoren auf das gleiche Primäreignis zurückzuführen. Seit der Entdeckung der somat. Mutation ergaben sich Parallelen zwischen der experimentellen Genetik u. der Krebsforschung, u. somit wurde nach den Erkenntnissen u. Ergebnissen der Vererbungslehre das Trefferprinzip der Strahlen-genetik auf das Gebiet der Krebsforschung übertragen. (Aerztl. Forsch. 4. I. 116—34. 10/3. 1950.) HOHENADEL. 4160

Reinhard W. Kaplan, *Zum Problem der Krebs-therapie durch Auslösung letaler Chromosomenmutationen in der Krebszelle*. Krebsentstehung wird als „positive“ Mutation angesehen; für die Therapie käme daher nur die elektive Ausmerzungen des Krebsgewebes, außer durch Operation, Mitosegifte u. cancerogene Stoffe, vor allem durch Tötung mit Strahlen in Frage, u. zwar soll die Krebszelle nicht mutativ, sondern „modifikativ“ in



der Prophase getötet werden, damit die übrigen Zellen unmutiert bleiben. (Aerztl. Forsch. 4. I. 105—16. 10/3. 1950. Voldagsen, Max Planck-Inst., Abt. Genetik.) HOHENADEL. 4160

F. Windisch, *Carcinomatöse Thiorespiration*. Vers. in vitro ergaben, daß n. Gewebe sich unter dem Einfl. „atrophischer“ Anoxybiose in cancerisierendes Gewebe umwandeln läßt. Carcinomatöses Gewebe vollzieht autonom einen thiorespirator. Stoffwechsel mittels

des hochpotenzierten Redoxsyst.  $\text{SO}_3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[\text{+H}_2]{\text{-H}_2} \text{SO}_3$ . Die Bedeutung des Befundes für die Rolle der Zellproteine in der Bioenergetik des Zellstoffwechsels wird betont. (Naturwiss. 36. 349. Nov. 1949.) SCHLOTTMANN. 4160

J. M. Barnes, *Experimentelle Erzeugung maligner Tumoren durch Beryllium*. Früher hatten GARDNER u. HESLINGTON bei Kaninchen durch Injektion von *Zink-Beryllium-Silicat* (I) u. *Berylliumoxyd* Knochensarkome erzielt, die histolog. den Knochensarkomen beim Menschen entsprachen u. den Tumoren ähnelten, die durch Ra-Einw. beim Kaninchen im Knochen hervorgerufen werden. Vf. injizierte 24 jungen Kaninchen intravenös eine wss. Suspension von fein verteiltem Be (40 mg/Tier). Nach 7 Tagen starben 9 Tiere mit akuten Lebernekrosen u. den typ. Erscheinungen einer akuten Vergiftung. 10 weitere Kaninchen starben in den folgenden Monaten mit beachtlichen Lebernekrosen, 2 an Lungeninfektionen, während 2 andere charakterist. Knochensarkome entwickelten. Das injizierte Material war nicht von bedeutender Radioaktivität. Da kaum Zweifel darüber bestehen, daß Be neoplast. Gewächse in Kaninchen hervorrufen kann, sollte die Aufmerksamkeit auf mögliche industrielle Gefahren gelenkt werden. (Lancet 258. 463. 11/3. 1950. Carshalton Beches, Surrey, Toxicol. Res. Unit.) HOHENADEL. 4160

Wilhelmine Rodewald, *Beiträge zur zellfreien Übertragung von Impftumoren*. Bei Ratten, die sich bei einer Impfung mit WALKER-Carcinom u. JENSEN-Sarkom resistent erwiesen, konnte durch Nachimpfung an einer anderen Stelle mit frischem Tumormaterial, wie auch mit zellfreien Tumorfiltraten von WALKER- u. EHRLICH-Carcinom, am Orte der Erstimpfung ein Tumorzellwachstum ausgelöst werden. Die Metastasenbildung war bei den nachgeimpften Tieren weit stärker als bei den Kontrolltieren. Zellfreie Filtrate von JENSEN-Sarkom gaben, bei gleicher Versuchsanordnung, keine Resultate; ebenso blieben Nachimpfungen mit n. Organextrakten erfolglos. Nach GYES Angaben soll die Virulenz der Tumoren durch vorhergehendes Einfrieren auf  $-79^\circ$  gesteigert werden, wobei ein hemmendes Protein zerstört u. somit ein Virus frei werden soll. Vers. des Vf. mit derart behandeltem EHRLICH-Carcinom verliefen zu einem gewissen %-Satz positiv, ebenso auch die Verimpfung gefrorener zellfreier Filtrate, während mit den gleichen Filtraten, die bei n. Tempp. gehalten waren, nur nach mehrfachen Injektionen bei einigen Tieren Tumoren hervorgerufen werden konnten. Mit Filtraten aus WALKER-Carcinom gelangen bei wiederholten Injektionen heterologe Impfergebnisse bei der Maus. Bei allen Vers. wurde gemischtes, genet. ungleiches Tiermaterial verwendet. (Aerztl. Forsch. 4. I. 135—40. 10/3. 1950. Brackwede/Westf., Asta-Werke.) HOHENADEL. 4160

Karl Farkas und Georg Szász, *Der Einfluß der Luftverdünnung auf den experimentellen Mäusetumor*. Unter dem Einfl. langandauernden Unterdrucks (ca. 4—5000 m Höhe entsprechend) zeigte das transplantable Mäusecarcinom regelmäßig stärkeres Wachstum als bei den Kontrolltieren. Metastasen wurden nicht beobachtet. Für das bessere Tumorzellwachstum u. geringere Nekrosebildung wird eine innere Milieuveränderung verantwortlich gemacht. Es wird vermutet, daß die unter der Luftverdünnung entstehende Alkalose günstig auf das Wachstum der Geschwülste wirkt. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 317. 592—96. 1950. Budapest, Zentralkrankenb. der Allg. Landes-Versicherungsanst.) HOHENADEL. 4160

Eberhard Hasche, *Der Nachweis von Tumorzellen im Liquor cerebrospinalis im Rahmen der Tumordiagnostik*. Bei Carcinomen der Meningen wurden im Liquor Zellelemente gefunden, die sich in ihrer Gestalt u. vor allem durch ihre besondere Affinität zu Farbstoffen von den normalerweise im Liquor vorhandenen Zellen unterscheiden. Die verwendeten Farbstoffe waren *Methylgrün-Pyronin* (Färbemeth. nach FORSTER) u. *Brilliantkresylblau* (Vitalfärbung nach EDERLE). Der morpholog. Unterschied zwischen Tumorzellen u. n. Zellen bestand in der überragenden Größe der Carcinomzellen mit oftmals zahlreichen Kernen, in denen sich leuchtende Kernkörperchen fanden. Von diesen Zellen werden die genannten Farbstoffe bedeutend schneller aufgenommen (2—10 Sek.; n. Färbzeit 20 Min.). Der Nachw. solcher Zellen im Liquor ist für die Diagnose einer Geschwulst im Zentralnervensyst. beweisend. (Psychiatrie, Neurol. med. Psychol. 2. 9—14. Jan. 1950. Greifswald, Univ., Psychiatr. Klin.) HOHENADEL. 4160

Alfred A. Loeser, *Chemotherapie in der Behandlung maligner Erkrankungen*. Unter Bezugnahme auf Arbeiten des Vf. (vgl. C. 1940. I. 3534; 1943. I. 2206) wird ein Artikel von STANDFORD CADE (Brit. med J. 1949. II. 1193) besprochen, der in Parallele steht zu



den eigenen Ergebnissen bei Behandlung des Mammacarcinoms mit gegengeschlechtlichen Sexualhormonen. Vermißt wurde ein Hinweis auf die lokale Implantation von Testosteron nach radikaler Mammaamputation. Die beeinflussende Rolle vorhergehender Leberschäden ist unterschätzt worden, denn das Versagen der Leber bei der Zerstörung überschüssiger östrogenen Stoffe sei eine der Ursachen von Hyperöstrogenämie, welche die Grundlage von Mammacarcinom u. Krebs des Endometriums ist. Auf den Mangel der Leberenzyme sollte mehr geachtet werden, u. die Ergänzung u. Zuführung hormoneller u. enzymat. Stoffe sollte einen Hauptteil der Krebstherapie bilden. (Brit. med. J. 1950. I. 188. 21/1. London, W 1.) HOHENADEL. 4160

Florence et Ensemble, Précis de chimie biologique et médicale. Bibl. de Pharmacie. Maloine. 1950. (820 S., 190 Fig.) fr. 2500.—

R. A. Gortner, Outlines of Biochemistry. 3rd edn, New York: John Wiley & Sons, Inc London: Chapman & Hall Ltd. 1949. (XVII+1078 S. m. 125 Fig. u. 75 Tab.) § 7.50.

R. J. McDowall, Handbook of physiology and biochemistry. J. Murray. 1950. (778 S.) s 30.—

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

Paul J. Fodor, Vincent E. Price und Jesse P. Greenstein, *Die enzymatische Hydrolyse gesättigter und ungesättigter Tripeptide*. Es wurde die fermentative Spaltbarkeit von gesätt. u. ungesätt. Di- u. Tripeptiden durch wss. Extrakte aus Schweine- u. Rattenniere untersucht. Die Hydrolyse der gesätt. Peptide wurde an der CO<sub>2</sub>-Entw. mittels der Ninhydrinmeth. gemessen, während bei den ungesätt. Verbb. das freigesetzte NH<sub>3</sub> bestimmt wurde. Bei Glycylsarkosyldehydroalanin, das in der zur NH<sub>3</sub>-Vertreibung verwendeten gesätt. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. unbeständig ist, wurde die Aufspaltung spektrophotometr. an der laufenden Abnahme der Absorption bei 2400 Å verfolgt. Hydrolysedauer maximal 8 Stunden. Völlig hydrolysiert wurden: Chloracetyldehydroalanin, Chloracetyl-l-alanin, Chloracetyl-l-phenylalanin, Chloracetyl-l-leucin, Chloracetyl-glycyldehydroalanin, Chloracetyl-glycyl-l-alanin, Chloracetyl-glycyl-l-phenylalanin u. Chloracetyl-glycylleucin. Absol. ferment-resistent erwiesen sich Chloracetyldehydrophenylalanin, Chloracetyldehydrophenylalanyl-glycin, Chloracetyl-d-alanin, Chloracetyl-d-phenylalanin, Chloracetyl-d-leucin, Chloracetyl-glycyldehydrophenylalanin u. Chloracetyl-glycyl-d-alanin. Während Dipeptide, wie Glycyldehydrophenylalanin u. Glycyl-d-alanin, leicht gespalten wurden, schien die Angreifbarkeit der chloracetylierten Dipeptide u. Dehydropeptide weitgehend von der Art der Acylgruppe u. des endständigen Aminosäurerestes abzuhängen. Chloracetyl-d-alanyl-glycin, Chloracetyl-d-l-leucyl-glycin u. Chloracetyl-d-l-phenylalanyl-glycin wurden nur zur Hälfte hydrolysiert; offenbar wird hier nur die l-Komponente angegriffen. Die Glycyl-glycyl-d-aminosäuren hingegen sowie die Glycyl-glycyldehydroaminosäuren wurden völlig gespalten, was der prim. Einw. von Amino-peptiden auf die Aminoacylbindung zugeschrieben wird. Die isomeren Tripeptide Glycyl-d-l-alanyl-glycin, Glycyl-d-l-phenylalanyl-glycin u. Glycyl-d-l-leucyl-glycin wurden nur zu ¼ hydrolysiert, wahrscheinlich auf Grund der relativen Festigkeit der Bindung zwischen der d-Aminosäure u. dem endständigen Glycinrest; denn d-Alanyl-glycin z. B. wird nur sehr langsam aufgespalten. Auch Glycyl-d-alanin wird langsamer gespalten als Glycyldehydroalanin, obwohl im allg. die gesätt. Peptide schneller hydrolysiert werden als die entsprechenden Dehydroverbindungen. Ohne Rücksicht auf Sättigung ist die Hydrolysegeschwindigkeit bei den Aminoacylverbb. größer als bei den entsprechenden chloracetylierten Substraten. Auch zwischen einzelnen Isomeren bestehen beträchtliche Unterschiede in der Hydrolysegeschwindigkeit. Die p<sub>H</sub>-Optima lagen bei Chloracetyldehydroalanin gleichmäßig zwischen p<sub>H</sub> 6,5 u. 9,0, bei Chloracetyl-l-alanin genau bei p<sub>H</sub> 7,2, für eine große Zahl von Peptiden um p<sub>H</sub> 8. (J. biol. Chemistry 180. 193—208. Aug. 1949. Bethesda, Md., Nat. Camer Inst. u. Nat. Inst. of Health.) HANSON. 4210

G. H. Sloane-Stanley, *Aminosäuredecarboxylase von Rattenleber*. Die Decarboxylaseaktivität der Rattenleber u. Rattenniere gegen 3,4-Dioxyphenylalanin (Dopa)-Carboxylase wurde gemessen. Der für die Niere gefundene Wert ist niedriger als der der Leber, er beträgt ca. 1/10 der Leberaktivität. Die mittlere Cysteindecarboxylaseaktivität von Leberextrakten männlicher Ratten ist ca. zweimal so groß wie die weiblicher. Der Unterschied verschwindet bei kastrierten weiblichen Tieren, aber nicht bei Kastration der männlichen. Nach Injektion von Östron tritt dieser Unterschied in der Aktivität bei kastrierten weiblichen Ratten wieder auf. (Biochemie. J. 45. 556—59. 199.)

ROHRLICH. 4210

E. C. Slater, *Wirkung von Sulfhydrylverbindungen auf die Aktivität des Bernsteinsäure-Oxydase-Systems*. Vers. einer Klärung der widersprechenden Literaturangaben bzgl. Umkehrbarkeit der Hemmungs-Rk. des Bernsteinsäure-Oxydase-Syst. (I) durch verschied. SH-bindende Reagenzien. — Unterss. an Herzmuskelpräpp. nach KELLIN u. HARTREE mit manometr. Messung zeigten relativ langsamen Verlauf der I-Hemmung durch p-Amino



*phenylarsenoxyd* (II), *o*-*Jodosobenzoat* (III), u. *oxydiertes Glutathion* (IV), während *p*-*Chlormercuribenzoat* (V) viel schneller hemmte. II wirkt auf das Enzymsyst. vor allem durch Hemmung der Bernsteinsäuredehydrase, wogegen oxydierende Agenzien, wie III, IV oder *Cuprisalze*, mehr das Oxydasesyst. angreifen, möglicherweise durch Oxydation der Bindung zwischen Bernsteinsäuredehydrase mit der Cytochromoxydase. Nach Behandlung mit den Hemmstoffen ließ sich das Enzym weder durch Verdünnung noch durch Ausfällen u. Auswaschen reaktivieren. Die Hemmwrkg. von II u. III wurde wieder völlig durch *BAL* (2,3-*Dimercaptopropanol*) aufgehoben, weniger stark von red. Glutathion, wobei das Oxydase- u. Dehydrasesyst. etwa gleich schnell reaktiviert wurde. Bei Behandlung mit V wurde die gehemmte Dehydrase weitgehend durch 0,01 mol. *Cyanidlsq.* u. das Oxydasesyst. durch red. Glutathion oder *denaturiertes Globin* reaktiviert, dagegen nicht durch *BAL*. Die Unterschiede können zum Teil dadurch erklärt werden, daß V mit einer SH-Gruppe reagiert, während die anderen Hemmstoffe 2 SH-Gruppen benötigen. Die Frage, ob I-Dehydrase ein Monothiol oder Dithiol darstellt, konnte nicht geklärt werden, die Konfiguration mit nur einer SH-Gruppe im Mol. ist die wahrscheinlichere. (Biochem. J. 45. 130—42. 1949. Cambridge, Univ., Molteno-Inst.) HARTIG. 4210

**Kurt N. v. Kaulla**, *Extraktion eines fibrinolytischen Enzyms aus dem Blut*. Fibrinolyt. Aktivität des Blutes wurde in vivo bei Leberkrankheiten, Schwangerschaftstoxämie, Schock, gewaltsamem Tod, im Verlaufe von chirurg. Eingriffen u. der Resorption von Thromben gesehen. In vitro kann das fibrinolyt. Enzym durch Chlf. u. Nebenprodd. des Stoffwechsels hämolyt. Streptokokken aktiviert werden, während SCHMITZ (J. Physiol. Chem. 25. [1937.] 37) eine protoclyt. Aktivität in einem Serum-Nd., der durch Trichloroessigsäure erhalten wurde, demonstrieren konnte. Vf. gelang die Isolierung eines solchen Fermentes aus den Erythrocyten von Schweineblutplasma. Im HCl-sauren Milieu (pH 1 bis 1,2) erfolgte eine Fällung mit eiskaltem Aceton (pH 1). Der Nd. wurde gereinigt u. nach Abzentrifugieren mit einem Veronal-Acetat-Puffer vermischt (pH 4,92), dann im Kälte-raum mit Hilfe einer Schüttelmaschine extrahiert. Die filtrierte Pufferlsg. wurde gegen aqua dest. (pH 1,2) dialysiert. Nach Zufügen von NaOH (pH 6) u. Trocknung im Hochvakuum erhielt man ein monatelang haltbares, weißliches bis gelbliches Pulver, das sich gut in 1—2%ig. NaCl-Lsg. löst. Nach intravenöser Injektion solcher Lsgg. (Tierserv.) erfolgt spontane Lysis in einer entnommenen Plasmaprobe. Eine 1%ig. Lsg. bewahrt menschliches Citratplasma vor Koagulation u. erzeugt Wiederverflüssigung von Gerinnseln innerhalb einiger Stunden. Die Wrkg. des Enzyms auf Fibrin ist stärker als gegenüber Gelatine, während Trypsin nur Gelatine wiederverflüssigt, Fibrin aber nicht angreift. — Zur Darst. eignet sich am besten Schweine- bzw. Pferdeplasma; als Name für das Ferment wird „Acidoplasmin“ vorgeschlagen. (Nature [London] 164. 408. 3/9. 1949. Res. Dep. Basle.) U. JAHN. 4210

**A. B. Anderson**, *Inaktivierung von Alkaliphosphatase des Serums durch Adrenalin und verwandte Stoffe*. Die Wrkg. von Alkaliphosphatase des Serums auf  $\beta$ -Glycerophosphat in Glykokollpuffer vom pH 9,4 wurde durch Adrenalin ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol.) zu 70—80% gehemmt. Gleichen Effekt zeigten  $\text{KMnO}_4$  u. Pyrogallol ( $5 \cdot 10^{-4}$  mol.). Adrenochrom hemmte in der Konz.  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol. zu 100%, während einige arom. Oxyverbb. u. Chinone geringe Wrkg. hervorriefen. (Biochem. J. 45. XXXVI—XXXVII 1949. London, North Middlesex Hosp., Biochem. Labor.) ERXLBEN. 4210

**G. H. Beaven** und **F. Brown**, *Die pektinabbauenden Enzyme des Schimmelpilzes Byssoschlamys fulva*. Die Ascosporen von *Byssoschlamys fulva* sind durch extreme Hitze-resistenz ausgezeichnet u. vielfach die Ursache für den Verderb von Fruchtekonserven. Der Pilz erzeugt ein Enzymsyst. sowohl mit Protopektinase-Aktivität, welches durch Zerstörung der Mittellamelle wirkt, als auch mit einer bisher nicht beschriebenen Pektinase-Wirkung. Durch sie wird eine weitgehende Verminderung der Molekülgröße des Pektins mit gleichzeitiger Abnahme der Viscosität hervorgerufen, ohne daß jedoch die Reduktionswrkg. zunimmt, d. h. ohne Bldg. von Galakturonsäure u. Sprengung von glucosid. Bindungen. (Biochem. J. 45. 221—24. 1949. Bristol, Univ., Fruit & Vegetable Pres. Res. Stat.) HARTIG. 4210

**G. A. Gilbert** und **A. J. Swallow**, *Der Einfluß von Ionen auf die Aktivität des Q-Enzyms*. Das Q-Enzym (I), welches die Bldg. von Amylopektin aus Amylose katalysiert (PEAT, BOURNE u. BARKER, C. 1948. I. 1327) wird nach BOURNE, MACEY u. PEAT (J. chem. Soc. [London] 1945. 882) gemessen am Absinken des Wertes der Lichtabsorption der Färbung einer Lsg. von Amylose mit Jod. Da hierbei auch Salze zugegen sind, modifizieren Vf. diese Meth. durch Verwendung von „Anala R“, einer lösl. Stärke, welche im Gegensatz zu Amylose auch in salzfreier Lsg. stabil ist. Durch Dialyse gegen verd. Pufferlsgg. wird die Wrkg. des I herabgesetzt; sie kann durch Zusatz von Ammonsulfat, Natriumacetat, Ammoniumchlorid (sowie nach noch unveröffentlichten Befunden auch durch Natriumcitrat u. Natriumphosphat) wiederhergestellt werden. Danach scheint es, daß mehr die



Ionenstärke als irgendein spezif. Ion für die Aktivität verantwortlich ist. Ermittelt man die  $p_H$ -Abhängigkeit bei zwei verschied. Ionenstärken (0,4 bzw. 0,008) für Ggw. von Ammonsulfat, so findet man im ersten Fall das Optimum bei  $p_H$  6,5 (mit Abfall nach beiden Seiten, der jenseits von  $p_H$  6,0 bzw. 7,5 sehr steil wird), für die geringere Ionenstärke jedoch bei 7,7 (mit sehr flachem Verlauf nach der sauren Seite u. steilem Abfall nach der alkal. Seite); dabei ist die absol. Wrkg. bei der höheren Ionenstärke wesentlich größer: wahre Aktivierung durch Ammonsulfat. — Natriumborät hemmt I auch in Ggw. von aktivierenden Ionen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2849—52. Nov. Birmingham, Univ.)

HESSE. 4210

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

Gilbert Turian, *Untersuchungen zur Biosynthese von Carotinoiden durch Paratuberkulosebacillen*. 1. Mitt. *Erhöhung der Pigmentierung durch Eisen und Mangan*. *Mycobacterium phlei* reicherte auf dem Nährboden nach INGRAHAM u. STEENBOCK (1% Glycerin, ohne Eisencitrat) in Ggw. von Fe u. Mn erhöht Carotinoidpigmente an. Auch durch Cu wurde eine Erhöhung der Pigmente bewirkt, jedoch trat dabei eine stärkere Säuerung des Nährbodens ein. Die Pigmente wurden aus den getrockneten Bakterien durch Extraktion mit Aceton + 2% ig. KOH u. Ausschüttlung mit PAc. gewonnen. Die Messung erfolgte im PULFRICH-Photometer gegen Azobenzol als Vergleichsstandard (14,5 mg in 100 cm<sup>3</sup> 96% ig. A. entsprachen 100 Einheiten). (Helv. chim. Acta 33. 13—16. 1/2. 1950. Genf, Univ., Inst. de Bot. gén.)

IRRGANG. 4330

F. Raubitschek und A. Dostrovsky, *Ein Antibioticum aus Bacillus subtilis gegen Dermatophyten*. Ein Stamm von *Bacillus subtilis* (1614) hemmte auf der Glucose-Agar-Platte das Wachstum von *Trichophyton mentagrophytes*. Der Hemmstoff wurde in fl. Kultur (2% Glucose, 1% Pepton, 0,9% NaCl) innerhalb von 6 Tagen an die Nährflg. abgegeben u. konnte an Norit (3%) adsorbiert werden. Die Elution erfolgte von der getrockneten Kohle fraktioniert mit A. oder Methanol. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand abermals mit A. extrahiert u. im Vakuum eingedampft. Das wirksame Prinzip ist in W. ( $p_H$  7) u. A. lösl., unlösl. in Ae., Chlf. u. Essigsäure. Aus 1 Liter Nährflg. wurden ca. 300 mg des rohen Hemmstoffes erhalten. Es scheint sich um ein Polypeptid zu handeln. Die absol. fungistat. Wrkg. lag zwischen 0,08 u. 0,02 mg. Das Antibioticum war wirksam gegen: *T. mentagrophytes*, *E. rubrum*, *E. inguinale*, *A. schoenleini* u. *M. gypseum*. Nicht gehemmt wurde *C. albicans*. (Dermatologica [Basel] 100. 45—49. 1950. Jerusalem, Rothschild Hadassah Univ., Dermatol. Dep.)

IRRGANG. 4340

Andreas Lembke und Max Körnlein, *Das Brucelloseproblem in der Literatur der letzten 20 Jahre*. Umfassender Überblick über das gesamte Problem in sämtlichen Einzelheiten an Hand von ca. 1000 Literaturangaben. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Ref. 147. 449—531. 15/2. 1950. Sielbeck/Uklei, Ostholstein, Inst. für Virusforsch.)

E. LEHMANN. 4350

A. Lembke, M. Körnlein und H. Frahm, *Beiträge zum Brucelloseproblem*. 1. Mitt. Der Erreger der in den Mittelmeerländern auftretenden Infektionskrankheit *Febris undulans*, das *Bacterium melitense*, das nahe verwandt mit dem *Bact. abortus infectiosus* Bang u. dem *Bact. abortus suis* ist, wurde elektronenmikr. untersucht. Dabei wurden bemerkenswert unregelmäßige Zellformen festgestellt. Neben kugeligen oder ovalen Mutterzellen wurden schlauchartige Sproßzellen festgestellt, die leicht abfallen u. mittels Bakterienfilter angereichert werden können. Sie werden als „Minorformen“ des Erregers aufgefaßt. — Es wurden morpholog. Veränderungen des Erregers unter Einw. von Patulin beobachtet. — Ausgehend von den guten therapeut. Erfolgen der Fieberbehandlung bei BANG-Infektionen des Menschen wurde versucht, die Pyrifex-Behandlung durch Schaffung von Extrakten aus *B. coli* zu verbessern. Durch Behandlung der gewaschenen Zellen mit unverd. *Antiformin* (25 Min. bei 60°), anschließende Einstellung mit konz. HCl auf  $p_H$  7,4 u. Dialyse in Kollodiumhüllen wurden stark wirksame Aufschlüsse der Zellen erhalten. Eine weitere Reinigung konnte durch Fällung mit  $(NH_4)_2SO_4$ , NaOH oder A. erzielt werden; die Ausbeuten waren jedoch unbefriedigend. — Der Erreger des seuchenhaften Verkälbens (*Bact. abortus infectiosus*) wurde durch *Penicillin*, *Rivanol*, *Patulin*, *Phenol* u. verschied. Chinon-Derivv. gehemmt. In allen untersuchten Fällen wurde eine starke Abhängigkeit der Hemmwrgk. von Keimzahl u. Kultivierungsdauer festgestellt. — Von einem Ochsenkalb wurden nach langsamer Gewöhnung innerhalb von 3 Tagen bis 3 g Chinon (I) intravenös ohne Schädigung vertragen. Oral konnten 5 g I durch mehrere Tage ohne sichtbare Nebenwirkungen gegeben werden. Nach Verfütterung von 5 g I an ein Bullenkalb (100 kg) konnte im Blut durch 5 Stdn. eine stärkere Hemmwrgk. beobachtet werden. — Die Hemmwrgk. von I u. *Patulin* auf die verschied. Erreger wurde untersucht (Tabellen). (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 155. 16—31. 16/1. 1950. Sielbeck/Uklei, Ostholstein, Inst. für Virusforsch. u. exp. Med.)

IRRGANG. 4350



H. Hudemann, *Über Versuche, sulfonamidfeste Gonokokken zu resensibilisieren*. Von Patienten mit klin. sulfonamidresistenter Gonorrhöe gewonnene Gonokokken wurden auf Nähragar mit 25% Ascites oder 2,5% Menschenblut unter Zugabe von *p*-Aminobenzoesäure (I) (1—100 mg-%) weitergeführt. Im Verlaufe mehrerer Passagen trat eine Gewöhnung an zuerst hemmend wirkende I-Konz. ein. Es konnte nach längerer Fortzucht (bis 20 Passagen) keine Verringerung der Resistenz gegen Sulfonamide (*Albucid*) (II) festgestellt werden. Die Trennung eines II-resistenten Go-Stammes in Einzelkulturen verschied. II-Empfindlichkeit mißlang. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 107. 324—32. 3/3. 1950. Leipzig, Univ., Hygiene-Inst.) IRRGANG. 4350

Je. D. Rawitsch-Birger und R. W. Litwak, *Über invasive Eigenschaften der Typhusstäbchen in Bouillonkulturen*. 2. Mitt. (1. vgl. Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949, Nr. 6.) Die Invasivität der Typhusstäbchen ist in Bouillonkulturen im Vgl. zu Agarkulturen erhöht. Die Bestandteile des Nährbodens sind für diese Erscheinung nicht von Bedeutung. Es wurde angenommen, daß das in einem fl. Nährboden stärkere Wachstum der Erreger von einer stärkeren Ansammlung der Endotoxine begleitet ist. Verss., dies mit Hilfe der Komplementbindungs- bzw. Flokkulations-Rkk. nachzuweisen, sind mißlungen. Die Invasivität der von Agarplatten abgeschwemmten Typhuserreger konnte im Tiervers. durch das Hinzufragen der Typhusendotoxine erhöht werden. Vff. sehen darin eine Bestätigung ihrer Auffassung, daß die höhere Invasivität der Bouillonkulturen eine Folge ihres hohen Geh. an Endotoxinen ist. (Журнал Микробиологии, Эпидемиологии и Иммунобиологии [J. Mikrobiol., Epidemiol., Immunobiol.] 1949, Nr. 7. 46—49. Juli. Moskau, Städt. Inst. für Epidemiol. u. Bakteriol.) DU MANS. 4350

Carl-Joachim Tietz und Fritz Heepe, *Bakteriostatischer Tuberkelbacillennachweis auf Membranfilter aus dem Liquor bei tuberkulöser Meningitis*. Zum schnellen u. sicheren Nachw. der Tuberkelbacillen wird eine bakterioskop. Meth. angegeben: Liquor wird nach bestimmter Aufbereitung durch ein Membranfilter (Nr. 3, MEMBRANFILTER-GES., Göttingen) gesaugt; anschließend wird gefärbt u. mkr. untersucht; Dauer des ganzen Arbeitsganges 1 Stunde. Bei 38 von 42 frisch an tuberkulöser Meningitis erkrankten Kindern konnte mit diesem Verf. der TB-Nachw. im Liquor erbracht werden. (Med. Klin. 45. 111—14. 27/1. 1950. Göttingen, Univ., Hygiene-Inst. u. Kinderklin.) A. HEUSNER. 4360

Hans Knothe, *Über die Verwendung von Desoxycholat-Citrat-Agar und von modifiziertem Brillantgrün-Phenolrot-Agar zum Nachweis von Typhus-, Paratyphusbakterien*. Für die Züchtung von Typhusbakterien erwies sich in direkter Plattenaussaat der *Desoxycholat-Citrat-Agar* dem Endoagar weit überlegen; bei Paratyphusbakterien war dieser Unterschied nicht so ausgeprägt. Hier ergab ein modifizierter *Brillantgrün-Phenolrot-Agar* die besten Resultate. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 155. 53—56. 16/1. 1950. Kiel, Univ., Hygien. Inst.) IRRGANG. 4360

Rudolf Schuppli, *Ergebnisse der Allergieforschung von 1939—1946*. Umfassender Übersichtsbericht mit 650 Schriftumsangaben. (Zbl. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 74. 121—41. Febr. 1950. Basel, Univ., Dermatol. Klin.) E. LEHMANN. 4372

L. W. Janssen, *Eine elektrophoretische Untersuchung über die Proteine der Bläschenflüssigkeit bei Maul- und Klauenseuche und die Isolierung des Virusproteins*. Die Verss. wurden mit dem Elektrophoreseapp. nach TISELIUS u. der von ZERNIKE (C. 1941. II. 3102) beschrieben opt. Anordnung durchgeführt. Die infektiöse Lymphe wurde aus den Zungen von Rindern gewonnen, die 24 Stdn. zuvor infiziert waren. Durch die Elektrophoret. Analyse wurden in der Lymphe die gleichen Serumproteine wie im Rinderserum nachgewiesen, daneben noch ein fremdes, gelbbraunes Protein (I), dessen Maximum in der Kurve in der Gegend des  $\alpha_2$ - u.  $\beta$ -Globulins erschien. I zeigte ca. die Wanderungsgeschwindigkeit von  $\beta$ -Globulin u. schien Träger der infektiösen Eigg. zu sein. Reinigungsverss. (Fällung mit  $[\text{NH}_4]_2\text{SO}_4$  bzw. mit  $\text{CaSO}_4 + \text{A. Ae.}$ ) ergaben Präpp., die durch Elektrophorese als  $\gamma$ -Globulin u.  $\beta$ -Globulin-ähnlich erkannt wurden. Ein einheitliches Protein mit Viruseigg. wurde durch Ultrazentrifugieren (geringe Temp., 6300 g, danach 25 000 g) erhalten. Zwei verschied. Virusstämme (A u. O) lieferten dasselbe Präparat. Das UV-Absorptionsspektr. hatte ein Maximum bei 2590 Å, entsprechend einem Geh. von ca. 11,6% Nucleinsäure. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 1017—25. Nov. 1949. Amsterdam, Staatl. Tierärztl. Forschungsinst.) ERXLEBEN. 4374

Bernhard Schneider, *Versuche zur aktiven Immunisierung von Rindern gegen Maul- und Klauenseuche mit Impfstoffen aus bebrüteten Hühnereiern*. Maul- u. Klauenseuchevirus vom Stamm A ist nach einer größeren Zahl Eipassagen (ungefähr 150) für Rind u. Ziege nicht mehr infektiös, behält aber Virulenz gegen Meerschweinchen, Ferkel u. bebrütetes Hühnerei. Daraus hergestellte Eiadsorbatvaccine gibt bei 2maliger Impfung größerer



Dosen bei Rindern akt. Immunisierung gegen den A-Stamm, nicht gegen den heterologen B-Stamm der Maul- u. Klauenseuche. (Mh. prakt. Tierheilkunde [N. F.] 2. 19—24. 1950. Marburg/Lahn, Behringwerke.) ARMBRUSTER. 4374

C. Levaditi, Images électroniques en microbiologie. Maloine. 1950. (160 S., 140 Fig.) fr. 1300,—.

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

C. T. Calam, H. Raistrick und A. R. Todd, *Der „Brut“-Faktor des Kartoffelaalwurms*. 1. Mitt. Die Herstellung von Konzentraten des „Brut“-Faktors und eine biologische Testmethode. Der Kartoffelaalwurm, *Heterodera rostochiensis* WOLLENWEBER entwickelt sich in Cysten im Ackerboden aus den unreifen Larven. Das Ausschlüpfen erfolgt jedoch nur mit Hilfe eines stimulierenden spezif. Stoffes, der von den Wurzeln der Wirtspflanze ausgeschieden wird. Es gelang Vff., rohe feste Konzentrate dieses Faktors herzustellen, indem sie die Wurzeln junger Tomatenpflanzen mit W. auslaugten, den Faktor aus der Lsg. an Tierkohle adsorbieren ließen u. ihn mit wss. Aceton (70%) eluierten. Der Faktor war bei  $p_H$  1—7 stabil, aber leicht zerstörbar in alkal. Milieu sowohl bei 100° als auch bei Raumtemperatur. — Die Wrkg. verschied. äußerer Bedingungen auf das Ausschlüpfen der Würmer wurde untersucht u. danach ein biol. Test ausgearbeitet: ungefähr 60 Cysten von gleicher Größe wurden 3—4 Wochen bei 23° in W. geweicht u. in 3 Uhrgläser gefüllt. Nach Entfernung des W. wurde jeder Ansatz mit 1 cm<sup>3</sup> der zu untersuchenden Lsg. bzw. einer bekannten Standardlsg. versetzt u. 2—3 Tage bedeckt bei 23—34° stehengelassen. Dann hatten sich die Würmer (50—200) entwickelt u. wurden mkr. gezählt. Die Meth. ist nicht sehr genau, aber ziemlich zuverlässig u. leicht ausführbar. (Biochemic. J. 45. 513—19. 1949. Manchester, Univ., Chem. Dep. u. London, School of Hyg. and Tropical Med., Biochem. Dep.) ERXLEBEN. 4420

C. T. Calam, A. R. Todd und W. S. Waring, *Der „Brut“-Faktor des Kartoffelaalwurms*. 2. Mitt. Reinigung des Faktors durch Alkaloidsalzfraktionierung. Anhydrotetransäure als künstliches „Brut“-Mittel. (1. vgl. vorst. Ref.) Der „Brut“-Faktor für die Larven des Kartoffelaalwurms ließ sich aus den rohen Präpp. anreichern. Eine angesäuerte wss. Lsg. des früher beschriebenen Konzentrats wurde 12 Stdn. mit peroxydfreiem Ac. extrahiert. Durch mehrfache Wiederholung des Verf. wurde die Aktivität des Faktors auf das 3—4fache erhöht; er zeigte stark saure Eigg. u. wurde *Eclepinsäure* (I) genannt. Aus rohen I-Präpp. wurden hochakt. *Brucin-* u. *Chinin-*Salze hergestellt u. daraus die immer noch unreine I wieder regeneriert. Die besten Präpp. zeigten noch volle Wrkg. bei Konz. von 1 : 10<sup>-7</sup> u. 1 : 10<sup>-8</sup>. — Eine große Zahl von Pflanzenstoffen, darunter Aminosäuren u. Tetransäuren, wurde auf Wirksamkeit untersucht. Nur *Anhydrotetransäure* erwies sich als akt. in der Verdünnung 1 : 2 · 10<sup>8</sup>. (Biochemic. J. 45. 520—24. 1949. Manchester, Univ., Chem. Dep. u. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) ERXLEBEN. 4420

D. H. Marrian, P. B. Russell, A. R. Todd und W. S. Waring, *Der „Brut“-Faktor des Kartoffelaalwurms*. 3. Mitt. Konzentrierung des Faktors durch Chromatographie. Beobachtungen über die chemische Natur der *Eclepinsäure*. (2. vgl. vorst. Ref.) Zur weiteren Anreicherung der *Eclepinsäure* (I) gingen Vff. von 150000 Tomatenpflanzen aus u. erhielten daraus 218 g des in der 1. Mitt. beschriebenen Rohproduktes. Das daraus durch Äthylätherextraktion erhaltene Präp. wurde für eine Zweiphasenchromatographie in Silicagel + 30% ig. Phosphatpuffer bei  $p_H$  6 verwendet; entwickelt wurde mit Aceton-Ae.-Gemischen. Der Hauptanteil ließ sich mit Aceton-Ae. eluieren. Zur weiteren Reinigung wurde die *Brucin*-Salzfraktionierung angewandt. — Parallelvers. mit zweimaliger Chromatographie (bei  $p_H$  5,5—6 u. dann bei  $p_H$  4—4,5) lieferten ähnlichen Reinheitsgrad, nämlich Aktivität bei Verdünnung 1 : 10<sup>7</sup>. Die harzigen Prodd. u. die *Brucinsalze* verschied. Aufarbeitungen lieferten ziemlich übereinstimmende Analysen. Der geringe N-Geh. der I (2%) wird auf Verunreinigung zurückgeführt. (Biochemic. J. 45. 524—28. 1949.) ERXLEBEN. 4420

P. B. Russell, A. R. Todd und W. S. Waring, *Der „Brut“-Faktor des Kartoffelaalwurms*. 4. Mitt. *Solanum nigrum* als Ausgangsmaterial für den „Brut“-Faktor des Kartoffelaalwurms. (3. vgl. vorst. Ref.) *Solanum nigrum*-Pflanzen wurden im Freien in Kisten gezüchtet, die einen geeigneten, mit undurchlässigem Material belegten Boden hatten, so daß das auslaugende W. leicht gesammelt werden konnte. Die Pflanzen lieferten hochakt. Lsgg., die in der früher beschriebenen Weise angereichert wurden. Das hochgereinigte Prod. verhielt sich dem aus Tomatenwurzeln gewonnenen sehr ähnlich. (Biochemic. J. 45. 528—30. 1949.) ERXLEBEN. 4420

Irmgard Katz, *Beitrag zur Untersuchung des Taumelolchs, Lolium temulentum L.* Vf. isolierte aus *Lolium temulentum L.* einen Pilz, der als *Alternaria lolii temulenti* AGOSTINI eingestuft wurde. Er fand sich nicht bei *L. perenne*, zweimal bei *L. multiflorum ssp. italicum*. Aus den mit *Alternaria* infizierten Lolchpflanzen konnte kein tox. Stoff isoliert werden. Tierverss. mit Injektion wss. oder alkoh. Extrakte machten die seit langem be-



hauptete tox. Wrkg. von *L. temulentum* (mit oder ohne *Alternaria*-Befall) sehr zweifelhaft. Ebensowenig ließ sich ein Zusammenhang mit der Dreschkrankheit finden. (Phytopathol. Z. 15. 495—534. Okt. 1949. Zürich, ETH, Inst. für spezielle Botan.) ERXLBEN. 4490

Ernst Gäumann und Ernst Hälliger, *Der Einfluß der Bodentemperatur auf die Entwicklung und den Schorfbefall der Kartoffelknollen*. Der Knollenertrag zeigt bei Bodentemp. von 13—26° ein deutliches Optimum; die Entw. des Krautes wird nur durch die Lufttemp. beeinflusst. *Glucose*- u. *Stärke*-Geh. der Knollen besitzen bei 20—22° (Bodentemp.) ein Optimum u. fallen bei höheren Temp. rasch ab. Das Verhältnis *Glucose/Stärke* wird kaum beeinflusst. Vers. über Quellung der Stärkekörner u. Jodfärbung des *Amylopektins* zeigen, daß das submk. Gefüge der Körner mit steigender Temp. dichter wird. — Das Temperaturoptimum für den Schorfbefall (*Actinomyces scabies*) fällt mit dem therm. Ertragsoptimum der Knollen zusammen. (Phytopathol. Z. 15. 85—105. Dez. 1949. Zürich, ETH, Inst. für spez. Botan.) ERXLBEN. 4490

R. L. Jones, T. P. Metcalfe und W. A. Sexton, *Die Beziehung zwischen Konstitution chemischer Verbindungen und ihrer Wirkung auf das pflanzliche Wachstum*. 1. Mitt. *2-Phenoxyäthylamin*-derivate. Vff. synthetisierten zahlreiche  $\beta$ -Phenoxyäthylamin-Deriv. (I) u. untersuchten ihre Wrkg. auf die Keimung von Hafer u. Raps (Hemmung des Längenwachstums der Wurzeln). Eine Reihe prim. Amine dieser Gruppe zeigte selektive Wrkg. auf Rapswurzeln; die Substituenten im Benzolkern waren dabei die gleichen wie in den akt. *Phenoxyessigsäure*-derivaten (II). Bei den N-substituierten Aminen (sek. u. tertiäre) verschwand die Spezifität des Effektes, sie wirkten meist in gleicher Weise u. Stärke auf Raps u. Hafer. Die entsprechenden quaternären Salze zeigten verschied. Verh.; einige hemmten selektiv bei Raps. Vff. diskutieren die Ergebnisse als Beitrag zur Hypothese, daß die I in der lebenden Pflanze in die entsprechenden II umgewandelt werden. (Biochemie J. 45. 143—49. Blackley, Manchester, Imperial Chem. Ind. Dyestuffs Div., Res. Labor.) ERXLBEN. 4495

Ernst Gäumann und Otto Jaag, *Über das toxische und das physikalisch induzierte Welken*. Die Befunde von HODGSON, PETERSON u. RIKER (Phytopathol. Z. 39. [1949.] 47), daß *Glucosane* (I) u. a. *Polysaccharide* Welkeerscheinungen hervorrufen, werden bestätigt. Zwischen Glucosanwelken u. toxischem Welken besteht kein Unterschied hinsichtlich Lokalisierung u. Ausprägung des Welkeeffektes, der Irreversibilität u. der minimalen Giftkonzentration. Verschied. sind jedoch 1. der patholog. Verlauf des Wasserhaushaltes (z. B. keine Übersteigerung der Transpiration bei Glucosanwelken), 2. der Wirkungsmechanismus (I wirken auf die Zellwände, Welketoxine auf das Plasma), 3. die dosis minima, um die 3 untersten Laubblätter irreversibel zu schädigen [*Lycopersimin* (II) 150—200 mg, II + Fe 10—15 mg, *Inulin* (III) 600—1700 mg je kg Lebengewicht], 4. das Wirtsspektr. (I wirken nicht spezif., sondern auf jede Pflanzenart, die I aufnimmt). Wird II mit III zusammen geboten, so tritt kein neuer Effekt auf, vielmehr kommt es zu einer Summation beider Wirkungen. (Phytopathol. Z. 16. 226—56. Febr. 1950. Zürich, TH, Inst. für spez. Botanik.) MOEWIES. 4495

H. Drawert, *Die Pflanze und ihre Wirkstoffe*. Stuttgart: Schwab. 1949. (143 S. m. 40 Abb.) = CES-Bücherei. Bd. 28. DM 4,80.

W. A. Tetjarew, *Experimentalmethoden der Pflanzenphysiologie*. 2. Aufl. Moskau, Utschpedgiz. 1949. (168 S.) 4 Rbl. 30 Kop. russ.]

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

Hans Piepho, *Über das Ausmaß der Artenspezifität von Metamorphosehormon bei Insekten*. Wirkstoffe, welche die Verwandlung der Insekten bewirken (Metamorphose-Wirkstoffe), sind Hormone u. können aus Gehirn, Prothoraxdrüsen oder Corpora allata stammen. Die Wrkg. ist nicht artgebunden. Diese Unspezifität überschreitet die systemat. Ordnungsgrenze. Untersucht wurden Extrakte aus Ganztieren sowie aus isolierten Hormondrüsen. Methodolog. sind die Corpora allata von Vorteil (z. B. Möglichkeit der chem. Analyse). Die abgegebenen Metamorphosehormone wirken bei den Wirtstieren als Hemmungshormone. Es wird ihre chem. Gleichheit bei den verschied. Arten vermutet. (Biol. Zbl. 69. 1—10. 1950. Tübingen, Univ., Zoolog. Inst.) LÜPNITZ. 4558

Rudolf Abderhalden, *Die Nomenklatur der Steroidhormone*. Allgemeinverständliche Übersicht. (Dtsch. med. Rdsch. 4. 100—03. 28/1. 1950. Basel.) SCHICKE. 4559

S. Zuckerman, A. Palmer und D. A. Hanson, *Die Wirkung von Steroidhormonen auf den Wassergehalt von Geweben*. Die Wasserverschiebung im Körper von Ratten nach Behandlung mit  $\alpha$ -Östradiol (I), Progesteron (II), Desoxyzorticosteron (III) wird untersucht. Als Versuchstiere dienten infantile weibliche Ratten eines gedeckten u. eines weißen Inzuchtstammes. Die gedeckten Ratten wurden mit I, die weißen zu einem Teil mit II u. zum anderen Teil mit III-Acetat behandelt. 12 Stdn. vor Versuchsbeginn wurden den



mit II u. III zu behandelnden Tieren die Ovarien entfernt. Die Diät bestand aus Rattencuchen, frischem Gemüse, das wöchentlich zweimal durch Weizenschrotbrot, Milch, Leber, Fleisch ergänzt wurde. Temp. des Aufenthaltsraumes 65° F. Je Tier eine Injektion dorsal-subcutan, Hormone in Öl gelöst, u. zwar erhielt die erste Gruppe 0,1  $\mu$ g I, die zweite Gruppe 5  $\mu$ g II, die dritte Gruppe 1  $\mu$ g III. Tötung der Tiere erfolgte durch Chloroform. Uterus (ohne Cervix), Vagina (ohne Cervix), Gastrocnemius, Triceps, Gehirn, Herz, Pankreas, Eingeweide u. Rückenhaul (ohne Haare) wurden untersucht. Wasserbest. durch Trocknen bei 110° (23—36 Stdn. Trockenschrank). Die Wasseränderungen wurden in 6std. Intervallen über einen Zeitraum von 3 Tagen nach der Injektion gemessen. In jedem untersuchten Fall stieg der Wassergeh. zunächst an, um sich dann in zwei oder drei Phasen zu vermindern. Die Änderungen in Uteruswand, Vagina u. Haut nach I verlaufen bis zu einem gewissen Grade entgegengesetzt wie in den anderen Geweben. Die entgegengesetzte Beziehung wurde, wenn auch nicht so eindeutig, während der ersten 48 Stdn. bei II u. III beobachtet. Die Änderungen des Wassergeh. in Uteruswand, Vagina u. Haut hervorgerufen durch II, sind in bezug auf Charakter u. Zeitrelation dieselben wie mit I in Nichtfortpflanzungsgeweben. III erzeugt eine Anfangssteigerung des Wassergeh. der Uteruswand ähnlich der des I. Für jedes untersuchte Gewebe u. jedes angewandte Hormon sind die Ergebnisse kurvenmäßig u. tabellar. wiedergegeben. (J. Endocrinology 6. 261—76. Jan. 1950. Birmingham, Univ., Inst. of Anatomy, u. San Francisco, Univ., Inst. of Gynaecology.) BRAUKMANN. 4559

Barbara E. Clayton und G. F. Marrian, *Östrogenausscheidung im Urin während der Wehen*. Im Gegensatz zu den bisherigen Feststellungen anderer Forscher haben Vff. ermittelt, daß zur Zeit der Wehen im Urin von Schwangeren kein freies Östrogen enthalten ist. Voraussetzung für das Ergebnis ist, daß der Urin nicht durch Blut oder Amnion-Fl. verunreinigt wurde u. daß bei der Weiterverarbeitung sorgfältig jede Hydrolyse durch Enzyme ausgeschaltet wird. Es konnte nicht festgestellt werden, daß zur Zeit der Wehen die Nieren in nennenswerter Menge Enzyme ausscheiden, die gebundene Östrogene aufspalten. Blut von Frauen unmittelbar nach der Entbindung ist jedoch reich an *Glucuronidase* (I), welche *Östriol-Glucuronid* (II) im Urin leicht spaltet. Außerdem enthält es vermutlich noch ein Enzym, das den Komplex Östron-Östradiol hydrolysiert. Ebenso enthält die Amnion-Fl. II u. eine I, die das letztere aufspaltet. Vff. vermuten daher, daß die entgegenstehenden Ergebnisse anderer Forscher dadurch zustande gekommen sind, daß bei der Entnahme der Urinproben, die ohne Katheter erfolgte, unbemerkt Blut oder Amnion-Fl. in den Urin hineingelangt ist. (J. Endocrinology 6. 332—39. Jan. 1950. Edinburgh, Univ., Clinical Endocrinology Res. Unit. and Dep. of Biochem.) BRAUKMANN. 4559

W. S. Bullough, *Mitotische Tätigkeit der Epidermis bei ausgewachsenen weiblichen Mäusen*. Vf. schlägt für die östrogenen u. androgenen Hormone den Sammelnamen *mitogene Hormone* vor, da sie die Mitogenese des gesamten Körpers anregen. Die Ermittlung dieser mitot. Aktivität erfolgte bisher mit Hilfe der *Colchicin*-Meth. von ALLEN. Vf. stellte nun fest, daß diese Meth. gewisse Unsicherheiten enthält, so daß eine Überprüfung der Beziehungen zwischen den östrogenen Hormonen u. ihrer mitogenen Wirksamkeit an der Maus nach der Meth. von BULLOUGH (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. B 135. [1948.] 212) vorgenommen wurde. Das Verf. von BULLOUGH beruht auf der Beobachtung, daß die Epidermis des Ohres der männlichen Maus Veränderungen unterliegt, abhängig von der Menge der anwesenden östrogenen Hormone. Mit Hilfe eines Conchotoms werden in bestimmten Zeitabständen Teile des Ohres entfernt u. auf ihre mitogenen Veränderungen hin untersucht. Als Versuchstiere dienten weitgehend gleichartige ungepaarte Mäuse im Alter von 6—8 Monaten. Die Temp. des Aufenthaltsraumes der Tiere betrug 20°. Die Tiere erhielten 4 *Östron*(I)-Injektionen subcutan je 0,025 mg in 0,25 ml Wasser. Die erste Injektion wurde am 1. Tage des Diöstrus verabfolgt. Analog wurden je Injektion 20 mg Stärke in 0,4 ml NaCl-Lsg. subcutan gegeben. Es bestätigte sich, daß der Östrus-Cyclus der Maus begleitet ist von einer cycl. Mitogenese der Epidermis. Am 3. Tage des Diöstrus tritt im Ohr ein Maximum der mitot. Tätigkeit auf, das sich im Anfang des Östrus wiederholt, während ein Minimum an Aktivität am 1. Tage des Diöstrus u. im Proöstrus beobachtet wurde. In diesem Punkte ähnelt die Ohrepidermis dem Vaginalepithel. I, am 1. Tage des Diöstrus injiziert, regt die mitot. Tätigkeit der Epidermis an. Es wurde nachgewiesen, daß der tägliche mitot. Cyclus der Ohrepidermis der männlichen Mäuse ebenso bei den weiblichen besteht u. hier mit dem Östrus-Cyclus interferiert. Das Maximum der mitot. Tätigkeit wird am Nachmittag während der Schlafperiode beobachtet. Die Anzahl der in dieser Zeit gebildeten Mitosen ist dann am größten, wenn viel I anwesend ist. Bei den männlichen u. weiblichen Tieren wird der tägliche, bei den weiblichen der Östrus-Cyclus durch Zucker beeinflußt. Nach Ansicht des Vf. deuten die Versuchsergebnisse darauf hin, daß zum Ablauf der Mitogenese sowohl mitogene Hormone wie Kohlenhydrate,



anwesend sein müssen. Die Hormone regen die Mitogenese an, während die Kohlenhydrate die Energie für die Zellteilung liefern. (J. Endocrinology 6, 340—49. Jan. 1950. Sheffield, Univ., Inst. of Zool.) BRAUKMANN. 4559

C. R. Austin, *Die Befruchtbarkeit von infantilen Ratten bei künstlich herbeigeführter Überovulation*. Infantile Ratten können durch Injektion von Serum trächtiger Stuten vorzeitig zur Ovulation angeregt werden. Obwohl die Ovarien bis zu 55 Eiern enthielten, wurden nach der Paarung im Uterus immer nur bis höchstens 28 Embryonen (Durchschnitt 16—19) gefunden. Ließ man die Ratten austragen, so kamen im allg. höchstens 17 lebende Junge zur Welt. Das Ergebnis einer Behandlung infantiler Ratten mit follikelanregendem Hypophysenextrakt war das gleiche. Ähnliche Erfahrungen wurden mit erwachsenen Ratten nach Übertragung von Hypophysenvorderlappengewebe gemacht. Die Gründe für die Ei-Verluste von der Ovulation bis zur Nidation werden untersucht. Als Versuchstiere dienten weiße u. schwarze Ratten im Alter von 30—45 Tagen u. 40—50 g Gewicht. 8 infantile Weibchen wurden mit 3 erwachsenen Männchen gepaart. (Verf. zur Erzeugung der Überovulation vgl. ROWLANDS, J. Endocrinology 3, [1944.] 384.) Es werden subcutan injiziert 20 I.E. Serum von tragenden Stuten u. 56 Stdn. später 20 I.E. Chorion-Gonadotropin. Die Ratten wurden in verschied. Befruchtungsstadien getötet. Ergebnis: Unvollkommene Ovulation ist nur in wenigen Fällen die Ursache für Ei-Verluste. Große Verluste entstehen infolge mangelhafter Paarung. Obwohl sich 80% der Ratten im Zustand des Östrus befanden, war der Prozentsatz der Paarung nur gering, vermutlich weil nur bei einem Drittel der Östrus voll ausgebildet war. Der verhältnismäßig geringe Grad der Befruchtung hängt von dem wechselnden Erfolg ab, mit dem die Spermien an den Ort der Befruchtung gelangen u. davon, daß die Zahl der zur Befruchtung verfügbaren Eier um ein Mehrfaches (Überovulation) größer ist als im Normalfall bei gleicher Spermienzahl. Weitere Verluste an Eiern sind auf Fragmentation zurückzuführen. Nach zwei Tagen waren nur noch halb so viel intakte Eier vorhanden wie in den ersten 24 Stdn. nach der Ovulation, was bei erwachsenen unbehandelten Ratten nicht beobachtet wurde. Eine mangelhafte Nidation ist von geringerer Bedeutung. Das Verf. zur Erzeugung der Überovulation ist hochwirksam. Im Mittel wurden 37,2 Eier pro Ratte erhalten. (J. Endocrinology 6, 293—301. Jan. 1950. London, Nat. Inst. for Med. Res.) BRAUKMANN. 4559

David Le Vay und Geoffrey E. Loxton, *Klinische Beobachtungen mit Desoxycorticosteron und Ascorbinsäure*. Durch Injektion von 5 mg *Desoxycorticosteronacetat* in Arachisöl u. 1 g *Ascorbinsäure* konnte in 80 Fällen von rheumat. Arthritis Schmerz- u. Krampf-freiheit erzielt werden. Die Wrkg. setzte zum Teil bereits nach wenigen Min. ein u. hielt einige Stdn. bis Tage an. Ein ähnlicher Effekt konnte bei monartikulärer infektiöser Arthritis, Wirbelentzündung, Gonokokkenarthritis u. traumat. Zuständen beobachtet werden. Auf Grund verschied. Anhaltspunkte wurde angenommen, daß die Substanzen peripher, nicht unter Mitwrkg. eines inneren Organs angreifen. Abschließend kurze Zusammenfassung der Arbeiten anderer Verfasser. (Lancet 258, 209—11. 4/2. 1950. Woolwich Group of Hospitals.) HILDEGARD BAGANZ. 4561

Ernst Fletcher, Brandon Lush, J. F. Buehan und S. Wolff, *Desoxycorticosteronacetat und Ascorbinsäure in der Behandlung der rheumatoiden Arthritis*. Vff. berichten über neun Fälle von unzweifelhafter rheumatoider Arthritis, die genau nach dem von LEWIN u. WASSEN (Lancet 257, [1949.] 993) angegebenen Schema mit *Desoxycorticosteronacetat* u. *Ascorbinsäure* behandelt wurden u. prakt. keinerlei Besserung erfahren haben. Vff. zweifeln die von LEWIN u. WASSEN berichteten Erfolge an. (Lancet 258, 94. 14/1. 1950. London NW 3, North Western Branch, Royal Free Hospital.) WESSEL. 4561

Heinrich Kraut und Inge Schweitzer, *Versuche zur Isolierung des Kallikreins*. I. Mitt. In der Abhandlung von KRAUT u. Mitarbeitern (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 205, [1932.] 19) wird eine Reihe von Darstellungsmethoden des *Kallikreins* (I) aus Harn beschrieben, die trotz ihrer Verschiedenheit zu Präpp. von ungefähr denselben Reinheitsgraden (0,1 mg organ. Substanz je Kallikreineinheit [KE]) führen, ermittelt an der Änderung der Carotisdruckkurve von Hunden nach intravenöser Einspritzung. Die Präpp. weisen jedoch eine verschied. Zus. auf, z. B. schwankt der Phosphorsäuregeh. zwischen 0,06 u. 1,24  $\gamma$ , der Tyrosingeh. um 0,4  $\gamma$ /KE, die PAULYsche Diazo-Rk. tritt in verschied. Stärke auf, so daß das I in diesem Reinheitsgrad erheblich verunreinigt ist. Handelsübliche Padutinpräpp. mit 9—16 KE/cm<sup>3</sup> u. 120—200  $\gamma$  organ. Substanz/KE werden zur weiteren Reinigung einer Voradsorption mit Bleiphosphat unterworfen, wobei es sich als zweckmäßig herausstellt, das Bleiphosphat in der Lsg. selbst aus Bleiacetat u. Diammoniumphosphat entstehen zu lassen. Hierbei werden 10 cm<sup>3</sup> der Padutinlsg. mit 0,1—0,15 cm<sup>3</sup> einer 1% ig. Diammoniumphosphatlsg. u. entsprechend mit 0,2—0,3 cm<sup>3</sup> einer 2% ig. Bleiacetatlsg. versetzt. Zur Entfernung des überschüssigen Phosphats werden die Filtrate mit Magnesiainmixture versetzt. Es folgt ein 2—3tägiges Dialysieren gegen fließendes dest.



Wasser. Die Ausbeuten an KE betragen 50—90, meistens 60%; die Steigerung des Reinheitsgrades — 90—100  $\gamma$  organ. Substanz/KE — ist nur gering. Nach Eindampfen auf  $\frac{1}{20}$  des Vol. bei 30° schließt sich eine Membranfiltration an, mit Reinheitsgraden von 20—30 u. 40—60  $\gamma$ . I wird mit der 3fachen Menge Aceton gefällt; hierbei tritt zunächst eine starke Trübung auf, die erst nach Zusatz von 1 mg NaCl auf ungefähr 30 cm<sup>3</sup> der acetonhaltigen Mischung ausflockt. Diese Fällung ist mit einem wesentlichen Reinigungserfolg verbunden, wobei Reinheitsgrade von 8  $\gamma$ /KE erzielt werden. Bis zur Acetonfällung wird die Beständigkeit der I-Präpp. nicht wesentlich geändert; sie nimmt jedoch nach der Fällung sehr stark ab. Z. B. verliert ein Präp. vom Reinheitsgrad 7  $\gamma$ /KE in 3 Wochen 90% seiner Wirksamkeit. Der Reinigungserfolg schwankt ohne erkennbaren Grund in weiten Grenzen. Es werden bei Ausbeuten von 56—60% nach der Acetonfällung Reinheitsgrade von 4—66  $\gamma$ /KE erreicht. Im Anschluß an die Membranfiltration wird auch eine Fällung mit Phosphorwolframsäure geprüft. Der entstehende Nd. enthält alles I, wobei unbewiesen bleibt, ob I an das ausgefallte Eiweiß adsorbiert wird oder selbst ein schwer lösl. Phosphorwolframat bildet. Bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte kann der Nd. ohne Wirksamkeitsverlust in verd. NH<sub>3</sub> gelöst u. darauf mit geringen I-Verlusten die Phosphorwolframsäure mit Baryt unter Zusatz von Ammoniumcarbonat gefällt werden. Hierbei werden Reinheitsgrade von 5—8  $\gamma$ /KE, bisweilen 2 oder 3  $\gamma$  erreicht. Die Phosphorwolframsäurefällung zusammen mit vorhergehender Bleiphosphatvoradsorption, Dialyse u. Membranfiltration gilt z. Zt. als bestes Verf. zur Gewinnung hochgereinigter I-Präparate. Bei der biol. Auswertung können noch 0,01 KE/kg Tier beobachtet werden. Die Nachweisgrenze liegt also bei 0,02  $\gamma$ /kg Tier, womit das I zu den wirksamsten körpereigenen kreislaufakt. Stoffen gehört. Während die handelsüblichen Padutinpräpp. bei Vermeidung von bakterieller Zers. monatelang ohne Wirksamkeitsverlust haltbar sind, wird das I mit zunehmender Reinheit immer unbeständiger. Das Ziel der Isolierung des reinen I ist noch nicht erreicht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 211—15. Dez. 1949. Dortmund, Max Planck-Inst. für Arbeitsphysiologie.) PÖHLS. 4566

K. Thoma und A. Wiercinski, *Untersuchungen über die Funktion der Granula der basophilen Leukocyten*. Histoenzymat. Unterss. der Vff. an den basophilen Granula der Blutmastzellen hatten gezeigt, daß die Granula eine hochveresterte *Polysaccharidsäure* vom Typ der Mucointschwefelsäure enthalten. Wegen der nahen chem. Verwandtschaft dieser Verb. zum Heparin stellten Vff. Verss. über die Wrkg. der Blutmastzellengranula auf die Gerinnungsvorgänge im menschlichen Blut an. Bei 5 männlichen u. 5 weiblichen Meerschweinchen wurde durch tägliche intraperitoneale Injektionen am 9. Tage eine plötzliche starke Vermehrung der basophilen Leukocyten im peripheren Blut erzielt; die Anstiege im Knochenmark waren jedoch nicht bei allen Tieren gleichmäßig verlaufen. Die männlichen Meerschweinchen wiesen eine geringere basophile Leukocytose auf. Jeweils  $\frac{1}{2}$  g rotes Knochenmark (aus Femur, Tibia u. Humerus) wurde mit 5 cm<sup>3</sup> aq. dest. versetzt. Nach 24std. Extraktion im Eisschrank, Zentrifugieren u. Dekantieren wurde der Extrakt bei 37° getrocknet. Bei 2 Versuchspersonen wurde die Prothrombinzeit nach QUICK bestimmt; bei einer zweiten Best. wurde dem Oxalatplasma Trockenrückstand aus dem Meerschweinchenknochenmark zugesetzt. Es kam stets zu einer Verlängerung der Prothrombinzeit, während die Kontrollproben mit Knochenmarkextrakten von Kälbern u. jungen Ratten, deren Mark keine basophilen Zellelemente aufweist, negativ ausfielen. Die Granula der basophilen Leukocyten enthalten sehr wahrscheinlich einen die Blutgerinnung hemmenden Stoff vom Typ des Heparins. Die Blutmastzellen würden somit den Gewebsmastzellen entsprechen, die durch Abgabe von Heparin an das strömende Blut zur Verhinderung der intravasalen Blutgerinnung beitragen sollen. (Dtsch. med. Wechr. 75. 86—87. 13/1. 1950. München, Univ., Inst. für gerichtl. Med.) U. JAHN. 4573

Charles Wunderly, *Über Modellversuche mit Plasmaproteinen als Elutionsmittel. Grundlagen zu einer neuen Reaktionskombination*. Da im tier. Organismus bei allen Austauschvorgängen die Eluierbarkeit eine große Rolle spielt, schuf Vf. ein Adsorptionsmodell zum Vgl. der Eluierbarkeit der Azofarbstoffe *Evans-Blue*, *Trypanblau*, *Benzoblau*, *Trypanrot* u. *Viktoriablau* aus menschlichem Serum durch Albumin (I). Zunächst wurden die Farbstoffe quantitativ an einer Hautfasermembran („Naturin“) adsorbiert. Für die Verss. wurde durchweg *Evans-Blue* (II), das am stärksten eluiert wurde, als Indikatorfarbstoff verwandt. Die Elution hängt scheinbar nicht von additiven Eigg. des Farbstoffmol. ab (Zahl der Sulfogruppen z. B.), sondern von konstitutiven Momenten u. vom Elutionsmittel. *Polyvinylpyrrolidon* erwies sich nach 72 Stdn. um ein Drittel in seiner Elutionswrkg. dem I überlegen, andernteils vermag eine 0,1%ig. Fibrinogenlg. nur knapp 30% derjenigen II-Menge zu eluieren, die für I gefunden wurde. Damit ist erneut bewiesen, daß sphärokoll. u. nicht fadenkollidartige Proteine in erster Linie an Austauschvorgängen des Organismus beteiligt sind. Mit steigender Temp. nimmt die Elution zu. Da bei Ver-



teilungsvorgängen im Körper auch lipotrope Faktoren eine Rolle spielen, wurden *Cholin*, *Betain* u. *Methionin* in ihrer Wrkg. auf I als Elutionsmittel gemessen. In allen Fällen kam es zu einer Abnahme der Elution, die bei Betain am stärksten war, in vivo dürfte jedoch die hemmende Wrkg. dieser Faktoren infolge ihrer geringen absol. Mengen im Serum eine geringere Bedeutung haben als die der gallensauren Salze, die ebenfalls im Modellvers. gemessen wurde. Wie kurzdauernde Hitzebehandlung von I zeigt, ist die Elution weitgehend an die intakte Proteinstruktur gebunden. Diazotiertes I u.  $\beta$ -Globulin eluieren wesentlich weniger Farbstoff, Serumproteine in nativer Mischung zeigen Elutionswrkg., etwa entsprechend I. Gegenteilige Beobachtungen an isoliertem  $\beta$ -Globulin dürften auf Denaturierung durch das Darstellungsverf. zurückzuführen sein. Eine 0,1%ig. I-Lsg. eluiert 22% des adsorbierten II. Weitere protrahierte Gaben konnten nicht mehr den gleichen Prozentsatz herauslösen, ein Farbstoffrest blieb bestehen, der durch 0,01nNaOH noch zu 12% eluiert werden konnte. Durch kombinierte Messung von Bindefähigkeit, Elution u. Plasmavol. dürfte es möglich sein, neue Erkenntnisse über intravasculäre Vorgänge u. neue therapeut. Möglichkeiten zu gewinnen. (Aerztl. Forsch. 4. 1/29—35. 25/1. 1950. Zürich, Univ., Med. Klinik.) U. JAHN. 4574

Hermann Bennhold, Hans Ott und Marianne Wiech, *Über den Bindungsunterschied lebergängiger und nierengängiger Substanzen an die Serumweißkörper*. Bericht über die Unters. zur Klärung der Ursachen der Ausscheidung von bestimmten Farbstoffen oder Röntgenkontrastmitteln durch Niere u. Leber. Es wird gezeigt, daß als lebergängig erkannte Farbstoffe in physiol. u. noch darüber hinausgehender Konz. albumingebunden sind. Nierengängige Substanzen zeigen dagegen eine relativ lockere Gleichgewichtsbindung an Albumin, wobei jedoch immer eine gewisse Farbstoffmenge in freier Form nachweisbar ist. Mit der Elektrophoresemeth. wurde nachgewiesen, daß der Farbstoff *Diaminrot 3 B* nach Injektion beim Kaninchen schon nach 5 Min. quantitativ an die Albumine u. an eine Globulinkomponente gebunden ist. Wurde dem Tier nun *Kollidon* (I) intravenös gespritzt, so war der Farbstoff zum großen Teil nun an I gebunden, die Albuminzone war farbstofffrei geworden. Aus den Unters. wird der Schluß gezogen, daß I als „Fremdvehikel“ den Farbstoff von seinem physiol. Vehikel, dem Albumin, ablösen u. sich selbst damit beladen kann. Damit verbunden ist ein Wechsel des Ausscheidungsorgans, da nach I-Injektion der Farbstoff im Harn ausgeschieden wird u. nicht mehr durch die Leber, die vor I-Injektion zur Lsg. der Albumin-Diaminrotbindung befähigt war. (Dtsch. med. Wschr. 75. 11—15. 6/1. 1950. Tübingen, Univ., Med. Klinik.) HANSON. 4574

Rosa M. Campbell und H. W. Kosterlitz, *Der Einfluß von Wachstum und Geschlecht auf die Zusammensetzung der Leberzellen der Ratte*. Der Glykogengeh. der Leber ist bei ausgewachsenen männlichen Ratten größer als bei ausgewachsenen weiblichen. Bei infantilen u. senilen Tieren beobachtet man diesen Unterschied nicht. In der Leber weiblicher Ratten findet man mehr *Pseudo-Cholinesterase* als in der von männlichen. Kastration führt zur Verminderung des Lebergewichtes. Bei Behandlung mit *Testosteronpropionat* gleicht sich der Gewichtsverlust wieder aus. Diese Geschlechtsunterschiede werden überprüft durch Best. der *Kern-Desoxyribonucleinsäure* (I) u. *Ribonucleinsäure* (II) in den Lebern von männlichen u. weiblichen Ratten. Als Versuchstiere dienten Ratten im Alter bis zu 35 Tagen bzw. 3—4 Monaten. Behandlung der Ratten u. chem. Untersuchungs-meth. vgl. KOSTERLITZ (J. Physiol. 106. [1947.] 194) u. von CAMPBELL u. KOSTERLITZ (J. Physiol. 107. [1948.] 383). Die Grunddiät bestand aus 2% Agar, 3% Salzgemisch, 25% Rohrzucker, 60% Maisstärke, 10% Speisefett; zusätzlich Vitamine A, D u. E sowie wasserlös. Vitamine. Der Eiweiß(III)-Bedarf wurde durch vitaminfreies Casein gedeckt. Der Geh. an I wird durch Veränderung des Diät-III nicht beeinflusst u. kann daher als Bezugspunkt dienen. Bis zur Pubertät vollzieht sich die Vermehrung von I in der Leber bei männlichen u. weiblichen Ratten im gleichen Verhältnis. Später ist die Vermehrung von I in der Leber pro Einheit/Körpergewichtszunahme bei den männlichen Tieren bedeutend geringer als bei den weiblichen. Erfolgt vor der Pubertät Kastration, so ist der Geh. der Leber an I bei den ausgewachsenen weiblichen (nicht aber bei den männlichen) Kastraten geringer als bei den n. Tieren. Während der Wachstumsperiode bleibt das Verhältnis Cytoplasma/Kern für eine bestimmte III-Zufuhr bei weiblichen Tieren ziemlich konstant, steigt aber beträchtlich an bei männlichen. Das beruht, wenigstens zum Teil, auf der Beeinflussung des III-Stoffwechsels durch Androgene. Bei gleicher III-Aufnahme erzeugen die männlichen Ratten mehr labiles Leber-Cytoplasma als die weiblichen. Wesentliche Unterschiede hinsichtlich der Zus. des Leber-Cytoplasmas zwischen den Geschlechtern wurden nicht beobachtet. Das Verhältnis Lipoid-P/Protein-N ändert sich kaum u. ist bei beiden Geschlechtern gleich. Das Verhältnis II-P/I-P ist bei den weiblichen Ratten nur wenig kleiner als bei den männlichen. Es besteht eine lineare Beziehung zwischen

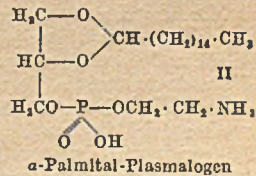


II-P u. Protein-N. Die Schwankungen des II-P-Geh. sind geringer als die des Protein-N. Das Verhältnis von Glykogen/I ist in der Leber von männlichen Ratten größer als in der von weiblichen. Über die physiol. Bedeutung des Einfl. des Geschlechts auf die Leber-Zus. kann noch nichts ausgesagt werden. (J. Endocrinology 6. 308—18. Jan. 1950. Aberdeen, Univ., Inst. of Physiol.) BRAUKMANN. 4584

A. P. Onewow, M. R. Lagunow und M. W. Mitrofanow, *Experimentelle B<sub>1</sub>- und C-Hypovitaminose bei Fohlen*. Die experimentellen B<sub>1</sub>- u. C-Hypovitaminosen entwickeln sich progressiv u. stehen in direkter Abhängigkeit zu Alter u. Geschlecht des Tieres, wobei sich zwei Perioden deutlich unterscheiden lassen: die verdeckte u. die der sich klin. äußernenden Hypovitaminose. Erstere dauert 2—3 Monate, letztere beginnt etwa mit dem 4. Versuchsmonat. Jede der beiden Perioden ist dabei durch für sie typ. pathol. u. biochem. Veränderungen charakterisiert. Die Verss. bestätigen eindeutig, daß Pferde die Vitamine B<sub>1</sub> u. C dringend benötigen, u. daß ein Defizit an ihnen in der Futterration schwere pathol. Prozesse bedingt, die sich durch Störungen der Funktionen des Verdauungstraktes u. der Herztätigkeit, Muskelschwäche, Myopathose, Beeinträchtigung des Kohlenhydrat- u. N-Stoffwechsels, Veränderungen des Blutes, der Magensekretion u. des Harns sowie durch morpholog. Veränderungen in den Geweben u. den Organen äußern. (Veterinaria [Tierheilkunde] 26. Nr. 12. 41—43. Dez. 1949.) V. PEZOLD. 4587

H. Paal und G. Ruby, *Die Wirkungen der schwefelhaltigen Aminosäuren auf die selektive Traubenzuckerresorption*. Bei 30 Patienten mit verschied. Erkrankungen (Hunger ödeme, Lebererkrankungen, pluriglanduläre Insuffizienz) wurden intravenöse Traubenzucker(I)-Belastungen (20 cm<sup>3</sup> 25%ig) durchgeführt. Nach 2—4 Tagen wurde diese nach vorangehender intramuskulärer oder oraler Cystein-, Cystin- oder Methionin-Zufuhr wiederholt. Die Aminosäure(II)-Injektion erfolgte in einer Menge von ca. 0,5 g 15 Min. vor der Zuckerbelastung. Oral wurde die II (Cystin) 4 Tage lang vorher (täglich 2mal 0,5 g) gegeben. 10 von den Patienten zeigten ohne II-Behandlung eine selektive Resorptionsstörung nach der intravenösen I-Zufuhr. Es kam zu verzögerten Frühgipfelanstiegen u. verspäteten mangelhaften sek. Blutzuckerabfällen. Vorbehandlung mit den S-haltigen II führte zu völligem Ausgleich der Resorptionsstörungen. Bei 20 Patienten waren gesetzmäßige Unterschiede der I-Resorption mit u. ohne II-Behandlung nicht festzustellen. (Klin. Wschr. 28. 58—62. 15/1. 1950. Freiburg/Br., Loretto-Krankenhaus.) HANSON. 4596

Georg Schäfer, *Zum Plasmalogenstoffwechsel des Neugeborenen*. Das von FEULGEN entdeckte Plasmalogen (I) ist ein Acetalphosphatid wie z. B. II, das histochem. sowohl in pflanzlichen Geweben als auch in den Organen aller Tierarten nachgewiesen werden konnte. Vf. führte mit der Bestimmungsmeth. nach FEULGEN, BOGUTH u. ANDRESEN I-Bestimmungen im Serum der Mutter u. des Neugeborenen durch. Im Mittel betrug der I-Geh. des mütterlichen Serums 5,8 mg-%, während der Durchschnittswert für das Neugeborene um 2,2 mg-% tiefer lag. Unters. bei Schwangerschaftsunterbrechungen ergaben, daß dieser Unterschied schon vom 4.—5. Schwangerschaftsmonat an besteht. In den ersten 3 Lebens-tagen kann es dann zu einer I-Depression kommen, die zeitlich mit dem Auftreten des Icterus neonatorum zusammenfällt; oder die Zunahme ist nur ganz gering, dann steigt das Serum-I in den ersten 9 Lebens-tagen bis über den Durchschnittswert des Erwachsenen an. Um die Möglichkeit einer alimentären I-Steigerung auszuschließen, wurden Neugeborene 12—16 Stdn. post partum vor der ersten Nahrungsaufnahme untersucht, doch zeigte sich auch schon hier ein Ansteigen des I-Spiegels im Serum. Neben einer Entstehung des I aus Esterphosphatiden, wie sie bei Embryonen, die sich außerhalb des mütterlichen Organismus entwickeln (Vogeleier, Pflanzensamen), nachgewiesen wurde, könnte eine I-Bldg. durch Aldolkondensation aus intermediären Prodd. des Kohlenhydratstoffwechsels angenommen werden. (Aerztl. Forsch. 4. I. 46—50. 25/1. 1950. Gießen, Univ., Physiol.-chem. Inst.)



U. JAHN. 4596

H. S. Mc Kee, Review of recent work on nitrogen metabolism. Cambridge University Press. 1950. (96 S.) s. 7. d. 6.

H. E. Nleburgs, Hormones in clinical practice. Cassell. 1950. (388 S.) s. 25.

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

Iván Rodé, *Neuere Untersuchungen über die Wirkungsdauer der im Blute bestrahlter Tiere entstehenden „Leukotoxine“*. Im Blut röntgenbestrahlter Tiere entstehen Substanzen (Leukotoxine), die bei anderen Tieren eine Leukopenie hervorzurufen vermögen. Durchschnittlich 3 Stdn. nach der Bestrahlung tritt eine Leuko- u. Lymphopenie mit einem



Anstieg der Segmentkernigen ein. Den bestrahlten „Donatoren“ wurde nach 5—8 Stdn. mittels Herzpunktion Blut entnommen, das in das Herz unbestrahlter Tiere injiziert wurde. Die Wrkg. der Leukotoxine hält ca. 6 Stdn. an. (Strahlentherapie 81. 103—06. 1950. Budapest, Staatl. „Lorand-Eötvös“-Radium- u. Röntgeninst.) U. JAHN. 4604

Iván Rodé, *Versuche zur Beeinflussung der Leukämien mit in vitro röntgenbestrahltem Blute.* (Vgl. vorst. Ref.) An Leukämiekranken wurden die Wirkungen der „Leukotoxine“, die durch Röntgenbestrahlung von Blut entstehen, studiert. Die Kranken erhielten mit 30000 V bestrahltes Citrat-Eigenblut bzw. Blut eines gesunden Spenders der Blutgruppe 0 intravenös bzw. intramuskulär in Mengen von 10—20 cm<sup>3</sup> injiziert. Derartig vorbehandeltes Blut erzeugte vorübergehend Leukocytensturz. Die leukotox. Wrkg. scheint mit der Strahlendosis zu steigen; die injizierte Blutmenge spielt keine besondere Rolle. In keinem der 6 untersuchten Fälle war es möglich, die Leukocytenzahl zu normalisieren: die Zahl der weißen Blutzellen erwies sich nach einer gewissen Anzahl von Injektionen als unbeeinflussbar. Indessen war eine in diesem Stadium eingeleitete Röntgentherapie fast immer erfolgreich. In einigen Fällen wurde eine erythrotox. Wrkg. des bestrahlten Blutes festgestellt. Einen therapeut. Wert für die Behandlung der Leukämien hat das röntgenbestrahlte Blut nicht. Interessant ist allerdings, daß die Milz eines Kranken mit myeloischer Leukämie u. die regionären Lymphdrüsen zweier Kranker mit lymphat. Leukämie sich unter Zufuhr des bestrahlten Blutes verkleinerten. Vf. schließt daraus, daß die Leukotoxine der Gewebszerstörung fähig sind u. eine Vervollkommnung der Carcinombehandlung darstellen können. (Strahlentherapie 81. 107—16. 1950.)

U. JAHN. 4604

—, *Schutz gegen Strahlungen.* In dem 6. Halbjahresbericht der US ATOM-ENERGY-COMMISSION wird über Verf. berichtet, die zum Schutz der mit radioakt. Substanzen beschäftigten Personen entwickelt worden sind. Im Zusammenhang mit den Angaben über bisher aufgetretene Strahlenschäden werden die zulässigen Tagesdosen für  $\gamma$ -Strahlen auf 0,1 r (Röntgen) festgesetzt. Bei den Maßnahmen zum Schutz der Umgebung von Atomanlagen wird auf die Hauptgefahrenquellen bei Verwendung von W. u. Luft als Kühlmittel hingewiesen. Die vorgeschlagenen Methoden bestehen einerseits in einer Lsg. (Verdünnung) oder andererseits in der Konzentrierung (Speicherung). In Erweiterung des Gesundheitsphysik-Programms wird auf die Verbesserung der Nachweisinstrumente zum Schutze von Personen u. Apparaten hingewiesen. Tierverss. ergeben, daß sich Pu viel gefährlicher als Ra in bezug auf den Organismus erweist. Abschließend wird auf die Gefahr der Be-Vergiftung bei Personen, die ständig mit Be arbeiten, hingewiesen. (Atomic 1. Nr. 6. 10—17. Jan. 1950.)

G. SCHMIDT. 4604

W. Hunzinger, H. Süllmann und G. Viollier, *Über die Wirkung von Ultraschall auf Gerinnungskomponenten des Blutplasmas.* Vf. beschallten in einem Metallrohr auf dem Schallkopf der Ultraschallapp. Plasma- u. Fibrinogenlösungen. Der derart gebildete Becher war mit W. gefüllt u. wurde von außen durch eine Kühlschlange gekühlt. Schalleistung 55 Watt. Es ergab sich, daß Ultraschall (US) in vitro eine Verlängerung der Gerinnungszeit von menschlichem Blutplasma bewirkt. Der Effekt tritt schon nach 5 Min. ein u. muß als Inaktivierung des Prothrombinsyst. gedeutet werden. Bei Zusatz von Fibrinogen (I) zu einer nur kurz beschallten Probe zeigt sich nämlich kein wesentlicher Einfl. auf die Gerinnungszeit im Vgl. zur Gerinnungszeit einer mit NaCl-Lsg. verd. Probe. I wurde hierbei in Form von prothrombinfreiem Plasma (Filtration SEITZ-Filter) verwendet. Durch die Beschallung kommt es ferner zu einer Abnahme des I-Geh. der Plasmaproben (elektrophoret. bestätigt). Daneben verliert I auch die Fähigkeit, ein zusammenhängendes voluminöses Fibrinnetz zu bilden; nach längerer Beschallung entstehen meistens nur lose zusammenhängende Gerinnsel oder Flocken. Entweder ist I partiell so stark verändert, daß es wohl noch mit Thrombin zu reagieren vermag, aber kein Fibrinnetz mehr bilden kann, oder die Veränderung von anderen Proteinen des beschallten Plasmas ist als „Milieubedingung“ für diesen Effekt verantwortlich zu machen. Bei Zunahme der US-Energie kommt es zu proportionalen Verlängerungen der Gerinnungszeit u. zu stärkerer I-Zerstörung. An reinen I-Lsgg. trat unter US-Einw. koagulierendes Eiweiß auf. (Helv. chim. Acta 33. 198—207. 1/2. 1950. Basel, Univ., Med. Klin. u. Inst. für physikal. Therapie.)

U. JAHN. 4604

Hans Schloßberger und Henning Brandis, *Chemotherapeutische Versuche mit Indium.* Neben vielen anderen Metallen, wie Vanadium, Gallium, Arsen, Antimon (FISCHL, Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 114. [1933.] 284) kommt auch dem Indium ein chemotherapeut. Effekt zu. LEVADITI u. Mitarbeiter. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 194. [1932.] 325) beobachteten, daß Indiumtartrat in der Dosis von 0,0015 g In pro 20 g Maus eine präventive u. kurative Wrkg. bei Infektionen mit Trypanosoma Evansi besitzt. Dasselbe gilt für Indiumbenzoat. Trypanosoma Brucei sowie Spirochaeta Duttoni u. Spiroch. gallinarum werden nicht







verschied. Medikamenten erst auf I wieder in der beschriebenen „fixierten“ Art u. Weise auf, um nach Absetzen in wenigen Tagen ganz zu verschwinden. (Lancet 258. 68. 14/1. 1950. London, St. Thomas's Hosp., Skin Dept.) WESSEL. 4608

E. M. Bavjn, *Ein Beitrag zur Pharmakologie der para-Aminosalicylsäure*. Vf. bestimmte akute (A) u. chron. (B) tox. Dosen der *p*-Aminosalicylsäure (I) für Mäuse mit Hilfe verschiedener Applikationsarten. A: Beobachtungszeit 7 Tage: L. D. 50 intraperitoneal 4,5 mg/g; intravenös 2,5 mg/g; subcutan 4,0 mg/g; oral 4,0 mg/g. — B: Beobachtungszeit 3 Monate: L. D. 50 oral ca. 2,0 mg/g; subcutan 1,25 mg/g u. 2,5 mg/g zweimal täglich, nicht tödlich innerhalb 8 Wochen. Längere orale bzw. subcutane Verabreichung von I verursacht patholog. Veränderungen an Leber u. Nieren. Caronamid hat keine Wrkg. auf den I-Blutspiegel des Menschen. I verursacht keine Hypoprothrombinämie u. wirkt nicht fieber-senkend. I schützt zwar zu einem gewissen Grade mit M. tuberculosis Stamm H 37 Rv infizierte Mäuse, ist aber nicht so wirksam wie Streptomycin. Zur Messung des Blut-u. Urinspiegels von I modifizierte Vf. die Meth. von KLYNE u. NEWHOUSE (Lancet 255. [1948.] 611.). (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 790—801. Nov. 1949. Loughborough, Brit. Chem. and Biol. Ltd.) ZÖLLNER. 4608

R. Marx, *Über das neue heparinähnliche Antithromboticum Thrombocid (I)* (Dr. W. BENEND K. G., München-Solln) ist ein Polysaccharidschwefelsäureester mit heparinähnlicher Wirkung. I hält in Mengen von ca. 7 mg 100 cm<sup>3</sup> Nativmenschblut ca. 48 Stdn. lang fl.; das entspricht etwa 35% der Wrkg. von Liquemin (Heparin-HOFFMANN LA ROCHE). In Tierverss. sah Vf. keine Beeinflussung von Atmung, Blutkörperchenzahl, Leber u. Nierenfunktion u. Kreislauf. Erst bei Mengen von 30 mg/kg traten (nicht tödliche) Blutungen auf. Bei 14tägiger Dauerdosierung kleiner Mengen keine Organveränderungen, keine Cumulierung (Kaninchen), keine Allergisierung (Meerschweinchen), keine Verminderung der Blutplättchen. — Im Vers. am Menschen war bei langsamer intravenöser Injektion die Dosis von 300 mg ohne Nebenwirkungen gut verträglich. Plasmagerinnungszeit, Nativblutgerinnungszeit, Prothrombinzeit u. Antithrombin werden durch I ca.  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$  so stark beeinflusst wie durch Heparin. Wirkungs-dauer des Präp. 4—5 Stunden. I wirkt in der 1. Gerinnungsphase stärker als in der 2. — Als Antidot hat sich in Tierverss. Salmin (Fischspermaprotein) gut bewährt: Renormalisierung der Gerinnungsmechanismen in 1 Minute. Vf. empfiehlt bei Lungenembolie die sofortige Injektion von 400 mg I u. orale Gabe von 300 mg Dicumarol (Dicuman, BÖHRINGER, Mannheim) u. Eupaverin in der üblichen Dosierung. Vf. regt versuchsweise Behandlung der Erfrierungen mit I an. Contraindiziert ist I bei Ulcera, blutenden Hämorrhoiden, Operationen an Gehirn u. Rückenmark, sept. Thrombophlebitis ohne gleichzeitige hohe Penicillinalgaben, bei Hochdruck u. Tumorkrankheiten mit Blutungstendenz. (Therap. Gegenwart 1950. 37—41. Febr. 1950. München, Univ., I. Med. Klin.) WESSEL. 4608

Karl Blanke, *Zur Therapie chirurgischer Erkrankungen mit hypertonischer steriler Honiglösung*. Vf. berichtet über vergleichende Behandlungsergebnisse von intravenös angewandter Honiglsg. („*Injectio mellis sterilisata M 2*“, WOELM, Eschwege) (I) u. hyper-ton. Traubenzucker (II)-Lsgg. bei chirurg. Erkrankungen. — I enthält 74% Invertzucker, 3,8% Saccharose, 1,45% Polysaccharide, Säuren, Wachs, Katalase, Invertase, Diastase 2,75% Mineralbestandteile, Aromastoffe u. 18% W., als 20- bzw. 40%ig. Lsg. im Handel). Als Vehikel für Medikamente wurde es mit gleichen Erfolgen wie entsprechende II-Lsgg. verwandt. Als Kraftspender scheint es dem II überlegen, bes. insofern als es in höheren Dosen (2mal täglich 40 cm<sup>3</sup> der 20%ig. Lsg.) das Hungergefühl stark herabsetzt, was bei Patienten mit Gesichtsoperationen zur Ruhigstellung der Kaumuskulatur wesentlich ist. Der Effekt liegt in einer geringeren Insulinausschüttung als Gegenregulation im Gegensatz zu gleichgroßen II-Gaben. In der Vor-u. Nachbehandlung von Gallenkranken hat sich I zur Glykogenanreicherung der Leber sehr gut bewährt. Bei akuter Pankreatitis gelang es, die Diastasewerte sehr schnell herunterzudrücken u. den Patienten operationsfähig zu machen. In der Osmotherapie von Gehirnerkrankungen ist I dem II mindestens gleichwertig. Unerwünschte Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. (Zbl. Chirurg. 75. 111—14. 1950. Marburg, Univ., Chirurg. Klin.) WESSEL. 4612

E. O. Longley, *Intravenöse Verabreichung von Äther zur Vollnarkose des Pferdes*. Da die an sich recht bequeme Thiopenton-Narkose (Pentothal-Na) bei mehrfacher Injektion während ein u. desselben Eingriffs unübersichtlich u. schwer steuerbar wird, die Ae.-Inhalationsnarkose andererseits einen beträchtlichen apparativen Aufwand erfordert, empfiehlt Vf. in Anlehnung an die Empfehlungen ADAMS, nach Einleitung der Narkose mit Thiopenton (Ausschluß des Excitationsstadiums) die Vollnarkose nebenerscheinungs-frei mit intravenös zu verabreichendem Ae. vorzunehmen. Je nach Erfordernis beträgt die zu injizierende, in physiol. NaCl-Lsg. gelöste Ae.-Menge 1,1—1,4 g/Liter Blut. Das



Ae.-Konz.-Optimum liegt (entsprechend der Löslichkeit von Ae. in physiol. NaCl-Lsg.) bei 8%; Temp. der Injektionsfl. 30°. (Veterin. Rec. 62. 30—32. 21/1. 1950.)

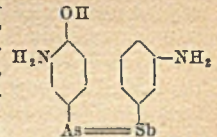
LAUBSCHAT. 4614

**N. M. Klimow, Chloralhydratnarkose bei Renttieren.** Intravenöse *Chloralhydrat* (I)-Narkose wird von Renttieren im allg. gut vertragen. Bei der Anwendung von Narkotizis u. a. pharmakolog. Präpp. muß jedoch auf den saisonbedingten physiol. Zustand der Tiere Rücksicht genommen werden. So müssen in der Periode der physiol. Atrophie (Oktober bis Mai) die I-Dosen minimal sein, während sie in der Periode der physiol. Regenerierung u. des Zustandes relativer Ruhe (Mai bis September) bedeutend höher sein können. Für erstere werden Dosen von 5—6 g (0,057—0,073 g/kg Körpergewicht) empfohlen, während in der letztgenannten Periode Gaben von 25—30 g (0,28—0,33 g/kg) bei erwachsenen Tieren bzw. 15 g (0,25 g/kg) bei jungen Tieren angebracht sind. Im Sommer tritt nach einer Dosis von 0,3 g I/kg im allg. nach 2—3 Min. Vollnarkose ein, die 30 Min. bis 2 Stdn. anhält. (Ветеринария [Tierheilkunde] 26. Nr. 12. 34—36. Dez. 1949. Allunions-Inst. für exper. Tierheilkunde.)

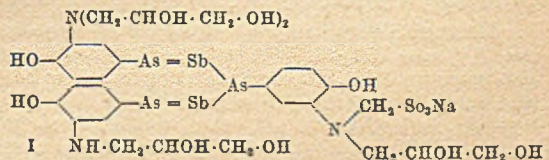
**Karl Horatz, Erfahrungen bei der kombinierten Curare-Lachgas-Narkose.** In den angelsächsischen Ländern wird schon seit Jahren *Curare* bei der Narkose zur Erzielung einer vollkommenen Muskelerchlaffung benutzt. Vf. berichtet über die ersten Erfahrungen, die in Hamburg gemacht wurden. Verwendung fand das Präp. *Curarin-HAF* (I), das eine sterile, reine, isoton., wss. Lsg. von krist. *d-Tubocurarinchlorid* darstellt u. in 1 cm<sup>3</sup> 20 Einheiten (= 3,0 mg des Pentahydrats) enthält. Als Inhalationsnarkoticum wurde *Lachgas-Sauerstoff*, gelegentlich in Verb. mit wenig *Evipannatrium* verwandt. Wenn irgend möglich, wurde die Technik der Intubationsnarkose benutzt. Zur Vorbereitung der Narkose diente wie üblich *Morphin-Atropin*. Die Gefahren der I-Anwendung liegen in der möglichen Lähmung der Atemmuskulatur. Da *Prostigmin* allein zur Behebung solcher Zwischenfälle nicht ausreicht, wurde dafür gesorgt, daß sofort künstliche Atmung angewandt werden konnte. Die Überwachung des Narkoseverlaufes erfolgt am besten durch laufende Kontrolle der Hauttemp., deren Absinken prognost. ungünstig ist. Die Erfahrungen an 20 Narkosen bei Patienten in sehr schlechtem Allgemeinzustand sind so günstig, daß diese Narkoseart allen anderen gegenüber große Vorteile aufweist. (Zbl. Chirurg. 75. 289—300. 1950. Hamburg-Eppendorf, Chirurg. Univ.-Klin.) LAPP. 4614

**W. N. Rollason, Therapeutische Intercostalblockade.** Vf. berichtet über einen Zwischenfall bei einem Patienten, an dem zur Schmerzausschaltung 5 Intercostalnerven mit *Prolocain* (I) blockiert wurden. Normalerweise erfolgt als Warnsignal für den Operateur ein Hustenstoß, wenn die Nadel die Pleura berührt oder durchsticht. Dies kann ausbleiben bei alten Patienten die an chron. Bronchitis, Asthma, Pleuritis u. Emphysem, leiden. In diesem Falle kollabierte der Patient kurz nach den Injektionen, (je 10 cm<sup>3</sup> I) u. zeigte die Symptome eines Lungeninfarktes. Nach Behandlung mit O<sub>2</sub>, Penicillin, Heroin, Adrenalin u. Ephedrin erholte er sich in zwei Tagen, kollabierte dann aber noch einmal kurz. Es hatte sich in der Gegend der Injektionen eine Pleuritis ausgebildet, die jedoch in drei weiteren Tagen zum Abklingen kam. Vf. empfiehlt, bei Patienten mit oben geschilderter Symptomatik bes. vorsichtig mit der Intercostalblockade zu sein, vor allem, wenn I dazu verwandt wird. (Lancet 258. 92. 14/1. 1950. *Scunthorpe, Lincs*). WESSEL. 4614

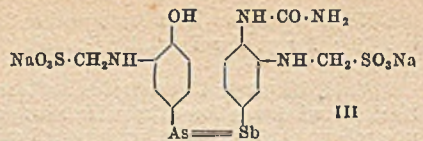
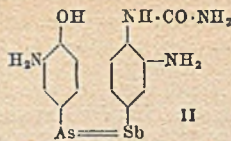
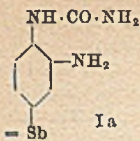
**Hans Schmidt und Walter Kikuth, Arsen-Antimonverbindungen in der Chemotherapie.** Die Anwendungsgebiete von As- u. Sb-Verbb. sind verschieden. Die organ. As-Verbb. werden bei der Lues u. anderen Spirochaeteninfektionen, die Sb-Verbb. bei trop. Infektionen, wie Kala-Azar u. Bilharziosis, verwendet. Das Problem der As-Sb-Verbb. wurde neu aufgegriffen, wobei die Ergebnisse früherer Arbeiten, z. B. über Antimonatoxyl u. Arsenstibioverbb. wie nebenstehend als Richtlinien galten. Ein besonderer Erfolg wurde bei der Bartonelleninfektion der Ratte mit der hochwirksamen, braunen, in W. lösl., an Stabilität den Salvarsanpräpp. nicht nachstehenden Verb. I erzielt. Der große Erfolg mit diesem Präp., das einen therapeut. Index von 1: 2500—1: 5000 aufweist, ist der bestimmten Arsen-Antimon-Kombination in Verb. mit den NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CHOH·CH<sub>2</sub>·OH-Gruppen zuzuschreiben. Bei



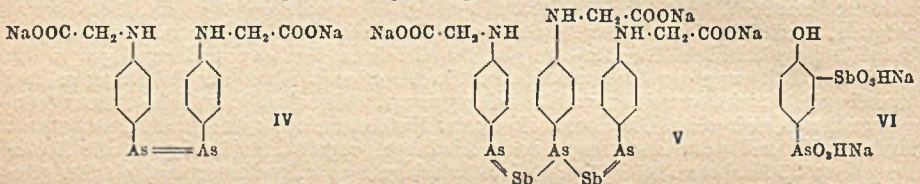
der Wrkg. der Arsenstibioverbb. auf Spirochaeten erwies sich unter zahlreichen versuchten Substituenten die Gruppierung Ia als bes. günstig, wobei die mit diesem Rest hergestellten Arseno-Stibio-Verbb. dem Grundtyp II entsprechen. Dieser wurde in verschied. Weise abgewandelt durch Einführung von weiteren Gruppen u. lösl. machenden Resten in die Aminogruppe. Für prakt. Heilverss. bei Lues wurde die Verb. III aus-







gewählt u. nochmals experimentell durchgeprüft. III (*Arsant*) ist ein in W. leichtlös. gelbes Pulver, das sich in der Stabilität u. Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff wie Neo-Salvarsan (Neo-S) verhält u. einen Index 1 : 15 (Neo-S 1 : 12) aufweist. Da III gegenüber Neo-S mit 19% As nur 9,5% As enthält, also  $\frac{1}{2}$  Mol. Neo-S darstellt, muß ein Teil der therapeut. Wrkg. dem Sb-haltigen Teil des Gesamtmol. zugeschrieben werden. Die Verträglichkeit von III bei Ratten ist bes. gut, was um so bedeutsamer ist, als gerade Präpp. mit hoher Toxizität bei Ratten am Menschen schwere Schädigungen des Zentralnervensyst. verursachen. Von der Maus werden 300 mg/kg subcutan gut vertragen; 500 mg/kg wirken tödlich. 0,3 g/kg können am Kaninchen intravenös ohne Schädigung gegeben werden. Bei mehrmaliger Injektion (7  $\times$  intravenös) von täglich 0,1 g/kg trat an einem Kaninchen im Harn Eiweiß auf. Die lokale u. allg. Verträglichkeit ist einwandfrei. In Bilanzverss. konnte festgestellt werden, daß III gut gespeichert wird. Bei menschlicher Lucs entspricht III in seiner Wrkg. dem Neo-S. Bei Rattentrypanose, die gegen chemotherapeut. Mittel, wie z. B. Bayer 205 u. Brechweinstein resistent ist, ist *Arsenophenylglycin* (IV) wirksam. Eine starke, IV mindestens gleichwertige Wrkg. hat bei dieser Infektion die As-Sb-Verb. V.



Verbb. mit As u. Sb am gleichen Benzolkern wie VI zeigten keine besonderen Wirkungen. (Z. Immunitätsforsch. exp. Therap. 107. 206—14. 7/1. 1950. Wuppertal-Elberfeld, Bayer-Forschungsstätte.) PÖHLS. 4619

J. Horáček, K. Vojta und J. Kihufek, *Über die Beeinflussung der Arsenausscheidung im Harn durch 2,3-Dimercaptopropanol*. Vff. untersuchen die Beeinflussung des As-Stoffwechsels im Verlauf antiluet. Kuren mit *Arsenobenzolen* durch BAL (I). Nach genauen Erläuterungen der Bestimmungsmethoden wird im Vorvers. festgestellt, daß ohne I-Behandlung etwas über 60% des zugeführten As den Organismus verlassen. Knapp 40% bleiben im Körper zurück u. werden erst im Laufe von ca. 30 Tagen im Urin in täglichen Mengen von 0,05 mg% ausgeschieden (in rhythm. aufeinander folgenden Quanten). Im Hauptvers. anfangs keine Änderung. Nach 3 Tagen verringerte As-Ausscheidung, nach weiteren 48 Stdn. wieder ansteigend. An einem Patienten, dem nur eine geringe I-Menge injiziert wurde, zeigte sich, daß die I-As-Verb. bei Ggw. von wenig I genau wie As tox. wirkte. Bei stärkerer Dosierung verschwand diese Erscheinung. An Kranken, die nach einer Salvarsankur an einer Arsendermatitis litten, zeigte sich nach I schwache, nach 40 Stdn. erhöhte As-Ausscheidung im Urin. Nach 4 Tagen deutliche Besserung der Hautausschläge, nach 2 Wochen vollständige Heilung. In mehreren Diagrammen wird gezeigt, daß die As-Ausscheidung in 2 physiol. bedingten Abschnitten verläuft. Zuerst wird das vermutlich im Körperkreislauf befindliche, dann ganz allmählich das im Gewebstoffwechsel zirkulierende As ausgeschieden. Diese 2 Ausscheidungswelle wird durch I aktiviert u. ist deshalb bei As-Dermatiden verhältnismäßig hoch. (Dermatologica [Basel] 100. 15—22. 1950. Brunn, Univ., Dermatol. Klin.) ARNOLD. 4619

N. A. Litwinow, *Die Heilung der Pasteurellose mit Sulfidin*. Pasteurellosekranke Kaninchen können durch einmalige Anwendung von *Sulfidin* (I) in einer Dosis von 1,0 g (entsprechend 5 ml ölicher I-Suspension) geheilt werden. Am bequemsten ist die intramuskuläre Injektion von I in Form einer 20%ig. öligen Suspension. Gaben von 0,4 g I je kg Körpergewicht sind für Kaninchen noch völlig unschädlich. (Ветеринария [Tierheilkunde] 26. Nr. 12. 30. Dez. 1949.) v. PEZOLD. 4619

Helmuth Grage, *Sulfonamidsschäden in Form von Meningitis*. Es werden zwei Fälle von *Sulfonamid* (I)-Schäden mitgeteilt, welche unter dem Bilde einer ausgeprägten Meningitis verliefen. Da die Ernährung in beiden Fällen als relativ günstig zu bezeichnen war, entfällt die Annahme eines B-Vitaminmangels, der häufig für I-Schäden bei Erkrankungen des Nervensyst. verantwortlich gemacht wird. In einem Fall handelt es sich um eine allerg.-tox. Rk. auf 15 g *Albucid*, das die Patientin wegen einer haemorrhag.



Cystitis erhalten hatte. Im zweiten Fall, wo ein Patient, der 1945 eine Gonorrhöe durchgemacht hatte, zur Selbsttherapie griff u. in Abständen 125 g Albucid per os zu sich nahm, lag eine Überdosierung vor. Nach Überstehen einer I-Hepatitis mit Ikterus u. Koliken erkrankte der Patient an einer asept. Meningitis. Der Fall beweist, daß eine Schädigung der Leberfunktion durch I vorkommt. (Psychiatrie, Neurol. med. Psychol. 2. 50—53. Febr. 1950. Chemnitz, Städt. Nervenklinik.) RUBENOW. 4619

**Hans Hellner**, *Die modernen Sulfonamide und das Penicillin in der Chirurgie*. Vf. berichtet über die Anwendung von *Penicillin* u. *Sulfonamiden* bei hämatogener Osteomyelitis, Gelenkempyemen, Pneumonien, Phlegmonen, Lungenabscessen usw. Durch frühzeitige Behandlung gelang es in vielen Fällen, einen chirurg. Eingriff zu vermeiden. Jedoch kommt dies nur in Frage, wenn der infektiöse Vorgang durch das Therapeutikum gestoppt wird. Erst die Anwendung der Antibiotica bzw. der Sulfonamide ermöglicht in vielen Fällen umfangreiche Eingriffe, da die postoperative Infektionsgefahr aufgehoben wird. (Dtsch. med. Wschr. 75. 65—69. 13/1. 1950. Göttingen, Univ., Chirurg. Klin.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

**Wilhelm Blaich**, *Über den Einfluß von Penicillin auf den Arbeitsrhythmus des Mäusepankreas*. Eine vermutete Wrkg. des *Penicillins* (I) auf das vegetative Nervensyst. sollte durch die Analyse des I-Effektes auf die exkretor. Zellen des Mäusepankreas nachgewiesen werden. Der Arbeitsrhythmus dieser Drüsenzellen verläuft nach dem physiol. Fütterungsreiz asynchron bis chaotisch, er läßt sich aber durch kräftige vagotrope Reize, z. B. Pilocarpin (II), synchronisieren. Verwendet wurden 17 Mäuse, die nach der Meth. von RIES u. a. einer mehrstd. Lebendbeobachtung unterzogen wurden, Ergänzung der Befunde durch histolog. Unters. des Pankreas. 250000 O. E. I wurden intravenös oder subcutan injiziert; die Beobachtungen zeigten, daß I imstande ist, die Drüsenacini zur Sekretausschüttung zu veranlassen u. somit eine dem II ähnliche Wrkg. entfaltet. Experimentelle Vagusblockade mit Atropin verhindert diesen I-Effekt, was gegen einen humoralen Reiz u. für eine Vaguserregung spricht. Mit einer derartigen Erhöhung des Vagotonus durch I läßt sich gegebenenfalls eine Reihe von Nebenwirkungen beim Menschen, wie exsudative Prozesse am Augenhintergrund u. Veränderungen an den Hautcapillaren, erklären. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 207. 90—98. 1949. Münster, Univ., Hautklin.) A. HEUSNER. 4619

**G. Veltman**, *Zur Depotbehandlung mit Penicillin*. Kurzer Überblick über die bisher erprobten ausscheidungs-hemmenden u. resorptionsverzögernden Maßnahmen zur Aufrechterhaltung eines hohen, gleichbleibenden Blut-Penicillinspiegels für längere Zeit. Vf. berichtet über Erfahrungen mit *Depomulgan* (Präp. aus tier. u. pflanzlichen Ölen), das die Möglichkeit gibt, die Penicillininjektionen (je 100000 O. E.) in 8std. Abständen durchzuführen. Da die Penicillin-Depomulgan-Emulsion sich in vitro bereits nach 1 Min. zu entmischen beginnt, könnte ein ähnlicher Vorgang im Muskel zu schnelle Resorption des Penicillins zur Folge haben. Ferner wird über erhebliche Schmerzhaftigkeit, Infiltrate u. sterile Abscesse als unerwünschte Nebenerscheinungen berichtet. Ein weiteres Präp., das *Procain-Penicillin* (äquimol. Verb. von Penicillin G u. Procain in Sesamol), hält den Penicillinspiegel im Blut 30—36 Stdn. über 0,03 E./cm<sup>3</sup>, wird besser vertragen u. verursacht keine Injektionsschmerzen. Das Handelspräp. „*Ledercillin*“ ist eine Kombination von Procain-Penicillin u. Penicillin-Na 4:1 u. hat sich bisher als das beste Präp. dieser Art erwiesen, ist aber ebenfalls nicht vollkommen. Vf. schlägt vor, unter Verzicht auf einen gleichmäßig hohen Blutspiegel den therapeut. Erfolg durch mehrere höhere Einzeldosen in größeren Zeitabständen zu erreichen, wodurch die Nachtpause verlängert werden könnte u. die Depotzusätze vielleicht entbehrlich werden würden. (Dermatol. Wschr. 121. 152—56. 1950. Bonn, Univ., Hautklin.) E. LEHMANN. 4619

**J. H. Peacock** und **W. A. Gillespie**, *Procain-Penicillin mit Aluminiummonostearat*. Wirkungen einer einzigen großen Dosis auf Bett- und ambulante Patienten. Die Wrkg. einer einzigen Injektion von *Procain-Penicillin* mit *Aluminiumstearat* (2000000 E.; 6,6 ml) wurde an einer Zahl von operierten u. anderen bettlägerigen Patienten u. an Ambulanten u. gesunden Versuchspersonen beobachtet. Während bei der ersten Gruppe ein therapeut. Blutspiegel für 6—12 Tage erreicht werden konnte, lagen die Werte bei der zweiten zwischen 4 u. 7 Tagen. Das Alter der Kranken spielte bei diesen Unterschieden keine wesentliche Rolle. Die klin. Effekte waren die gleichen wie nach Injektion von lösl. Penicillin. Es wird vermutet, daß die Unterschiede durch den erhöhten Blutbedarf der in Bewegung befindlichen Muskeln hervorgerufen werden. (Lancet 258. 495—97. 18/3. 1950. Bristol, Univ. and United Hospitals.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

**Hans Kinkel**, *Zum Leukoseproblem. Zugleich zur Frage einer Penicillinwirkung auf Leukosezellen*. Bei einem Leukosefall wurde infolge gleichzeitiger Behandlung fortschreitender Nekrosen mit *Penicillin* (I) ein extremer Leukocytensturz beobachtet. Die Paramyelo-



blasten fielen von 85 auf 50%; n. myelocytäre u. lymphocytäre Zellelemente stiegen dagegen an. Vf. vermutet, daß die unreifen, abartigen Zellen in ihrer primitiven Organisation gewissen Bakterien nahestehen u. deren I-Empfindlichkeit teilen dürften. Ob eine besondere Wrkg. auf Leukosezellen besteht, läßt sich aus dem einen Fall nicht ableiten. (Aerztl. Forsch. 4, 1/51—56. 25/1. 1950. Bamberg, Städt. Krankenh.) U. JAHN. 4619

**W. Sidney Gilchrist, Aureomycin und Rückfallfieber.** 8 Fälle von Rückfallfieber, bei denen im Blut *Borrelia duttoni* nachgewiesen werden konnte, wurden mit 6 Dosen von je 0,5 g *Aureomycin* peroral behandelt. Bereits nach einer bzw. zwei Dosen wurde das Blut erregerefrei. Die Temp. wurde im Durchschnitt innerhalb von 10 Stdn. zur Norm gesenkt. (Lancet 258. 515. 18/3. 1950. Angola, Portugese West Africa, Bela Vista, Dondi Mission.) HILDEGARD BAGANZ. 4619

**Georg Volk, Erfahrungen mit Parpanit in der Behandlung spastisch-dyskinetischer Zustände.** *Parpanit* (I) (= 1-Phenylcyclopentan-1-carbonsäurediäthylaminoäthylesterhydrochlorid) (GEIGY, Basel) ist dem Dolantin verwandt. I wirkt etwas blutdrucksenkend, ohne das Vasomotorenzentrum zu beeinflussen, hebt den Carotissinuserflex auf, unterbricht die Vaguserrregung am Herzen, regt die Atmung an, löst Krämpfe der Bronchialmuskulatur, des Verdauungsapp. u. der Blase. Weiterhin unterdrückt es die Wrkg. von Strychnin u. Nicotin weitgehend. Mit diesen tierexperimentellen Ergebnissen läßt sich die Wrkg. bei Kranken mit extrapyramidalen Bewegungsstörungen nicht erklären. Es wird angenommen, daß I die Eigenempfindung der willkürlichen Muskulatur mehr oder weniger lähmt. Vf. berichtet über 9 Fälle (Parkinsonismus, multiple Sklerosen, Hirngefäßthrombose u. a.). Die besten Erfolge wurden beim Parkinsonismus gesehen. Die Bewegungen wurden gelockert u. damit der Patient auch psych. günstig beeinflußt. Es scheint eine gewisse Gewöhnung einzutreten. Verträglichkeit: 3mal täglich 0,00625 g gut; 3mal 0,05 g brachten bei manchen Kranken Schwindel, hochgradige Schwäche, Hitzewallungen, die in  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. Ruhe zurückgingen. Vf. empfiehlt I als wertvolles Mittel zur Behandlung spast.-dyskinet. Zustände, am besten mit *Atropin*, *Scopolamin* u. *Elastonon* kombiniert. (Dtsch. med. Rdsch. 5. 122—24. 4/2. 1950. Offenbach.) WESSEL. 4623

**W. J. Röhricht, Zur Therapie schwerer, cerebral-vasospastisch bedingter Krankheitsbilder.** Vf. berichtet über Behandlungserfolge bei Migräne, Epilepsie einschl. der traumat. bedingten JACKSON-Anfälle u. Laryngospasmen mit einer Kombination von *Dolantin* (I), *Coffein. Natr. salicyl.* (II) u. *physiol. NaCl-Lsg.* (III). Dosierung: Pro injectione 0,05 I, 0,05 II, 0,75 cm<sup>3</sup> III bzw. 0,1 I, 0,1 II, 0,5 cm<sup>3</sup> III. Beide Injektionen nach Bedarf 1—2mal/Tag, subcutan, gegebenenfalls intraniuskulär oder intravenös. Zusätzlich Tropfen, Tabletten u. Suppositorien in entsprechender Dosierung. — II vermindert die I-Nebenwirkungen weitgehend, NaCl-Zusatz macht die Injektion besser verträglich u. verhindert Ausfällungen. Die kombinierte Lsg. darf nicht mehr erhitzt (sterilisiert) werden. Vf. weist darauf hin, daß die Behandlung rein symptomat. ist, doch seien nach längerer kontinuierlicher Behandlungszeit die Krampfanfälle schwächer u. weniger häufig als vorher aufgetreten. Mit der Kombinationslsg. lassen sich Krampfanfälle schlagartig unterbrechen (Dtsch. med. Wschr. 75. 327—29. 10/3. 1950.) WESSEL. 4623

**Willi Renner und Heinz-Dietrich Bick, Klinische Untersuchungen über die Wirksamkeit des Tb I/698.** Vff. untersuchten die Wirkungen von *Tb I/698* (I) bei 100 Patienten im Hinblick auf Lungenbefund, Larynxbefund, Blutsenkung u. Auftreten von Neben- bzw. Unverträglichkeitserscheinungen. Die Lungenbefunde ließen sich nicht wesentlich beeinflussen, dagegen war die Wrkg. auf die erkrankte Kehlkopfschleimhaut „hervorragend“. Die These, I verlangsamt die Blutsenkung derart stark, daß sie als Kriterium für den Lungenbefund bzw. für die gesamte Reaktionslage des Organismus nicht mehr verwandt werden könne, lehnen Vff. an Hand eingehender Vergleichsbeobachtungen ab. An Unverträglichkeiten bzw. Nebenerscheinungen wurden beobachtet: Zeitweilige Appetitlosigkeit, Magenschmerzen, Dermatitis, Conjunctivitis, Erbrechen u. Kopfschmerzen. Bei zwei Fällen mit schlechtem Allgemeinzustand war nicht zu entscheiden, ob der aufgetretene Ikterus eine I-Wrkg. ist oder nur das zeitweise Manifestwerden eines Tbc-Leberschadens. (Dtsch. med. Wschr. 75. 329—31. 10/3. 1950. Hamburgisches Tuberkulosekrankenhaus Wintermoor.) WESSEL. 4626

**B. Weicker, Zur Behandlung der Agranulocytose.** Die Behandlung der durch Chemotherapeutica hervorgerufenen Agranulocytosen (A) beschränkte sich lange Zeit im wesentlichen auf *Nucleotid*-Behandlung mit *Bluttransfusionen* ohne gute Erfolge. — Die jetzt empfohlenen hohen *Penicillin*-Dosen sind nur zur Überbrückung der schweren sept. Phase, nicht aber als ursächliche Behandlung anzusehen. — Der Umschwung des Blutbildes bei einer *Salvarsan*-A nach Auftreten einer hochfieberhaften, abscedierenden Bronchopneumonie veranlaßte Vf. die A-Behandlung versuchsweise mit *Pyrifer* zu kombinieren



im Sinne einer unspezif. Reiztherapie zur zentral-nervösen Umstimmung durch die Bakterienstoffe. Vf. erreichte dadurch in 12 Fällen von Salvarsan-A einen „überwiegenden Ausgang in Heilung“. An Hand von mehreren Krankengeschichten zeigt Vf. entsprechende Erfolge bei schwersten Prontosil- u. Supronal-A, die jedoch erst unter *Penicillinschutz*, Bluttransfusionen u. hohen Dosen *Campolon* (aleukieverhindernder Faktor aus dem *Vitamin B<sub>2</sub>-Komplex*) normalisiert werden konnten. Das rote Blutbild wird nach Ansicht des Vf. a priori von der Schädigung nicht betroffen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 320 bis 323. 10/3. 1950. Aachen, Städt. Krankenanst., Med. Klin.) WESSEL. 4628

Walter J. Dilling, *Moderne Therapeutica in der Zahnchirurgie*. Es werden aufgeführt: Zn-Peroxyd (Mischung von 45% ZnO<sub>2</sub> mit ZnO u. Zn(OH)<sub>2</sub>, auch bei diabet. Gangrän angewandt); Na-Percarbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 1½ H<sub>2</sub>O; ferner (als Agenzien, welche die Oberflächenspannung vermindern): harte Seife; Na-Ricinoleat; Irium (Na-Laurylsulfat, bes. gegen grampositive Bakterien; verhindert als Zusatz zu Seife die Ca-Seifenbildg.); Liquor sulphestolis (Lsg. von sek. Na-Alkylsulfaten); Cetrimid (Cetavlon, Trimethylcetylammiumbromid C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N Br); Acridinfarbstoffe (gegen gramnegative Organismen): Acriflavin, Proflavinhemisulfat oder -Monohydrochlorid, Aminaerinhydrochlorid u. Eufilavin; Kristall- bzw. Gentianviolett u. Brilliantgrün. Ferner NH<sub>4</sub>- u. Harnstoffsalze, bes. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (5%ig. Lsg.), Sulfonamide u. p-Aminosalicylsäure. Es wird ausführlich über die verschied. Anwendungsarten des Penicillins u. Streptomycins berichtet; als weitere Antibiotica werden Aureomycin (Duomycin), Chloromycetin (Chloramphenicol) u. Tyrothricin aufgezählt. Als hämostat. Mittel werden erwähnt: Thrombin, Fibrinogen, Fibrin u. Gelatine in Schwammform, oxydierte Cellulose u. Na-Alginat. Auf das Enzym Hyaluronidase wird hingewiesen, welches Hyaluronsäure, die Bindesubstanz der Gewebe, spaltet u., so den zugeführten Medikamenten das Eindringen ins Gewebe erleichtert. (Proc. Roy. Soc. Med. 43. 53—60. Jan. 1950. Liverpool, Univ.) MARSSON. 4628

Rolf Schlapp, *Arsenhaltiger Spinat als Ursache von Gastroenteritis*. Bericht über gehäuftes u. schlagartiges Auftreten von schwerem Brechdurchfall, dessen Ursache in der Anwendung arsenhaltiger Pflanzenschutzmittel zu suchen ist. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1507. 9/12. 1949. Heppenheim, Landes-Heil- u. Pflegeanst.) A. HEUSNER. 4650

M. Carstens, *Ventrikelaneurysma nach akuter Bleivergiftung*. Bei einer jetzt 31jährigen Patientin entstand 1942 nach Genuß von bleihaltigem Apfelsmus ein gastroenterit. Krankheitsbild, gefolgt von heftigen Angina-pectoris-Anfällen. Im Verlaufe weniger Jahre entwickelte sich ein Aneurysma des linken Ventrikels, dessen ursächlicher Zusammenhang mit der akuten Bleivergiftung an Hand von Literaturangaben diskutiert u. bejaht wird. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 72. 339—44. Jan. 1950. Bochum-Linden, Keilstr. 93.) OELSNER. 4650

O. V. Gunning, *Tödliche Kartoffelvergiftung bei einer Stute?* Das Alkaloid *Solanin* der Kartoffel (*Solanum tuberosum* L.) ist ausschließlich in den Grünteilen der Pflanze enthalten, also auch in grünen Knollen. Es wird davon gewarnt, solche grünen Knollen an Haustiere, bes. Perde zu verfüttern. (Brit. veterin. J. 106. 32—33. Jan. 1950.) LÜPNITZ. 4650

M.-H. Bégulin, *La Streptomycine et le „PAS“ dans le traitement de la tuberculose chez l'enfant*. Basel (Schweiz), New York: Karger. 1949. (96 S. m. 14 Fig.) sfr. 8.—

Alexander Fleming, *Penicilline*. Son application pratique. J.-B. Baillière et fils. 1950. (416 S.) fr. 1250.—

E. Fröhner, *Lehrbuch der Toxikologie für Tierärzte*. 6., umgearb. Aufl. v. R. Völker. Stuttgart: Enke. 1950. (XX + 404 S.) DM 33.—

Jacques Mercier et René Clogne, *Pharmacologie et matière médicale*. Poinat. 1950. (453 S.) fr. 500.—

## F. Pharmazie. Desinfektion.

J. M. Rowson, *Genetik, Anbau und Pharmakognosie*. Es wird über den Alkaloidgeh. von Arzneipflanzen berichtet, bes. über den Einfl. von Anbau u. Düngung. Pfropfverrs. (Tomaten auf Stramonium u. umgekehrt) zeigen, daß anscheinend die Alkaloidvorstufen in der Wurzel gebildet werden. Die Beziehungen zwischen Chromosomenzahl u. Alkaloid-Geh. werden erörtert. (Pharmac. J. 164. ([4] 110.) 69—73. 28/1. 1950.)

HÖTZEL. 4782

J. W. Fairbairn und T. C. Lou, *Pharmakognostische Untersuchung von Dichroa febrifuga Lour., einer chinesischen Malaridroge*. Die Hydrangeacee *Dichroa febrifuga* Lour. liefert 2 Malariadrogen; die unterirdischen Teile stellen die Droge „Chang San“ u. die oberirdischen „Shu Chi“ dar. Nach kurzer Übersicht über die Geschichte, Inhaltsstoffe, Kultur u. Ernte der beiden Drogen werden diese eingehend morpholog. u. anatom. charakterisiert. Ebenfalls werden die Drogenpulver beschrieben. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 162—77. März 1950. London, Univ., Pharmacognosy Res. Labor., School of Pharmacy.)

NEUWALD. 4782



C. Risch, *Weitere Tinkturenuntersuchungen mittels Diaphanometrie.* (Vgl. C. 1949. I. 93.) Anwendung der Meth. auf Tinctura Gentianae, Digitalis u. Absynthii. Die verschied. Kennzahlen werden angegeben. Es gestatten Aussagen über die Art der Herst., Zus. u. Alterungserscheinungen. (Pharmaz. Ztg. 86. 161—65. 22/3. 1950.) HOTZEL. 4790

Josef Gerke und Kurt Gerlich, *Kritische Betrachtung der dentalen Kunstharze bei Verwendung als Prothesen- und Zahnbeinmaterial und ein Vergleich mit dem Prothesenmaterial Kautschuk.* Vff. haben durch Vergleichsverss. die Eigg. von folgenden Prothesenmaterialien geprüft: Kautschuk, Polystyrol (Polycron, Polystein), Polymethacrylat (Heliodon, Paladon, Palapont, Propalat) u. Polymerisate, deren Zus. nicht angegeben ist (Diaphan, Hells Diat, Hevodont, Oripon, Oron). Untersucht wurde das Verh. gegen mineral. Speichel, 30%ig. A., 3%ig. Essigsäure u. Weinsäure ( $p_H$  2,8) sowie die Spannungskorrosion u. Schlagbiegefestigkeit. In den meisten Fällen zeigte sich Kautschuk den synthet. Polymerisaten überlegen, doch ist er aus anderen Gründen (lange Vulkanisationsdauer, unschönes Aussehen, Bakterienträger) weniger zu empfehlen. (Dtsch. zahnärztl. Z. 5. 93—103. 15. Jan.; 142—51. 1/2. 1950. Düsseldorf, Kieferklin. der Medizin. Akad.) NOUVEL. 4798

—, *Neue Arzneimittel. Hexathide* (ALLEN & HANBEVIS LTD., London): Ist Hexamethioninjodid. Ampullen zu 50 mg. — *Histantin* (BURROUGHS WELLCOME & Co, London): Ist dl-1-(p-Chlorbenzhydryl)-4-methylpiperazin. Drages zu 50 mg. Antihistaminicum. — *Landrax* (EVANS MEDICAL SUPPLIES LTD., Liverpool): Cytochrom Ce, Ampullen. — *Syrup Sedamyn* (SHARP & DOHME LTD., Hoddesdon): Hustensaft mit Codein. (Practitioner 164. LXI. April 1950.) HOTZEL. 4800

W. Schill, *Oleum Terebinthinae, Oleum Terebinthinae rectificatum, Terebinthina und Colophonium im D.A.B. 7. Vorschlag für die Begriffsbestimmungen und deutschen Namen im D.A.B. 7.* (Pharmaz. Ztg. 86. 181—82. 29/3. 1950. Berlin.) HOTZEL. 4806

Fr. Schmidt-Hoensdorf, *Melk-Steril, nach Weidner, ein neues keimtötendes Melkhilfsmittel.* Nach eingehender Begründung der Notwendigkeit der Verwendung eines bakteriellen Melkfettes werden einige Keimtötungsverss. mit einem HSCN-haltigen, H<sub>2</sub>O-lösl. Melkgleitmittel angeführt. Nach 15 Sek. Einwirkungsdauer waren alle 3 untersuchten Milchproben steril. Nähere Angaben über die Art des Melkfettes fehlen. (Tierärztl. Umschau 5. 91—92. März 1950. Berlin.) IRRGANG. 4836

F. Ashwort und G. E. Foster, *Der Cephaelingehalt in Emetinhydrochlorid.* In dem Cephaelingeh. in Emetinhydrochlorid zu bestimmen, ist die Meth. der B. P. 1948 ungeeignet, da Chlf. aus NaOH-alkal. Lsg. nicht nur Emetin, sondern auch Cephaelin extrahiert. Der von der USP. XIII vorgeschriebene Ae. als Lösungsm. löst dagegen Cephaelin nicht u. ist daher zur Gehaltsbest. geeignet. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 198. März 1950. Dartford, Kent. Wellcome Chemical Works.) NEUWALD. 4880

Calcium Carbonate Co., Chicago, Ill., übert. von: Brack B. McHan, Quincy, Ill., V. St. A., *Kalkpräparat für Diät-nahrung.* CaCO<sub>3</sub> (I) wird mit 0,1—0,5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) während der Vermahlung vermischt. Die Mischung (III) dient bes. als Zusatz zu diätet. Nahrungsmitteln. Im Gegensatz zu n. verwendetem Kalk werden durch die III wichtige Vitamine nicht zerstört. Weitere Zusatzmittel zu I sind NaOH u. S, einzeln oder in Kombination mit II. — Weiterer Verwendungsgebiete: Verhinderung der Bldg. von Oxydationsprodd. in Ölen, Essenzen, Gummi, Malerfarben. (A. P. 2 479 583 vom 11/4. 1946, ausg. 23/8. 1949.) KRANZ. 4805

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich (Erfinder: M. M. Mosnier), *Herstellung von therapeutisch wirksamen Äthylendiaminen.* Man behandelt N-Monoalkylaniline, die als Alkylgruppe die gewünschte oder eine leicht in diese überführbare Gruppe enthalten, nach an sich bekannten Verf., um in diese Gruppe eine Dialkylaminogruppe einzuführen. Man erhält Diamine, die als antihistaminwirksame Stoffe sich durch bes. geringe Toxicität auszeichnen. — Z. B. kondensiert man *Monoäthylanilin* in Toluol mit *Dimethylaminochloräthan* durch Erhitzen. Man erhält *N-Phenyl-N-äthyl-N'-N'-dimethyläthylendiamin, Hydrochlorid*, F. 172°. In analoger Weise wird die Herst. von *N-Phenyl-N-butyl-N'-N'-dimethyläthylendiamin, Hydrochlorid*, F. 157°, *N-Phenyl-N-benzyl-N'-N'-dimethyläthylendiamin, Kp.*, 165—172°, *Hydrochlorid*, F. 204°, beschrieben. (Schwed. P. 125 671 vom 26/5. 1942, ausg. 2/8. 1949. F. Prior. 24/5. 1941.) J. SCHMIDT. 4807

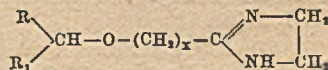
Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung einer optisch-aktiven Säure.* Man verestert *rac. n-7-Methylbisdehydrodoisynsäure* (I) oder ein Säurederiv. derselben mit einem opt.-akt. Alkohol oder einem Ester desselben [z. B. *l-Menthol* (II), *Borneol*, *Terpineol*], trennt die erhaltenen Ester z. B. durch fraktionierte Kristallisation oder chromatograph. in die Diastereomeren u. verseift anschließend im Ester der (—)-n-7-Methylbisdehydro-



doisynolsäure die veresterte COOH-Gruppe. Erhitzt man z. B. 8 (Gewichtsteile) I-Chlorid [aus dem bei 228—230° schm. Methyläther der rac. n-Bisdehydrodoisynolsäure (F. 204°) u. Oxalylchlorid] mit 8 II einige Stdn. unter N<sub>2</sub> auf 100—110°, pulvert die nach dem Anreiben mit II sofort kristallisierende Schmelze, wäscht überschüssiges II mit wenig Methanol aus, löst in wenig absol. Aceton u. läßt bei 20° kristallisieren, so erhält man als 1. Kristallfraktion fast reinen (—)-Menthyl-(+)-n-7-methylbisdehydrodoisynolsäureester (III). Aus den auf 30 Volumenteile eingeeigneten Mutterlaugen erhält man als 2. Fraktion ein Prod. annähernd gleicher Zusammensetzung. Beide Fraktionen liefern, zusammen aus absol. Aceton umkrüst., reinen III, F. 163—164°,  $[\alpha]_D^{21} - 5 \pm 1^\circ$  (Essigester, c = 1,18). Die Mutterlauge des 2. Kristallisats liefert nach Eindampfen zur Trockne u. Umlösen des Rückstandes aus 450 Volumenteilen Methanol (—)-Menthyl-(—)-n-7-methylbisdehydrodoisynolsäureester (IV) in Kristallen, F. 112°,  $[\alpha]_D^{21} - 64 \pm 1,5^\circ$ . III u. IV liefern bei 1std. Erhitzen auf 165° in einer Schmelze, die auf 1 Ester 2,5 KOH u. 8 Vol.-Teile Propanol enthält, ohne daß Racemisierung eintritt, reine (+)-n-7-Methylbisdehydrodoisynolsäure, F. 218—220°,  $[\alpha]_D^{22} + 100,5 \pm 1,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22,5280} + 138 \pm 1,5^\circ$  (beides: A., c = 1,13), Schwellenwert ca. 15  $\gamma$ . u. (—)-n-7-Methylbisdehydrodoisynolsäure (V), F. 217—219°,  $[\alpha]_D^{22} - 995,5 \pm 1,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{22,5280} - 135 \pm 2,0^\circ$  (beides: A., c = 0,92), Schwellenwert ca. 0,05  $\gamma$ . V gibt im Gemisch mit dem Methyläther der durch Kalischmelze von d-Equilenin gewonnenen n-Bisdehydrodoisynolsäure keine F.-Erniedrigung. (Schwz. P. 262 429 vom 30/4. 1946, ausg. 1/10. 1949.) STARGARD. 4807

Charles C. Price und Royston M. Roberts, V. St. A., *Herstellung von Chinolinverbindungen und ihren Zwischenprodukten*. Man setzt in der Hitze äquimol. Mengen eines Malonsäuredialkylesters u. eines Diarylformamidins ArNH—CH=NAr zu einem Arylamino-methylenmalonsäuredialkylester ArNH—CH=C(COOR)<sub>2</sub> oder seinem isomeren Anil ArN=CH—CH(COOR)<sub>2</sub> (Ar ist ein — gegebenenfalls substituierter — Arylrest, R eine Alkylgruppe) um, cyclisiert die Verb. zu einem 3-Carbalkoxy-4-oxychinolin, hydrolysiert dieses zur entsprechenden freien 3-Carbonsäure, decarboxyliert zum substituierten 4-Oxychinolin, setzt zum 4-Halogenchinolin u. dann mit einer Aminogruppe enthaltenden Verb. um. — Aus Di-(m-chlorphenyl)-formamidin u. Malonsäurediäthylester  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -(m-chloranilino)-acrylsäureäthylester, F. 53—55°, neben wenig  $\beta$ -(m-Chloranilino-methylen)-malonsäuremonoäthylestermono-m-chloranilid, F. 112—113°. Cyclisierung des Gemisches führt zu 4-Oxy-7-chlorchinolin-3-carbonsäureester u. mono-chloranilid, F. 290 bis 305°, Verseifung zur freien Säure (Zers. 253°), Decarboxylierung zu 4-Oxy-7-chlorchinolin, Halogenierung zu 4,7-Dichlorchinolin. Hieraus mit 1-Diäthylamino-4-aminopentant 4-[5'-Diäthylaminopentyl-(2')-amino]-7-chlorchinolin, F. 88°. — Ferner genannt: 4-(2'-Diäthylaminoäthylamino)-7-chlorchinolin, Kp., 190—195°; als Ausgangsstoffe auch: 3-Diäthylaminopropylamin, 4-Diäthylaminobutylamin, 3-Diäthylamino-2-oxypropylamin. — Vgl. auch F. P. 949 231. — Die Endprodd. sind *Malaria*mittel. (F. P. 949 232 vom 15/10. 1946, ausg. 24/8. 1949. A. Prior. 1/3. 1946.) DONLE. 4807

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Carl Djerassi und Caesar R. Scholz, V. St. A., *Herstellung neuer 2-(Aralkoxyalkyl)-imidazoline* der nebenst. allg. Formel, in der R einen Arylrest, wie Phenyl; R<sub>1</sub> Wasserstoff, einen Arylrest, wie Phenyl (gegebenenfalls substituiert), oder einen Aralkylrest, z. B. Benzyl, Phenäthyl, u. x eine kleine ganze Zahl bedeuten. — Man setzt einen reaktionsfähigen Ester, z. B. ein Halogenid oder Sulfonat, eines 2-(Oxyalkyl)-imidazolins mit einem Metallalkoholat der Formel (R)(R<sub>1</sub>)CH—O—M um (M ist Alkali- oder Erdalkalimetall). 2-(Chlormethyl)-, 2-(Chloräthyl)-imidazolin u. die entsprechenden Br-Verbb. einerseits, Benzylalkohol, Benzhydrol (III), Phenylbenzylcarbinol (VI) andererseits sind geeignete Ausgangsstoffe. — Die Verbb. entstehen auch bei der Rk. von Estern dieser araliphate. Alkohole mit Alkaliverbb. der 2-(Oxyalkyl)-imidazoline; u. — unter Aufbau des Imidazolinrings — aus Aralkoxyalkylcarbonsäuren bzw. ihren Derivv. (I) mit aliph. 1,2-Diaminen. Brauchbare I sind Iminoäther, Imidhalogenide, Thioamide, Thioiminoäther, Amide, Ester, Halogenide, Amidine; diese brauchen nicht immer fertig eingesetzt zu werden, sondern können auch im Laufe der Umsetzung erst entstehen. Z. B. verwendet man an Stelle der Thioamide die entsprechenden Nitrile in Ggw. von H<sub>2</sub>S, der aus CS<sub>2</sub>. P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. NH<sub>4</sub>-Sulfiden u. dgl. in Ggw. von wenig W. sich bilden kann. Dabei wird weniger als die für die Bldg. des Thioamids erforderliche Menge H<sub>2</sub>S verbraucht. Folgende Säuren u. Amine sind aufgezählt: Benzoyloxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure,  $\beta$ -Benzoyloxypropionsäure,  $\alpha,\beta$ -Diphenyläthoxyessigsäure; Äthylendiamin (II), N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Propyläthylendiamin, 1-Methyl-, 1,2-Dimethyl-, 1-Phenyläthylendiamin. — Die Verbb. sind zum Teil *Zwischenprodd. für die Synth. von Heilmitteln*; manche unter ihnen haben selbst kräftige *Antihistamin-* u. *Antiacetylcholinurkg. oder atropinartige Wrkg. auf das Auge*. — Z. B. hält man eine Suspension von 10,4 (Teilen) Na-Benzylat u. 6,2 2-(Chlor-





*methyl*-imidazolinhydrochlorid in 60 Vol. trockenem Toluol 23 Std. am Rückfluß im Sieden, säuert an, reinigt durch Extraktion mit Ae., macht die wss. Lsg. alkal., extrahiert sie mit Ae., trocknet, dampft ein. Aus dem Rückstand mit Pikrinsäure das *Pikrat* von 2-(Benzyloxy-methyl)-imidazolin, F. 149—152°, dann mit NaOH das freie 2-(Benzyloxy-methyl)-imidazolin; Hydrochlorid, F. 149—151°. — Diese Verb. auch aus Benzyloxyacetonitril (Kp.<sub>11</sub> 136—139°; durch Rk. von Chloracetonitril u. Benzylalkohol in Ggw. von Na) durch Umsetzung mit A. u. HCl zum Benzyloxyacetimidäthylätherhydrochlorid, dann mit II. In analoger Weise mit *N*-Methyläthylendiamin *N*-Methyl-2-(benzyloxy-methyl)-imidazolinhydrochlorid. — Aus III-Na u. 2-(Chlormethyl)-imidazolinhydrochlorid (VII) 2-(Benzhydryloxy-methyl)-imidazolin (VIII), F. 102—103°. *Pikrat*, F. 203—205°. Hydrochlorid, 205,5—207°. — Aus  $\beta$ -Benzyloxypropionitril (Kp.<sub>12</sub> 154—160°; aus äquimol. Mengen Benzylalkohol u. Acrylsäurenitril in Ggw. katalyt. wirksamer Mengen Na) mit A. u. HCl  $\beta$ -Benzyloxypropionimidoäthylätherhydrochlorid (IV), F. 80—86°, dann mit II 2-(Benzyloxy-äthyl)-imidazolinhydrochlorid (V), hygroskop. Substanz. — Aus IV mit alkoh. NH<sub>3</sub>,  $\beta$ -Benzyloxypropionamidinhydrochlorid, F. 74—75°, das mit einer alkoh. II-Lsg. zu V umgesetzt werden kann. — Aus VI-Na u. VII eine analoges *Imidazolin*. *Pikrat*. Hydrochlorid, F. 172—174°. — Aus III-Na u. Bromessigsäureäthylester ein Ester vom Kp.<sub>0,08</sub> 150 bis 180°, dann mit NH<sub>4</sub>OH Benzhydryloxyacetamid (X), F. 134—135°, mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> u. K<sub>2</sub>S Benzhydryloxyacetthioamid [auch aus Benzhydryloxyacetonitril (IX) mit NH<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>S in A.], u. mit II Verb. VIII. — X  $\rightarrow$  IX  $\rightarrow$  VIII. — 2-(Oxymethyl)-imidazolin + Diphenylmethylbromid + Na  $\rightarrow$  VIII. (F. P. 949 267 vom 9/7. 1947, ausg. 25/8. 1949. A. Priort. 13/7. 1946 u. 5/6. 1947.)  
DONLE 4807

American Cyanamid Co. und James H. Boothe, V. St. A., Herstellung von 2-Amino-4-oxy-6-methylpyrimido-[4.5-b]-pyrazinen. Man red. 2-Amino-4-oxy-pyrimido-[4.5-b]-pyrazine der nebenst. allg. Formel, in der Y eine tert. Amino- oder eine quaternäre Ammoniumgruppe ist, derart, daß Y durch H ersetzt wird, u. oxydiert gegebenenfalls die zunächst dabei entstehende Dihydroform zur arom. Pyrazinform. Die Red. erfolgt am besten mit metall. Zn in alkal. Medium u. die Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>, Luft usw. — Z. B. versetzt man eine Lsg. von 15 g 2.4.5-Triamino-6-oxy-pyrimidindihydrochlorid in 200 cm<sup>3</sup> W. mit Pyridin bis zum p<sub>H</sub> 5, gibt bei 30—40° u. p<sub>H</sub> 4—5 21,4 g 2.3-Dibrompropionaldehyd in 100 cm<sup>3</sup> Aceton zu, filtriert, säuert das Filtrat auf p<sub>H</sub> 3—4 an, behandelt mit J-KJ-Lsg., isoliert den Nd. von *N*-[(2-Amino-4-oxy-6-pyrimido-[4.5-b]-pyrazyl)-methyl]-pyridiniumjodid (I). Man löst 1 g I in 100 cm<sup>3</sup> n NaOH, trägt 3 g Zn-Staub ein, rührt 30 Min., filtriert, säuert bis p<sub>H</sub> 2 an, trocknet den Nd. (II). Eine Lsg. von 200 mg II in 10 cm<sup>3</sup> verd. NaOH wird tropfenweise mit 3,74 cm<sup>3</sup> 0,1 n KMnO<sub>4</sub>-Lsg. verrührt, der Nd. von MnO<sub>2</sub> nach erfolgter Oxydation abfiltriert, das Filtrat auf p<sub>H</sub> 2 angesäuert, der Nd. abzentrifugiert, in das Na-Salz übergeführt u. dieses durch Säure in die freie Säure, nämlich 2-Amino-4-oxy-6-methylpyrimido-[4.5-b]-pyrazin (III), zurückverwandelt. — Weitere Beispiele. — III dient der Herst. von Folsäure (Pteroylglutaminsäure). (F. P. 949 612 vom 18/7. 1947, ausg. 5/9. 1949. A. Prior. 27/7. 1946.)  
DONLE 4809

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Oxyhydrophenanthrenderivate. Man behandelt 1-Methyl-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (I) zwecks Überführung der =CH<sub>2</sub>-Gruppe in eine —CH<sub>3</sub>-Gruppe mit hydrierenden Mitteln. Schüttelt man z. B. 1 (Teil) I (aus dem nach Schw. P. 257 005 erhältlichen 1-Methyl-1-oxy-2-methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 134—136°, durch Wasserabspaltung mittels HCOOH oder J in CHCl<sub>3</sub>) in 30 A. in Ggw. von Pt-Oxyd unter H<sub>2</sub> bis zur Aufnahme von 1-Moläquivalent H<sub>2</sub>, filtriert, dampft ein, so erhält man 1,2-Dimethyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 104—105° (aus verd. Methanol). Analog entstehen: aus 1-Äthyliden-2-äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (aus dem nach Schw. P. 254 453 erhältlichen 1-Äthyl-1-oxy-2-äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 131—132°, analog I) 1,2-Diäthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 69—70° (aus verd. Methanol); u. aus 1-Äthyliden-2-n-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (aus dem nach Schw. P. 254 454 erhältlichen 1-Äthyl-1-oxy-2-n-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, F. 127—128°, analog I) 1-Äthyl-2-n-propyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester, derbe Kristalle, F. 111—112° (aus verd. Methanol). Die Hydrierungen können auch in Eisessig in Ggw. von Pd-Tierkohle erfolgen. — *Therapeutica* bzw. *Zwischenprodd.* zu deren Herstellung. (Schwz. PP. 262 162, 262 163 u. 262 164, sämtlich vom 10/1. 1944, ausg. 16/9. 1949. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 242 609.)  
STARGARD 4809



- G. A. Buchheister, *Handbuch der Drogisten-Praxis. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Drogisten, Farbwarenhändler usw.* 16., neubearb. u. verm. Aufl. von G. Ottersbach. Bd. 1. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (XIV + 1372 S. m. 595 Textabb.) DM 48,—.
- H. Hager, *Handbuch der pharmazeutischen Praxis. Für Apotheker, Arzneimittelhersteller, Drogisten, Ärzte u. Medizinalbeamte. Vollst. neu bearb. u. hrsg. von G. Friebe, G. Arends u. H. Zörnig.* 2., berichtiger Neudr. Bd. 2. K—Z. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1949. (VI + 1578 S. m. 426 Abb.) DM 75,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

John Mandel, *Statistische Methoden in der analytischen Chemie.* Wie an 2 Beispielen gezeigt wird, erspart die statist. Auswertung relativ weniger Meßergebnisse bei sorgfältiger Planung der Verss. gegenüber dem üblichen Vorgehen, die Wrkg. der Faktoren nacheinander zu prüfen, Arbeit u. Zeit. Sie gestattet weitreichende Schlüsse auf den Einfl. der Bedingungen u. eine objektive Prüfung der Gültigkeit von theoret. Beziehungen zwischen den Variablen. (J. chem. Educat. 26. 534—39. Okt. 1949. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) BLUMRICH. 5002

L. K. Henke, *Infrarottrockenschrank.* Genau beschriebene Trockenschränke, die von 4 über dem Einsatz angebrachten Infrarotlampen (zusammen 1000 W) beheizt werden, haben sich jahrelang bewährt. (J. chem. Educat. 26. 512—13. Okt. 1949. Madison, Wisc., Univ.) BLUMRICH. 5006

S. Horwood Tucker, *Ein Entwickler für trockenen Chlorwasserstoff.* Der beschriebene App. liefert einen regelbaren Strom von HCl aus konz. Salzsäure u.  $H_2SO_4$ , die beim Einfließen den entwickelten HCl im Gegenstrom trocknet. (Chem. and Ind. 1949. 904—05. 24/12. Glasgow, Univ., Chem. Dep.) BLUMRICH. 5008

W. Geiß, *Versuche über den Strahlungseinfluß auf kleine Platindraht-Widerstandsthermometer mit Cellonglasrahmen.* Das untersuchte Thermometer entsteht durch Aufspannen eines 0,02 mm dicken Platindrahtes auf einem Cellonglasrahmen derart, daß der Widerstand bei 0° 100  $\Omega$  beträgt. Als Zuführungen dienten ca. 20 cm lange isolierte Drähte. Zwei gleiche Thermometer wurden dicht nebeneinander in 1,75 m Höhe über dem Erdboden aufgestellt, das eine stark beschattet, das andere der Sonne ausgesetzt. Die Thermometer waren an einen 6 Farben-Punktschreiber angeschlossen. Jedes wurde jede Minute abgelesen. Die Ergebnisse über mehrere Stdn. an zwei Tagen zeigten bei ca. 25° durchschnittlicher Temp. eine maximale Abweichung von 0,5°, also geringen Strahlungsfehler. (Z. Meteorol. 3. 356—58. Nov./Dez. 1949. Bad Kreuznach.) LINDBERG. 5016

Arthur F. Helin und Calvin A. Vanderwerf, *Ein sehr leistungsfähiges Vakuumsublimationsgerät für das Laboratorium.* Ein elektr. geheiztes Vakuumsublimationsgerät, in dem bis zu 100 g eines Stoffes verarbeitet werden können, wird an Hand einer Skizze beschrieben. Seine Vorzüge sind: verhältnismäßig große Leistungsfähigkeit, Einfachheit des Aufbaus u. der Bedienung, Beweglichkeit u. der geringe Abstand zwischen Heiz- u. Kondensationsfläche. (Analytic. Chem. 21. 1284—85. Okt. 1949. Lawrence, Kan., Univ., Chem. Labor.) WESLY. 5038

L. Rutter, *Einige Anwendungsbeispiele einer modifizierten Technik der Papierchromatographie.* Vf. gibt nähere Einzelheiten u. Anwendungsbeispiele seines in C. 1949. I. 98 beschriebenen Verf. der Papierchromatographie u. weist auf die Vorzüge dieser Meth. hin. — Erkennung farbloser Substanzen: Verkohlung eines Testsektors u. Betrachtung im UV; Nachw. der  $pH$ -Änderung mittels Universalindikatoren; Dämpfen mit Säure- oder Base-dämpfen u. Beobachtung der Farbänderung eines zuvor aufgesprühten Indicators; Behandlung mit Joddampf, Besprühen mit Stärkelsg. u. anschließende Behandlung mit  $SO_2$ ; Betrachtung des mit W. oder Glycerin besprühten Papiers im durchscheinenden Licht. — Das Verf. eignet sich zur Trennung der Bestandteile von Blättern u. Blüten. So erhält man aus einem Extrakt der Blütenblätter des kaliforn. *Mohns* mit A. u. Ae. 7 verschied. Zonen. Ein *Gras*-Extrakt mit einem Gemisch aus A., Ae. u. Chlf. liefert neben der grünen, hauptsächlich aus Chlorophyll bestehenden Zone noch eine dunkelorange-farbene u. eine gelbe Zone. Durch Behandlung mit Joddampf u. Besprühen mit Stärkelsg. werden weitere Zonen sichtbar. Zum schnellen qualitativen Nachw. von *Ascorbinsäure* in Pflanzen oder Vitamintabletten verreibt man das Material mit wenig W., entwickelt mit W. u. besprüht mit ammoniakal.  $AgNO_3$ -Lösung. *Ascorbinsäure* gibt sich durch ein graues oder schwarzes Band von elementarem Ag zu erkennen. Zucker stören diese Probe nicht, da sie erst in der Wärme auf  $AgNO_3$  reduzierend wirken. — Bei der Prüfung von *Farbstoff*-Gemischen arbeitet man mit sehr verd. Lsgg. (ca. 0,1%) u. W. oder Salzlsgg. (z. B. NaCl,  $[NH_4]_2SO_4$ ) als Entwickler; zuweilen führen Lsgg. von stärker adsorbierbaren Stoffen zum Erfolg. So kann ein Gemisch aus *Chlorazol Fast Scarlet A B 150*, *Chlorazol Brown LF 150* u. *Chlorazol Yellow G 200* (I.C.I.) durch Entw. mit einer 0,025%ig. wss. Lsg. von Cetyltrimethylammoniumbromid getrennt werden. *Edicol Green* läßt sich durch



Entw. mit wassergesätt. Isobutylalkohol in seine Bestandteile zerlegen. — Zahlreiche anorgan. Kationen können durch Komplexbldg. getrennt werden. Ein Gemisch aus *Cu*- u. *Fe*-Nitraten kann durch Behandlung des Papiers mit  $\text{NH}_3$ -Dampf u. Entw. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigem  $\text{NH}_4\text{OH}$  zerlegt werden. Das *Fe* wird bei der  $\text{NH}_3$ -Dämpfung gefällt, während der Cuprammoniumkomplex bei der folgenden Entw. weiterwandert u. durch Besprühen mit  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. identifiziert werden kann. *Co* u. *Ni* lassen sich ebenfalls durch Entw. mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  trennen. — Bei der Wahl des zur Entw. dienenden Lösungsm. sind neben der allg. Regel, daß sich nur nicht oder schwach polare Fll. eignen sollen, auch Löslichkeits-effekte zu berücksichtigen. *Z. B.* können *Anthracen* u. *Fluorescein* durch Entw. mit 5% ig. *A.* enthaltendem *W.* schnell getrennt werden, in dem das erstere weniger lösl. ist. Manche Proteine u. Farbstoffe lassen sich mit Hilfe von Salzsgg., in denen sie weniger lösl. sind als in *W.*, trennen. (Analyst 75. 37—42. Jan. 1950. London, Sir John Cass Techn. Inst.)

FORCHE. 5062

**R. A. C. Isbell**, *Neuere Modifikationen des photoelektrischen Absorptometers von Spekker*. Beschreibung der Entw. des photoelektr. Absorptometers von SPEKKER aus seinen Anfangsformen zu einem Instrument, das für Reihenanalysen in vielen Zweigen der chem. u. metallurg. Industrie geeignet ist. In der Diskussion Vorschläge für die weitere Entwicklung. (Analyst 74. 618—24. Dez. 1949. London, Hilger and Watts Ltd.)

GERHARD GÜNTHER. 5063

**F. Wokes und G. Slaughter**, *Einige Experimente mit dem photoelektrischen Absorptometer und Fluorimeter von Spekker*. Vff. beschreiben die Schwierigkeiten, die bei Einsatz der photoelektr. App. von SPEKKER (vgl. vorst. Ref.) für die Fluoreszenzanalyse bestehen. Geeignete Eichmethoden werden vorgeschlagen u. durch experimentelle Analysenwerte für Riboflavin u. Fluorescein belegt. Ausführlich wird über die Erfolge durch Anwendung einer Verstärkereinrichtung (Photomultiplier) berichtet. (Analyst 74. 624—29. Dez. 1949. Kings Langley, Herts., Ovaltine Res. Laborr.)

GERHARD GÜNTHER. 5063

**Walter Rollwagen und Hildegard Weltz**, *Vergleich von Schwärzungsdifferenz- und Liniensbreitenverfahren für die quantitative spektrochemische Analyse*. Das übliche Verf. der Schwärzungsmessung wird mit dem neuen Verf. der Breitenmessung zur Best. der Intensitätsverhältnisse von Spektrallinien verglichen. Hier werden für die stärkere der zu vergleichenden Linien diejenigen Stellen der Linienflanken bestimmt, für die die Schwärzung gleich der Schwärzung im Schwerpunkt der schwächeren Linie ist. Der Abstand dieser beiden Stellen ist ein Maß für das Intensitätsverhältnis. Das Breitenverf. ist grundsätzlich von Vorteil, wenn eine der beiden Linien starke Selbstumkehr zeigt. Es ist unabhängig von den Eigg. der photograph. Platte. (Z. Naturforsch. 4a. 570—73. Nov. 1949. München, Opt. Werke C. A. Steinheil Söhne, Physikal. Labor.)

HILDE LINDBERG. 5063

**O. Werner**, *Die spektrochemische Analyse in der Werkstoffprüfung*. Vortrag. Die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Stahlanalyse (Baustähle, Schnellarbeitsstähle, Dynamoblech), Analyse der Heizleiter- u. Kontaktwerkstoffe, der Dental-, *Al*-, *Zn*-, *Pb*-Legierungen u. der Reinheitsprüfung chem. Elemente (*Cu*, *Ni*, *Se*, *Zn*) werden eingehend besprochen. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 627—33. 1/12. 1949. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.)

SCHAAL. 5063

**G. G. Blake**, *Anwendung von Hochfrequenz zur konduktometrischen Analyse*. („Rectified Radio-Frequency Method“.) Beschreibung u. Skizze einer App. zur Leitfähigkeitsmessung mit Hilfe eines Hochfrequenzoscillators. Die Probe-Fl. wird in ein Leitfähigkeitsrohr aus Pyrexglas eingesaugt, das mit drei Mantelelektroden aus *Pb*- oder *Sn*-Folie versehen ist. An eine dieser Außenlektroden wird ein Hochfrequenzstrom angelegt, der durch die Probe-Fl. strömt, durch eine zweite Außenlektrode austritt u. nach Gleichrichtung mit einem Mikroamperemeter oder Galvanometer gemessen wird. Die Ausschläge geben ein direktes Maß für den Hochfrequenzwiderstand der Lösung. Das Verf. ist für jede Flüssigkeitsmenge bis herab zu  $1\text{ cm}^3$  anwendbar, also auch für Mikrotitrationen. Die Arbeitsweise der App. wird an Titrationen von *HCl* mit *NaOH* u. von einem Gemisch aus *HCl* u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  erläutert. (Analyst 75. 32—37. Jan. 1950. Sydney, Australien, Univ., Dep. of Chem.)

FORCHE. 5066

**R. G. Wright**,  *$p_{\text{H}}$ -Praxis und Potentiometrie*. Ionisierung,  $p_{\text{H}}$ , Puffer u.  $p_{\text{H}}$  Best. mittels Indikatoren u. Potentiometern werden elementar erläutert. (Chem. Prod. chem. News [N. S.] 13. 4—7. Dez. 1949. Southon Labor. Ltd.)

BLUMRICH. 5066

**Erwin Lehrer und Edgar Ebbinghaus**, *Ein Apparat zur Sauerstoffmessung in Gasgemischen auf magnetischer Grundlage*. Es wird ein App. zur registrierenden Best. von  $\text{O}_2$  in techn. Gasgemischen beschrieben, der auf den Strömungserscheinungen erhitzter Gase im Magnetfeld beruht. Der dadurch an zwei Widerständen hervorgerufene Temperaturunterschied wird in einer WHEATSTONEschen Brücke gemessen. Der Ausschlag ist direkt proportional dem  $\text{O}_2$ -Gehalt. Durch die neuartige Ringkammeranordnung besteht keine



Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches. Ein Meßbereich von 0—1% O<sub>2</sub> ist ohne Schwierigkeiten erreichbar. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von spezif. Wärme, D., Zähigkeit des Gemisches u. Erhitzungstemp. stimmt mit der näherungsweise Berechnung überein. Der App. ist für Dauerbetrieb geeignet. Er gestattet, kleine O<sub>2</sub>-Geh. in Gasgemischen, die ungesätt. KW-stoffe enthalten, auf rein physikal. Wege zu messen. (Z. angew. Physik 2. 20—24. Jan. 1950. Ludwigshafen, Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Physikal.-techn. Labor.)  
LINDBERG. 5086

Helmut Kallenbach, *Die genaue Ermittlung des Kohlensäuregehaltes aus Gichtgassammelproben*. Behandelt werden die physikal. Grundlagen der Absorption, die Absorption der techn. Gase (bes. des CO<sub>2</sub>), die Adsorption, die chem. Bindung von CO<sub>2</sub>, die bei der Gichtgassammelprobenahme mögliche Abnahme des CO<sub>2</sub>-Geh. u. die Verringerung des Analysefehlers bei der Verwendung einer CO<sub>2</sub>-gesätt. Sperrflüssigkeit. Ein Gassammelapp. alter Ausführung wird krit. besprochen. — Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 13—19. Jan./Febr. 1950. Düsseldorf.)  
HABEL. 5086

R. C. Blinn und F. A. Gunther, *Bestimmung von Methylbromid in der Luft*. Man saugt 2 Liter der zu untersuchenden Luft durch 2 hintereinander geschaltete, je 100 cm<sup>3</sup> 5% ig. alkoh. KOH-Lsg. enthaltende Waschflaschen, vereinigt die KOH-Lsgg., läßt die Mischung 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehen, damit das CH<sub>3</sub>Br vollständig hydrolysieren kann, löst das entstandene KBr durch Zugabe von 300 cm<sup>3</sup> W. u. 150 cm<sup>3</sup> 10% ig. CH<sub>3</sub>COOH-Lsg. u. titriert mit 0,1n AgNO<sub>3</sub>-Lsg. u. Na-Eosin als Indicator. (Analytic. Chem. 21. 1289—90. Okt. 1949. Riverside, Calif., Univ., Citrus Exp. Stat.)  
WESLY. 5088

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

W. R. Kennedy, *Spektrographische Bestimmung von Magnesium in Gußeisen*. Die gravimetr. Best. des Mg als Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wird für Gußeisen mit allen Einzelheiten der Analysenmeth. beschrieben. Bei der Lichtbogenmeth. werden die Elektroden mit einem Spitzwinkel von 120° geschliffen, es wird 10 Sek. ein Lichtbogen mit 2,5 Amp u. 2500 V Wechselstrom zur Vorbehandlung der Proben erzeugt u. dann 9 Sek. belichtet. Die Intensitätsabnahme mit steigender Vorbehandlungszeit ist bei Mg sehr gering. Die Linie 2780 Å wird bei 0,02% sichtbar u. ist bis zu 0,12% Mg verwendbar. Beim Abfunken ergaben gepreßte Späne ungleichmäßige Ergebnisse. Um an Gußstücken u. flachen Oberflächen arbeiten zu können, wurde die Probe als obere Elektrode mit einem 6 mm-Graphitstab als untere Elektrode abgefunkt. Vgl. der Werte ergab 0,035% Mg bei der Lichtbogen- bzw. 0,039% bei der Funkenmethode. Sowohl mit der gravimetr. als auch der spektrograph. Meth. wurde Gesamt-Mg, nicht nur metall. Mg bestimmt. Für einen Vgl. mit der gravimetr. Meth. waren zu wenig nach dieser Meth. ermittelte Werte vorhanden. (Foundry 77. Nr. 10. 80—81. 182. Okt. 1949.)  
KRÄMER. 5110

J. A. Smythe, *Ein Verfahren zur trockenen Analyse von Sulfiden und Oxyden des Bleis und Wismuts*. SnS reagiert mit geschmolzenem KOH unter H<sub>2</sub>-Entw. u. Übergang in SnO<sub>2</sub>. Wenn eine Lsg. von Bleiglantz (I) in geschmolzenem KOH mit SnS erhitzt wird, scheidet sich das Pb quantitativ als Metall ab u. die H<sub>2</sub>-Entw. ist schwächer. Auf dieser Beobachtung gründet Vf. ein schnelles Verf. zur Best. von Pb in I u. in Pb-Oxyden. Ebenso verhält sich Bi als Oxyd u. Sulfid. — In einem Reagensglas wird der feingemahlene I (0,35 g) mit festem KOH (4 g) zum Schmelzen gebracht. Wenn er sich gelöst hat, wird SnS (0,7 g) in 5—6 Portionen durch einen Trichter zugegeben. Das Pb scheidet sich schwammig ab u. wird durch weiteres Erhitzen (327°) zu einem Tropfen zusammen geschmolzen. Die erstarrte Schmelze wird in W. gelöst u. die Pb-Kugel mit etwas verd. HCl gesäubert, mit Filtrierpapier getrocknet u. gewogen. Bei der Unters. von Pb-Oxyden wird mit 5 g KOH u. 1 g SnS gearbeitet. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> u. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden wie I behandelt. (Analyst 75. 21—24. Jan. 1950. Newcastle-on-Tyne, King's Coll.)  
FORCHE. 5110

Herbert A. Potratz und Jerome M. Rosen, *Organische Oniumverbindungen als anorganisch-analytische Reagenzien. Nachweis von Wismut und Kobalt*. Die Einw. verschied. organ. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PH<sub>4</sub><sup>+</sup>, AsH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SbH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Sulfonium-, Selenonium-, Telluronium-, Oxonium-, Jodoniumionen auf J- u. CNS-Komplexe einer Reihe von Metallen wird untersucht u. zum Nachw. von Bi u. Co benutzt. Bi: Man versetzt 1 Tropfen der zu prüfenden, schwach sauren Lsg. mit 1 Tropfen Triphenylsulfonium- oder Tetraphenylarsoniumlsg. u. 1 Tropfen 10% ig. KJ-Lösung. In Ggw. von Bi entsteht ein orangefarbiger Niederschlag. Co: Man versetzt 0,5 cm<sup>3</sup> der zu prüfenden schwach sauren Lsg. mit 1—2 Tropfen der obengenannten Reagenslsg., 1—2 Tropfen 10% ig. NH<sub>4</sub>CNS-Lsg., einigen Tropfen Chlf. u. schüttelt kräftig. In Ggw. von Co färbt sich das Chlf. blau. (Analytic. Chem. 21. 1276—79. Okt. 1949. Boulder, Colo., Univ.)  
WESLY. 5110

L. H. Angus, *Fällung von Nickel*. Die Fällung von Zn<sup>2+</sup> u. Ni<sup>2+</sup> durch mäßigen Zusatz von NH<sub>3</sub>-Lsg., in der jedoch die [NH<sub>3</sub>] viel größer ist als die [OH<sup>-</sup>], so daß stets eine Bldg.



lösl. Komplexe zu erwarten wäre, wird aus den herrschenden Gleichgewichten erklärt. (School Sci. Rev. 31. 134. Okt. 1949. Gravesend, County School.) BLUMRICH. 5110

P. L. Willmott und F. J. Raymond, *Die Bestimmung geringer Mengen Kupfer in Blei und Bleilegierungen*. Ein Verf. zur Best. von Cu in Pb u. Pb-Legierungen wird beschrieben, das in 20 Min. durchgeführt werden kann u. die Feststellung von 1  $\mu$ g Cu erlaubt. Cu-Geh. bis zu 0,01% sind mit einer Genauigkeit von 0,00005% der vorhandenen Cu-Menge bestimmbar. Das Verf. beruht auf der Bldg. des Cu-Komplexes mit *Na-Diäthylthiocarbamat* (I) in stark ammoniakal. Lsg., Extraktion mit Ae. u. photometr. Messung der Lichtabsorption der braunen Lösung. Störungen sind in erster Linie durch die Ggw. von Ni, Co u. Bi zu befürchten. Zn, Cd, Hg, Ag, Pb u. Sn stören nicht. Ni u. Co werden mit Dimethylglyoxim unschädlich gemacht, wobei Ni ausfällt u. Co in einen in Ae. nicht lösl. Komplex übergeht. Der Einfl. von Bi wird dadurch eliminiert, daß man eine Parallelbest. ausführt, bei der die Bldg. des Cu-Komplexes durch Zusatz von KCN unterbunden wird. — Zwei Einwaagen von je 5 g des Probenmaterials werden in 7 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1,42) + 15 cm<sup>3</sup> W. gelöst, die Lsg. eingedampft u. mit möglichst wenig W. aufgenommen (Abscheidung von Sn u. Sb). Durch Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> 50% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abkühlung wird Pb als PbSO<sub>4</sub> abgeschieden. Das Filtrat wird mit NH<sub>4</sub>OH gegen Lackmus neutralisiert. Wenn mit der Ggw. von Ni oder Co zu rechnen ist, wird 1 cm<sup>3</sup> 0,5% ig. ammoniakal. Dimethylglyoxim-lsg. zugesetzt u. nach 5 Min. filtriert. Die eine der so vorbereiteten Probelsgg. wird mit 10 cm<sup>3</sup> überschüssigem NH<sub>4</sub>OH (0,880), 10 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>-Citratlsg. [250 g in 250 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. mit 250 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH (0,880) versetzt] u. 10 cm<sup>3</sup> wss. 0,5% ig. I-Lsg. versetzt, abgekühlt u. 1 Min. lang mit 25 cm<sup>3</sup> Ae. ausgeschüttelt. Die äther. Lsg. wird mit I-gesätt. Ae. auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt u. die Lichtabsorption dieser Lsg. gemessen. Man erhält so den Wert für Cu + Bi. Zur Eliminierung des Bi wird die zweite Probe mit 1 cm<sup>3</sup> 0,5% ig. KCN-Lsg. auf je 0,01% Cu + Bi versetzt. Dann werden 10 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH (0,880), 10 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>-Citratlsg. u. 10 cm<sup>3</sup> I-Lsg. zugegeben u. weiter wie vorst. beschrieben verfahren. Diese Absorptionsmessung ergibt den Bi-Wert ohne Cu. Aus der Differenz der beiden Bestimmungen erhält man nach Eichdiagrammen den Cu-Gehalt. Man kann auch in einem einzigen Ansatz zunächst die Summe von Cu + Bi bestimmen, sodann die äther. Lsg. mit 30 cm<sup>3</sup> W. u. 5 cm<sup>3</sup> KCN-Lsg. ausschütteln u. nach der so bewirkten Zerstörung des Cu-Komplexes erneut die Lichtabsorption messen. (Analyst 75. 24—27. Jan. 1950. London.)

FORCHE. 5110

Sudhir Chandra Shome, *Gravimetrische Bestimmung von Kupfer, Eisen, Aluminium und Titan mit N-Benzoylphenylhydroxylamin*. Gegenüber Cupferron hat *N-Benzoylphenylhydroxylamin* (I) den Vorteil, daß es unbegrenzt haltbar, wärme-, licht- u. luftbeständig u. in heißem W. lösl. ist u. daß die mit Schwermetallen gebildeten Ndd. beim Erwärmen körnig werden u. frei von Reagens ausfallen, so daß sie häufig unmittelbar zur Wägung gebracht werden können. I eignet sich zur Best. von Cu, Fe u. Al durch direkte Auswaage der Ndd.: Cu(C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>, grün, F. 198—199°; Fe(C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>, rot, F. 187—188°; Al(C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>, weiß, F. 238—239° (alle FF. unter Zers.). Die Probelsg. wird mit 5 cm<sup>3</sup> 1,08nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt, auf ca. 400 cm<sup>3</sup> verd., zum Sieden erhitzt, mit einer warmen Lsg. von I (75% Überschuß) in 15—20 cm<sup>3</sup> A. versetzt u. durch Zugabe von 10 cm<sup>3</sup> 10% ig. Na-Acetatlsg. auf p<sub>H</sub> ca. 4 gebracht. Nach 1—2std. Erwärmen auf dem sd. Wasserbad unter gelegentlichem Rühren wird der Nd. durch einen Glasfrittiegel abfiltriert, mit warmem W. ausgewaschen u. bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Nd. enthält 13,03% Cu bzw. 8,064% Fe bzw. 4,064% Al. Die Fällung ist quantitativ im p<sub>H</sub>-Bereich 3,6—6,0 für Cu, 3,0—5,5 für Fe u. 3,6—6,4 für Al. Bei niedrigerem p<sub>H</sub> ist die Abscheidung unvollständig, bei höherem p<sub>H</sub> erhält man etwas zu hohe Werte. Cu kann in Ggw. von Phosphat, Arsenat u. Arsenit bestimmt werden, wenn man 5 cm<sup>3</sup> 10% ig. ROCHELLE-Salzlsg. zusetzt. Fe u. Al lassen sich jedoch nicht in Ggw. von Phosphat bestimmen. Von Pb, Cd, Hg<sup>II</sup>, Co, Ni, Mn, Zn, UVI, Be u. Tartrat können Cu, Fe u. Al getrennt werden, aber nicht von Sn, Ti, Zr, Vanadat, Molybdat u. Wolfram, die von I gefällt werden. Die Fe-Fällung wird durch Cr<sup>III</sup>-Ionen gestört. Die Best. von Cu, Fe u. Al nebeneinander ist mit I nicht möglich. — Ti gibt mit I einen gelben Nd. undefinierter Zus., der nicht unmittelbar ausgewogen werden kann, sondern zum Oxyd verglült werden muß. Die auf 400 cm<sup>3</sup> verd. Probelsg. wird mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert, mit 5 cm<sup>3</sup> konz. HCl angesäuert u. durch langsame Zugabe einer 10% ig. alkoh. I-Lsg. (ca. 100% Überschuß) bei Zimmer-temp. unter Rühren gefällt. Nach 45 Min. wird der Nd. abfiltriert, mit I-haltiger verd. HCl ausgewaschen, verascht u. als TiO<sub>2</sub> ausgewogen. Auf diese Weise kann Ti in Ggw. von Al u. Tartrat bestimmt werden, aber nicht neben Fe oder Phosphat. — Darst. von I: In eine filtrierte, abgekühlte Lsg. von 30 g Phenylhydroxylamin in 1200 cm<sup>3</sup> warmem W. werden 45 g Benzoylchlorid tropfenweise unter kräftigem Rühren eingetragen. Durch Zugabe von 30 g NaHCO<sub>3</sub> wird die Fl. schwach alkal. gehalten. Nach 90 Min. fortgesetztem Rühren wird das Gemisch aus Mono- u. Dibenzoylphenylhydroxylamin abfiltriert, mit



W. gewaschen, in einem Porzellanmörser  $\frac{1}{2}$  Stde. lang mit 10% ig.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. verrieben, filtriert u. gewaschen. Durch Behandlung mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,88) wird die Monobenzoylverb. herausgelöst. Die filtrierte Lsg. wird in mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetragen u. das ausgeschiedene I durch Umkristallisation gereinigt, F. 121—122°. Es ist lösl. in A., Bzl., Ae., Essigsäure u. wss.  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; in kaltem W. nur wenig, in heißem W. zu 0,5%. (Analyst 75, 27—32. Jan. 1950. Bangalore, Indien, Indian Inst. of Sci., Dep. of Chem.)  
FORCHE. 5110

George Norwitz, Thomas F. Boyd und Freda Bachtiger, *Bestimmung von Zinn in Manganbronzen*. Man löst 5 g der Probe in einem bedeckten Becherglas mit 50 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  (1:1) durch Erhitzen auf dem Dampfbad, kocht 1—2 Min., fügt 50 cm<sup>3</sup> heißes W. u. etwas Papierschlamm zu, kocht 30 Min., hält das Vol. während des Kochens durch Versetzen mit heißem W. auf 80—100 cm<sup>3</sup>, filtriert die heiße Lsg. unter Zusatz von Papierschlamm, wäscht den Nd. mit heißer 1% ig.  $\text{HNO}_3$ -Lsg., versetzt Filter u. Nd. mit 15 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 cm<sup>3</sup> 70% ig.  $\text{HClO}_4$  u. 10 cm<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$ , dampft bis zum Auftreten von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Dämpfen ein, kühlt ab, versetzt mit 200 cm<sup>3</sup> W. u. 75 cm<sup>3</sup>  $\text{HCl}$  u. red. das Sn in bekannter Weise mit  $\text{SbCl}_3$  u. Pb. (Analytic. Chem. 21, 1291. Okt. 1949. Philadelphia, Naval Shipyard, Industrial Test Labor.)  
WESLY. 5281

Walter Savelsberg, *Maßanalytisches Verfahren zur Schnellbestimmung von Antimon, Zinn und Blei in Lagerweißmetallen, Letternmetall und ähnlichem*. Die Substanz wird mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgeschlossen u. das  $\text{PbSO}_4$  nach Verdünnen abfiltriert. In einem aliquoten Teil des aufgefüllten Filtrats wird Sb mit 0,1n  $\text{KMnO}_4$  titriert. In einem anderen Teil des Filtrates wird das Sb mit Ferrum red. ausgefällt u. das Sn reduziert. Das Sb wird abfiltriert u. im Filtrat das Sn sofort mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. titriert oder nach vorherigem Ausfällen mit Al-Spänen wieder in  $\text{HCl}$  gelöst u. mit Jodlsg. oder auch mit  $\text{FeCl}_3$  titriert. Zur Best. des Pb wird eine besondere Einwaage in  $\text{HNO}_3$  gelöst u. die Lsg. auf 100 aufgefüllt. Zu  $\frac{1}{4}$  dieser filtrierten Lsg. werden zur Fällung des Pb als  $\text{PbCrO}_4$  5 g  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  u. 10 ml 10% ig.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. hinzugefügt. Der entstandene Nd. von  $\text{PbCrO}_4$  wird abfiltriert, mit warmem W. gewaschen u. mit 5 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt. Dann wird auf 200 ml mit W. verd. u. das  $\text{CrO}_4^{--}$  nach Zusatz von 1 g KJ u. Stärke mit 0,1n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 3, 47—48. Febr. 1950. Iserlohn.) MEYER-WILDHAGEN. 5283

### b) Organische Verbindungen.

Vera L. Lescher, *Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung*. Ein vereinfachtes Verf. zur Halbmikrobest. von C u.  $\text{H}_2$  wird beschrieben. Flüssige Proben werden langsam verdampft; die Dämpfe werden an der Spitze der Probeflasche verbrannt. Die Verbrennung wird durch einen raschen  $\text{O}_2$ -Strom unterstützt. Zur Unters. von festen Proben dienen 2 Geräte, die gleichzeitig betrieben werden können, so daß 6—8 Bestimmungen am Tag möglich sind. Die Anwendung des Verf. vermindert die Explosionsgefahren. Die Genauigkeit des Verf. wird durch die bei der Unters. reiner Verbb. erhaltenen Werte nachgewiesen. (Analytic. Chem. 21, 1246—49. Okt. 1949. Baton Rouge, La., Esso Standard Oil Co., Esso Laborr.)  
WESLY. 5352

Harry G. Day, Eileen Bernstorff und R. T. Hill, *Verbesserungen des Mikrobielüftungsverfahrens zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl*. In Abänderung des von SOBEL u. Mitarbeitern (C. 1948. I. 1043) vorgeschlagenen Verf. wird die Belüftung bei 70° ausgeführt. Man stellt die erforderliche Alkalilsg. durch Mischung von 19 cm<sup>3</sup> einer gesätt.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. mit 481 cm<sup>3</sup> einer gesätt.  $\text{NaOH}$ -Lsg. her. Zum Ersatz des bei der Verdampfung verlorengehenden W. u. somit zur Vermeidung der Entstehung eines Nd. wird jedes Aufschlußrohr mit 1,4 anstatt mit 1,0 cm<sup>3</sup> W. gespült u. dann mit 0,7 cm<sup>3</sup> der Alkalilsg. versetzt. Die Belüftung wird 30 Min. mit ca. 10 Liter/Stde. Luft fortgesetzt. (Analytic. Chem. 21, 1290—91. Okt. 1949. Bloomington, Ind., Univ.)  
WESLY. 5352

Walter Ruziczka, *Jodometrische Säurezahl*. Übersicht über das vom Vf. ausgearbeitete Verf. (J. prakt. Chem. [2] 123, [1929.] 61; Z. analyt. Chem. 81, [1930.] 377; Klin. Wschr. 14, [1935.] 775; C. 1943. II. 1299) zur jodometr. Best. der auf Gewicht oder Vol. bezogenen Säuremenge bei Fett-, Oxy-, u. Aminosäuren sowie in verschied. organ. Prodd., wie verseiften Fetten u. Lacken u. in der Harnanalyse u. über die Bedeutung des von der REICHERT-MEISSL-Zahl abweichenden Wertes als Ergänzung der analyt. Kennzeichnung oder zur Differentialdiagnose. (Chim. analytische 32, 33—34. Febr. 1950.) METZNER. 5358

N. Strafford, F. R. Cropper und A. Hamer, *Amperometrische Titration von Mercaptanen*. Bei der amperometr. Titration von Mercaptanen mit  $\text{AgNO}_3$  in ammoniakal. Äthylalkohollsg. erhält man niedrigere Werte als bei den Titrationen mit Jod oder  $\text{NaOH}$ . Vers. mit  $\beta$ -Mercaptionaphthalin u. Mercaptobenzthiazol zeigten, daß dieser Fehler auf Oxydation während der Titration zurückzuführen ist. Es wird angenommen, daß die Oxydation durch die in der  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. u. in dem ammoniakal. A. enthaltene Luft veranlaßt wird.



In neutraler alkoh. Lsg. findet keine Oxydation statt. (Analyst 75. 55—56. Jan. 1950. Blackley, Manchester, I.C.I. Ltd., Analyt. Laborr.) FORCHE 5400

G. E. Delory, Photo-electric methods in clinical biochemistry. London: Hilger & Watts, Ltd. 1949. (X + 90 S.) s 15.—

C. Ingram, R. Belcher and C. L. Wilson, Microchemistry. London: Murray. 1949. (50 S.) 1 s. 6 d.

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

B. K. Koslow und A. W. Tschetschetkin, *Dowtherm als Wärmeträger*. Vff. besprechen die technolog., thermodynam. u. physikal.-chem. Eigg. des *Dowtherm A* (eutekt. Gemisch von 26,5% *Diphenyl* u. 73,5% *Diphenyloxid*) als Wärmeträger (in Dampfform aber nicht über 400°) u. finden, daß in besonderen Fällen seine Anwendung in der Energie-wirtschaft angebracht erscheint. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 1094—1105. Juli. Energet. Krshishanowski-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) v. FÜNER. 5818

L. A. Steiner, *Die Entwicklung der industriellen Viscosimetrie*. Beschreibung der industriell angewendeten Methoden der Viscositätsmessung sowie der Verwendung schreibender Instrumente. (Chem. Age 60. 638—44. 30/4. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 5832

M. Roisin, *Mikroflora in Kühlräumen*. An Hand von Unterss. über die Bldg. von Mikroflora in Kühlräumen bespricht Vf. die Ursachen u. Mittel zu ihrer Bekämpfung. Dies ist in erster Linie durch peinliche Sauberkeit aller Geräte bei Anwendung entsprechender Desinfektionsmittel zu erzielen. (Холодильная Техника [Kälte-Techn., 21. Nr. 3. 67—73. Juli/Sept. 1949. Allunions-wiss. Forschungsinst. der Kälteind., Labor.] für Mikrobiol.) R. RICHTER. 5850

Glemser, *Aktive, feste Stoffe*. Kurze Erörterung über Aufbau, Eigg. u. Verwendung Besprochen werden: Aktivkohle, akt. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu, Ca u. ZnO u. ferner ein Katalysat. aus ZnO—Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 50—51. 3/2.; 78—79. 17/2. 1949. Aachen, TH. HABBEL. 5896

H. Hoog, *Auswahl und Entwicklung von Katalysatoren in der industriellen Chemie*. Überblick im Rahmen eines Vortrags über Wesen u. Bedeutung der techn. Katalyse, namentlich für die anorgan. Chemie (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>), ihre Ausdehnung auf die organ. Chemie (CH<sub>3</sub>OH, Hydrierung, Cracken, Alkylierung, Butadien) u. der Umfang ihrer heutigen techn. Anwendung. Die Begriffe der Aktivität u. Selektivität werden am Beispiel der Cetanrackerung u. der NH<sub>3</sub>-Oxydation erläutert. Angaben über Lebensdauer, mechan. Eigg. techn. Katalysatoren u. über die Rolle von Träger u. Promotor. Von katalyt. Rkk. der Technik werden die Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, die FISCHER-TROPSCH-Synth., die Dehydrierung von Naphthenen u. die Cyclisierung von Paraffinen (n-Heptan → Toluol) behandelt. In der anschließenden Diskussion werden Fragen über spezielle Probleme der techn. Herst. einzelner Katalysatoren u. über die Theorie der Katalyse beantwortet. (Chem. Weekbl. 45. 433—41. 2/7. 1949. Amsterdam, Koninklijke Shell-Labor.) FREE. 5896

Cie. des Produits Chimiques & Électrométallurgiques Alais, Froges & Camargue, Frankreich *Korrosionsfeste Innenauskleidung für Autoklaven* besteht aus einem Einsatz von Pb, Sn, Ag, Vinylchlorid oder dgl., der außerhalb des Autoklaven formfertig hergestellt, dann in den Autoklaven eingefügt u. durch ganz langsam ansteigenden Druck an die Autoklavenwand angepreßt wird. Zwischen dieser u. dem Einsatz befinden sich Abzugsvorrichtungen für Gase oder Fll., die hier eingeschlossen sein können u. die Auskleidung des Autoklaven, wenn er in Betrieb gesetzt ist, gefährden würden. Die Abzugskanäle laufen durch die Wandung u. stehen mit der Außenatmosphäre in Verbindung. — Zeichnungen. — Das Verf. eignet sich bes. für die Synth. von Harnstoff aus CO<sub>2</sub> u. NH<sub>3</sub>. (F. P. 948 776 vom 16/6. 1947, ausg. 10/8. 1949.) DONLE. 5835

Soc. à responsabilité limitée Armand & Perles, Seine, Frankreich, *Gefrierschutzmittel*. Innige Mischung von 994 g NaNO<sub>2</sub> u. 6 g Trioxymethylen. ohne Rühren leicht lösl. in Wasser. 2,5 kg gelöst in 12 Liter W. senken den Gefrierpunkt auf ca. —20° u. greifen das Kühlermaterial nicht an. (F. P. 952 818 vom 9/9. 1947, ausg. 24/11. 1949.) SCHREINER. 5851

Jean-Pierre Loumiet, Cuba, *Vorrichtung für die fraktionierende Destillation von Flüssigkeitsgemischen, besonders von Erdöl und Bitumen*. Verbesserung der Vorr. von F. P. 824 104; C. 1938. II. 1097. — Detaillierte Beschreibung, Zeichnungen. (F. P. 949 341 vom 11/7. 1947, ausg. 26/8. 1949. Cuban. Prior. 25/5. 1944.) DONLE. 5865



**Alfredo Ponzini**, Italien, *Vorrichtung zum Destillieren von Wasser (auch Meerwasser) und Konzentrieren von Lösungen nach dem System der Thermokompression*. Die sämtlichen Bestandteile, nämlich ein Vorerhitzer für die Fl. (zugleich Kühler für das Kondensat), ein Erhitzer, ein Kondensator u. ein Dampfsammler sind in einer einzigen Kolonne angeordnet. Die abziehenden Dämpfe werden in einem Dom gesammelt, durch einen Kompressor komprimiert u. zwischen die im Kondensator befindlichen Rohre geleitet, wo sie sich unter Wärmeaustausch kondensieren. Das Kondensat gibt im Vorerhitzer weitere Wärme an unbehandelte Fl. ab. — Zeichnung. (F. P. 949 567 vom 17/7. 1947, ausg. 2/9. 1949. It. Prior. 25/7. 1946.) DONLE. 5865

**Cie. Française des Procédés Houdry**, Frankreich, und **James E. Evans**, V. St. A., *Vorrichtung und Verfahren zur Behandlung von gasförmigen Stoffen, z. B. Kohlenwasserstoffdämpfen, mit einer Kontaktmasse oder zur Abspaltung aus einer solchen*. Die unter dem eigenen Gewicht von oben nach unten fließende Kontaktmasse legt an der Außenfläche von glockenartigen u. in regelmäßigen Abständen auf vertikalen Rohren angebrachten Vorrichtungen entlang einen zur senkrechten Achse divergierenden, dann wieder konvergierenden Weg zurück u. wird dabei von den Gasen, die aus den Rohren strömen, durchzogen. — Einzelheiten vgl. Zeichnungen. (F. P. 949 259 vom 9/7. 1947, ausg. 25/8. 1949. A. Prior. 10/7. 1946.) DONLE. 5891

A. J. Wallis-Taylor and A. G. L. Gerard, The pocket book of refrigeration and ice making. 9th edn enlarged. Technical Pr. 1950. (256 S.) s 9.—

### III. Elektrotechnik.

**International Standard Electric Corp.** (Erfinder: **Arthur James Warner** und **Myron Bakt**), V. St. A., *Isoliermittel, besonders für sehr hohe Frequenzen (100—3000 Mega-Perioden)*, bestehend aus einer innigen Mischung aus cycl. Kautschuk, je einem polymerisierten aliph. Monoolefin mit niedriger u. mit höherem Mol.-Gew., einem polymerisierten arom. Vinyl-KW-stoff u. gewünschtenfalls noch einfachen KW-stoffen, wie Paraffin oder Ceresin. Beispiel: 10 (Gewichtsteile) cycl. Kautschuk, 5 Isobutylpolymer mit Mol.-Gew. ca. 12000, 5 Isobutylpolymer mit Mol.-Gew. ca. 100000, 50 Polystyrol mit Mol.-Gew. ca. 80000, 2 Paraffin werden im Banbury innig gemischt. Die sich dabei auf ca. 170° erhaltende M. wird danach auf 32° gekühlt u. kräftig vermahlen. Derartige Isoliermittel zeigen Verbesserungen in bezug auf Alterung, Leistungsfaktor, DE., Biagsamkeit (bes. auch bei niederen Temp.) u. Stabilität (auch bei höheren Temp., z. B. über 70°) gegenüber den bisher üblichen Isoliermitteln. (F. P. 954 130 vom 9/10. 1947, ausg. 19/12. 1949. A. Prior. 26/10. 1942.) SCHREINER. 5977

**Comp. Française Thomson-Houston**, Seine, Frankreich (Erfinder: **Frank M. Clark**, V. St. A.), *Dielektrikum für Kondensatoren*. Blätter aus einer Mischung von geeignetem plast. Material (z. B. Celluloseacetat oder Cellulosederiv.) u. 5—15 (10) Gewichts-% feinpulverigem MgO, gegebenenfalls unter Mitverwendung dünner Blätter von Kraftpapier. (F. P. 955 156 vom 7/11. 1947, ausg. 6/1. 1950. A. Prior. 8/11. 1941.) SCHREINER. 5977

**Comp. Française Thomson-Houston**, Seine, Frankreich (Erfinder: **John F. Beyrne** und **F. M. Clark**, V. St. A.), *Dielektrikum für (besonders Hochfrequenz-)Kondensatoren*, bestehend aus feinpulverigem, anorgan. Oxyd (z. B. MgO oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), imprägniert mit einer nur schwach viscosen Fl., bes. Leichtmineralöl oder Dibutylsebacat. (F. P. 953 538 vom 26/9. 1947, ausg. 7/12. 1949. A. Prior. 7/3. 1945.) SCHREINER. 5977

**Comp. Française Thomson-Houston**, Seine, Frankreich (Erfinder: **Frank M. Clark**, V. St. A.), *Feste oder flüssige Isoliermittel und Dielektrika für Kondensatoren*, Transformatoren, Kabel usw., bestehend aus (bis zu 95% des Gesamtgewichts) arom. Sulfonolen (I) u. im übrigen aus S-freien, stabilen, mit den Sulfonen verträglichen, organ. Isoliermitteln (II). Als I der allg. Formel R—SO<sub>2</sub>—R<sub>1</sub> (R u. R<sub>1</sub> = gleiche oder verschied. arom. KW-stoffreste) sind genannt Diphenylsulfon, Dinaphthylsulfon (III), Dixenylsulfone (C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, Phenyl-naphthylsulfon, Phenyl-xenylsulfon, Dimethyldinaphthylsulfon, Mono- u. Dichlorphenyltolylsulfon; als II können halogenierte arom. KW-stoffe, z. B. Penta-chlorbiphenyl (IV) oder β-Chloranthrachinon (V) oder Mineralöl-KW-stoffe oder hydrierte pflanzliche Öle, z. B. hydriertes Ricinusöl (VI), dienen. Beispiel für ein Kondensator-imprägniermittel: 92—96 (%) VI, 6—1,99 IV, 0,06—0,02 V, 1,94—1,99 III. Durch den Zusatz von Sulfonen wird der spezif. Leitwiderstand erhöht, der Leistungsfaktor gesenkt u. die Massenkapazität der Kondensatoren erhöht u. prakt. konstant gehalten bei Temp. bis ca. 100°. (F. P. 953 887 vom 7/10. 1947, ausg. 14/12. 1949. A. Prior. 31/3. 1942 u. 10/3. 1945.) SCHREINER. 5977

**Comp. Française Thomson-Houston**, Seine, Frankreich (Erfinder: **Frank M. Clark**, V. St. A.), *Festes oder flüssiges Dielektrikum für Kondensatoren*, bestehend aus 30—88%



(Gemisch von *cis*- u. *trans*- oder bes. nur *trans*-) *Stilben* u. 70—12% *aromat. KW-st.ffen* (mehrkernigen oder mit kondensierten Ringen), z. B. Biphenyl, Naphthalin, Phenanthren oder Anthracen. (F. P. 952 550 vom 28/8. 1947, ausg. 18/11. 1949. A. Prior. 24/7. 1946.)  
SCHREINER. 5977

Lipman S. Gerber, Lakewood, N. J., V. St. A., *Separator für Sammlerbatterien*. Die Separatorplatte für Akkumulatoren besteht aus Glasfaser u. einem dünnen, nur wenig porösen Überzug aus einem plast. Material, z. B. Phenolharz, das mit dem Glasfaser-gespinnst eine feste Bindung eingeht. Ein Kurzschluß durch den Separator ist nicht möglich. Im Akkumulator ist eine Zirkulation u. dadurch eine Abkühlung des Elektrolyts möglich. (A. P. 2 478 186 vom 19/10. 1945, ausg. 9/8. 1949.)  
BAUR. 5985

General Electric Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Hendrik Anne Klasons, Mitcham Junction, und Thomas Holmes, London, England, *Elektrode für Gasenladungs-röhren*. Eine in einer Ar-Atmosphäre erschmolzene, im wesentlichen homogene Legierung aus Ni, ca. 10% Cu, 1% Cr u. 0,5% Ba wird in Röhrenform gezogen. Die so hergestellten Hohlkathoden werden in O<sub>2</sub> bei einem Druck von 10<sup>-2</sup> Torr durch Hochfrequenzheizung erhitzt. (A. P. 2 488 727 vom 7/1. 1948, ausg. 22/11. 1949. E. Prior. 13/1. 1947.)  
KESSEL. 5989

General Electric Co., Schenectady, N. Y., V. St. A., übert. von: Gregorius Johan Lambert und Adriaan A. Padmos, Eindhoven, Holland, *Glühkathode für Gasenladungs-röhren*. Die Ausgangsmischung (W-, Mo- oder Ta-Pulver, mindestens 20 Gewichts-% Th- oder Hf-Pulver u. Erdalkalimetalle in Carbonatform in einem Anteil, der geringer als der Anteil der metall. Komponenten ist) wird mit einem Bindemittel (Nitrocellulose u. Äthylenglykol) versetzt, in einer Kugelmühle gemahlen u. entweder durch eine Düse zu Kathoden-körpern von 2 mm Durchmesser u. 3—4 mm Länge verpreßt oder als Tauchmasse zum Herst. direkt oder indirekt geheizter Glühkathoden verwandt. (A. P. 2 488 731 vom 27/4. 1946, ausg. 22/11. 1949. Holl. Prior. 21/3. 1942.)  
KESSEL. 5989

U. S. Radium Corp., New York, N. Y., übert. von: William H. Byler, Morris Plains, N. J., V. St. A., *Leuchtschicht für Röntgenbildschirme*. Die Leuchtmasse besteht aus ZnS, Zn/CdS oder Ca-Wolframat mit einem Zusatz von 5—10%, vorzugsweise 1—2%, einer Verb. eines Metalls, das ein höheres At.-Gew. als Zn bzw. Cd bzw. W hat. Hierfür kommen z. B. in Frage: *Ba-Salze, Hg-, Sn-, Pb-, Tl-* u. *Bi-Orthophosphat, Pb-Salze, Bi-Subnitrat* usw. Außerdem werden die üblichen Aktivatoren, wie Ag, Cu, Mn oder Ni, u. Flußmittel zugesetzt. Die Mischungen werden durch Ausfällen der Zusätze auf dem Leuchtstoff, Trocknen u. Glühen des Nd. hergestellt. Man suspendiert z. B. eine Zn/Cd-Leuchtmasse mit Ag als Aktivator in W., gibt erst eine wss. Lsg. von Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> u. dann eine solche von Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in geringem stöchiometr. Überschuß zu, trocknet den Nd. u. glüht bei 900—1300°. Die M. wird schließlich mit den üblichen Bindemitteln auf die Unterlage aufgetragen. (A. P. 2 487 097 vom 22/5. 1945, ausg. 8/11. 1949.)  
KALIX. 5989

#### IV. Wasser. Abwasser.

J. A. Drum, *Die Zusammensetzung von irischen Trinkwässern, mit besonderer Beziehung auf die Verbreitung und Bedeutung des Fluors*. Von 42 der wichtigsten Trinkwasserversorgungen wurde nur in 10 Fällen ein Fluorgeh. von 0,1—0,3 mg/Liter festgestellt. In der Bevölkerung ist Fluorosis selten. (Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 25. [N. S.] 85—92. Juli 1949. Dublin, Trinity Coll., Dep. of Biochem.)  
MANZ. 6012

—, *Asbestzementrohre in Holland*. Erfahrungen u. Untersuchungsergebnisse an *Eternit*-Rohren bis zu 300 mm Lichtweite. Die Rohre sind auf die Dauer nicht absol. wasserdicht, der Verlust ist mengenmäßig unerheblich, jedoch werden durch den Innendruck Asphalt-überzüge abgesprengt. Innenkorrosion durch Auflsg. von Kalk, CaCO<sub>3</sub> ist bei Ggw. von CO<sub>2</sub> zu erwarten; da der Angriff nicht zum Stillstand kommt, müssen aggressive Wässer entsäuert werden. Mit Außenkorrosion ist bei pyrithaltigen, zeitweilig aeroben Böden u. bei Ggw. von viel Sulfaten zu rechnen. (Water and Water Engng. 52. 505—10. Okt. 1949.)  
MANZ. 6012

J. Pierrey, *Die wichtigste Anwendung der Wasserenthärtung nach dem Bipermutationsverfahren*. VI. beschreibt eine Enthärtungsanlage für 120 m<sup>3</sup>/Stde., die unter Mitverwendung eines Kationen- u. eines Anionenaustauschers arbeitet. (Rev. techn. Ind. Cuir 41. 221—23. Dez. 1949.)  
GIERTH. 6024

A. Lawrence Waddams, *Synthetische Reinigungsmittel und Abwasserreinigung*. Gegenstand der Ausführungen sind Fragen u. Verss. hinsichtlich der Verwendung von synthet. Reinigungsmitteln (*Teepol, Lissapol N*) auf dem Gebiet der Abwasserreinigung. Behandelt wird die durch den Zusatz erzielte Wrkg. bzgl. der Sedimentation, der Abwasserbakterien, der Abwasserverarbeitung u. der Methangewinnung, des Humusschlammes, der Fett-



rückgewinnung sowie der Reinheit der Ablut. Die zugesetzten Mengen betragen ca.  $1 : 10^6$ . (Surveyor Munic. County Engr. 109. 39—40. 20/1. 1950.) P. ECKERT. 6036

Denis Dickinson, *Leistung der Rücknahmeanlage für die Reinigung von Konservfabriksabwässern auf Tropfkörpern*. Die auf Grund der Ergebnisse einer Versuchsanlage gebaute Kläranlage reinigte das geklärte mit mindestens der fünffachen Menge des Ablaufes verd. Abwasser auf Tropfkörpern bei einer Tagesbelastung von  $0,416 \text{ m}^3$  je  $\text{m}^2$  auf 11—21 mg/Liter  $\text{O}_2$ -Zehrung; die nach Inbetriebnahme der Körper auftretende Verschleimung der obersten Schichten wurde durch Beimpfung mit Insekten, vornehmlich *Achorutes subvaticus* behoben. Der Ausreinigungseffekt konnte auch bei dem am stärksten verschmutzten Abwasser während der Zeit der Runkelrübenverarbeitung gehalten werden. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 54—57.) MANZ. 6042

## V. Anorganische Industrie.

Robert Mitteau, *Wasserstoffsperoxyd und industrielle Persalze*. Die bekannten Verf. zur industriellen Herst. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , der Persalze u. Peroxyde werden beschrieben. Neben der Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxydationsmittel wird der Kriegsverwertung als Energieträger gedacht. (Chim. et Ind. 63. 138—46. Febr. 1950.) STEINER. 6082

A. Schneider und U. Esch, *Manganchlorür hohen Reinheitsgrades aus technischem Ferromangan*. Aus Ferromangan mit einem Geh. von 9% Fe wird im  $\text{Cl}_2$ -Strom in einem stehenden Quarzrohr  $\text{MnCl}_2$  oberhalb seines F. ( $690^\circ$ ) mit einem schätzungsweise  $< 0,001\%$  betragenden Fe-Geh. gewonnen. Die Verluste an Mn belaufen sich auf ca. 0,05%. Das sublimierende  $\text{FeCl}_3$  dürfte ca. 0,5% Mn enthalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist für eine techn. Durchführung des Verf. ausreichend. (Metall 4. 12—13. Jan. 1950. Tettngang, Wttb. u. Weinheim/Bgstr. bzw. Stuttgart, Max Planck-Inst. für Metallforsch.) MEYER-WILDHAGEN. 6140

Arthur D. Little, Inc., Cambridge, Mass., übert. von: Leroy F. Marek, Lexington, und Alexander Bogrow, Brighton, Mass., V. St. A., *Herabsetzung der Viscosität von geschmolzenem Schwefel*, bes. bei Temp. oberhalb  $158^\circ$ . Dem S werden bis zu 5%, im allg. ca. 1%, ein- oder mehrkerniger Phenole von den nebenst. allg. Formeln, in welchen R eine Alkyl- oder Cycloalkylgruppe bedeutet u.  $x + y$  wenigstens gleich 1 ist, zugesetzt. In einigen Fällen genügt ein Zusatz von 0,1—0,2%. Die Viscosität des so behandelten, als Wärmeüberträger oder für Synthesen, z. B. von  $\text{CS}_2$ , benutzbaren S wird von mehreren Tausend Centipoisen auf weniger als 500, in Einzelfällen auf unter 100 Centipoisen, herabgesetzt. (A. P. 2 482 590 vom 31/12. 1946, ausg. 20/9. 1949.) F. LEHMANN. 6087

Hercules Powder Co. und James H. Shapleigh, V. St. A., *Gasreinigung, besonders Entfernung von NO aus für die  $\text{NH}_3$ -Synthese bestimmten Gasen*. Man eliminiert gleichzeitig CO u. NO aus an  $\text{H}_2$  u. an  $\text{N}_2$  reichen Gasen. Gase mit großem Geh. an  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{N}_2$  werden mit Wasserdampf gemischt u. über einen Katalysator geleitet, der CO in  $\text{CO}_2$  u. NO in  $\text{N}_2$  verwandelt. — Z. B. mischt man  $\text{H}_2$ , der durch Spaltung von KW-stoffgasen erhalten wurde, mit  $\text{N}_2$ , der aus der Verbrennung von KW-stoffgasen mit Luft stammt u. eine beträchtliche Menge NO enthält, u. leitet das Gemisch über  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Der die Spaltvorr. bei  $850^\circ$  verlassende  $\text{H}_2$  wird mit  $\text{N}_2$  von  $350^\circ$  bei einem Druck von ca.  $0,07 \text{ kg/cm}^2$  in Ggw. von überschüssigem Wasserdampf vermengt u. das Gemenge mit einer Raumgeschwindigkeit von 1500 bei  $400^\circ$  über den Katalysator geführt. Die abziehenden Gase enthalten weniger als 0,000002 Teile NO. — Weitere Einzelheiten, Diagramme. (F. P. 949 592 vom 18/7. 1947, ausg. 2/9. 1949. A. Prior. 19/12. 1940 u. 4/12. 1942.) DONLE. 6097

Säurefabrik Schweizerhall, Schweizerhalle, Schweiz, *Zersetzung flüchtiger Metallchloride*. Zwecks Gewinnung von Metalloxyden hoher Feinheit werden  $\text{O}_2$ -haltige Gase bei höheren Temp. während einer Dralldbewegung um den Metallchloriddampf herum mit dem Metallchlorid zur Rk. gebracht. Diese Dralldbewegung kann dem  $\text{O}_2$ -haltigen Gas vor Austritt aus der Zuführungsleitung erteilt werden, oder man läßt das Gas aus mehreren Zuführungsleitungen ausströmen, die so angeordnet sind, daß dem Gas die Dralldbewegung erteilt wird; oder man erteilt dem in einem ringförmigen Kanal um das Metallchloridrohr herum ausströmenden  $\text{O}_2$ -haltigen Gasen die Dralldbewegung mittels schraubenflächiger Leitschaukeln usw. — Vorr. mit 7 Zeichnungen. (Schwz. P. 262 553 vom 2/9. 1947, ausg. 1/10. 1949.) NEBELSIEK. 6115

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Virgil L. Hansley, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Alkalimetalldispersionen und ihre Herstellung*. Zwecks Herst. von haltbaren Alkalimetalldispersionen (bes. von Na) mit Teilchengrößen bis zu  $20 \mu$  wird das Alkalimetall mit inerten organ. Fll., deren Kp. über dem F. des Alkali-



metalls liegt (z. B. Xylol, Toluol, Ae., Paraffinöl) in Ggw. von 0,05—25% eines Alkalisalzes eines organ. Peroxyds der Formel  $R-O-OH$  ( $R =$  Rest eines hydroaromat. Kerns, wie in  $\alpha$ -Tetralinperoxyd, oder  $R =$  tert. C-Atom, wie in tert.-Butylperoxyd) als Emulgator, gegebenenfalls nach Zusatz von 0,1—5% einer Alkalimetallseife einer höheren Fettsäure (Ölsäure) über den F. des Alkalimetalls erhitzt, stark gerührt u. abgekühlt. — Zeichnung. (A. P. 2 487 334 vom 8/8. 1947, ausg. 8/11. 1949.) STEIL. 6117

Soc. d'Électro-chimie, d'Électro-métallurgie et des Acieries électrique d'Ugine, Seiner Frankreich, *Herstellung von Natriumpersulfat aus Ammoniumpersulfat*. Ein mit Heißwassermantel umkleideter Mischer wird mit  $(NH_4)_2S_2O_8$ , der stöchiometr. entsprechenden Menge  $Na_2CO_3$  oder  $NaHCO_3$  u. der zur Erzielung einer Paste benötigten Menge W. beschickt. Nach Verschließen des Mixers wird unter Erwärmen auf 50—60° u. bei red. Druck (in den beiden Beispielen 660 u. 620 mm Hg) so lange weiter gerührt, bis (nach Entweichen von W.,  $NH_3$  u.  $CO_2$ ) prakt. reines, trockenes  $Na_2S_2O_8$  zurückbleibt. Der Verlust an akt.  $O_2$  durch die Umwandlung beträgt nur wenige %. — Abbildung. (F. P. 953 041 vom 19/4. 1944, ausg. 29/11. 1949.) SCHREINER. 6125

Linde Air Products Co., New York, V. St. A., *Herstellen von Körpern aus synthetischen Edelsteinen*. Nach Schmelzen der Ausgangsstoffe wird das Schmelzprod. fortschreitend auf einer Unterlage angehäuft, so daß sich ein stengelartiges Gebilde entwickelt. Auf der Unterlage wird zuvor ein als Keim wirkender Kristall der herzustellenden Art angebracht. Die opt. Achse des Keimkristalls soll dabei mit der Wachstumsachse des auf der Unterlage aufwachsenden Stengels einen Winkel von mindestens 30° bilden; ist der Winkel kleiner, so neigen die krist. Schmelzprodd. zum Aufspalten in der Längsrichtung. Die erzeugten Edelsteine, Saphire, Rubine u. dgl. eignen sich bes. für Lagersteine. (Schwz. P. 257 068 vom 4/1. 1945, ausg. 16/3. 1949. A. Prior. 21/9. 1943.) REINHART. 6153

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

O. Adams, *Photoelektrische Temperaturmessung in der Glasindustrie*. Das zur rasche Temperaturanzeige dienende photoelektr. Pyrometer besteht im wesentlichen aus eine Vakuumphotozelle, deren Kathode mit dem Gitter einer als Elektrometer wirkenden Triodenröhre verbunden ist; letztere bildet einen Zweig einer Brückenschaltung mit 10 V Gleichstrom. Das auf die Photozelle fallende Licht ändert die Gitterspannung der Röhre u. damit die Stromstärke in derselben, wodurch sich auch das Gleichgewicht in der Brückenschaltung ändert. Auf verschied. Anwendungsmöglichkeiten dieses Instrumentes bei der Herst. maßhaltiger Glasröhren u. -kolben wird hingewiesen. (Engineer 189. 290—92. 10/3. 1950. Wembley, General Electric Co.) HENTSCHEL. 6168

—, *Die Bildung von Schwefelverbindungen des Natriums bei der Glasschmelze*. Es wird über eine Arbeit von M. PLUMAT (Silicates ind. 14. [1949.] 125) berichtet zur Aufklärung von im Schrifttum aufgetretenen Widersprüchen über die Frage der Schmelzen von Gläsern aus sulfathaltigen Gemengen bei Anwesenheit von Kohle. Es wird eine hypothet. Folge des Reaktionsverlaufs aufgestellt u. durch eine Versuchsreihe erläutert. Hiernach wird  $Na_2SO_4$  oberhalb 700° durch Kohle, CO oder  $H_2$  zu  $Na_2S$  red., wobei  $CO_2$  u.  $H_2O$  frei werden. Zwischen 1000 u. 1100° bildet sich hieraus mit  $SiO_2$  Na-Sulfosilicat. Dieses reagiert mit Sulfat zu Na-Silicat, wobei  $SO_2$  u. S entweichen. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 82. 47—49. 5/11. 1949.) OVERBECK. 6174

Rudolf Schmidt, *Einfluß der Rohstoffkorngröße auf Einschmelzgeschwindigkeit und Läuterung*. Unter krit. Bewertung des Schrifttums wird festgestellt, daß für die Glasherst. nicht immer eine hohe Teilchenfeinheit zweckmäßig ist. Bes. soll im Gegensatz zu der von DAUWALTER geäußerten Auffassung der verwendete Sand nicht feinkörnig, sondern mittelfein sein, weil durch zu schnelles Auflösen des  $SiO_2$  in der Schmelze die Läuterungszeit verlängert wird. Im übrigen soll die Korngröße unter Beachtung der chem. Beschaffenheit des Rohstoffes ausgewählt werden. Kalk z. B. soll in gröberer, Dolomit in feinerer Form zugesetzt werden. — Ausführliche Schrifttumsangabe. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 21—23. 20/1. 1950.) OVERBECK. 6174

—, *Die Viscosität und das Verhalten von Gläsern bei der Verarbeitung*. Zusammenfassender Bericht über Arbeiten von JAMES BOOW u. W. E. S. TURNER. Es werden die bei verschied. Verarbeitungsstufen des Glases üblichen Temp. u. Viscositäten angegeben unter Beschreibung der bei den Messungen benutzten Glässorten u. der angewendeten Meßmethoden. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 11—13. 5/1. 1950.) OVERBECK. 6200

F. Keil und F. Gille, *Hydraulische Eigenschaften basischer Gläser mit der chemischen Zusammensetzung des Gehlenits und Äkermanits*. Als Teilbericht aus einer Untersuchungsreihe über das hydraul. Verh. von Gläsern, Mischgläsern u. Glasmischungen teilen Vff.



Festigkeitswerte von Gläsern mit der chem. Zus. des *Gehlenits* ( $2 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), zweier dem *Gehlenit* chem. benachbarter Mischgläser (90% *Gehlenit* + 10% Bicalciumsilicat [ $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ] bzw. 90% *Gehlenit* + 10% 12/7-Calciumaluminat [ $12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$ ]) u. von *Äkermanit* ( $2 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$ ) mit, nachdem sie eingehend über Herst. u. Zus. derselben berichtet haben (ausführliche Zahlentabellen). Beim Vers. wurden den feingemahlene Gläsern 8 verschied. Anreger, teils je allein, teils gemischt, zugegeben u. Kleinprüfkörper mit Mörtel (DIN 1164) hergestellt. Die Festigkeitsprüfung erfolgte nach 3, 7 u. 28 Tagen Wasserlagerung. Die Ergebnisse (Tabelle) zeigen für *Gehlenitglas* u. die ihm chem. nahestehenden Mischgläser höchste Festigkeit bei Anregung durch 10%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , für *Äkermanit* durch geringe Mengen (1%) Klinker. Vergleichsvers. mit verschied. Schlackensanden runden das Untersuchungsbild ab. (Zement-Kalk-Gips 2. 229—32. Dez. 1949. Düsseldorf, Forschungsinst. der Zementindustrie.) GEBAUER. 6200

Mohamed A. Ghani, *Röntgenstrahlen und ihre Anwendung in der Keramik*. Allg. Übersicht. (Claycraft 23. 215—19. Febr. 1950.) HENTSCHEL. 6206

Rudolf Buchkremer, *Elektrohochofen in der keramischen Industrie*. Es wird eine Übersicht über Elektrohochofen gegeben. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 81—84. 5/3. 1950.) WALCKER. 6210

A. Dietzel und H. Lemme, *Über das Ausdehnungsverhältnis von Emailierguß*. Zur Klärung der gelegentlichen Entstehung von Rissen u. Sprüngen in der Emailierung von Gußstücken wurden in eigenen Vers. Gußproben hergestellt u. untersucht u. die Ergebnisse mit denen anderer Autoren verglichen. Es wurden untersucht: Die chem. Zus. (die angegeben wird); das Gefüge (das im Endzustand als ferrit. erkannt wurde); der Einfl. des Carbidgeh.; das Verh. der Emailierung bei Temp., bei denen Gefügeveränderungen im Guß möglich sind, u. der Wert für den Ausdehnungskoeff. des Gusses zwischen 0 u. 500°. Mikroaufnahmen, Tabellen u. Diagramme sind beigefügt. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 1—7. 5/1.; 23—25. 20/1. 1950. Ostheim v. d. Rhön, KWI für Silicatsforsch.) OBERBECK. 6212

J. Bingel, *Dünnschliffe als keramische Untersuchungsmethode*. An Hand von Unters. an Proben aus  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{100}$  mm dicken Dünnschliffen von Porzellan mit wechselndem Sillimanitgeh. in polarisiertem Licht bei 75facher Vergrößerung lassen sich die Schmelzerscheinungen verfolgen, die bei verschied. hohen Brenntemp. auftreten. Die doppelbrechenden hellen Kristallite des Sillimanits sind von dem dunkel erscheinenden amorphen Glasanteil gut zu unterscheiden. Der Dünnschliff eines rein oxyd. Erzeugnisses ( $\text{BeO}$ ) läßt ein Aggregat von zusammengewachsenen Kristalliten ohne glasige Zwischensubstanz erkennen. (Werkstoff u. Korros. 1. 33—34. Jan. 1950.) MEYER-WILDIAGEN. 6214

—, *Zusammensetzung und Eigenschaften von Tonen*. In Ergänzung zur röntgenograph. Strukturanalyse von L. PAULING (1930) wurde eine therm. Analyse entwickelt, bei der der zu untersuchende Ton u. eine Probe Tonerde in getrennten Gefäßen unter gleichen Bedingungen langsam erhitzt werden. Auf Grund eintretender Rk. beim Ton tritt Temperaturerhöhung oder -verminderung ein, die für jedes Mineral im Ton charakterist. ist. Aus dem Zeit/Temp.-Diagramm des Tons u. der Tonerde u. den auftretenden Differenzen zwischen den beiden lassen sich Rückschlüsse auf die im Ton anwesenden Mineralien ziehen. Des weiteren werden die verschied. Eigg. des Kaolins, Halloysits, Montmorillonits im Ton in bezug auf Plastizität, Schwindung, Porosität, Farbe, Brenntemp. dargelegt. Zusammenfassender Überblick über die möglichst günstige Weiterentw. der keram. Analysemethoden u. ihrer Auswertung in England. (Brit. Clayworker 58. 327—28. 15/3. 1950.) ANIKA. 6216

C. R. Platzmann und Edith Knoll, *Neuere Arbeiten auf feuerfestem Gebiet im Ausland bis 1944*. Zusammenfassender Bericht über Arbeiten über Tonerdegewinnung, besondere feuerfeste Materialien u. Auskleidungen, Färbung von Silicatsteinen, Magnesitsteinen, Dolomitsteinen, Vermiculit, Sillimanit u. Wärmeisolierungen. — Das Schrifttum wird angegeben. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 82. 41—44. 5/11. 1949.) OBERBECK. 6218

Hch. Schwarz, *Chemismus und Mineralbestand schweizerischer Portlandzemente*. Vf. führt einen systemat. Vgl. von Portlandzementklinkern mit den daraus entstehenden Zementen unter besonderer Berücksichtigung des Chemismus durch. Es werden insgesamt 27 Klinker u. die daraus ermahlene Zemente untersucht. An Hand des Analysenmaterials erfolgt Errechnung der mineral. Zus. der Klinker in tabellar. Zusammenstellung nach BOGUE, nach LEA (langsame u. schnelle Abkühlung), nach GRONOW (fl. u. feste Phase), nach DAHL (Sinter- u. krist. Zustand). In der zusammenfassenden Betrachtung, unter besonderer Beachtung des Glasgeh., dieser schwankt in Abhängigkeit von der Abkühlungszeit zwischen 0—25%, wobei die Glassubstanz oft wechselnde Zus. hat, erachtet Vf. die mkr. Unters., bei gleichwertiger Beurteilung der angeführten Berechnungsverf., in Abhängigkeit der maßgebenden Gesichtspunkte, als unerläßlich. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 273—78. Sept. 1949.) ANIKA. 6222



David Glynwyn Robert Bonnell und Frank Charles Harper, *Die thermische Ausdehnung von Zuschlägen* verschied. Art ( $\text{SiO}_2$ -haltiges Material, Kalkstein u. Hochofenschlacken), u. mit diesen hergestellter Betone, gemessen worden. Außerdem wurde bei den Betonen der Einfl., den die Verwendung verschied. Zemente (Portland-, Schmelz- u. Hochofenzement); die Veränderung des Mischungsverhältnisses Zement/Zuschlag; das Alter u. die Lagerung der Betonkörper in feuchter Atmosphäre, in W. u. organ. Fl. auf den Ausdehnungskoeff. ausübt, durch eine Reihe von Messungen festgestellt. Dabei wurde gefunden, daß von den Zuschlägen die silicat. Mineralien die höchsten, Hochofenschlacke mittlere u. Kalksteine die niedrigsten Ausdehnungskoeffizienten besaßen. Betonmischungen mit diesen Zuschlägen verhalten sich genau so. Probekörper aus reinen Zementen erreichten die höchsten Werte, u. daher zeigten auch die fetten Mischungen die größere Ausdehnung. Das Alter des Betons ist kaum von Einfl., ebenso die Art der Lagerung u. der Wassergehalt. Völlig trockene u. mit W. gesätt. Proben besitzen die gleiche Ausdehnung, die aber niedriger liegt als die noch nicht ganz trockener Körper. (J. Instn. Civil Engr. 33. 320—29. Febr. 1950.) DICKHAUT. 6224

K. A. Jüngst, *Der Kalkhydrat-Raschbinder, ein neuartiges Bindemittel für Innenputz-zwecke*. Vf. berichtet über ein von ihm entwickeltes u. zum Patent angemeldetes Verf., nach dem zur Erzeugung eines rasch abbindenden Innenputzmörtels dem zum Löschen vorbereiteten gebrannten Kalk zerkleinerter oder gemahlener Rohgips (ca. 20%) beigefügt wird. Die beim Löschen des Kalkes freierwirdende Wärme wird zur Umwandlung des Rohgipses in Stuckgips unter Freisetzung eines Teils des Kristallwassers benutzt. Nach Vf. gewährleistet dieses Verf. die Feinstverteilung des Gipses in der Mischung mit dem Kalk u. damit eine kurze u. zuverlässig gleichbleibende Abbindezeit. (Zement-Kalk-Gips 2. 237. Dez. 1949. Hartmannshof b. Nürnberg.) GEBAUER. 6226

H. Richter, *Die Verwertung der Steinkohlenflugasche. Verarbeitung zu Baustoffen*. Für die Herst. von *Leichtbetonplatten* kann durch Zusatz eines Kolloidbildners zu Steinkohlenflugasche (I), der die Koksteilchen umhüllt, ihr störender Einfl. auf die Betonabbindung beseitigt werden. Die Platten besitzen eine hohe Porosität u. gute Schall- u. Wärmedämmung. Analog den bekannten Kalksandsteinen lassen sich aus I u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Preßlinge herstellen, die nach Härtung mit Dampf an Stelle von diesen benutzt werden. Da I in ihrer chem. Zus. dem Ton ähnlich ist, stellt die Herst. von Baustoffen, die auf Ton basieren u. einen Brennprozeß durchmachen müssen, die zweckmäßigste Verwertung dar. Nach Zusatz der doppelten Menge Kalk u. geringer Mengen Sand zu I u. Brennen bei ca. 14—1500°, wobei der in I enthaltene brennbare Anteil eine Verminderung der Brennstoffmenge bewirkt, wird ein an Güte den Portlandzement fast erreichendes Bindemittel unter dem Namen *Hydroment* erzeugt. Bei der Herst. von Ziegeln aus einem Gemisch von I u. Ton werden Steine erhalten, die den Tonsteinen bzgl. Porosität u. Gewichtsverringering überlegen, bzgl. der Festigkeit gleich sind. (Betonstein-Ztg. 1950. 29—31. Febr. Düsseldorf-Benrath.) DICKHAUT. 6228

Jacob Klug, *Chemische oder rationelle Analyse als Grundlage für die Berechnung und Kontrolle keramischer Massen?* Auf Grund zahlreicher Versuchsbeispiele wird nachgewiesen, daß die verschied. gebräuchlichen „rationellen“ Analysenmethoden sehr ungenau sind u. die rationelle Berechnung keram. Massen nur auf Grund der chem. Analyse erfolgen sollte, zumal die „rationellen“ Analysen die tatsächliche Zus. nicht erkennen lassen. Nur aus der chem. Analyse läßt sich einwandfrei die für die prakt. Arbeiten so wertvolle Segerformel ableiten. Aus dieser ergibt sich die sogenannte Feldspatzahl u. der Wert für die Gesamtflußmittel, wodurch Fehlfabrikate sich vermeiden lassen. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 7—10. 5/1.; 25—29. 20/1.; 50—52. 5/2.; 65—69. 20/2. 1950.) OVERBECK. 6240

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: Kuan-Han Sun, Rochester, N. Y., V. St. A., *Optische Fluosilicatgläser mit hoher Dispersion*. Diese werden aus einem Versatz erschmolzen, der 22—38(%) NaF, KF oder ein Gemisch hiervon, 26—54  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_3$  oder ein Gemisch hiervon u. 20—46  $\text{SiO}_2$  enthält.  $n_D$  liegt zwischen 1,58 u. 1,70, u. der ABBE-Wert  $\nu$  zwischen 25 u. 35. Beispiel für eine Glaszus.: 34 NaF, 27  $\text{TiO}_2$ , u. 39  $\text{SiO}_2$ ;  $n_D$  1,5961,  $\nu$  = 32,71. — Diagramme. (A. P. 2 481 701 vom 29/1. 1946, ausg. 13/9. 1949.) H. HOFFMANN. 6171

Bausch & Lomb Optical Co., Rochester, N. Y., übert. von: Norbert J. Kreidl, Irondequoit, und Lewis P. Ohliger, Brockport, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Markierungen auf Glas*. Auf die zu markierenden Stellen des Glases wird ein Cu-Salz, wie Cu-Borat, -Metaphosphat, -Pyrophosphat, -Orthophosphat, -Vanadinat, -Arsenat, -Antimonat, -Chromat, -Selenid, -Molybdat, -Wolframat oder -Uranat oder deren Hydrate, aufgebracht, worauf das Glas auf 350—600° erhitzt wird. Die Markierung fluoresciert bei Bestrahlung mit UV-Licht. (A. P. 2 486 566 vom 17/3. 1945, ausg. 1/11. 1949.) H. HOFFMANN. 6189



Western Electric Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Robert A. Harris, Oak Park, und Charles C. Patton, Chicago, Ill., V. St. A., *Verbinden von Glas mit Kupfer*. Der mit dem Glas durch Anschmelzen zu verbindende Cu-Körper besteht aus einer O<sub>2</sub>-freien Cu-Te-Legierung, die an der Anschmelzstelle einen Überzug aus reinem Cu mit oxydierter Oberfläche besitzt. — Zeichnung. (A. P. 2 482 178 vom 29/2. 1944, ausg. 20/9. 1949.)

H. HOFFMANN. 6201

Herbert H. Greger, Washington, D. C., V. St. A., *Herstellen von Porzellan*. Porzellanmassen, die über 10% Ton enthalten, werden mit 15—30% (ber. auf den Geh. an trockenem Ton) wasserlös., koll. Al-Phosphat der ungefähren Zus. Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bis Al<sub>2</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> versetzt. Diese Massen werden geformt u. die Formlinge auf 100—500° erhitzt. Hierdurch wird der Ton widerstandsfähig gegen W., u. die Formlinge können glasiert u. gebrannt werden. Durch dieses Verf. ist es möglich, den Verglühbrand zu ersparen. (A. P. 2 490 049 vom 8/7. 1946, ausg. 6/12. 1949.)

REINHART. 6215

United States Gypsum Co., Chicago, Ill., übert. von: Harry N. Huntzicker, Evanston, Ill., V. St. A., *Herstellung eines plastischen Kalkhydrates*. Fein verteiltes trockenes Kalkhydrat wird in dünner Schicht dem Druck zweier mit verschied. Geschwindigkeit umlaufender Walzen ausgesetzt. Der Walzendruck wird so bemessen, daß die Kalkhydratteilchen zu Schuppen zusammengeballt werden. (A. P. 2 489 033 vom 8/12. 1944, ausg. 22/11. 1949.)

H. HOFFMANN. 6227

Ju. M. Butt, Die Technologie des Zementes und anderer sich zusammensetzender Materialien. Moskau: Promstrolsd. 1949. (360 S.) 16 Rbl. 50 Kop. [russ.]

O. Graf, Die Baustoffe, ihre Eigenschaften und ihre Beurteilung. 2., erw. Aufl. Stuttgart: Wittwer. 1950. (XI + 260 S. m. 152 Textabb. u. 18 Zahlentaf.) DM 16,—.

F. Lipinski, Das keramische Laboratorium. 3. Aufl. d. Bollenbachschen Laboratoriumsbuches f. d. Tonindustrie. Bd. 1. Untersuchungen u. Prüfungen. Halle (Saale): Knapp. 1949. (VIII + 148 S.) = Laboratoriumsbücher f. d. chemische u. verwandte Industrien. Bd. 10. DM 6.40.

## VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

—, *Mülldünger*. Der Wertstoffvergleich zwischen Müllkompost u. Stallmist ergab im Prozent N 0,4 (0,5), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,4 (0,2), K<sub>2</sub>O 0,5 (0,6), CaO 13,5 (0,5). Der Müll ist somit ein beachtlicher Kalkdünger u. Neutralisator mit sonst dem Stallmist ähnlichen Nährwerten. (Natur u. Nahrung 4. 11. Jan. 1950.)

GRIMME. 6296

—, *Phosphatbedarf in Böden von British Guayana*. Es wurde ein allg. Mangel der Böden an P u. K u. eine verhältnismäßig geringe Wrkg. von in Form von Gips zugeführtem Ca festgestellt. Düngung mit P zeigte im allg. eine bemerkenswerte Wirkung. (Int. Sugar J. 52. 62. März 1950)

WALCKER. 6304

Paul Ehrenberg, *Eine zumeist unbeachtete Eigenschaft der wasserlöslichen Phosphorsäure*. In Gefäßverss. mit Lehm Boden bewirkte die Düngung mit wasserlös. Phosphorsäure im 1. Düngungsjahr eine ca. 25% ig. Steigerung des Phosphorsäuregeh. der Trockenmasse von Weidelgras gegenüber den mit Thomasphosphat gedüngten Pflanzen. Da nach Trockenperioden der Geh. unserer Nutzpflanzen an Phosphorsäure bedeutend geringer ist, sollte dieser Manglerscheinung durch die Düngung vorgebeugt werden. (Z. Acker- und Pflanzenbau 91. 545—46. Jan. 1950. Weihenstephan.)

RABIUS. 6304

—, *Erfolgreiche Schädlingsbekämpfung durch neue chemische Mittel*. Besprochen werden Pyrethrin, Rotenon, DDT, Gammexan u. die RIEMSCHEIDERSCHEN M-Mittel, welche alle gute Wirkungen zeigten. (Natur u. Nahrung 4. 11—12. Jan. 1950.)

GRIMME. 6312

R. C. Muirhead-Thomson, *DDT und Gammexan als Dauerinsekticide gegen Anopheles gambiae in afrikanischen Häusern*. Vergleichende Verss. mit DDT (I) u. Gammexan (II) (Hexachlorcyclohexan) in Versuchshütten der in Afrika üblichen Bauart ergaben, daß das II dem I weit überlegen ist. Aus Hütten, die mit 43 mg/cm<sup>2</sup> I behandelt worden waren, konnte die Mehrzahl der Anopheles lebend entweichen. Nach 24 Stdn. lebten noch 98%, nach 48 Stdn. noch 80%. Bei einer Behandlung der Hütten mit einer Menge von ca. 2,5 mg/cm<sup>2</sup> II konnte nach 13 Wochen keine Anopheles lebend entkommen. (Trans. Roy. Soc. trop. Med. Hyg. 43. 401—12. Jan. 1950. Colonial Med. Res.)

LAPP. 6312

E. Endrejat, *Hexachlorcyclohexan-Präparate in der Schafsräudebehandlung*. Bericht über günstige Erfahrungen in der Räudebekämpfung der Schafe durch Baden mit verschied. Handelsorten von Hexachlorcyclohexan (I). Bei 5% ig. „Jakutin“-Lsg. (MERCK), 1% I in der Bad-Fl. entsprechend, wurden letale Schäden beobachtet. Nach Herabsetzung der Jakutin-Konz. auf 2% (bei Lämmern 1%) sind die Bäder als physiol. unschädlich u. denen auf Phenol-, Kresol- u. Polysulfidbasis als überlegen zu bezeichnen. Eine Schädigung der Wollfaser wurde nicht festgestellt. (Tierärztl. Umschau 5. 24—26. Jan. 1950. Lohrmannshof/Bay.)

KLOCKMANN. 6312



H. G. Fiedler, *Studien zur Biologie und Bekämpfung der Kaffeewanzen (Antestia lineaticollis Stal. und A. faceta Germ.) in Ostafrika*. Bei der Bekämpfung der Kaffeewanzen haben sich die sonst hochwirksamen Kontaktinsekticide, wie z. B. DDT u. Benzolhexachlorid, nicht bewährt, weil sie gleichzeitig die natürlichen Schädlinge dieser Parasiten vernichten. Gut geeignet sind hingegen Fraßgifte, wie sie die Arsenzuckerkörner darstellen, da sie den Hauptparasiten der Kaffeewanzen, *Corioxenos antestiae*, nicht schädigen. (Z. angew. Entomol. 31. 473—99. Jan. 1950.) LAPP. 6312

W. E. Ripper, R. M. Greenslade und G. S. Hartley, *Ein neues Insekticid, das Bis-[bis-(dimethylamino)-phosphonsäure]-anhydrid*. Das von SCHRADER aufgefundene Bis-[bis-(dimethylamino)-phosphonsäure]-anhydrid (I) hat die Eig., von den Pflanzen aufgenommen zu werden, so daß diese Pflanzen nicht nur an der gespritzten Stelle, sondern insgesamt giftig für manche Schädlinge werden. I ist kein Kontaktgift, sondern ein Fraßgift. Auch für Warmblüter besteht hohe Toxizität. Seine Wrkg. hält mehrere Wochen an. (Bull. entomol. Res. 40. 481—501. Febr. 1950.) LAPP. 6312

Pal Chemicals Ltd., Großbritannien, *Insekticide*. Die wasserlös. Mischung aus einem Polyphosphat (I), bes. Hexäthyltetraphosphat (II) oder Tetraäthylpyrophosphat, u. einem wasserfreien Benetzungsmittel, mit welchem I mischbar bzw. welches ohne Zusatz eines Hilfslösungsm. in I lösl. ist, bes. dem vollkommen wasserfreien Kondensationsprod. eines Polyalkohols (Carbowax, Emulgator, Lubrol u. dgl.) oder einem wasserfreien quaternären  $\text{NH}_4$ -Salz, bildet ein wirksames Mittel zur Bekämpfung von Baum- oder Blattläusen u. Milben. Wegen der Wasserempfindlichkeit der genannten Polyphosphate muß die Mischung bis zu ihrem Verbrauch in vollkommen wasserfreiem Zustand gelagert werden. Ihre Wrkg. kann durch Zusatz eines weiteren Insekticids, bes. eines chlorierten KW-Stoffs, z. B. 1.1-Bis-[p-chlorphenyl]-2.2.2-trichloräthan, u. erforderlichenfalls eines in viel W. lösl., nicht entflammbaren Hilfslösungsm., bes. Äthylphosphat oder Monochlorbenzol, noch universeller gestaltet werden. — Man mischt 100 Volumenteile II mit 5 Gewichtsteilen eines Prod., das aus Lubrol „W“ durch Dest. zur Entfernung des W. hergestellt wird, in der Wärme u. füllt die Mischung nach dem Abkühlen in trockene, luftdichte Behälter. — Weitere Beispiele. (F. P. 955 131 vom 6/11. 1947, ausg. 6/1. 1950. E. Priorr. 11/10., 9/12. 1946 u. 2/10. 1947.) ASMUS. 6313

Pest Control Ltd., Großbritannien, *Insektenvertilgungsmittel*, bes. 4.4'-Dichlordiphenyl- $\beta$ . $\beta$ . $\beta$ -trichloräthan (I) oder  $\gamma$ -Hexachlorbenzol, werden mit einer dünnen Schicht einer wasserlös. Substanz überzogen, die nur von schädlichen Insekten verdaut wird, für unschädliche (Hymenopteren) aber unverdaulich ist u. dadurch für die letzteren in eine unschädliche Form übergeführt. Man erreicht dies, indem man die giftige Substanz in der Lsg. des Überzugsmittels, in der sie selbst nicht lösl. sein darf, suspendiert u. die Mischung trocknet u. pulverisiert, oder indem durch Zugabe eines Fällungsmittels zu der Suspension das Überzugsmittel auf den suspendierten Teilchen niedergeschlagen wird. Als Überzugsmittel werden Proteine, z. B. Casein oder Zein u. Polysaccharide, z. B. abgebaute Cellulose, angewandt. Das Aufbringen des Überzugsmittels kann in mehreren Phasen erfolgen. Es kann auch nach dem Aufbringen gehärtet werden. — Man stellt eine Suspension aus 1 (Teil) I in 1 alkal. Casein u. 4 W. her (Größe der suspendierten Teilchen  $< 2 \mu$ ), gibt dazu eine alkal. Caseinlg. u. fällt aus der Mischung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. wss.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. das gesamte Casein mit dem suspendierten I. Die mkr. Unters. des Fällungsprod. zeigt, daß jedes I-Teilchen von einer dünnen Caseinschicht umschlossen ist. Das Fällungsprod. ist nur gegen solche I empfindlichen Insekten wirksam, die Casein verdauen können. — Weitere Beispiele. (F. P. 952 554 vom 28/8. 1947, ausg. 21/11. 1949. E. Priorr. 20/11. 1945, 17/12. 1946 u. 30/7. 1947.) ASMUS. 6313

Imperial Chemical Industries Ltd., Großbritannien, *Insektenvertilgungsmittel enthaltende Räucher-mischungen*. Man mischt ein verdampfbares Insekticid, bes.  $\alpha$ . $\alpha$ -Bis-p-chlorphenyl- $\beta$ . $\beta$ . $\beta$ -trichloräthan oder Hexachlorcyclohexan (I), mit einem bei der therm. Zers. gaserzeugenden Mittel, bes.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , u. einer geeigneten Menge eines Sensibilisierungsmittels für die therm. Zers. des gaserzeugenden Mittels. Bei einer lokalen Erhitzung der Mischung pflanzt sich die dort eingeleitete, unter Gasentw. exotherm. verlaufende Zers. des gaserzeugenden Bestandteils allmählich von selbst durch die übrige Mischung hindurch fort u. entwickelt dabei die zur Verdampfung (nicht Zers.) des Insekticids, das dadurch in ein Aerosol übergeführt wird, notwendige Wärme. Als Sensibilisierungsmittel werden bes. angewandt die Hypophosphite von  $\text{NH}_4$  sowie der Alkalien u. Erdalkalien, die Oxalate von Fe u. Sn, Fe-Formiat, -Acetat (bas.) oder -Citrat,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (wasserfrei),  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ , die Chromite von Cu u. Ni sowie die in F. P. 926 102 genannten Chromate. Die Mischung wird, als Pulver oder zu Pastillen komprimiert, zum Schutze gegen Feuchtigkeit mit einer Umhüllung versehen u. durch



Anzünden mit einem Streichholz zur Rk. gebracht. — Beispiel: 48 (Teile)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 12  $\text{NH}_4$ -Hypophosphit u. 40 I werden vermisch u. zu Pastillen (17,5 g) verpreßt. Die maximale Zersetzungstemp. der Pastille in der Reaktionszone beträgt  $350^\circ$ . — Weitere Beispiele mit Ba-Hypophosphit u.  $\text{KMnO}_4$  als Sensibilisierungsmittel. (F. P. 952 628 vom 1/9. 1947, ausg. 21/11. 1949. E. Prior. 18/9. 1946.) ASMUS. 6313

### VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**G.-A. Baudart, Dänischer Kryolith.** Überblick über Vork., Zus., Produktions- u. Verbrauchszahlen des bei Ivigtut (Grönland) gewonnenen Kryoliths, das in reinem Zustand 53,98 (%) F, 12,80 Al, 32,75 NO, 0,30  $\text{SiO}_2$  u. 0,04 Fe enthält. (Revue Aluminium 27. 1—2. Jan. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6354

**E. Whitehead, Anwendung selbsttätiger Überwachung bei Siemens-Martin-Ofen.** Besprochen werden der Zweck u. die Ziele der Ofenüberwachung. Als bes. notwendig erweist sich die Steuerung des Gas-Luft-Verhältnisses, die Messung des Herdraumdrucks u. der Gewölbetemp. u. die selbsttätige Umsteuerung. Fehler bei den Meßgeräten sind dadurch bedingt, daß der Ofen nicht ganz ein reiner schwarzer Körper ist, ferner durch den Rauch u. Dunst, die im Gesichtsfeld der Meßgeräte liegen, sowie durch Temperaturschwankungen des Ofengewölbes. Angegeben werden Werte für die Meßgenauigkeit des Gas-Luft-Verhältnisses, der Gewölbetemp., des Ofendrucks u. der Umstellzeit. Die Wirkungsweise der einzelnen selbsttätigen Geräte u. ihre Verwendung im Siemens-Martin-Ofen werden beschrieben. (J. Iron Steel Inst. 163. 1—8. Sept. 1949. Appleby-Frodingham Steel Co.) HOCHSTEIN. 6370

**Robert Hamacher, Elektroöfen in der Härterei.** Überblick. (Werkstatt u. Betrieb 83. 14—15. Jan. 1950. Veckerhagen, Weserbergland.) HABEL. 6370

**E. W. Voice, Ein radioaktives Verfahren zur Bestimmung der Gasdurchgangszeiten durch einen Hochofen im Betrieb.** Beschrieben wird ein neues radioakt. Spurverf., um zu zeigen, wie die Gasdurchgangszeit in einem in Betrieb befindlichen Hochofen gemessen werden kann. Als radioakt. Spurgas muß ein inertes Gas verwendet werden, das unverändert die Hochtemperaturzone des Hochofens durchlaufen kann. Hierfür standen Radon u. Xenon zur Verfügung. Bei den Verss. wurde trotz seines hohen Mol.-Gew. u. der hiermit verbundenen Gefahr einer Absorption durch C das leicht erhaltliche Radon verwendet. Die Ergebnisse, die beim ersten Vers. an einem Hochofen von etwa 6 m Durchmesser erhalten wurden, werden dazu benutzt, um das Verf. zu erläutern. Jedoch reichen die bisherigen Ergebnisse zur Beurteilung der absol. Richtigkeit der Gasgeschwindigkeitswerte nicht aus. (J. Iron Steel Inst. 163. 312—15. Nov. 1949. Field Trials Section of the Iron Making Dide.) HOCHSTEIN 6400

**Carl W. Pfannenschmidt, Das Roheisen in der Eisengießerei.** Geschichtlicher u. techn. Überblick. (Neue Giesserei 37. ([N. F.] 3.) 105—13. 23/3. 1950. Köln-Deutz.) HABEL. 6400

**W. Patterson, Sphärolithisches Gußeisen, ein neuer Werkstoff.** Überblick über die Entw. des „hochwertigen Grauguß“ u. des sphärolit. Gußeisens (*nodular cast iron* oder *ductile cast iron*). Letzteres wird in England durch Zugabe von Cer u. in USA durch Zugabe von Mg (als Cu-Mg- u. Ni-Mg-Vorlegierungen) hergestellt. Eigg. u. Verwendungsgebiete des sphärolit. Gußeisens werden kurz erörtert. (Werkstatt u. Betrieb 83. 18—20. Jan. 1950. Ludwigsburg.) HABEL. 6404

**D. Binnie, Untersuchungen mit kleinen Blöcken aus unruhigem Stahl.** Blöcke aus unruhigem Stahl mit Gewichten bis zu 175 kg wurden in Hämatit-, Kupfer- sowie in teilweise oder ganz mit feuerfesten Stoffen ausgekleidete Kokillen vergossen, um die Wirkg. der Kokillenabschreckwirkg. u. der feuerfesten Auskleidung auf die Randblasenbildung zu vergleichen. Es wurde gefunden, daß die mit feuerfesten Stoffen ausgekleideten Kokillen die Tiefe der Randblasen auf ungefähr die Hälfte von der der Metallkokillen verringern. Die chem. Analyse der Randzone u. des Blockkernes war bei Verwendung der Kokillen mit feuerfester Auskleidung reiner u. gleichmäßiger Hämatit- u. Kupferkokillen ergaben hinsichtlich der Randzontentiefe keine merklichen Unterschiede. Die chem. Analyse zeigt, daß den ausgekleideten Kokillen gegenüber dem Eisenkokillen bei der Herst. von unruhigem Stahl der Vorzug zu geben ist. (J. Iron Steel Inst. 163. 159—67. Okt. 1949. Irlam, Lancs., Lancashire Steel Corp.) HOCHSTEIN. 6408

**Angelica Schrader, Risse in stählernen Lokomotiv-Feuerbüchsen.** Untersucht wurden Ausschnitte aus schadhafte Feuerbüchsen aus alterungsbeständigem Stahl mit einem feinkörnigen, gleichmäßigen Gefüge aus Ferrit u. Perlit. Gefügeunterss. u. Aussehen der Bruchfläche lassen erkennen, daß die Schäden durch Spannungen u. Korrosion verursacht sind. Die Spannungen führen, bes. im Grund von Korrosionsnarben, zu feinen Spannungsrissen, deren Flächen durch Spaltkorrosion sofort korrodieren u. sich bei jedem Erlitzen



u. Abkühlen weiter fortsetzen. Abhilfe gegen die beobachtete Ribßldg. wird weniger von der Werkstoffseite zu suchen sein, bes. weil auch an den in USA verwendeten Feuerbüchsen aus Stahl mit 0,10—0,15% C u. ca. 0,5% Mo die gleichen Ribßerscheinungen beobachtet wurden. (Stahl u. Eisen 70, 291—92. 30/3. 1950.) HABEL 6408

Heinrich Arend und Werner Neuhaus, *Zur Bestimmung der Härbarkeit von Stahl*. Verss. ergaben, daß sich für jeden Stahl bei kontinuierlicher Abkühlung eine bestimmte Kurve der Härte in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit ergibt. Es werden verschied. Möglichkeiten besprochen, diese Kurven für den prakt. Gebrauch auszuwerten u. die Härbarkeit durch einen Zahlenwert darzustellen. Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, hierdurch die günstigsten Härtebedingungen zu ermitteln. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 615—18. 22/12. 1949. Mülheim [Ruhr] bzw. Ebingen.) HABEL 6410

Heinrich Arend und Werner Neuhaus, *Die Schweißbarkeit niedriglegierter, molybdänfreier Baustähle*. An verschied. dicken Blechen aus mehreren Cr-Mn- u. einem Cr-Mn-V-Stahl wurden Schweißverss. mit einer umhüllten Flußeisenelektrode u. 2 umhüllten legierten Elektroden durchgeführt. Die Bleche u. die Schweißverb. wurden verschied. Wärmebehandlungen unterworfen u. die mechan. Eigg. ermittelt. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß ein Cr-Mn-Stahl mit 0,18—0,25 (%) C, 0,7—0,9 Cr, 1,5—1,7 Mn, bis 0,4 Si, bis 0,03 P u. bis 0,3 S u. ein Cr-Mn-V-Stahl mit 0,27 C, 0,81 Cr, 1,13 Mn, 0,20 V, 0,31 Si, 0,032 P u. 0,018 S als Austauschwerkstoff für Cr-Mo-Stahl mit 0,26 C, 0,95 Cr u. 0,22 Mo bei Verwendung geeigneter Elektroden brauchbar sind. Auf Vorteile einer Vergütung nach dem Schweißen wird hingewiesen. (Eisen- u. Metall-Verarb. 1. 597—600. 8/12. 1949. Mülheim [Ruhr] bzw. Ebingen.) HABEL 6410

Ernst Kunze, *Die Tieftemperaturbehandlung von Stählen*. Krit. Auswertung des Schrifttums über die Tieftemperaturbehandlung bes. von Schnellarbeits-, Werkzeug- u. Einsatzstählen. Diskussion. (Stahl u. Eisen 70, 227—33. 16/3. 1950. Krefeld.) HABEL 6410

Raymond Chevigny und Robert Syre, *Widerstand von Aluminiumlegierungen gegen Fließen*. Die Widerstandsfähigkeit von Metallen bei hohen Temp. wird bes. durch ihren Widerstand gegen Kriechen charakterisiert. Aus Verss. der Vff. geht hervor, daß bei den hier untersuchten Al-Legierungen nach 500std. Kriechverss. bei 572° F (300° C) u. bei einer Belastung von 8,534—10,670 lbs. p. s. i. (6—7,5 kg/mm<sup>2</sup>) die Längenzunahme 0,2% nicht übersteigt. Die Legierungen können bei 660° F (350° C) verwendet werden. Zusätze von Cu, Mg, Fe, Ni, Mn u. Cr wirken günstig auf das Verh. der Al-Legierungen. Dagegen haben bereits Spuren von Si einen schädlichen Einfl. auf das Kriechen. Die Verwendung von Reinstaluminium als Ausgangsstoff vergrößert die Widerstandsfähigkeit der Legierungen bei erhöhten Temperaturen. (Revue Aluminium 27, 43—47. Febr. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6442

Rolf Schwalbe, *Die Prüfung von Eisenpulvern und Sinterisen*. Besprochen werden die Prüfverf. für die chem. u. physikal. Eigg. von Eisenpulvern. Es wird auf die Notwendigkeit einer Vereinheitlichung der physikal. Prüfverf. für jede Kenngröße hingewiesen. Das offensichtlichste Merkmal aller Sintererzeugnisse ist ihre Porigkeit. Es wird dargelegt, daß die für Stahl gebräuchlichen mechan. Prüfverf. auch bei Sintererzeugnissen anwendbar sind. (Stahl u. Eisen 70, 219—27. 16/3. 1950. Krebsöge/Rhld.) HABEL 6474

Rudolf Berthold, *Ein neuer Wanddickmesser für ferromagnetische Werkstoffe*. Nach Erörterung der bisher entwickelten Verf. zur zerstörungsfreien Wanddickenprüfung von solchen Körpern, die nur von einer Seite aus für die Messung zugänglich sind, wird ein neues einfaches, jedoch auf ferromagnet. Bauteile mäßiger Dicke beschränktes Verf. beschrieben, bei dem als Maß der Wanddicke die Energie eines magnet. Feldes dient, die beim Abschalten eines auf den Prüfling aufgesetzten Gleichstrom-Elektromagneten frei wird. Das Gerät wird erläutert. (Stahl u. Eisen 70, 233—34. 16/3. 1950. Wildbad/Schwarzwald.) HABEL 6480

L. G. Awruch, *Versuch für automatisches Schweißen unter einem Flußmittel im chemischen Maschinenbau*. Automat. Schweißen unter dem Flußmittel AN-348 gewährleistet hohe mechan. Eigg. der Schweißverb. ohne Schweißrißbildung. Jedoch war das Brennen des Lichtbogens nur ungenügend beständig. Die Bldg. der Schweißnaht war etwas schlechter als bei Verwendung des Flußmittels AN-3. Mit zunehmenden Zusatz des Flußmittels AN-3 zum Mittel AN-348 wird die Beständigkeit des Lichtbogens u. die Nahtbldg. verbessert. Die besten Ergebnisse wurden bei einem 50%ig. AN-3-Zusatz erzielt. Bei Zusätzen über 50% lag die Gefahr von Schweißrißbldg. vor. Die beiden Schweißmittel müssen gut durchgemischt werden. (Авторенное Дело [Autogene Ind.] 1949. Nr. 9. 18—19. Sept.) HOCHSTEIN. 6506

—, *Französische Elektroplattierpraxis*. Beschreibung einer modernen Galvanik mit Vorr. u. Verf. zur elektrolyt. Entfettung, anod. Ätzen, zum Oxydieren von Cu, vernickeln,



verzinken u. verchromen. Das verwendete W. wird durch Permutitfilter enthärtet. Alle Badlsgg. werden in Zentrifugalfiltern filtriert. (Metal Ind. [London] 75. 330—32. 14/10. 1949. Arcueil [Seine], Japy Works.) MARKHOFF. 6512

—, *Besondere Plattierungsfragen in der Automobilindustrie.* Bericht über einen Vortrag von W. MILLER sowie die Diskussion. Es wird bes. die Schichtdicke elektrolyt. Cr-Überzüge u. der Cu- u. Ni-Zwischenschichten besprochen, u. zwar für Teile aus Stahl u. aus Zn-Spritzguß. Schichtdicke der Cu-Schicht auf Stahl: 0,0013, auf Zn-Spritzguß 0,013 mm; der Ni-Schicht auf Stahl 0,0325, auf Zn-Spritzguß 0,025 mm, der Cr-Schicht auf Stahl u. Zn-Spritzguß 0,00025 mm. Für starker Korrosion ausgesetzte Teile sollen Zn- u. Co-Überzüge von 0,0125 mm aufgebracht werden. (Metal Ind. [London] 75. 516—18. 16/12. 1949.) MARKHOFF. 6516

Maurice Victor, *Die Spritzmetallisierung von Trägern für Hallenkonstruktionen mit Aluminium.* Die Träger von beliebig großer Länge werden nach dem Sandstrahlen unter mehreren, hinter- u. nebeneinander angeordneten Metallspritzpistolen entlang geführt. Man verwendet zum Aufspritzen Al-Draht mit 99,5% Al. Als Brenngas kommt Leuchtgas zur Verwendung. Beschreibung der Anlage. — Abbildungen. (Revue Aluminium 27. 17—19. Jan. 1950.) MARKHOFF. 6516

M. H. Orbaugh, *Galvanische Hartnickelüberzüge.* Zusammenfassende Darst. der Vorteile von Hart-Ni-Überzügen gegenüber Cr-Überzügen, der Anwendungsmöglichkeiten u. der Kristallstruktur der Ni-Ndd. aus den verschied. Bädern. Zus. eines Hart-Ni-Bades: 278 g/Liter NiSO<sub>4</sub>, 25,3 g/Liter B(OH)<sub>3</sub>, 2,09 g/Liter NH<sub>4</sub>Cl. Stromdichte: 2,7—5,4 Amp/dm<sup>2</sup>. Behälterauskleidung: Hartgummi, Kunstharz oder Pb. Heizschlangen aus Blei, Glas oder glasartigem Material. Temp. 54,5°, pH 5,75. Die Vorbehandlung von Gegenständen aus Fe erfolgt anod. in 25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, von Cu oder Messing durch kurzes Eintauchen in 35%ig. HNO<sub>3</sub>. (Metal Ind. [London] 75. 555—56. 30/12. 1949.) MARKHOFF. 6520

K. Wickert und J. Kroll, *Metallschwund und Absorption.* Es wird über Unterss. zur Best. der Absorption von in W. gelöstem CO<sub>2</sub> bzw. O<sub>2</sub> an gewöhnlichem Fe-Blech u. an Fe-Blech, das mit Aktivkohle bzw. mit Fe(OH)<sub>3</sub> umhüllt ist, berichtet. Aus den Gewichtsverlusten der Blechproben geht hervor, daß die Korrosionsverluste sowohl in CO<sub>2</sub> als auch in O<sub>2</sub> an den mit Aktivkohle umhüllten Proben am höchsten sind, weil Aktivkohle ein starkes Absorptionsmittel für CO<sub>2</sub> ist. Dagegen sind die Korrosionsverluste bei dem mit Fe(OH)<sub>3</sub> umhüllten Fe am niedrigsten, weil das Fe(OH)<sub>3</sub> das CO<sub>2</sub> bzw. den O<sub>2</sub> chem. bindet. Weiter ergibt sich aus den Unterss., daß Ablagerungen auf Metallen die Korrosion erheblich beeinflussen können. Ob die Beeinflussung im Vgl. zu der von Ablagerungen freien Metalloberfläche negativ oder positiv ist, wird durch die Art der Absorption des aggressiven Bestandteils des W. an den Ablagerungen bestimmt. Werden die aggressiven Bestandteile des W. (O<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub>) physikal. von den Ablagerungen absorbiert (Aktivkohle), dann steigt der Korrosionsverlust, werden sie dagegen chem. absorbiert [Fe(OH)<sub>3</sub>], dann fällt der Korrosionsverlust im Vgl. zu der von den Ablagerungen freien Metalloberfläche. (Werkstoffe u. Korros. 1. 105. März 1950. Berlin.) MEYER-WILDHAGEN. 6538

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Robert B. Booth, Springdale, und Roy A. Pickens, Stamford, Conn., V. St. A., *Flotation von sulfidischen Kupfererzen mittels Ligninsulfonaten.* Neben den üblichen Xanthat-, Dithiophosphorsäure- oder Dithiophosphat-Sammlern in einer Menge von 0,01—0,5 lbs/ton (0,005—0,22 kg/t) werden der Erztrübe 0,01—0,30 lbs/ton (0,005—0,14 kg/t) Alkali- oder Erdalkali-Ligninsulfonat, bes. Ca-, daneben Na-, NH<sub>4</sub>-, Ba- oder Mg-Ligninsulfonat zugesetzt, das durch seine oberflächenmodifizierende Wrkg. auf die Erzteilchen die selektiven Sammlereigg. wesentlich verbessert u. durch Verminderung des Cu-Verlustes in den Flotationsrückständen das Gesamtausbringen erhöht. Das Verf. ist mit gleichem Erfolg für mit Pyrit, Molybdänglanz, gediegenem Cu, Bornit, Lasurstein, Malachit u. Chrysokoll vergesellschaftetem Kupferglanz (Cu<sub>2</sub>S), Kupferindig (CuS) oder Kupferkies (CuFeS<sub>2</sub>), wie für Cerussit oder Anglesit enthaltenden Bleiglanz u. für Willemit, Zinkspat oder Galmei enthaltende Zinkblende geeignet. (A. P. 2 485 083 vom 4/1. 1946, ausg. 18/10. 1949.) WÜRZ. 6363

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Samuel P. Moyer, Greenwich, Conn., V. St. A., *Flotation von titanhaltigen Erzen.* Zwecks Entfernung des meist als Apatit vorliegenden P-Geh. aus Ti-haltigen oxyd. Erzen mit silicat. Gangart, wie *Ilmenit*, *Rutil*, *Nelsonit* (bestehend aus *Ilmenit*, *Magnetit*, *Hämatit*, *Rutil*, *Apatit*, Quarz u. Silicaten) wird das schon während der Zerkleinerung weitgehend entschlämmt Erz einer 2stufigen anion. Flotation unterzogen. In der 1. Stufe in Ggw. eines Anionsammlers aus der Gruppe der höheren Fettsäuren, Tallöl, Harzsäuren, Naphthensäuren bzw. deren Gemische oder Na-, K- oder NH<sub>4</sub>-Seifen (vorzugsweise 0,25—5,0 lbs/ton = 0,1—2,3 kg Tallöl-Na-Seife) wird ein SiO<sub>2</sub>- u. silicatifreies Mischkonzentrat erzielt. Dieses wird zwecks



Entaktivierung des Ilmenits mit 1—3 lbs. (0,45—1,36 kg) eines wasserlös. Alkalisilicates u. 0,1—0,5 lbs. (0,05—0,2 kg) NaOH, KOH oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  je t verrührt u. dann unter Zugabe von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  der Menge des in der 1. Stufe benutzten Sammlers nachflotiert, wobei ein reines Phosphatkonzentrat ausgeschwommen u. ein Ilmenitrückstand mit weniger als 0,1%  $\text{P}_2\text{O}_5$  gewonnen wird. — Schaubild. (A. P. 2 494 139 vom 20/12. 1945, ausg. 10/1. 1950.) WÜRZ. 6363

Robert Krai, Straßburg, *Herstellen von Gußeisen mit geringem Kohlenstoffgehalt* durch Schmelzen eines Fe-haltigen Ausgangsstoffes im Kontakt mit C. Zur Vermeidung einer Aufkohlung des fl. Metalls wird es, wenn es seine höchste Temp. erreicht hat, prakt. ganz von dem Kontakt mit dem C befreit u. in einen Vorherd geleitet, wo es sich sammelt. (Schwz. P. 263 328 vom 22/4. 1947, ausg. 16/11. 1949. F. Prior. 24/4. 1946.) HABEL. 6409

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung einer hitzebeständigen austenitischen Legierung*. Eine Legierung, die 15—35% Ni, 20—40% Co, 17—22% Cr, 3—15% Mo, 1—9% W, 0,5—3% Mn, 0,1—0,7% Si u. weniger als 0,2% C enthält, während der Rest aus Fe mit weniger als 0,5% Verunreinigungen besteht, wobei diese Legierung ein Verhältnis unter den die Legierung bildenden Komponenten von % Mo + 0,8 (% Cr) + 0,75 (% W + % Mn) + 1,2 (% Si) — 0,25 (% Ni) — 0,125 (% Co) = 19—24 aufweist, wird einer Ausscheidungshärtungsbehandlung unterzogen. Hierzu wird die Legierung vorzugsweise von einer Temp. zwischen 1200 u. 1300° abgeschreckt u. bei einer Temp. zwischen 800 u. 930° gealtert. — Hohe Korrosionsfestigkeit, Zugfestigkeit u. Kriechwiderstandsfähigkeit bei Temp. von 800° u. darüber. (Schwz. P. 263 073 vom 13/9. 1946, ausg. 1/11. 1949. A. Prior. 29/9. 1944.) HABEL. 6411

Edgar Marburg, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Niedriglegierter, Titan enthaltender Stahl*. Der höchste Baustahl enthält 0,02—0,2 (%) C, 0,3—2 Cr, 0,02—1 Cu, 0,02—0,3 Ti, 0,1—1,5 Mn, 0,02—1 Si, 0,02—0,2 P, bis 0,05 S u. als Rest Fe, u. gegebenenfalls auch 0,25 Ni. Vorzugsweise enthält der Stahl 0,05—0,14 C, 0,5—1,5 Cr, 0,3—0,5 Cu, 0,03—0,18 Ti, 0,1—0,3 Mn, 0,07—0,18 P u. als Rest die Gehh. eines n. Stahles. — Der Stahl besitzt hohe Zugfestigkeit verbunden mit Duktilität, Korrosionswiderstand u. Schweißbarkeit, ohne brüchig zu werden. (A. P. 2 495 854 vom 14/8. 1942, ausg. 31/1. 1950.) HABEL. 6411

A. Finkl & Sons Co., Chicago, V. St. A., *Stahllegierung, besonders für Warmarbeitswerkzeuge zum Schmieden u. Pressen*, enthält außer Fe noch 0,45—0,60 (%) C, 0,85—1,15 Cr, 1,0—1,75 Ni, 0,9—1,1 Mo, 0,45—0,65 Mn u. 0,5—1,0 Si. Als Beispiel ist angegeben ein Stahl mit 0,5 C, 1 Cr, 1,5 Ni, 1 Mo, 0,55 Mn u. 0,8 Si. (Schwz. P. 263 329 vom 2/6. 1947, ausg. 16/11. 1949. A. Prior. 4/4. 1942.) HABEL. 6411

Hartford National Bank and Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., *übert. von: Mari Johan Druyvesteyn und Jan Laurens Meyering, Eindhoven, Holland, Härten von Legierungen durch Eindiffundieren eines Metalloids*. Ein Einkristall (z. B. Draht von 3,5 mm Durchmesser u. 60 mm Länge) aus Ag mit 0,3% Mg, oder aus Cu mit 0,2% Be oder aus Fe mit 2% Al wird auf etwa 950° erhitzt u. es wird bei dieser Temp.  $\text{O}_2$  in den Körper eindiffundiert. Dann wird der Metallkörper verformt, z. B. zu einem Band ausgewalzt, u. anschließend bei etwa 800° in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erhitzt. (A. P. 2 493 951 vom 3/5. 1946, ausg. 10/1. 1950. Belg. Prior. 8/2. 1945.) MEYER-WILDHAGEN. 6493

Garrett Corp., *übert. von: Harold Hutchin Block, Los Angeles, Calif., V. St. A., Niedrigschmelzendes Flußmittel zum Härten* besteht aus einer Mischung aus Alkali- u. Erdalkalihalogeniden, der bis zu 5% Si-Halogenide u. Si-Hydride bzw. Li-Polyhalogenide oder -polyhydride zugesetzt sind. Das breiartige Mittel besteht z. B. aus 46 (%) KCl, 37 LiCl, 5 NaCl, 2 SrCl<sub>2</sub>, 10 CaF<sub>2</sub>, 2 SiCl<sub>4</sub>. Als Si-Halogen- bzw. Si-Wasserstoffverb. können z. B. verwendet werden: SiH<sub>3</sub>Br, SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiBr<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SiHF<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, auch S-haltige Si-Halogenide, wie SiSB<sub>3</sub>, oder SiCl<sub>3</sub>HS werden benutzt. (A. P. 2 498 199 vom 3/12. 1945, ausg. 21/2. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6505

Standard Steel Spring Co., Coraopolis, *übert. von: Milton B. Hammond, Edgeworth, und Glade B. Bowman, Coraopolis, Pa., V. St. A., Elektrolyt zum elektrolytischen Polieren von Stahl und Eisen* besteht aus einer Lsg. von 55—85 (Gew.-%)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 0,1—4  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 7—30 W., 1—15 eines Mono-, Di- oder Trialkaliphosphates oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  u. mindestens 0,5 eines Alkalisulfates. Temp. etwa 190° F (88° C). Stromdichte 285 Amp./sq.ft. (29,5 Amp./dm<sup>2</sup>), Behandlungszeit 1—20 Minuten. Beispiel: 68 (Gew.-%)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 4  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 24 W., 2  $\text{N}_3\text{PO}_4$ , 2  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,5 Gelatine. Die Angaben sind auf 100%ig. Säure berechnet. Durch den Zusatz von  $\text{SO}_4$ -Ionen fällt beim Arbeiten mit der Lsg. das sich anod. lösende Fe als Sulfat aus, so daß der Fe-Geh. der Lsg. gering bleibt. (A. P. 2 493 579 vom 8/3. 1947, ausg. 3/1. 1950.) MARKHOFF. 6515

Sol B. Witzer, Washington, D. C., V. St. A., *Erzeugung von Metallüberzügen mit Hilfe des Thermitverfahrens*. Ein Gemisch bestehend aus einem Oxyd des Überzugsmetalle,



z. B. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, SnO<sub>2</sub>, u. einem reaktionsfähigen Metall, z. B. Al wird auf das hoch erhitzte, zu überziehende Metall, z. B. Fe, aufgebracht. Durch die hohe Temp. wird eine Rk. zwischen den beiden Komponenten ausgelöst. Das Al wird oxydiert u. das Oxyd des Überzugsmetalle zum Metall reduziert. Das Verf. wird zweckmäßig mit dem Walzprozeß (bei Blechen) oder dem Ziehen (bei Drähten) verbunden, wodurch das entstandene, geschmolzene Metall auf dem Grundmetall verteilt u. mit ihm verbunden wird. (A. P. 2 496 971 vom 24/4. 1943, ausg. 7/2. 1950.) MARKHOFF. 6517

Vandervell Products Ltd., übert. von: David Frederik Green und John Ernest Salmon, London, England, *Galvanische Indiumüberzüge*. Zur elektrolyt. Abscheidung von In wird ein Elektrolyt verwendet, der 5—40 (g/Liter) In, 5—40 Dextrose (Dextrose: In = 1:1), 6—135 NaOH bzw. KOH u. NaCN oder KCN (das 1- bis 5fache an In) enthält. Der Elektrolyt wird folgendermaßen hergestellt: 30 g In werden in konz. HCl gelöst u. die Lsg. bis zum Beginn der Kristallisation des Chloride eingedampft. Die Kristalle werden in 100 cm<sup>3</sup> dest. W. gelöst. Eine 2. Lsg. wird durch Lösen von 110—150 g KCN in 200 bis 250 cm<sup>3</sup> kalten dest. W. u. Zufügen einer kalten Lsg. von 30 g Dextrose in 50 cm<sup>3</sup> dest. W. hergestellt. Eine 3. Lsg. besteht aus 50—100 g KOH u. 50—100 cm<sup>3</sup> dest. Wasser. Die 1. Lsg. wird nun tropfenweise der 2. Lsg. unter Rühren zugefügt (Temp. unter 30°); dann wird die 3. Lsg. zugefügt. Stromdichte 3 Amp/dm<sup>2</sup>. Der Elektrolyt ist sehr beständig u. gibt gute Stromausbeuten. (A. P. 2 497 988 vom 11/7. 1945, ausg. 21/2. 1950. E. Prior. 22/5. 1943.) MARKHOFF. 6517

Harshaw Chemical Co., Elyria, übert. von: Karl S. Willson, und David G. Ellis, Cleveland, Ohio, V. St. A., *Glänzende, galvanische Kupferniederschläge*. Als Glanzmittel werden cyanikal. Verkupferungsbädern folgende Stoffe zugesetzt: β-Mercaptoäthanol (I), Dithiodiglykol, β,β'-Dioxyäthylsulfid oder Thioglykolsäure. Man erhält eine glänzende Cu-Abscheidung. Beispiel: 30 (g/Liter) CuCN, 12 freies NaCN, 4 l. p<sub>H</sub> 8,5 Temp. 140° F (60° C). Stromdichte 30 Amp/sq.ft. (3,2 Amp/dm<sup>2</sup>). (A. P. 2 495 668 vom 21/12. 1946, ausg. 24/1. 1950.) MARKHOFF. 6517

Celanese Corp. of America, Del., übert. von: George Schneider, South Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von Spinndüsen für Kunstfasern*. Der mit Düsenöffnungen von 0,052 mm Durchmesser versehene Düsenkörper aus nicht rostendem Stahl wird elektrolyt. verchromt (Elektrolyt: 125 (g/Liter) CrO<sub>3</sub>, 1 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Pb-Anode; Stromdichte 250 Amp/sq.ft. (26,75 Amp/dm<sup>2</sup>), 45°, bis der Durchmesser der Düsenöffnungen sich durch den Cr-Nd. auf etwa 0,028 mm verringert hat. Die so hergestellten Düsen sind hart, verschleißfest u. korrodieren nicht. — Zeichnung. (A. P. 2 496 961 vom 15/10. 1946, ausg. 7/2. 1950.) MARKHOFF. 6519

International Nickel Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Robert Horace Rogge, Evanstone, Ill., und Edward Judson Roehl, Little Silver, N. J., V. St. A., *Galvanisches Vernickeln von Zink und Zinklegierungen*. Als Elektrolyt wird eine wss. Lsg. von Weinsäure u. NiCl<sub>2</sub> verwendet, deren p<sub>H</sub>-Wert zwischen 5,3 u. 6,2 liegt u. mittels NH<sub>4</sub>OH eingestellt wird. Temp. 100° F (38° C), Stromdichte 10—90 Amp/sq.ft. (1,07—9,63 Amp/dm<sup>2</sup>). Beispiel: 30 (g/Liter) Weinsäure, 20 NiCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, p<sub>H</sub> 5,3, durch NH<sub>4</sub>OH eingestellt. Es werden dicke, duktile u. gut haftende Ndd. auf Zn erhalten. (A. P. 2 494 205 vom 5/1. 1946, ausg. 10/1. 1950. Can. Prior. 6/9. 1945.) MARKHOFF. 6521

H. Krause, Die Betriebsüberwachung und Untersuchung galvanischer Bäder und Niederschläge. 2., verb. Aufl. München: Hanser. 1949. (251 S. m. 78 Abb.) D<sub>h</sub> 12,80.

H. Lüpfert, Metallische Werkstoffe. 2., erw. Aufl. Füssen: C. F. Winter'sche Verh. 1949. (XI + 273 S. m. 132 Abb.) = Lehrbücher d. Feinwerktechnik, Bd. 7. DM 12,80.

M. L. Perzowski, Poröse Chromierung. Moskau-Swerdlowsk, Maschgis. 1949. (148 S.) 9 Rbl. 25 Kop. [russ.].

## IX. Organische Industrie.

Victor Perrin, Frankreich, *Reinigung organischer, hydrolysierbarer Verbindungen (Ester, Amide, Ureide usw.)* durch eine oder mehrere Kristallisationen aus sd. W., dad. gek., daß das p<sub>H</sub> der Lsg. auf den Wert eingestellt wird, der der minimalen Zers. entspricht, u. daß dieser Wert beibehalten wird, z. B. mit Hilfe von Puffersubstanzen. Er liegt zwischen 7 u. dem Wert, der an sich der Lsg. der Substanz unter den Reinigungsbedingungen zukommt (im Falle von cycl. Ureiden, wie Barbitursäure u. Alloxan, 3—4). (F. P. 949 476 vom 10/7. 1947, ausg. 31/8. 1949.) DONLE. 6559

Diamond Alkali Co., Cleveland, O., übert. von: Dick M. Warburton, Painesville, O., V. St. A., *Reinigung der bei Alkylierungsprozessen anfallenden Reaktionsflüssigkeiten*. Um die bei Alkylierungsprozessen unter Verwendung von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren in dem fl. Reaktionsprod. dispergierten organ. Metallhalogenidkomplexverb. von



dem Reaktionsprod. abzutrennen, behandelt man die Reaktionsmischung mit einem die Komplexverbb. adsorbierenden Material u. trennt dieses dann durch Filtrieren über gewöhnliches Filterpapier von der Fl. ab. Als adsorbierendes Material eignet sich bes. eine durch Fällung erhaltene Tonerde-Kieselsäure-Komposition, wie sie als Katalysator beim Cracken von KW-stoffölen verwendet wird. Diese kann dann leicht durch mehrmaliges Waschen mit einer wss. Lsg. eines Alkylarylsulfonats regeneriert werden. (A. P. 2 477 871 vom 29/11. 1944, ausg. 2/8. 1949.) BEIERSDORF. 6587

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Stabilisieren von organischen höhermolekularen Verbindungen*, die anorgan. Reste enthalten, die befähigt sind, Säuren zu bilden. Dazu gehören vor allem die Halogenierungsprodd. von Fetten, Ölen, Wachsen, KW-stoffen, wie Naphthalin, Diphenyl oder festen Paraffinen, ferner die polymeren Verb. von Vinylhalogeniden, halogeniertem Vinylacetat, Acrylsäurenitril, Kautschuk oder halogenierten Polymerisaten von Dienen. — Als Stabilisierungsmittel dienen Äther, die mindestens 2 Epoxyäthylgruppen im Mol. enthalten u. einen Kp. oberhalb 300° besitzen, z. B. 1.3-Bis-(2'.3'-epoxy-1'-propoxy)-benzol,  $\alpha$ -(2'.3'-Epoxy-1'-propoxy)-naphthalin, 2.5.7-Tri-(2'.3'-epoxy-1'-propoxy)-dekahydronaphthalin, Bis-(2'.3'-epoxy-1'-propoxy)-cyclohexan. (F. P. 952 879 vom 11/9. 1947, ausg. 25/11. 1949. Holl. Prior. 26/9. 1946.) F. MÜLLER. 6589

Soc. La Cellophane, Frankreich, *Herstellung von 1.1.2-Trichloräthan*. Man chloriert Dichloräthan in Ggw. von ca. 25% feinpulverigem, mit  $H_2$  red. Fe, das in mehreren Portionen, jeweils bei einsetzender Verlangsamung der Rk., zugesetzt wird. Man verwendet  $Cl_2$  in feuchtem Zustand, so daß das sich bildende  $FeCl_3$  in W. gelöst wird u. keinen inaktivierenden, kristallinen Film auf der Metalloberfläche bilden kann.  $Cl_2$  wird mit solcher Geschwindigkeit eingeleitet, daß es nur in geringem Überschuß vorhanden sein kann u. sich eine Temp. von 35—40° einstellt. Ausbeute ca. 85%. — Beispiel. — Verarbeitung auf Vinylidenchlorid. (F. P. 949 151 vom 1/7. 1947, ausg. 23/8. 1949.) DONLE. 510

Standard Oil Development Co. und Kenneth K. Kearby, V. St. A., *Isolierung eines Kohlenwasserstoffes aus Kohlenwasserstoffgemischen, bes. von Butadien aus den Spaltprodd. von Gasöl, die Paraffine, Olefine u. Diolefine enthalten*. Man läßt ein festes, pulverförmiges Adsorptionsmittel, wie Silicagel, unter der Wrkg. seines Gewichtes im Gegenstrom mit einer aufsteigenden  $C_4$ -Fraktion in kontinuierliche Berührung kommen, wobei selektive Adsorption der Olefine erfolgt. Das beladene Material verläßt die Adsorptionskolonne durch ein an ihrem unteren Ende befindliches Rohr u. wird durch eine ansteigende Leitung mit Hilfe von Dampf hochgedrückt. Hierbei werden die Butene desorbiert. Das im Dampf suspendierte Adsorptionsmittel wird in einen Cyclon entladen, in einem Wärmeaustauscher abgekühlt u. von oben der Adsorptionskolonne zugeführt, wo es wieder eingesetzt wird. Die nicht adsorbierten Gase ziehen oben aus der Kolonne ab. Man befreit die aus dem Cyclon austretenden Butene von W. durch Kondensation, verdampft das W. u. verwendet es wieder zum Hochdrücken des die Kolonne verlassenden olefinbeladenen Adsorptionsmittels. Ein Teil der butenreichen Gase wird als eine Art Rückfluß kontinuierlich in die Kolonne von unten eingeleitet. — Das Verf. läßt sich sowohl auf gasförmige wie fl. Gemische anwenden u. eignet sich auch für Abscheidung von arom. Bestandteilen aus ihren Gemischen mit aliph. Stoffen, ferner von  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$  usw. aus Gemengen mit anderen Gasen. — Zeichnung. (F. P. 949 090 vom 8/7. 1947, ausg. 19/8. 1949. A. Prior. 12/2. 1942.) DONLE. 520

Cie. Française Thomson-Houston, Prais, Frankreich, Winton I. Patnode und Robert W. Schiessler, V. St. A., *Herstellung von Tetrachloräthylen und Chlorsilanen* durch Umsetzung von  $CCl_4$  mit Si in Ggw. von metall. Katalysatoren u. vorzugsweise inerten Gasen. Damit die Rk. in Gang kommt, muß eine Temp. von mindestens 80° herrschen. Die beste Ausbeute an oberhalb 100° sd. Prodd. erzielt man, wenn eine Temp. von 200—210° eingehalten wird. — Z. B. leitet man wasser- u.  $O_2$ -freien  $N_2$  mit einer Geschwindigkeit von 300  $cm^3$ /Min. durch  $CCl_4$  bei 25—27°, dann durch ein Rohr, das eine granuliertem Legierung aus 90% Si u. 10% Cu enthält, bei 200—210° (0,4—0,5 g  $CCl_4$ /Minute). Die abziehenden Gase werden kondensiert u. das Kondensat wird fraktioniert. Es enthält  $Cl_2C:CCl_2$  (ca. 30 Gew.-%), Hexachlorsilan  $Cl_3Si-SiCl_3$  u. einen höhersd. Rückstand. Fraktioniert man bei 52 mm Hg, so sammelt sich im Kühler eine weiße, kristalline M., die mit W. unter HCl-Bldg. reagiert. — Auch  $SiCl_4$  wird festgestellt. (F. P. 949 100 vom 8/7. 1947, ausg. 19/8. 1949. A. Prior. 4/3. 1942.) DONLE. 520

B. F. Goodrich Co. und James Alexander Bralley, V. St. A., *Herstellung von Vinylhalogeniden aus Acetylen und Halogenwasserstoffen* unter Verwendung neuer Katalysatoren, die als Hauptbestandteil eine zweiwertige Hg-Verb. umfassen, in der mindestens eine Valenz durch eine  $\beta$ -Halogenvinylgruppe u. die andere gegebenenfalls durch Halogen abgesätt. ist. Solche Verb. sind  $\beta$ -Chlorvinylmercurichlorid (I), Bis-( $\beta$ -chlorvinyl)-Hg.



$\beta$ -Bromvinylmercuribromid, Bis-( $\beta$ -bromvinyl)-Hg,  $\beta$ -Fluorvinylmercurifluorid, Bis-( $\beta$ -fluorvinyl)-Hg usw. — Z. B. gießt man auf 1375 cm<sup>3</sup> Silicagel eine Lsg. von 232 g I in 500 cm<sup>3</sup> Aceton, erhitzt 3 Stdn. auf 100°, bringt die Katalysatormasse, die von dem größten Teil des Acetons befreit ist, in ein Rohr, leitet zuerst kurze Zeit bei niedriger Temp., dann bei 100° ein Gemisch von Acetylen u. HCl (700 bzw. 710 cm<sup>3</sup>/Min.) durch. Nach 2 Stdn. hat man 189 g *Vinylchlorid* (mehr als 90% der Th.) gewonnen. — Weitere Beispiele. (F. P. 949 431 vom 16/7. 1947, ausg. 30/8. 1949. A. Prior. 9/11. 1944.) DONLE 520

Thiokol Corp., Trenton, N. J., übert. von: Joseph C. Patrick, Morrisville, Pa., V. St. A., *Herstellung von Mercaptanen*. a) *Monofunktionelle Mercaptane*. Man stellt zunächst Disulfide her nach der Gleichung:  $RX + NaSSNa + XR = RSSR + 2 NaX$ . Hierbei ist R ein beliebiger organ. Rest, X eine reaktionsfähige Gruppe, z. B. ein Halogen-, Nitrat-, Sulfatrest. Dann läßt man das Disulfid mit NaSH reagieren:  $RSSR + NaSH = RSNa + S + RSH$ . Zur Beseitigung des S gibt man Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> hinzu. Durch Ansäuern erhält man schließlich aus dem gebildeten Mercaptid das Mercaptan. — 2 Moll. Butylchlorid läßt man mit 500 cm<sup>3</sup> einer 2-mol.-Lsg. in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> reagieren in Ggw. von 5 g Mg(OH)<sub>2</sub> u. bei einer Temp. von 60—70°. Nach 1 Stde. ist die Rk. beendet. Die überstehende Fl. wird abgezogen u. mit W. auf 300—400 cm<sup>3</sup> verdünnt. Man löst nun je 1 Mol NaHS u. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in der wss. Dispersion u. erhitzt für 1 Stde. unter Schütteln auf 50—60°. Dann wird mit Essigsäure auf p<sub>H</sub> 6 eingestellt u. das *Butylmercaptan* mit Wasserdampf abgetrieben. Ausbeute: 85—95%. Aus Äthylchlorhydrin wird analog das *Äthylmercaptan* erhalten. — Für R werden als organ. Reste u. a. noch folgende erwähnt: CH<sub>3</sub>-, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, CH<sub>3</sub>-CH = CH-CH<sub>2</sub>-, EH<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-, HOC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, NC(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-. b) *Bifunktionelle Mercaptane*. Man arbeitet nach demselben Prinzip, geht jedoch von einer bifunktionellen organ. Komponente XRX aus. In der beschriebenen Weise läßt sich z. B. der Chloräthoxyäthylchloräthyläther, ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl, in das Mercaptan HSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SH überführen. c) *Trifunktionelle Mercaptane* können analog erhalten werden, wenn man z. B. von folgenden organ. Verbb. ausgeht: XRX, oder X·CH<sub>2</sub>CH = CH·CH<sub>2</sub>·

CH·CH<sub>2</sub>·X, oder  $X \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} X \\ X \end{array}$ . (A. P. 2 479 542 vom 26/8. 1944, ausg. 16/8. 1949.)

BRÜSAMLE 800

Standard Oil Development Co. (Erfinder: Henry O. Wottern), V. St. A., *Herstellung von Ketonen durch katalytische Dehydrierung von sekundären Alkoholen*, die 6—15% W. enthalten, in Ggw. eines Dehydrierungskatalysators, z. B. ZnO u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder ZnO u. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bei 371—537°. — Isopropylalkohol (91%ig) wird z. B. bei 427—482° in Aceton übergeführt. Ebenso sek. Butylalkohol in *Methyläthylketon*. (F. P. 954 196 vom 11/10. 1947, ausg. 20/12. 1949. A. Prior. 31/1. 1947.) F. MÜLLER 710

United States Rubber Co. (Erfinder: Elbert C. Lodd), V. St. A., *Herstellung von Ketonen* durch Rk. eines aliphat. Aldehyds mit einem Allylester einer Monocarbonsäure. — Ein Gemisch von 110 (Teilen) Allylacetat (I), 500 Acetaldehyd u. 8 Dibenzoylperoxyd (III) wird 48 Stdn. im Autoklaven bei 70° erhitzt. Man läßt abkühlen u. fraktioniert. Dabei erhält man *Essigsäure-3-acetopropylester*, Kp., 66,5—67°. — Man erhitzt 132 (Teile) I, 154 n-Butyraldehyd (II) u. 6,3 III; es entsteht *Essigsäure-3-butyropropylester*, Kp., 111—114°. — Aus II u. Essigsäure-2-acetoxymethylallylester entsteht *Essigsäure-2-acetoxymethyl-3-butyropropylester*, Kp., 154,9°. — An Stelle des Allylesters können auch andere 2-Propenylverbb. mit dem Aldehyd umgesetzt werden. Dazu gehören z. B. der Allylalkohol, Methallylchlorid, 2-Chlormethallylchlorid, Allylchlorid, Allyläthyläther, Furfurylläthyläther, Octylallyläther, Dimethallyläther, Acroleinäthylacetat, N-Allylphthalimid, N-Allylacetamid, 3-Nitropropen-(1). — In eine Lsg. von 98 (Teilen) Diallyläther in 720 n-Butyraldehyd werden bei 75° 19. Dibenzoylperoxyd innerhalb 32 Stdn. eingetragen, danach wird noch 16 Stdn. erhitzt. Dabei entsteht *3-Butyropropylallyläther*, Kp., 96—98°. — Die erhaltenen Prodd. dienen als Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen, Parfüms u. pharmazeut. Produkten. (F. P. 954 198 vom 11/10. 1947, ausg. 20/12. 1949. A. Prior. 9/11. 1946.) F. MÜLLER 710

Distillers Co. Ltd. und Hugh Campbell Highet und Francis Edward Salt, England, *Herstellung von Isophoron, Mesityloxyd und höhermolekularen Kondensationsprodukten* aus Aceton u. höhermol. Ketonen mit bis zu 5 C-Atomen durch Erhitzen mit einer wss. Alkalihydroxydlsg., bes. von 0,5—1,5 Gew.-%-Geh., unter Druck bei 150—235°. — Man erhitzt z. B. 40—70 (Gewichtsteile) Aceton mit 60—80 einer verd. NaOH (1%ig) 2 Stdn. bei 190°. Dabei werden 58,6% des Acetons in Isophoron u. 15,2% in Mesityloxyd übergeführt. (F. P. 953 100 vom 10/9. 1947, ausg. 30/11. 1949. E. Prior. 10/9. 1946 u. 28/8. 1947.) F. MÜLLER 710

Soc. Industrielle des Dérivés de l'Acetylen, Frankreich (Erfinder: Robert Lichtenberger), *Herstellung von Ketonalkoholen* durch Aldolisieren von Ketonen unter Verwendung



einer Suspension von Alkali in einer mit dem Keton mischbaren Fl., z. B. von NaOH in Benzol. — 400 g NaOH werden in 1 Liter Bzl. suspendiert, 0,1 Liter dieser Suspension werden in 250 Liter Aceton eingerührt u. 2 Stdn. bei 0—20° stehengelassen. Das Gemisch enthält danach 15% *Diäcetonalkohol*. Nach dem Neutralisieren wird das unveränderte Aceton abdestilliert. (F. P. 953 042 vom 20/6. 1944, ausg. 29/11. 1949.)

F. MÜLLER. 740

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, W. Hearne, Donald S. La France und Theodore W. Evans, V. St. A., *Herstellung ungesättigter halogensubstituierter Nitrile*. Man setzt ein ungesätt. Nitril von mindestens 4 C-Atomen, das eine olefin. Doppelbindung zwischen 2 C-Atomen enthält, von denen mindestens das eine in Nachbarschaft zu einem ein gegen Halogen austauschbares H-Atom tragenden C-Atom steht, mit Halogen bei einer erhöhten Temp. um, bei der hauptsächlich Halogensubstitution, aber noch keine wesentliche Zers. erfolgt; man wählt den Temperaturbereich von ca. 250—600° u. bes. von 350—550°. Die Olefinbindung kann in konjugierter Stellung zur Nitrilgruppe stehen. Das Verf. eignet sich bes. für die Halogenierung von Methacrylsäurenitril (I) u. seinen Homologen, ferner von Crotonsäurenitril, 2-Penten-, 2-Hexen-, 2-Heptennitril, 3-Buten-, 3-Penten-, 4-Penten-, 2-Methyl-3-penten-, 3-Methyl-3-penten-, 2-Isoamyl-4-methyl-3-pentennitril; 2- oder 3-Cyclohexen-1-carbonsäurenitril, 2-Methyl-3-cyclohexen-1-carbonsäurenitril, 2,5-Hexadiennitril, 1,3-Cyclohexadien-1-carbonsäurenitril, 4-Methyl-3,5-hexadiennitril, auch ihren Derivv., soweit sie stabile Substituenten (Benzyl-, Phenyl-, Cyclohexylreste, Halogenatome) aufweisen. — Während tert. Olefine, wie Isobutylen, bei n. Temp. (u. darunter) fast ausschließlich Halogensubstitutions-Rkk. eingehen, wird durch die Einführung der Nitrilgruppe in das Mol. die Reaktivität, z. B. in I, so modifiziert, daß bis zu Temp. von ca. 200° hauptsächlich Halogenaddition unter Bldg. von gesätt. Dihalogennitrilen erfolgt. In dem oben genannten Temperaturbereich findet jedoch bei den Nitrilen überwiegend Halogensubstitution statt. — Die Ausgangsstoffe können gemischt oder einzeln in die Reaktionszone geleitet werden, z. B. als Gemenge in Dampfform. Neben-Rkk. werden dadurch unterdrückt, daß das Nitril vorgeheizt, mit dem — gegebenenfalls auch erhitzten — Halogen gemischt u. rasch durch ein Reaktionsrohr geführt wird. Das Molekülverhältnis von Halogen zu Nitril soll zwischen 1 : 1 u. 1 : 5 liegen. Die Durchsatzgeschwindigkeit wird möglichst groß u. die Reaktionsdauer so kurz wie möglich gewählt. Die Halogenierung der ungesätt. Nitrile ist exotherm. u. kann unter adiab. Bedingungen zur Entflammung oder Explosion führen. Um dies zu verhindern, leitet man das gasförmige Halogen in den Nitrilstrom mit einer Geschwindigkeit, die über der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entflammung liegt, ein; oder man kühlt die Reaktionszone ab, verwendet inerte Verdünnungsmittel bzw. verminderten Druck. — Katalysatoren sind überflüssig. — Die Reaktionsprod. werden rasch abgekühlt. — Beispiele für die Chlorierung von I zu  $\alpha$ -(Chlormethyl)-acrylsäurenitril (u.  $\beta$ -Chlor- sowie  $\alpha,\beta$ -Dichlorisobutyronitril, auch  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -methacrylsäurenitril); Bromierung von I zu  $\alpha$ -(Brommethyl)-acrylsäurenitril; Chlorierung von Crotonsäurenitril zu  $\gamma$ -Chlorcrotonsäurenitril; Chlorierung von  $\alpha,\beta$ -Dimethylacrylsäurenitril zu Chlor- $\alpha,\beta$ -dimethylacrylsäurenitril. (F. P. 948 588 vom 27/6. 1947, ausg. 4/8. 1949. A. Prior. 28/6. 1946.) DONLE. 810

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung neuer Amide von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren* der nebenst., allg. Formel, in R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Methyl; R<sub>3</sub> Alkyl; R<sub>4</sub> Wasserstoff oder, wie R<sub>5</sub>, Halogen, Methyl, Methoxyl oder Äthoxyl bedeuten. Als Säuren kommen Crotonsäure,  $\beta,\beta$ -Dimethylacrylsäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethylacrylsäure u. die  $\alpha$ -Äthylidenpropionsäuren; als Aminokomponenten N-Methyl-, N-Propyl-, N-tert. Butyl-p-chloranilin, N-Äthyl-, N-Isopropyl-, N-Allyl-, N-Amyl-o-chloranilin, N-Methyl-, N-Buten-(2)-yl-m-chloranilin, N-Äthyl-3,4- oder -2,4-dichloranilin, N-Methyl-2,5-dichloranilin, N-Propyl-3,5-dichloranilin, N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Isobutyl-p-toluidin, N-Äthyl-, N-Propyl-, N-Isopropyl-, N-Allyl-, N-Amyl-o-toluidin, N-Methyl-, N-Äthyl-, N-Propyl-, Isobutyl-m-toluidin, N-Alkylderivv. von verschied. Xylidinen u. chlorierten u. bromierten Toluidinen, N-Äthyl-p-anisidin, N-Methyl-o-anisidin, N-Propyl-m-anisidin, N-Allyl-3,4-dimethoxyanilin, N-Isopropyl-2,4-dimethoxyanilin, N-Äthyl-2-methoxy-4-toluidin, N-Methyl-4-methoxy-3-chloranilin usw. in Betracht. — Man setzt z. B. Säuren der Zus.  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$  oder ihre funktionellen Derivv. mit

Aminen der allg. Zus.  $\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{R}$  oder ihren Salzen usw. um. In halogenfreiem

Zustand erhält man die Amide bes. dann, wenn man Carbaminsäurehalogenide (Chlorameisensäurederivv. der N-Alkylarylamine) mit den Alkalisalzen der Säuren in der Wärme



behandelt (Nebenprodd. sind CO<sub>2</sub> u. Alkalihalogenide). — Entsprechende Amide von

gesätt. Säuren  $\text{CH}_3-\overset{\text{X}}{\underset{\text{R}_1}{\text{C}}}-\overset{\text{Y}}{\underset{\text{R}_2}{\text{C}}}-\text{CO}-\underset{\text{R}_3}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_5-\begin{matrix} \text{R}_5 \\ \text{R}_4 \end{matrix}$  können — unter Abspaltung der Reste

X u. Y in Form von Verbb. XY — ebenfalls zu den neuen ungesätt. Amiden führen. X kann z. B. für H, u. Y für OH stehen, u. umgekehrt. — Beispiele: N-Methyl-β-oxyisovaleriansäure-o-chloranilid → N-Methyl-β,β-dimethylacrylsäure-o-chloranilid. — N-Methyl-β-benzoyloxybuttersäure-o-chloranilid → N-Methylcrotonsäure-o-chloranilid (X ist ein Benzoyloxyrest u. Y gleich H). — N-Methyl-α-brombuttersäure-o-toluidid → N-Methylcrotonsäure-o-toluidid (X = H u. Y = Br). — α,β-Dibrom-α,β,β-trimethylpropionsäure-N-äthyl-p-anisidid → N-Äthyl-α,β,β-trimethylacrylsäure-p-anisidid (X u. Y = Br). — Für

die Herst. von Amiden  $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\underset{\text{R}_3}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_5-\begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix}$  können als Ausgangsstoffe

auch Verbb. der allg. Formel  $\text{CH}_3-\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_1}{\text{C}}}=\overset{\text{Z}}{\underset{\text{R}_3}{\text{C}}}-\text{CO}-\underset{\text{R}_3}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_5-\begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix}$  dienen, in der Z eine durch

H ersetzbare Gruppe, z. B. einen Carboxylrest, bedeutet. Diese Verbb. werden bei der

Umsetzung der Amine  $\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_5-\begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix}$  mit Derivv. von Alkylidenmalonsäuren  $\text{CH}_3-\text{C}=\overset{\text{R}_1}{\text{C}}$

$\text{C}-\text{COOH}$  (Z ist eine Carboxylgruppe, ein Carbalkoxy- oder Nitrilrest) gewonnen; z. B.

aus Isopropylidenmalonsäureäthylester ein Isopropylidenmalonester-N-alkylarylid, das zu Isopropylidenmalonsäuremono-N-alkylarylid verseift u. dann zu β,β-Dimethylacrylsäure-N-alkylarylid decarboxyliert wird. — Z kann auch eine Acetylgruppe sein. Die aus Alkylidenacetylessigsäureestern u. N-Alkylarylaminen entstehenden Amine  $\text{CH}_3-\text{C}=\overset{\text{R}_1}{\text{C}}-\text{COCH}_2$

$\text{C}-\text{CO}-\underset{\text{R}_3}{\text{N}}-\text{C}_6\text{H}_5-\begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix}$  liefern bei der Hydrolyse die gewünschten Arylide. — Schließ-

lich lassen sich Amide  $\text{CH}_3-\text{C}=\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_2}{\text{C}}}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5-\begin{matrix} \text{R}_4 \\ \text{R}_5 \end{matrix}$  am Amid-N-Atom alkylieren.

— Z. B. rührt man 10,5 (Teile) Crotonsäurechlorid tropfenweise in 27 N-Äthyl-o-toluidin derart ein, daß die Temp. auf 130–140° steigt; dann läßt man abkühlen, löst das Prod. in Ae., wäscht die Lsg. mit HCl, NaOH u. W., verjagt das Lösungsm. u. dest. den Rückstand im Vakuum. Crotonsäure-N-äthyl-o-toluidid, Kp.<sub>13</sub> 153–155°. — Aus dimethylacrylsäurem Na u. Chlorameisensäure-N-methyl-o-toluidid Dimethylacrylsäure-N-methyl-o-toluidid, Kp.<sub>12</sub> 145–150°. — Aus β-Oxyisovaleriansäureäthylester u. N-Methyl-o-chloranilin Dimethylacrylsäure-N-methyl-o-chloranilid, Kp.<sub>13</sub> 168–172°. — Äthylidenmalonsäuremonoäthylesterchlorid wird mit N-Äthyl-m-toluidin umgesetzt, das Prod. verseift u. decarboxyliert. Crotonsäure-N-äthyl-m-toluidid, Kp.<sub>11</sub> 157–160°. — Aus Dimethylacrylsäure-p-toluidid u. NaNH<sub>2</sub> die Na-Verb., die mit Dimethylsulfat zu Dimethylacrylsäure-N-methyl-o-toluidid, Kp.<sub>12</sub> 152–155°, umgesetzt wird. — Ferner genannt: Crotonsäure-N-methyl-o-chloranilid, Kp.<sub>13</sub> 169–173°. — Crotonsäure-N-äthyl-p-toluidid, Kp.<sub>11</sub> 159–163°. — Crotonsäure-N-methyl-o-toluidid, Kp.<sub>13</sub> 144–148°. — Crotonsäure-N-methyl-p-toluidid, Kp.<sub>12</sub> 153–158°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-o-toluidid, Kp.<sub>13</sub> 150–152°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-p-toluidid, Kp.<sub>11</sub> 160–163°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-m-toluidid, Kp.<sub>11</sub> 155–158°. — Trimethylacrylsäure-N-methyl-o-toluidid, Kp.<sub>12</sub> 148–150°. — Trimethylacrylsäure-N-methyl-p-toluidid, Kp.<sub>12</sub> 153–157°. — Trimethylacrylsäure-N-äthyl-o-toluidid, Kp.<sub>12</sub> 152–156°. — Trimethylacrylsäure-N-äthyl-m-toluidid, Kp.<sub>12</sub> 153–157°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-isopropyl-o-toluidid, Kp.<sub>0,4</sub> 116 bis 119°. — Crotonsäure-N-isopropyl-o-toluidid, Kp.<sub>11</sub> 150–152°. — Crotonsäure-N-äthyl-p-bromanilid, Kp.<sub>0,11</sub> 127–130°. — Crotonsäure-N-äthyl-3,4-dichloranilid, Kp.<sub>0,11</sub> 138 bis 141°. — Crotonsäure-N-äthyl-6-methyl-2-chloranilid, Kp.<sub>0,05</sub> 118–121°. — Crotonsäure-N-methyl-p-anisidid, Kp.<sub>0,11</sub> 135–140°. — Crotonsäure-N-äthyl-o-anisidid, Kp.<sub>0,15</sub> 133 bis 138°. — Crotonsäure-N-äthyl-p-phenetidid, Kp.<sub>0,11</sub> 143–147°. — Crotonsäure-N-isoamyl-o-toluidid, Kp.<sub>0,11</sub> 134–138°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-isoamyl-o-toluidid, Kp.<sub>0,2</sub> 126–129°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-p-bromanilid, Kp.<sub>0,11</sub> 121–126°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-m-chloranilid, Kp.<sub>0,5</sub> 114–116°. — β,β-Dimethylacrylsäure-N-



*äthyl-3,4-dichloranilid*, Kp.<sub>0,5</sub> 123—126°. — *β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-6-methyl-2-chloranilid*, Kp.<sub>0,5</sub> 117—118°. — *β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-o-anisidid*, Kp.<sub>0,2</sub> 126—130°. — *β,β-Dimethylacrylsäure-N-methyl-p-anisidid*, Kp.<sub>0,1</sub> 134—138°. — *β,β-Dimethylacrylsäure-N-äthyl-p-phenidid*, Kp.<sub>0,2</sub> 143—148°. — *Trimethylacrylsäure-N-äthyl-m-chloranilid*, Kp.<sub>0,05</sub> 121—125°. — *Trimethylacrylsäure-N-äthyl-p-bromanilid*, Kp.<sub>0,1</sub> 121—126°. — *Trimethylacrylsäure-N-äthyl-o-anisidid*, Kp.<sub>11</sub> 168—174°. — *Trimethylacrylsäure-N-methyl-p-anisidid*, Kp.<sub>0,11</sub> 130—135°. — *Trimethylacrylsäure-N-äthyl-p-phenidid*, Kp.<sub>0,1</sub> 139—143°. — Fungicide, Insekticide. (F. P. 948 613 vom 27/6. 1947, ausg. 5/8. 1949. Schwz. Prior. 28/6. 1946.) DONLE 810

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Vernon E. Haury, El Cerrito, Calif., V. St. A., *Herstellung von Harnstoffen, Thioharnstoffen und Guanidinen* der allg. Formel R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>CH NR<sub>3</sub>C(:X)NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, worin R<sub>1</sub>—R<sub>5</sub> H oder gegebenenfalls substituierte KW-stoffreste, R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> auch einen 2wertigen KW-rest, X = O, S oder NH bedeuten. Man läßt H<sub>2</sub> mit Ketonen oder Aldehyden u. Harnstoffen, Thioharnstoffen oder Guanidinen in Ggw. eines Katalysators vorwiegend bei erhöhter Temp. (80—250°), erhöhten Druck (50—75 atü) u. in Lsg. (W., A.) reagieren. Als Ausgangsstoffe werden u. a. genannt: Aceton, Methyläthyl-, Methylisobutylketon, Trimethylcyclohexanon; Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd; Methyl-, Äthyl-, N-Dimethyl-, N-Methyl-N'-äthyl-, N-Propyl-N'-butyl-, Benzyl-, Phenyl-, N-Vinyl-N'-benzylharnstoff; Methylthio-, Benzylthio-, N-Methyl-N'-benzylthio-, N-Dimethyl-N'-phenylthioharnstoff; Äthyl-, Phenyl-, symm. Diocetylguanidin. — Ein wss. Lsg. von 10 Mol Aceton u. 1 Mol Harnstoff (I) wird in einem 2-Liter-Autoklaven, der 50 g RANEY-Ni enthält, bei 150° u. 68 atü 2 Stdn. mit H<sub>2</sub> behandelt. Nach Abdest. von Isopropylalkohol u. restlichen Aceton scheidet sich der symm. *Diisopropylharnstoff*, F. 192°, ab. — Aus 2 Mol I u. 2 Mol Methylisobutylketon wird analog der *N-Methylisobutylcarbinylnharnstoff*, F. 144—145°, erhalten. — Die Verfahrenprodd. können vielseitig verwendet werden, z. B. als Farbstoffzwischenprodd., bei der Kunstharzherst., als Konservierungsmittel; auch besitzen sie z. T. baktericide Wirkung. (A. P. 2 477 872 vom 8/2. 1943, ausg. 2/8. 1949.) BRÜSAMLE 880

Imperial Chemical Industries Ltd., William Baird, Peter Gaubert und Arthur Lowe, England, *Herstellung von organischen Polycarbamaten* der allg. Formel R(OCONR'R')<sub>n</sub>, in der R einen — gegebenenfalls substituierten — aliphat. Rest, R' u. R'' Wasserstoff oder einen oder mehrere, ident. oder verschied., organ. Reste u. n eine Zahl > 1 bedeuten. Man setzt NH<sub>3</sub>, ein prim. oder sek. Amin mit Chlorameisensäureestern u. die bei der Einw. von COCl<sub>2</sub> auf eine oder mehrere Verbb. der Formel R(OH)<sub>n</sub>, wie Äthylen-, Trimethylen-, Hexamethylen glykol, Octadecan-1.12-diol, Ricinusöl, hydriertes Ricinusöl, Glycerin, Dibenzoylmannit, N,N'-Äthylenbisricinolamid, 11-Oxystearinsäure-β,β'-dioxyäthylamid (I), entstehen. — Z. B. löst man 125 (Teile) COCl<sub>2</sub> in 870 Toluol, kühlt mit Eis, rührt in 30 Min. 31 Äthylenglykol ein, erwärmt auf n. Temp., erhitzt nach 12 Stdn. auf 50°, leitet Luft zur Entfernung von COCl<sub>2</sub> u. HCl ein, kühlt die Lsg. des Chlorameisensäureesters mit Eis, führt NH<sub>3</sub> bis zur Beendigung der Wärmetw. ein, filtriert, extrahiert den Nd. mit 800 sd. A., läßt aus der alkoh. Lsg. *Äthylenglykobiscarbamat*, F. 166—168°, kristallisieren. In analoger Weise *Trimethylenglykobiscarbamat*, F. 168—170°, u. *Butan-1,4-diolbiscarbamat*, F. 197—199°. — *Hexamethylen glykobiscarbamat*, F. 187—189°. — *Dekamethylenglykobiscarbamat*, F. 172°. — Aus Trimethylenglykol u. COCl<sub>2</sub> ein Chlorameisensäureester, der mit Diäthylamin *Trimethylenglykolbisdiäthylcarbamat*, F. 174—176°, gibt. — Aus Octadecan-1.12-diol der entsprechende Chlorameisensäureester, dann mit NH<sub>3</sub> *Octadecan-1.12-diolbiscarbamat*, F. 94—95°. — Aus hydriertem Ricinusöl ein Chlorameisensäureester (II), dann mit NH<sub>3</sub> ein Polycarbamatgemisch, das hauptsächlich aus *Tristearin-11.11'.11''-trioltriscarbamat*, F. 79°, besteht. — Aus Ricinusöl über den Chlorameisensäureester vorwiegend *Triolein-11, 11'.11''-trioltriscarbamat*, schwach gelbe, viscose Flüssigkeit. — I, das aus 11-Oxystearinsäuremethylester u. Diäthanolamin erhalten wird, bildet einen Chlorameisensäureester u. dann mit NH<sub>3</sub> ein *Carbamat*, blaßbräunliches Öl. — Aus II u. Anilin bzw. Methylamin entsprechend substituierte *Tristearin-11.11'.11''-trioltriscarbamate (Phenyl-, Methylcarbamate)*, Öl bzw. wachsartige Masse. (F. P. 949 338 vom 11/7. 1947, ausg. 26/8. 1949. E. Prior. 12/7. 1946.) DONLE 880

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. (Erfinder: Alasdair W. Fairbairn und Orris L. Davis), Holland, *Gewinnung von alkylsubstituierten Ammoniumnitriten*, z. B. von *Diisopropylammoniumnitrit*, aus Gemischen mit anderen verdampfbaren Stoffen, z. B. Isopropylalkohol, Isopropylamin u. Diisopropylamin, ferner gegebenenfalls Wasser. Dem Gemisch wird mit einem bas. Stabilisierungsmittel versetzt, z. B. Triäthanolamin, NaHCO<sub>3</sub> oder KHCO<sub>3</sub>, um das p<sub>H</sub> bei etwa 7 zu halten, u. danach werden die verdampfbaren Stoffe abdestilliert. Das Nitrit bleibt im Rückstand u. wird daraus durch Kristallisation gewonnen. (F. P. 954 655 vom 24/10. 1947, ausg. 29/12. 1949. Holl. Prior. 25/10. 1946.) F. MÜLLER 920



**Merck & Co., Inc.**, übert. von: Dale P. J. Goldsmith und Max Tishler, Rahway, N. J., V. St. A., *Herstellung von dl-Valin*. Man setzt Isobutyraldehyd mit einem NH<sub>4</sub>-Salz, etwa Ammoniumcarbonat, -bicarbonat oder Ammoniumcarbamat u. einem anorgan. Cyanid, etwa Natriumcyanid, zu 5-Isopropylhydantoin um u. hydrolysiert dieses entweder mittels wss. Alkalilsg. oder mit Schwefelsäure bzw. Salzsäure zu *dl-Valin* ( $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure). (A. P. 2 480 644 vom 31/10. 1946, ausg. 30/8. 1949.) BRÜSAMLE. 940

**Solvay & Cie.**, Belgien, *Herstellung von Phenol* (I) durch Hydrolyse von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl (II) in Ggw. von CuCl als Katalysator, dad. gek., daß die Reaktionsprodd., mit neuen Mengen II u. W. versetzt, in eine von oben durch eine solche Menge W. gespeiste Destillierkolonne geleitet werden, daß sich außer dem binären azeotrop. Gemisch II-W. ein ternäres Gemisch II-W.-HCl bildet. Dieses wird in die Hydrolysiervorr. gebracht u. versorgt sie mit einer Menge HCl, die nötig ist, um die Abscheidung von metall. Cu aus dem Katalysator zu vermeiden. Der Rückstand der Kolonne wird in 2 Schichten zerlegt, deren jede in eine besondere Destillierkolonne (a u. b) geschickt wird. Hier bilden sich tern. Gemische I-HCl-Wasser. Man vereinigt die Destillate der Kolonnen, trennt sie durch Dekantierung in eine I-reiche u. in eine HCl-reiche Schicht u. leitet sie in die Kolonnen a u. b zurück. Um eine konz. HCl zu erhalten, nimmt man einen leichten Verlust bei der Umwandlung der Ausgangsstoffe in Kauf, indem man in der Hydrolysiervorr. das Verhältnis W.: II verkleinert. — Beispiele, Zeichnung. (F. P. 948 753 vom 3/7. 1947, ausg. 10/8. 1949. Belg. Prior. 23/7. 1946.) DONLE. 1020

**Union Chimique Belge, Soc. An.**, Belgien, *Herstellung von reinem o-Toluolsulfamid* durch Rk. zwischen techn. o-Toluolsulfchlorid (I) u. Ammoniak. Die Rk. erfolgt in Ggw. einer inerten Substanz, die möglichst nicht mit W. mischbar ist, in der I u. seine Verunreinigungen lösl. sind, das Ammoniumprod. jedoch unlösl. ist. (KW-stoffe mit einem Benzolkern). Z. B. werden in ein Rührgefäß 150 g NH<sub>4</sub>OH (21% NH<sub>3</sub>-Geh.) eingebracht, u. der Inhalt wird auf 30° erhitzt. Sodann werden nach u. nach (4—5 Stdn.) unter Rühren 104 g techn. I, aufgelöst in 400 cm<sup>3</sup> Toluol, zugegeben, wobei die Temp. zwischen 30—35° gehalten wird. Nach Zugabe aller I-Lsg. rührt man noch 3 Stdn. bei der gleichen Temp., dann läßt man erkalten u. filtriert. Das erhaltene Amid auf dem Filter wird gewaschen u. getrocknet. Das Amid ist so rein, daß es sich ohne Rückstand in einer Ätzalkalilsg. löst u. daß nach dem Ansäuern 97% wieder erhalten werden. (F. P. 954 647 vom 24/10. 1947, ausg. 28/12. 1949.) BEWERSDORF. 1040

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, John George Mackay Bremner und Frederick Starkey, England, *Herstellung von gesättigten cyclischen organischen N-Verbindungen*, dad. gek., daß N-Verbb., die mindestens eine reduzierbare cycl. Gruppe enthalten, in fl. Phase kontinuierlich bei Ggw. eines foraminierten Co- oder Ni-Katalysators hydriert werden. Das N-Atom kann ein Glied eines Ringes, vorzugsweise eines Fünfrings, sein oder einer NH<sub>2</sub>- bzw. CN-Gruppe angehören. Ausgangsstoffe des Verf. sind z. B. Anilin, Bis-(p-aminophenyl)-methan, Dimethylanilin, Pyridin, Benzonitril; sie führen zu *Cyclohexylamin*, *Bis-(p-aminocyclohexyl)-amin*, *Dimethylcyclohexylamin*, *Piperidin*, *Hexahydrobenzylamin*. Die Teilchengröße der Katalysatoren soll 3—6 mm betragen. Der Druck liegt zwischen 50 u. 500 at, die Temp. zwischen 100 u. 200°. — Z. B. wird Anilin in die Reaktionszone kontinuierlich bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 250 at u. mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,15 Liter (Fl.)/Stde. bei 140—160° eingespritzt u. H<sub>2</sub> im Gleichstrom u. in solcher Menge eingeleitet, daß die stündlich abziehende Gasmenge 5 m<sup>3</sup>/Liter Fl. beträgt 80% ig. Ausbeute an ziemlich reinem *Cyclohexylamin*. (F. P. 948 661 vom 30/6. 1947, ausg. 8/8. 1949. E. Prior. 5/7. 1946.) DONLE. 2010

**Atlas Powder Co.**, Wilmington, Del., übert. von: Ralph A. Hales, West Chester, Pa., V. St. A., *Darstellung von Phenolphthalein- $\beta$ , $\beta'$ -diglucosidoktaacetat*. Zur Verbesserung der Ausbeute u. der Erzielung gleichmäßiger Resultate gibt man bei der bekannten Umsetzung von Tetraacetylglucosylbromid u. Phenolphthalein außer Silberoxyd u. Chinolin als Katalysatoren noch Äthylamin, Triäthylamin, Äthylendiamin, Monoäthanolamin oder Monoisopropanolamin zu. Statt Silberoxyd kann auch Silbercarbonat, statt Chinolin auch Isochinolin oder Chinaldin verwendet werden. (A. P. 2 481 417 vom 30/8. 1946, ausg. 6/9. 1949.) BRÜSAMLE. 2220

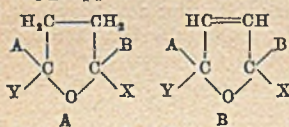
**Établissements & Laboratoires Georges Truffaut und Isaaki Pastac**, Frankreich, *Gewinnung von 1,4-Naphthochinon* aus den Rückständen der katalyt. Oxydation von Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid durch Extraktion mit warmem W., das Alkalicarbonate oder Erdalkalicarbonate enthalten kann. — Beispiele. (F. P. 949 465 vom 9/7. 1947, ausg. 31/8. 1949.) DONLE. 2700

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, John George Mackay Bremner und Frederick Starkey, England, *Herstellung gesättigter heterocyclischer Verbindungen*, die nur C, H u. kerngebundenen O enthalten. Man hydriert ein heterocycl. Mono- oder Polyen, das nur aus C, H u. kerngebundenem O besteht u. keine Substituenten außer KW-stoffresten auf-



weisen darf, in fl. Phase u. bei erhöhter Temp. mit Hilfe eines Cu-Katalysators. Bes. geeignet sind foramierte metall. Cu-Katalysatoren (vgl. F. P. 927 327) u. auf Trägerstoffen, wie ZnO, MgO usw. befindliches Cu. — Das Verf. kann in einzelnen Chargen oder kontinuierlich ausgeführt werden. Die Temp. liegen bei 100—300° u. die Drucke bei 10 bis 400 at. — Z. B. wird Dihydropyran (I) kontinuierlich mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,16 (Liter)/Stde. bei 250° u. einem H<sub>2</sub>-Druck von 250 at in einen Behälter von 3,05 m Länge u. 50,8 mm Durchmesser, der 4 Liter foramierten Cu-Al-Katalysator enthält, eingespritzt. Der H<sub>2</sub>-Strom wird so reguliert, daß pro 1 kg I 5 m<sup>3</sup> Gase abziehen. Fast völlige Umwandlung in *Tetrahydropyran*. — Aus 2,5-Dimethylfuran 2,5-Dimethyltetrahydrofuran in 80%ig. Ausbeute. — Aus 2,3-Dihydrofuran u. 2,5-Dihydrofuran *Tetrahydrofuran*; diese Verb. auch aus Furan. (F. P. 949 053 vom 7/7. 1947, ausg. 19/8. 1949. E. Prior. 8/7. 1946.) DONLE 3051

**Imperial Chemical Industries Ltd. und David Gwyn Jones, England, Herstellung gesättigter heterocyclischer Verbindungen** der allg. Formel A, in der A u. B Alkoxy- oder Oxygruppen u. Y Wasserstoff, ein gesätt. KW-stoffrest oder ein gesätt., nur aus C, H u. O bestehender Rest sind. X u. Y bedeuten bes. CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, COOCH<sub>3</sub> oder COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; ist A oder B eine Alkoxygruppe, so soll sie nicht mehr als 5 C-Atome enthalten. Man hydriert Verb. B in Dampfphase oder fl. Phase in Ggw. eines Katalysators aus der 8. Gruppe des period. Syst. (RANEY-Ni, Pt auf Silicagel, Co auf Kieselgur; bei kontinuierlicher

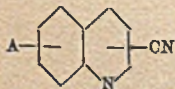


Arbeitsweise zieht man foramierte Ni-, Co-Katalysatoren usw. vor). In fl. Phase soll ein  $p_H \geq 7$  herrschen, da im sauren Bereich mit Hydrolyse gerechnet werden muß. Auch in Dampfphase sollen keine sauren Bedingungen bestehen. — Z. B. werden 25 cm<sup>3</sup> 2,5-Dimethoxy-2,5-dihydrofuran, 100 cm<sup>3</sup> Methanol, 1 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. 1 g RANEY-Ni bei 20° in H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei n. Druck gerührt. 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran. — 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethyltetrahydrofuran, 2,5-Dimethoxy-2-methyltetrahydrofuran, 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran-carbonsäuremethylester aus den entsprechenden Dihydroverbindungen. — Die Verb. sind zum Teil neu u. eignen sich für die Herst. von Dicarbonylverb. durch Hydrolyse. (F. P. 949 639 vom 16/4. 1947, ausg. 5/9. 1949. E. Prior. 17/4. 1947.) DONLE 3051

**Eaton Laboratories, Inc., und Robert F. Raffauf, V. St. A., Herstellung von 5-Nitro-2-furfuraldehydsemicarbazon** durch Umsetzung von 5-Nitro-2-furfuraldehyddiacetat mit Semicarbazidhydrochlorid in Ggw. von W. u. gegebenenfalls A. unter Anwendung eines Katalysators (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. dgl.) in der Wärme. — Beispiel. (F. P. 949 610 vom 18/7. 1947, ausg. 5/9. 1949. A. Prior. 19/7. 1946.) DONLE 3051

**Harshaw Chemical Co., Cleveland, O., übert. von: Harold S. Halbedel und James C. Heath, Cleveland, O., V. St. A., Darstellung von Erdalkalisalzen der Thiophensulfonsäure**. Man behandelt Thiophen mit FSO<sub>3</sub>H, wobei ein Gemisch von Thiophensulfofluorid, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SSO<sub>2</sub>F, u. Thiophensulfonsäure, C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SSO<sub>3</sub>H, entsteht. Setzt man diesem Gemisch in wss. Lsg. ein Erdalkalihydroxyd zu, so werden beide Komponenten in das Erdalkalisalz der Thiophensulfonsäure, z. B. in (C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>SSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ba, übergeführt. Das gebildete Erdalkalisalz wird abfiltriert, das Thiophensulfonat durch Eindampfen des wss. Filtrats im Vakuum erhalten. (A. P. 2 480 465 vom 14/9. 1946, ausg. 30/8. 1949.) BRÖSAMLE 3071

**Harold R. Snyder und Robert E. Jones, V. St. A., Herstellung von substituierten 4-Oxychinolinen und ihren Zwischenprodukten**. Man erhält Verb. der allg. Zus. Ar—NH—CH=C(CN)—COOR oder die ihnen isomeren Anile Ar—N=CH—CH(CN)—COOR (Ar ist ein durch Halogen, Alkyl-, Halogenalkyl-, Alkoxygruppen usw. substituierter Arylrest; R eine Alkylgruppe) durch Erhitzung von äquimol. Mengen eines prim., arom. Monoamins, eines Orthoameisensäureesters u. eines Cyanessigsäureesters auf ca. 130—170° unter Abspaltung von 3 Mol Alkohol. Die Prodd. lassen sich in einem inerten höhersd. Lösungsm., z. B. Mineralöl oder Diphenyläther, zu Verb. der nebenst. allg. Formel, in der A die erwähnten Substituenten andeutet, cyclisieren. Hydrolyse der so entstehenden Nitrile gibt die freien Säuren, die decarboxyliert werden können. — Aus m-Chloranilin, Orthoameisensäureäthylester u. Cyanessigsäureäthylester bildet sich  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -(m-chloranilino)-acrylsäureäthylester, F. 126—128°. Ringschluß zu 7-Chlor-3-cyan-4-oxychinolin, F. ca. 360—370°. Hydrolyse zur entsprechenden Carbonsäure, die zu 7-Chlor-4-oxychinolin, F. 276—279°, decarboxyliert wird. (F. P. 949 231 vom 25/6. 1946, ausg. 24/8. 1949. A. Prior. 4/6. 1945.) DONLE 3221



**Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: John Wejlard, Westfield, und Max Tishler, Rahway, N. J., V. St. A., Decarboxylierung von 2-Oxy-3-carboxypyrazin**. 2-Oxy-pyrazin (II) erhält man durch Erhitzen von 2-Oxy-3-carboxypyrazin (I) in einem hochsd. Lösungsm. bei über 150°. — 5 g I werden mit 15 cm<sup>3</sup> Diäthylenglykolmonoäthylätheracetat versetzt u. unter Rückfluß 10 Min. gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 50 cm<sup>3</sup>



PAe. zu; man erhält 3,1 g II. — Analog erhält man 2-Amino-3-carboxy-6-methylpyrazin das 2-Amino-6-methylpyrazin, F. 125—127°, aus 2-Amino-5,6-dimethyl-3-carboxypyrazin das 2-Amino-5,6-dimethylpyrazin, F. 147—148°. Weiter werden dargestellt: 2-Amino-5,6-diphenylpyrazin u. 2-Aminopyrazin. Als Lösungsmittel sind noch n-Butylphthalat u. Schwefelsäure genannt. (A. P. 2 479 442 vom 18/9. 1943, ausg. 16/8. 1949.)

BRÖSAMLE. 3252

Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: John Wijlard und Max Tishler, Westfield, N. J., V. St. A., Herstellung von 2-Amino-3-carboxychinoxalin (I). Man erhitzt Alloxazin mit konz. wss. Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 165°, wobei das NH<sub>4</sub>-Salz des 2-Amino-3-carboxychinoxalins erhalten wird. Durch Ansäuern des Reaktionsgemisches entsteht I, F. 204°. Kocht man dieses in Nitrobenzol, so erhält man das 2-Aminochinoxalin, F. 155—156°. (A. P. 2 479 443 vom 18/9. 1943, ausg. 16/8. 1949.)

BRÖSAMLE. 3252

F. Hoffmann-La Roche & Co. Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Allozan (I). Man oxydiert Barbitursäure (II) in wss. Lsg. mit CrO<sub>3</sub>. Beispiel: 128 (Teile) II · 2H<sub>2</sub>O werden zu 140 CrO<sub>3</sub> in 800 Eisessig u. 80 W. unter Rühren gegeben, wobei die Temp. nicht über 55° steigen soll, dann rührt man noch 1 Stde. bei 55—60°, kühlt auf 5° ab, filtriert u. erhält 104 I = 81%. (Schwz. P. 261 360 vom 9/12. 1947, ausg. 16/8. 1949. A. Prior. 20/11. 1944.)

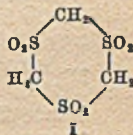
KRAUSS. 3252

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, Herstellung von 7-Dehydrosterinen aus halogenierten Sterinen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff beim Erhitzen mit möglichst reinem 2,4,6-Trimethylpyridin oder mit 2,3,6-Trimethylpyridin oder mit Gemischen davon. Homologe Begleitstoffe, wie 3,5- oder 3,4-Dimethylpyridin, üben eine nachteilige Wrkg. aus u. sind zu vermeiden. Das handelsübliche Collidin ist deshalb nicht geeignet. — 490 mg Cholesterinbenzoat werden in 10 cm<sup>3</sup> sd. CCl<sub>4</sub> gelöst u. mit 180 mg N-Bromsuccinimid, welches 1 Milliäquivalent akt. Brom enthält, dem Licht einer Hg-Lampe ausgesetzt. Die Rk. dauert 3 Minuten. Danach wird das Lösungsm. im Vakuum abdest. u. das zurückbleibende Halogenierungsprod. in 5 cm<sup>3</sup> reinem 2,4,6-Trimethylpyridin gelöst u. 10 Min. auf 140° in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt. Darauf wird 1 g KOH, gelöst in 13 cm<sup>3</sup> A., zugesetzt u. ½ Stde. in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre gekocht, um das Benzoat zu verseifen u. das 7-Dehydrocholesterin frei zu machen. (F. P. 955 956 vom 24/11. 1947, ausg. 23/1. 1950. Holl. Prior. 25/11. 1946.)

F. MÜLLER. 3700

British Resin Products Ltd. (Erfinder: Edward Michael Evans und Harry Thurston-Hookway), England, Herstellung von Allylderivaten des 1,3,5-Trimethyltrisulfons (I), dad. gek., daß man ein Allylhalogenid, das gegebenenfalls in β-Stellung substituiert ist, in fl. Phase auf I bei Ggw. eines Alkali- oder Erdalkalihydrats oder -carbonats einwirken läßt. — Die Rk. wird in wss. Medium, vorzugsweise bei schwachem Rückfluß, ausgeführt u. liefert Mono-, Di- u. Trisubstitutionsprod. oder ihre Gemische. — Z. B. löst man 2,34 (Teile) I in 15 W., das 1 NaOH enthält, gibt 1,53 Allylchlorid zu, stellt mit A. eine homogene Lsg. her, erhitzt diese 45 Min., kühlt sie ab, säuert sie an, trocknet den weißen Nd. im Vakuum bei 60°. Er besteht hauptsächlich aus 1,3-Diallyl-1,3,5-trimethyltrisulfon. (F. P. 949 077 vom 8/7. 1947, ausg. 19/8. 1949. E. Prior. 23/7. 1946.)

DONLE. 3303



## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Ernst K. H. Schmidt, Algin (Natrium-Alginat) als Verdickungsmittel in Textildruckpasten. Beschreibung der Eigg., des Verh. u. der Verwendung. Druckpastenrezepte. (Melliand Textilber. 31. 194—96. März 1950.)

P. ECKERT. 7006

—, Neue Farbstoffe und Hilfsmittel. Prodd. der CIBA AKT.-GES. (Basel). Tuchehtrot 2 BL (Zirkular Nr. 653), zum Färben von Wolle, Halbwole u. Seide; Cibacetfarbstoffe auf Acetatseide u. Mischgewebe (Musterkarte Nr. 2270); Orasolfarbstoffe (Musterkarte Nr. 2186) zum Färben von Nitrocellulose- u. Kunstharzlacken u. zur Herst. von Papierdrucktinten; Farbstoffe für Nahrungs- u. Genußmittel (Musterkarte Nr. 2265), Säurefarbstoffe, bas. Farbstoffe u. fettlös. Farbstoffe, die in der Schweiz zum Färben von Nahrungs- u. Genußmitteln zugelassen sind; Neolanrosa BE (Zirkular 654) zum Färben von Wolle, Seide u. für den Direktdruck; Tuchehtbordeaux B (Zirkular Nr. 655) für Kleiderstoffe, Trikotagen u. Teppichgarne. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 5. 31. Jan. 1950.)

ZAHN. 7020

E. Köster, Entwicklung und heutiger Stand der Textilfärberei-Technik. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 2287.) Übersichtsbericht. (Textil-Praxis 5. 181—84. März 1950.)

P. ECKERT. 7020



—, *Neues über das Färben von Cellulose*. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete des Färbens von Viscoseseide nach dem Aufsteckverf. (Garnwickel). (Text. Manufacturer 76. 78—79. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Das Färben und Ausrüsten von Celluloseacetat*. Es werden prakt. Hinweise über das Färben von reinacetatseidenen Geweben u. Mischgeweben aus Acetatseide, bes. auf dem Sigger, gegeben, ferner finden sich Angaben über die Ausrüstung derartiger Textilien. (Text. Manufacturer 76. 77. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7020

**Karl Wojatschek**, *Das Färben von Reißwolle mit vegetabilischer Beimischung im Einbadverfahren*. Das Färben der Reißwolle mit vegetabil. Beimischung kann nach folgenden Einbadverf. durchgeführt werden: Mit Halbwooll- bzw. Halbwoollechtfarbstoffen u. nachfolgendem Diazotieren u. Entwickeln, oder Nachbehandlung mit Metallsalzen oder Behandlung mit CH<sub>2</sub>O; das Halbwoollechtfarbstoffverf. sowie das Einbaddiazotierungsverfahren. Auf eine gute Vorreinigung des oft mit Mineralölen geschwätzten Färbgutes wird hingewiesen. (Melliand Textilber. 31. 192—94. März 1950.) P. ECKERT. 7020

**Alfred W. Carpenter**, *Echtere Farbstoffe für gewirkte Wolllwaren*. Verringerung der Waschechtheit durch die schrumpffeste Ausrüstung. Schlechtes Durchfärben u. schlechte Reibechtheit bei zu schnell ziehenden Farbstoffen, bessere Ergebnisse mit Chromierungsfarbstoffen u. — für klare Töne — Walkfarbstoffen. Bedenken gegen das Färben als lose Wolle oder Kammgug. Sehr gute Echtheitseigg. haben die Cr enthaltenden Farbstoffe, wie die *Neolane* (CLAYTON ANILINE) u. die *Ultralane* (I. C. I.), die allerdings scharf sauer gefärbt werden müssen, also für krumpffrei präparierte Wolle weniger geeignet sind. Gut geeignet sind *Carbolan-Salze* (I. C. I.), namentlich mit H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gefärbt. An neuen Färbemaschinen sind zu erwähnen: PEGGS, „Pulsator“ u. FREEMANN-TAYLORS, „Gridflow“. Besondere Aufmerksamkeit erfordern Mischfasern. Die Frage einer einwandfrei waschechten Woll-Wirkware ist noch nicht völlig gelöst. (Text. Recorder 67. Nr. 803. 69—71. Febr. 1950.) FRIEDEMANN. 7020

**Jean Duparc**, *Der Photodruck auf Geweben*. Textilien aus natürlichen oder künstlichen Fasern werden mit einer lichtempfindlichen M., die aus einem lichtempfindlichen Diazoderiv. eines arom. Amins besteht, behandelt, die unter dem Einfl. des Lichtes unter Bldg. eines nicht kuppelnden Deriv. zers. wird. Die M. enthält ferner eine in alkal. Medium gekuppelte Komponente, ein oder mehrere Verbb., die eine vorzeitige Kupplung verhindern, sowie ZnCl<sub>2</sub>. Die Faser wird dann unter Zuhilfenahme eines Musters oder eines photograph. Filmes dem Licht ausgesetzt u. dann in einem geeigneten alkal. Medium entwickelt. Auf diese Weise entsteht auf dem Textilgut ein positives Bild. Die genaue Arbeitsweise unter Anführung von 11 Ausführungsbeispielen wird beschrieben. (Ind. textile 67. 38—41. Jan. 1950.) P. ECKERT. 7022

—, *Fixierung von Küpenfarbstoffen. Gelegentliche Fragen beim Dämpfen*. Behandelt werden die beim Entwickeln von Küpendrucken in der Dämpfkammer vorkommenden Fehlermöglichkeiten. (Text. Weekly 45. 613—20. 10/3. 1950.) FRIEDEMANN. 7022

—, *Schäden an Kupferwalzen für den Zeugdruck*. (Text. Recorder 67. Nr. 803. 80—83. Febr. 1950.) FRIEDEMANN. 7022

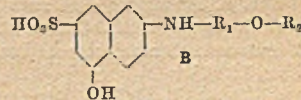
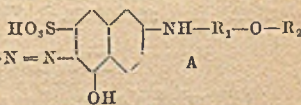
**Claude Zuber**, *Gegenwärtige Tendenzen in der Vereinheitlichung der Farbbechtheitsbestimmungen*. Vortrag über die verschied. Methoden der Echtheitsprüfungen unter besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse der französ.-schweizer. Echtheitskommission. Ferner wird der neue Graumaßstab von Dr. S. WEIBEL (St. Gallen) behandelt. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 5. 15—19. Jan.; 41—49. Febr. 1950.) ZAHN. 7026

**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Färben und Drucken von Folien, Geweben und dergleichen* aus hydrophobem, in organ. Lösungsmitteln lösl. oder quellbarem Material, dad. gek., daß man den Farbbädern oder Druckfarben Stoffe zusetzt, die auf dieses Material lösend oder quellend wirken. Bes. vorteilhaft ist die Zugabe von Substanzen, die mit dem die Oberflächen bildenden Material echte Lsgg. geben u. z. B. eine analoge Zus. wie dieses haben. Die Haftfestigkeit, Reib- u. Wasserechtheit der Färbungen kann durch eine anschließende Wärmebehandlung oft noch verbessert werden. — Das Verf. eignet sich für Celluloseacetat, Kautschuk, Polyvinyl-, Polyacrylharze (Polyvinylchlorid), Superpolyamide, Superpolyurethane u. aus ihnen hergestellte Stoffe, z. B. Kunstleder oder mit Polyvinylpolymerisaten behandelte Glasgewebe. Neben den verschiedenartigsten Farbstoffen sind auch organ. u. anorgan. Pigmente brauchbar. — Z. B. stellt man eine Druckfarbe folgender Zus. her: 400 (Teile) Lsg. aus 200 Polyvinylacetat u. 200 A., 145 Äthylenglykol, 150 Cyclohexanon, 150 TiO<sub>2</sub>, 150 ZnO, 5 Trikresylphosphat, bedruckt damit Polyvinylchloridfolien u. setzt diese 20—30 Min. einer Temp. von 80—90° aus. Weißer Druck von guter Echtheit. — Weiteres Beispiel. (F. P. 949 383 vom 15/7. 1947, ausg. 29/8. 1949. Schwz. Prior. 19/7. 1946.) DONLE. 7021



Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Azofarbstoffe und ihrer Zwischenprodukte*. Man kuppelt 2-Aminonaphthaline, die in 6-Stellung eine Alkoxygruppe aufweisen, mit Diazoverbb., die in o-Stellung zur Diazogruppe keine OH-Gruppe tragen. Die den Diazoverbb. zugrundeliegenden prim. Amine können der arom. oder heterocycl. Reihe angehören, weitere Substituenten (Halogen, NO<sub>2</sub>, Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Acylamino-, Sulfonsäure-, Sulfonamid-, Sulfonylgruppen) u. gegebenenfalls auch weitere diazotierbare Aminogruppen enthalten; in diesem Falle können Polyazofarbstoffe entstehen. Bes. geeignet sind solche Diazokomponenten, die in o-Stellung zur diazotierbaren NH<sub>2</sub>-Gruppe einen negativen Substituenten, z. B. Halogen, NO<sub>2</sub> oder SO<sub>2</sub>R (R bedeutet OH, Alkyl, Aralkyl, Aryl oder N <math>\begin{matrix} R\_1 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R\_2 \end{matrix}</math> ist Alkyl u. R<sub>2</sub> Alky, Aralkyl oder Aryl). Genannt sind: 1-Amino-2-oder -3-oder-4-chlorbenzol, 1-Amino-2,5-dichlorbenzol, 1-Amino-2-oder-3-oder-4-nitrobenzol, 1-Amino-2-methoxy-5-chlorbenzol, 1-Amino-2-methoxy-5-sulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenyl, 4,4'-Diaminodiphenyl-3,3'-disulfonsäure (V), Dehydrothioluidindisulfonsäure, 2-Amino-1,1'-diphenylsulfon-4-sulfonsäure, 4'-Methyl-2-amino-1,1'-diphenylsulfon-4-sulfonsäure (I) 4'-Chlor-2-amino-1,1'-diphenylsulfon-4-sulfonsäure, 4'-Methyl-2-amino-5-(3'-sulfo)benzoylamino)-1,1'-diphenylsulfon (III). Kupplungskomponenten sind: 2-Amino-6-methoxy- oder -6-äthoxynaphthalin, 2-Amino-5-chlor-6-methoxynaphthalin (II), 2-Methylamino-, 2-Äthylamino-6-methoxynaphthalin. — Die Farbstoffe haben die allg. Zus. A—N=N—B, worin A den arom. oder heterocycl., in o-Stellung OH-freien Rest des Amins u. B den in 1-Stellung an die Azogruppe gebundenen Rest der Naphthalinverb. bedeuten. Sind in den Prodd. Sulfonsäuregruppen vorhanden, so stellen sie saure Wollfarbstoffe oder Direktfarbstoffe für Baumwolle u. regenerierte Cellulose dar; fehlen wasserlöslichmachende Gruppen, erhält man öllösl. Pigmente zum Färben von Massen, Lacken, Wachsen usw. — I → 2-Amino-6-methoxynaphthalin, Kupplung in Ggw. von HCl u. A., gegebenenfalls von Na-Acetat. Aus essigsäurem Bad bläulichrote Töne auf Wolle (B). — I → II; bläulichrot auf B. Herst. von II durch Nitrierung von 1-Chlor-2-methoxynaphthalin zu 6-Nitro-1-chlor-2-methoxynaphthalin, F. 181—183°, u. Red. nach BÉGHAMP zu 6-Amino-1-chlor-2-methoxynaphthalin (= II), F. 118—119°. — I → 2-Methylamino-6-methoxynaphthalin (IV); rötlichviolett auf B. Analoges Prod. mit 2-(β-Oxyäthylamino)-6-methoxynaphthalin. — III → IV; rötlichviolett auf B. — 4-Nitro-1-aminobenzol-2-sulfonsäure → IV; blau auf B. — 4-Chlor-1-aminobenzol-2-sulfonsäure → IV; bläulichrot auf B. Mit 4-Äthoxy-1-aminobenzol-2-sulfonsäure etwas weniger bläuliche Töne. — 4'-Methyl-2-amino-5-benzoylamino-1,1'-diphenylsulfon → 2-Amino-6-methoxynaphthalin-8-sulfonsäure; bläulichrot auf B. — Tetrazotierte V → IV; Disazofarbstoff, färbt Cellulosefasern violett. (F. P. 949 596 vom 18/7. 1947, ausg. 2/9. 1949. Schwz. Prior. 26/7. 1946.) DONLE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung neuer Mono-, Dis- und Polyazofarbstoffe* der allg. Formel A, in der R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> Arylreste, die frei von Sulfonsäuregruppen sind, u. R<sub>3</sub> den Rest einer beliebigen, gegebenenfalls auch Azogruppen enthaltenden Diazokomponente bedeuten. Man erhält sie durch Kupplung beliebiger Diazokomponenten mit 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäuren, deren Aminogruppe Arylätherreste, die frei von Sulfonsäuregruppen sind, aufweist (B). Die Arylreste sind z. B. Naphthalin- u. bes. Benzolreste, die weitere Substituenten (Halogene, Alkyl-, Alkoxygruppen) tragen können. Der an R<sub>1</sub> gebundene Rest der Aminogruppe nimmt vorzugsweise die p-Stellung zur Äthergruppe ein, kann aber auch in o- oder m-Stellung sich befinden. Diese Kupplungskomponenten B werden dadurch hergestellt, daß 2-Amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (I) mit einem prim. Amin eines Diaryläthers mehrere Std. in Ggw. von NaHSO<sub>3</sub> bei erhöhter Temp. gerührt wird. Aus I u. 4-Amino-1,1'-diphenyläther oder 4'-Chlor-4-amino-1,1'-diphenyläther, 2-Chlor-4-amino-1,1'-diphenyläther, 4'-Methyl-4-amino-1,1'-diphenyläther, 2-Amino-1,1'-diphenyläther, 4'-Chlor-2-amino-1,1'-diphenyläther, 2'-Methyl-2-amino-1,1'-diphenyläther entstehen 2-(4'-Phenoxyphenyl)-amino- oder 2-(4'-Chlor-4'-phenoxyphenyl)-amino-; 2-(2''-Chlor-4'-phenoxyphenyl)-amino-; 2-(4'-Methyl-4'-phenoxyphenyl)-amino-; 2-(2''-Methyl-4'-phenoxyphenyl)-amino-; 2-(2'-Phenoxyphenyl)-amino-; 2-(4'-Chlor-2'-phenoxyphenyl)-amino-; 2-(2''-Methyl-2'-phenoxyphenyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure. — Die Prodd. eignen sich zum Färben u. Drucken von Leder, Wolle, Superpolyamiden u. bes. von Cellulosefasern, wie Leinen, Baumwolle, Kunstseide. Metallisierung mit Cr, Ni, Co, Mn, Fe u. Cu kann in Substanz, im Bad oder auf der Faser erfolgen. — 2-Amino-4-äthoxybenzoesäure → 2-(4'-Phenoxyphenyl)-amino-5-oxynaphthalin-7-sulfonsäure (II). Monoazofarbstoff, der Cellulosefasern im Nachkupfungsverf. violett färbt. — (Monoazofarbstoff aus 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-di-





sulfonsäure-p-toluolsulfonsäureester → 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol oder 1-Amino-3-methylbenzol oder 1-Amino-2-äthoxy-5-methoxybenzol oder 1-Amino-2,5-dimethoxybenzol) → II. Disazofarbstoffe, rein blau auf Cellulosefasern. — 1-Aminobenzol-3-sulfonsäure → 1-Aminonaphthalin-7-sulfonsäure (III); Diazotierung des Aminomonoazofarbstoffs zur Diazoazoverb., Kupplung mit III zum Aminodisazofarbstoff; Diazotierung, dann Kupplung der Diazodisazoverb. mit II. Auf Cellulose blaue Färbung. Analoge Trisazofarbstoffe erhält man, wenn man die als 1. oder 2. Mittelkomponente verwendete III durch 1-Aminonaphthalin-6-sulfonsäure oder ihr Gemisch mit III ersetzt. (F. P. 949 417 vom 16/7. 1947, ausg. 30/8. 1949. Schwz. Prior. 5/9. 1946.) DONLE. 7055

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Saure Farbstoffe der Anthrachinonreihe. 8,0 (Teile) 1-amino-4-chloranthrachinon-2-sulfonsaures Na, 15 1-Amino-2,5-diäthylcyclohexan, 4 30%ig. NaOH, 0,2 Cu-Pulver u. 120 W. erhitzt man, 10 Stdn. unter Rühren auf 65° u. arbeitet dann wie üblich auf. Der neue Farbstoff, ein blaues Kristallpulver, in kaltem W. leicht lebhaft blau, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fast farblos u. nach Zusatz von Paraformaldehyd (I) klar grünstichig bläulösl., färbt Wolle (B) oder Seide (C) sowie Nylon (N) gut naBecht lebhaft reinblau u. weist ein gleichmäßiges Ziehvermögen sowohl im neutralen als auch im essig-u. schwefelsaurem Bade auf. — Analog erhält man einen Farbstoff aus 1-amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsaurem Na u. 1-Amino-2,4,6-trimethylcyclohexan, blaues Pulver, in kaltem W. blau, in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hellgelb (nach Zusatz von I grünstichigblau) lösl., färbt B, C u. N lebhaft reinblau. Durch Umsetzen von 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon mit 1-Amino-2,4-dimethylcyclohexan u. Ersatz des in 2-Stellung des Anthrachinonkerns befindlichen Br-Atoms durch SO<sub>3</sub>H (Behandlung mit Sulfit) erhält man ein blaues Farbstoffpulver, das B, C u. N ebenfalls lebhaft reinblau u. gut naBecht färbt. (Schwz. PP. 261859 bis 261 861, sämtlich vom 5/7. 1946, ausg. 1/9. 1949. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 255 968.)

ROICK. 7059

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Saure Farbstoffe der Anthrachinonreihe, die Wolle oder Seide, sowie Nylonfasern, sehr egal licht- u. naBecht lebhaft reinblau färben, erhält man z. B. aus 1-Amino-4-chloranthrachinon-2,5-disulfonsäure (I) u. 1-Amino-4-methylcyclohexan (II) in folgender Weise: 11 (Teile) des Na-Salzes von I, 20 II, 4 30%ig. NaOH, 0,2 Cu-Pulver, 0,1 CuCl u. 80 W. erhitzt man unter Einleiten eines mäßigen N<sub>2</sub>-Stromes 16 Stdn. auf 60—70° u. arbeitet dann wie üblich auf. Der erhaltene Farbstoff, ein blaues Pulver, ergibt in W. eine leuchtend grünstichig blaue Lsg. u. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine farblose Lsg., die bei Zusatz von wenig Paraformaldehyd rotstichig blau wird. Analog erhält man einen Farbstoff aus 1-amino-4-bromanthrachinon-2,3-disulfonsaurem K u. 1-Amino-2,4-diäthylcyclohexan. Einen ähnlichen Farbstoff erhält man auch durch Rk. von 1-amino-2,4-dibromanthrachinon-5-sulfonsaurem K mit 1-Amino-2,4,6-trimethylcyclohexan u. Ersatz des Br-Atoms in 2-Stellung des Anthrachinonkerns durch die SO<sub>3</sub>H-Gruppe durch Behandlung mit Sulfit. (Schwz. PP. 261 862—261 864, sämtlich vom 5/7. 1946, ausg. 1/9. 1949. — Sämtlich Zus. zu Schwz. P. 255 969.)

ROICK. 7059

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

Wilfred F. Coxon, Fortschritte in der Strukturkunde der Farben. Beschreibung der Verff. u. App., die sich zum Messen von beschleunigter Korrosion, zur Vorbereitung u. Lackierung von Stahlteilen oder Al-Legierungen, zur Lackierung von Karosserien u. für Farbzusammenstellungen bewährt haben. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 14—16. Jan. 1950.)

NOUVEL. 7088

Robert L. Baticle, Verwendung von Netzmitteln in Farben. Die Wahl eines geeigneten Netzmittels muß von der Natur des Pigments u. des Lösungsm. abhängig gemacht werden. Ferner muß man vor dem Gebrauch den Einsaugkoeff. u. die Benetzungsgeschwindigkeit ermitteln. Durch Laboratoriumsverss. wird festgestellt, welche Menge des Netzmittels notwendig ist (z. B. 2%) u. welche polare Gruppe (SO<sub>3</sub>H oder COOH) bei den Netzmitteln vorzuziehen ist. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 200—03. Nov. 1949.)

NOUVEL. 7090

W. H. Droste, Die Fließeigenschaften pigmentierter Farben. Erörterung der zur Messung der Viscosität von Farben geeigneten App. u. Hinweis auf die Bedeutung der ermittelten Werte für die Anstrichpraxis. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 194—200. Nov. 1949.)

NOUVEL. 7090

—, Zur Kenntnis des Zinkgelbs. Für antikorrosive Grundierfarben von 20—50 Vol.-% Zinkgelb werden ZnO, Glimmer u. Asbestine als Zusatzpigmente verwendet. Das beste Bindemittel besteht aus Phenolharz-Leinöl-Holzöllack. Der Sulfatge. des Zinkgelbs ist von untergeordneter Bedeutung, während bas. Zinkchromat keine antikorrosiven Eigg. erkennen läßt. Haltbar sind auch Anstriche, die mit einer Suspension von 10% Zinkchromat in einer 10%ig. Lsg. von Polyvinylbutyral in Butanol oder Isoporpanol hergestellt sind. (Farbe u. Lack 56. 112. März 1950.)

NOUVEL. 7090



**Bernhard Fritsch, Eisenglimmer.** Eisenglimmer ist natürliches, hochprozentiges Eisen-oxyd von blättrig kristalliner, schuppiger Struktur, das mindestens 90% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten soll u. an dünnen Stellen durchsichtig rubinrot erscheint. Von allen Deckfarben hat sich Eisenglimmerfarbe (mit Bleimennigegrundierung) als die beste erwiesen. Deckfarben, die nicht hart absetzen, erhält man aus Waldensteiner Eisenglimmer, wenn man ca. 2% eines Alkalisalzes einer höheren Fettsäure oder 5—10% Al-Bronze zusetzt u. mit einem organ. Bindemittel (Leinöl, Phenolharz, Chlorkautschuk) anreibt. (Farbe u. Lack 56. 61—64. Febr. 1950.)

NOUVEL 7090

**W. Toeldte, Normen des Auslandes über Anstrichstoffe.** Die Mehrzahl der ausländ. Normen erstreckt sich auf Prüfverf., Pigmente u. Farbstoffe, Lacke u. Lack- bzw. Anstrichfarben, Lösungsmittel sowie fette Öle u. Firnisse. (Farbe u. Lack 56. 97—103. März 1950.)

NOUVEL 7106

**Erich Stock, Das Reinigen der Emballagen in der Anstrichmittelindustrie.** (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 20—21. Jan. 1950.)

NOUVEL 7106

**Erich Stock, Das „Leitz-Ortholux“ und sein Einsatz in den Laboratorien der Anstrichmittelindustrie.** Mikroskop mit Durchsicht-, Aufsicht- oder Dunkelfeldbeleuchtung, das u. a. auch Unters. im polarisierten Licht u. mikrograph. Aufnahmen ermöglicht. (Farben, Lacke Anstrichstoffe 4. 42—45. Febr. 1950.)

NOUVEL 7106

**P. Colomb, Die von der deutschen Marine während des Krieges 1939—1945 verwendeten Unterwasserfarben.** Die besten Ergebnisse sind mit modifizierten Phenolharzen, Nebenprod. der Fettsäureherst., Cumaron-Indenharzen u. Steinkohlenteerpech als Bindemitteln erzielt worden. Als Antifoulingmittel haben reines elektrolyt. Cu bzw. eine Mischung von Cu u. Hg gedient. Ferner hat Tetrachlornaphthalin eine wichtige Rolle als Gift in den unteren Schichten gespielt. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 39—42. Febr. 1950.)

NOUVEL 7106

**H. Winkelmann, Ölfeste Farbanstriche für die Ölbehälter von Werkzeugmaschinen sowie Kraftfahrzeugen.** Als Farbanstriche für gußeiserne Ölbehälter kommen mit roten Farbstoffen versetzte Lacke aus Kunstharz (Polyvinylalkohol) oder Lacke aus 1 Teil Harz u. 2 Teilen Holzöl oder Zapon- bzw. Cellonlacke in Betracht. Bes. gut hat sich das Dreischicht-Dreistoff-Anstrichverf. bewährt, bei dem man zunächst eine Grundierung mit Zinkweißfarbe vornimmt, dann auf diese einen Isolationsanstrich auf Caseinbasis aufträgt u. zum Schluß mit einem gegen KW-stoffe festen Nitrocellulose-Emaillack überzieht. Besteht der Ölbehälter aus Leichtmetall (Mg), so sind Überzüge auf Grundlage von Nitrocellulose, Chlorkautschuk, Casein-Äthylcellulose oder Phenolharz zu empfehlen. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 45—46. Febr. 1950.)

NOUVEL 7106

**H. W. Chatfield, Aluminiumalkoholate in Anstrichen.** Als Zusatz zu Anstrichmitteln u. Lacken eignen sich die mit Butyl- bis Octylalkohol hergestellten Aluminiumalkoholate. Lsgg. von Alkoholaten in Lackbenzin sind bei einem Geh. von 50% nur wenig viscoser als das Lösungsm. selbst. Der Zusatz von Alkoholaten zu trocknenden Ölen bewirkt eine beschleunigte Gelatinierung infolge Additionsbindung an die Doppelbindungen der Öle. Die Gelatinierung ist von Vorteil bei ofentrocknenden Lacken, da sie dem Ablaufen des Anstriches infolge Temperaturerhöhung entgegenwirkt. Sie gestattet, größere Mengen von Verdünnern zuzugeben, u. ist vorteilhaft bei durchlässigen Unterlagen. Während die dielekt. Eigg. von Lacken bei Zusatz von Aluminiumalkoholat nur wenig verändert werden, ist eine beträchtliche Erhöhung der Widerstandsfestigkeit gegenüber W. festzustellen. (Paint Manufact. 20. 5—7 u. 18. Jan. 1950.)

J. ALBRECHT. 7106

**H. A. Newnham, Vorschlag für ein Lackfarbenprüfverfahren.** Allg. gehaltene Besprechung der Notwendigkeit u. der Durchführung einer Betriebskontrolle in der Lackfabrik u. Hinweis auf die verschied. Prüfmeth. u. ihre Auswertungsmöglichkeiten. (Paint Oil Colour 117. 575—78. 24/2. 1950.)

FIEDLER. 7116

**W. van Wüllen-Scholten, Kunstharze in der Lackindustrie. Ein Beitrag zum Thema „Gegenwartsfragen der Lackwirtschaft“.** Allg. Betrachtungen über die Verwendbarkeit von Kunstharzen für die Herst. von Lacken, bes. von Öllacken. (Farbe u. Lack 56. 71—73. Febr. 1950.)

NOUVEL 7116

**Hans Ernst Scheiber, Problematik und Technik der Konservendosen-Goldlacke.** Ausführungen über die Brauchbarkeit von Einbrennlacken für Weißblech- u. Schwarzblechdosen. Hinweis auf die erforderlichen Eigg. der Filmbildner (Geruchlosigkeit, Geschmacksfreiheit, Ungiftigkeit, Quellfestigkeit u. Stanzfestigkeit). (Farbe u. Lack 55. 370—72. Okt. 409—13. Nov. 1949; 56. 59—61. Febr. 103—05. März 1950.)

NOUVEL 7116

**Robert I. Wray, Die Lackierung von Aluminiumblech.** Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 920 referierten Arbeit. (Decorator 49. Nr. 573. 91—92. 127—28. 15/1. 1950.)

SCHEIFELE. 7116



Hans Hadert, *Mattöle und Matlacke*. Als Mattierungsmittel für trocknende Öle (Leinöl oder Holzöl) oder für Kopal-Öllacke dienen 3—6%, höchstens 10 % Wachs (Montanwachs, Ozokerit, Ceresin, Paraffin, Carnaubawachs, Bienenwachs, Walrat oder synthet. Wachse) oder nichtwachsartige Stoffe, die den Überzügen größere Härte verleihen (Kreide, Kieselgur, Kaolin, Talkum, Leichtspat, Zn- oder Al-Palmitat oder -Stearat oder Al-Resinat). An Sikkativen für Mattöle kommen Co-Resinat, Pb-Mn-Resinat oder Pb-Mn-Co-Resinat in Betracht. (Farbe u. Lack 58. 111—12. März 1950.) NOUVEL 7116

G. Klages, *Zur Lacktrocknung mit Hochfrequenz*. Die Lacktrocknung mittels Hochfrequenz erfolgt entweder durch Erzeugung von Induktionsströmen in dem metallenen Träger oder durch Dipolerwärmung der Lackschicht selbst. Im letzten Falle ist es gleichgültig, aus welchem Material der Träger besteht, aber die Relaxationszeiten u. ihre Veränderungen während des Trockenprozesses müssen berücksichtigt werden. (Farbe u. Lack 56. 94—97. März 1950.) NOUVEL 7116

S. Rösch, *Über Polarisationsfarbenmeßgeräte*. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 19—20. Jan. 1950.) NOUVEL 7152

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

—, *Messung großer Moleküle*. Zum Messen des Mol.-Gew. benutzt man osmometr. Methoden (Membranen aus Cellulose), Methoden der Lichtrefraktion, Ultrazentrifugen, Ultramikroskope sowie chem. oder radioakt. Methoden. (Paint Oil Colour J. 117. 500. 17/2. 1950.) NOUVEL 7170

—, *Neue Anwendungsmöglichkeiten für Schaumkunststoffe*. Schaumstoffe aus Kunststoffen, bes. aus Mischungen von Alkydharzen mit Diisocyanaten, können an Stelle von Schwämmen oder Bürsten als Reinigungsmittel verwendet werden. Sie sind in der Kälte hart, in heißem W. aber weich. Ferner lassen sich Schaumkunststoffe (Moltopren) als Fußeinlagen benutzen. (Kunststoffe 40. 62. Febr. 1950.) NOUVEL 7170

Hansjürgen Saechling, *Das Verhalten weicher Kunststoffdichtungen im Gebrauch*. Untersucht wurden Dichtungen aus Weichmipolam (Polyvinylchlorid mit Trikresylphosphat), Dynagorsorten (Oppanol, Lupolen), Polyamidleder (weichgemachtes Igamid), I-Gummi (Polyesterharz mit Diisocyanat) u. zum Vgl. Dichtungen aus Weichgummi u. harten It-Platten. Die Prüfungen erstreckten sich auf Kurzunterss. mit dem HÖPPLER-Konsistometer u. nach dem stat. ROELIG-Verf. sowie auf Langzeitunterss. mit Dichtungsringen. Dabei zeigte sich, daß die Verformung weicher Dichtungen wegen des Einfl. des Formfaktors sich nicht allg. vorausberechnen läßt. Am besten hat sich I-Gummi bewährt. Auch Polyamidleder besitzt bis ca. 120° hohe elast. Dauerfestigkeit, während Dynagen wegen seines plast. Fließens als standfeste Dichtung unbrauchbar ist. Weichmipolam zeigt zwar auch kalten Fluß, doch macht sich dieser bis zu 100 kg/cm<sup>2</sup> Belastung kaum bemerkbar. Das Prod. bietet infolge seiner chem. Beständigkeit u. hohen Zerrißfestigkeit manche Vorteile. (Kunststoffe 40. 49—56. Febr. 1950.) NOUVEL 7170

D. A. Turner, *Kunststoffe aus Bitumen*. Überblick über die Herst. u. Verwendbarkeit von Bitumen-Preßmassen. (Brit. Plast. mould. Prod. Trader 22. 32—39. Jan. 1950.)

SCHENCK 7204

K. Thinius, *Die Lumineszenzanalyse — ein Hilfsmittel für die Analyse der Polyplaste?* Die UV-Fluoreszenzen der untersuchten Polyplaste (Linters, Zellstoff, Celluloseester, Celluloseäther, Polyäthylen, Polyisobutylen, Polyvinylverbb., Polyacrylverbb. Polystyrol, Phenoplaste, Aminoplaste, Polyamide, Polyurethane), unterscheiden sich sehr wenig voneinander. Sie sind zumeist blauweiß bis blauviolett. Man kann daher auf Grund der Lumineszenzanalyse allein kein sicheres Urteil über die Art der Polyplastrohstoffe abgeben. Werden jedoch die Polyplaste mit Fluoreszenzfarbstoffen (Auramin G, Brillantdiamilgrün G, Diazobrillatgelb, Eosin GGF, Erythrosin extragelb N, Euchrysin, Flavine, Flavophosphin 4 C, Methylenblau, Methylenviolett, Rhodamin 6 GD, Rhodulingelb 6 G, Thioflavin S) angefärbt, so weisen die sek. Fluoreszenzen zum Teil charakterist. Unterschiede auf. Einunddasselbe Material zeigt aber vor u. nach der Verarbeitung verschied. Lumineszenzfarben. Die Fluoreszenzfarbe wird auch stark durch Verunreinigungen beeinflusst, während die Anwesenheit der gebräuchlichen Weichmacher auf diesem Wege nicht feststellbar ist. Die Lumineszenzanalyse gestattet daher nach Ansicht des Vf. nicht, die Zus. von Polyplasten mit Sicherheit zu bestimmen. Sie kommt nur als Hilfsmittel in Betracht u. ermöglicht es z. B., eingetretene Verfärbungen bereits dann deutlich zu erkennen, wenn sie mit gewöhnlichem Licht noch kaum wahrnehmbar sind. (Farbe u. Lack 56. 3—9. Jan.; 55—58. Febr. 1950.) NOUVEL 7210

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: David Adams Fletcher, Pompton Plains, N. J., V. St. A., *Vermindern der Löslichkeit und Thermoplastizität von*



*chlorierten Polythenen* (I). I werden mit in organ. Lösungsmitteln lösl. Eisensalzen (II) (FeCl<sub>3</sub>, Fe-Stearat, -Thiocyanat, Fe-Carbonylen, FeJ<sub>2</sub>) in Mengen von 0,1—5 Gew.-% berechnet als FeCl<sub>3</sub>, auf 110—180° ca. 5—60 Min. erhitzt. II können allein oder in Mischung mit geringen Mengen anderer Stoffe, wie Lösungsmitteln (III), Schmiermitteln, Plastifikatoren, Weichmachern, natürlichen oder synthet. Harzen, angewandt werden. Wird ein III für II verwendet, soll es unmittelbar nach der Mischung verdampfen. I werden durch diese Behandlung in kochendem Trichloräthylen zum großen Teil (55%) unlöslich. Verwendung als Überzugsmassen, Filme, Fäden, Flaschenkorken, für elektr. Isolierungen u. a. mehr. (A. P. 2 480 007 vom 25/7. 1946, ausg. 23/8. 1949.) G. KÖNIG. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Arthur William Anderson, North Arlington, N. J., V. St. A., *Vermindern der Löslichkeit und Schmelzbarkeit von chlorierten Polythenen* (I). I werden mit 1—60 Gew.-% Bleioxyden (PbO, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>) in Ggw. von arom. Perverbb. (II), wie Persäuren, ihren Estern u. Peroxyden [tert. Butylperbenzoat (III), Monoperphthalsäure, Benzoylperoxyd], in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% von I, berechnet als III, auf Temp. erhitzt, die oberhalb der Zersetzungstemp. von II liegen. Weitere Zusatzstoffe (vgl. vorst. Ref., A. P. 2 480 007) können zugegen sein. Verwendung der Reaktionsprodd. für elektr. Isolierungen, Diaphragmen, Schürzen, Überzüge u. desgleichen. (A. P. 2 480 008 vom 25/7. 1946, ausg. 23/8. 1949.) G. KÖNIG. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: William Bernard Hapoldt jr., Arlington, N. J., V. St. A., *Nichtbrennbare Stoffmischung* bestehend aus mindestens 50 festen Polythenen (I), 20—35 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) u. 6 festen Chlor-KW-stoffen (III) mit 55—80% Cl-Gehalt. II u. III sollen in Mengen von 38—50 von I vorhanden sein (Zahlen- u. Gew.-%). Andere Zusatzstoffe, möglichst nicht über 10 der Stoffmischung, wie Füllstoffe (Ton, Ruß, Phthalocyanine), Antioxydation u. Stabilisatoren für I u. III (Phenyl-β-naphthylamin, CaCO<sub>3</sub>), Schmiermittel (Zinkoleat) können zugemischt werden. (A. P. 2 480 298 vom 24/11. 1948, ausg. 30/8. 1949.) G. KÖNIG. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., übert. von: Myers Floyd Gribbins, *Antioxydants für Polythen*. Man verwendet zum Stabilisieren von Polyäthylen statt der aus F. P. 914 829; C. 1946. I. 1637 bekannten Phenole u. nicht prim. arom. Amine hier Ester der β-Thiopropionsäure der Formel ROOC·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·S·X (R = KW-stoffgruppe mit mehr als 3 C-Atomen; X = KW-stoffrest [Alkyl, Aryl, Cycloalkyl], dessen O- u./oder S- oder S- u. N-Derivv. [Phenolreste, Ätherreste, Aldehydreaste, COOH- oder deren Esterreste, Mercaptoalkyl, —CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·S·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COOH u. ähnliche, 3-Benzolthiazylmercaptopropionsäure]) in Mengen von 0,001—5 Gewichts-%. Genannt sind *Dilauryl-* u. *Distearyl-β-thiodipropionat*. Bewitterungsverss. mit stabilisierten Polythenmischungen zeigen Veränderung des Sprödigkeitspunktes, Walzen nur geringe Änderung des Verlustwinkels. (F. P. 956 488 vom 2/12. 1947, ausg. 1/2. 1950. A. Prior. 25/9. 1946.) PANKOW. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co. und Martin Eli Cupery, V. St. A., *Herstellung wäßriger Dispersionen von für gewöhnlich festen Äthylenpolymeren und gegebenenfalls anderen polymeren Kohlenwasserstoffen, z. B. Polyisobutylen*. Die Dispersionen, die zur Herst. von Überzügen verwendet werden, enthalten als wasserlösl., in den getrockneten Filmen später jedoch wasserunempfindlich werdendes Dispergiemittel ein Salz von NH<sub>3</sub> oder einem Amin (Methyl-, Äthyl-, Diäthyl-, Äthanolamin, Hydrazin, Piperidin, Morpholin u. dgl.) mit einer N-monoalkylsubstituierten polymeren Amidsäure, in der die beiden nicht oxoartigen Carbonylgruppen direkt an benachbarte C-Atome der Kette des Polymeren gebunden sind. Man bevorzugt gemischte Amide, in denen die N-Alkylreste zum Teil weniger als 7 u. zum Teil mindestens 7 C-Atome aufweisen. Die Dispergiemittel werden so hergestellt, daß eine Suspension eines polymeren Polycarbonsäureanhydrids in Bzl. oder dgl. mit NH<sub>3</sub> oder Alkylamin (1 Mol. auf ein Äquivalent Anhydrid) behandelt u. die N-monoalkylsubstituierte polymere Amidsäure mit NH<sub>3</sub> oder einem Amin in das Salz übergeführt wird. Die Anhydride der polymeren Säuren sind solche, die bei der Polymerisation einer olefin. Verb., wie Äthylen, Propylen, Butylen, Isobutylen, Styrol (I), Inden, Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester, mit Maleinsäureanhydrid (II) oder seinen Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkylsubstitutionsprodd., bes. aus äquimol. Mengen I u. II, gewonnen werden. Ein aus I u. II bereitetes Prod. wird nun mit einem äquimol. Gemisch von Butyl- u. Octadecylaminen in die N-monoalkylsubstituierte Amidsäure (III) u. diese mit NH<sub>3</sub>, Morpholin usw. in das Salz übergeführt. — Z. B. mischt man 200 (Teile) Polyäthylen (Mol.-Gew. ca. 17000) mit 16 einer Amidsäure vom Typ III bei 100°, gibt die erforderliche Menge Morpholin u. dann nach u. nach bei fallender Temp. W. zu. Es bildet sich zunächst eine Dispersion „W. im Polymeren“, die später in eine Dispersion „Polymeres im W.“ von pastenartiger Konsistenz umschlägt. Der Geh. an Fettstoffen, der nun 60—70% beträgt, kann mit W. auf jede beliebige Konz. verd. werden. Teilchengröße: 3—4 μ. Ein



mit diesem Prod. überzogenes, dann zum Unlöslichmachen des Dispergiermittels erhitztes Gewebe weist eine elektr. Durchschlagsspannung von 850 V/0,025 mm auf. — Verwendung in der Galvanoplastik, zum Überziehen von Papier usw. — Weitere Beispiele. (F. P. 949 333 vom 11/7. 1947, ausg. 26/8. 1949. A. Prior. 24/5. 1946.) DONLE. 7173

**Standard Oil Development Co., Linden, Del., V. St. A., Herstellung von Flächengebilden.** Ein Copolymerisat (I) aus einem Olefin, z. B. Isobutylene, u. einem polymerisierbaren cycl. KW-stoff, z. B. Styrol, wird bei Temp. über seinem Erweichungspunkt u. unter seinem Zersetzungspunkt mindestens 10 Min. heiß geknetet u. hierauf durch Führung zwischen auf 30—50° gehaltenen Metallwalzen in Blattform überführt. Dem I kann beim Kneten noch eine aliphate. wachsartige Substanz, wie Paraffin, Petrolatum, Carnaubaa- oder Bienenwachs, in kleinen Portionen bis zu einer Gesamtmenge von 30% (berechnet auf das Copolymerisat) zugegeben werden. Das I-Blatt kann mit einem Blatt aus einem polaren Kunststoff, wie regenerierter Cellulose, Celluloseacetatbutyrat, Äthyl- oder Nitrocellulose, Phenol- oder Harnstoff-Formaldehydharz, Glycerinphthalsäureanhydridharz, Polyvinylacetat, -chlorid, -alkohol, verbunden werden, indem man die Oberfläche beider Blätter mittels flüchtiger Lösungsmittel aufweicht, den Lösungsmittelüberschuß entfernt u. die aufgeweichten Flächen aufeinanderpreßt. Ferner kann man den I-Film mit einer Metallfolie kombinieren, die auf ihrer Außenseite mit einer Schicht aus einem polaren Kunststoff überzogen ist. Auch kann man dünne Textilstoffe mit dem I imprägnieren u. dann mindestens auf einer Seite mit einem polaren Kunststoff überziehen. Eine große Anzahl weiterer Kombinationen u. entsprechende Ausführungsbeispiele sind angeführt. Derartige Flächengebilde eignen sich in erster Linie zum Verpacken von Material aller Art, auch Lebensmitteln, Herst. von kleinen Kapseln, Ampullen usw. u. als elektr. Isolierstoffe. (Schwz. P. 261 980 vom 5/10. 1945, ausg. 1/10. 1949. A. Prior. 24/5., 6/10. u. 29/12. 1949.) BEIERSDORF. 7173

**Standard Oil Development Co. und Arthur Donald Green, V. St. A., Erzeugung und Schlußbehandlung von Polymerisationsprodukten,** bes. thermoplast., hochmol. Styrol-Isobutylene-Copolymeren. Die Polymerisation erfolgt z. B. in CH<sub>2</sub>Cl als Lösungsm. bei niedriger Temp. u. in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators. Die Polymeren werden von Katalysator u. unveränderten Monomeren dadurch befreit, daß die Lsg. des Rohprod. unter Druck erhitzt, mit W. dispergiert u. unter heftigem Rühren in warmes W. bei wesentlich geringerem Druck (ca. Atmosphärendruck) gespritzt wird. Hierbei werden Lösungsm. u. Monomere in Dampfform übergeführt u. aus dem Reaktionsgemisch entfernt, während das Polymer als wss. Brei anfällt. Es wird abfiltriert u. getrocknet. — Weitere Einzelheiten, Beispiel, Vorrichtung. (F. P. 949 338 vom 11/7. 1947, ausg. 26/8. 1949. A. Prior. 23/8. 1946.) DONLE. 7173

**Plax Corp., Hartford, Conn., V. St. A. (Erfinder: J. Bailey und R. S. Jesionowski), Herstellung von Gegenständen aus organischen plastischen Stoffen.** Man verpreßt die plast. Massen, bes. *Polymethacrylate* oder *Polystyrole*, in kontinuierlicher Arbeitsweise unter Druck durch Mundstücke. Hierbei wird ein Schmiermittel in der Weise zugegeben, daß es einen vollständigen Film zwischen dem Preßgut u. den Wandungen der Preßform bildet. Hierzu erfolgt die Zugabe des Schmiermittels kontinuierlich unter einem Druck, der größer ist als der Maximaldruck, dem das Preßgut im Mundstück ausgesetzt wird. Das Schmiermittel muß sehr hohe Temp. vertragen, da die genannten Harze bei ca. 204—220° verpreßt werden. Das Schmiermittel soll bei 191° eine Viscosität von 1100 Sek. (im OSTWALD-Viscosimeter) aufweisen. Als Öle kommen z. B. Schmieröle in Betracht, wie sie für Differentialgetriebe von Automobilen verwendet werden. — Vorrichtung. (Schwed. P. 125 707 vom 8/11. 1940, ausg. 2/8. 1949. A. Prior. 8/11. 1939 u. 23/4. 1940.) J. SCHMIDT. 7173

**Matheson Alkali Works und John Joseph Hayes, V. St. A., Herstellung höherer Homopolymerer von  $\alpha$ -Methylpolychlorstyrolen mit 2 oder mehr kernständigen Cl-Atomen.** Cumol (Isopropylbenzol) wird unter Lichtausschluß in Ggw. eines Fe-Katalysators bei 35° zu einem Dichlorcumol, Kp.<sub>760</sub> 89°, u. dann bei Licht in Abwesenheit eines Katalysators zu Chlorisopropylchlorbenzol, Kp.<sub>760</sub> 257,6°, chloriert. Abspaltung von HCl bei 280° mit Wasserdampf über Silicagel gibt ein  $\alpha$ -Methyldichlorstyrol, Kp.<sub>23</sub> 129—131°. Hieraus durch Polymerisation in einer Lsg. von 0,005% AlCl<sub>3</sub> in CH<sub>2</sub>Cl bei -70° ein weißes Pulver vom Erweichungspunkt >220°, lösl. in Bzl., Methyläthylketon, Chlf. u. Trichloräthylen. — Trichlorcumol (I), Kp.<sub>13</sub> 134—136°, wird zu  $\alpha$ -Chlorisopropyltrichlorbenzol, Kp.<sub>21</sub> 169 bis 170°, chloriert; dann HCl-Abspaltung zu  $\alpha$ -Methyltrichlorstyrolen, Kp.<sub>20</sub> 152°, u. Polymerisation. — Aus I durch Kernhalogenierung Tetrachlorcumol (II), F. 33—35°, u. Pentachlorcumol (III), F. 67—73°. II wird zu Chlorisopropyltetrachlorbenzol, Kp.<sub>13</sub> 183°, weiterchloriert, dieses mit NaOH in  $\alpha$ -Methyltetrachlorstyrol, Kp.<sub>14</sub> 150—152°, übergeführt; hieraus ein Polymeres. — Aus III Chlorisopropylpentachlorbenzol, F. 78,8°, dann *Poly- $\alpha$ -methylpentachlorstyrol*. (F. P. 949 412 vom 16/7. 1947, ausg. 30/8. 1949. A. Prior. 25/9. 1946.) DONLE. 7173



General Tire & Rubber Co., Theodore Alcott Cegrotenhuse und Gilbert Holm Swart, V. St. A., *Herstellung harzartiger Polymerisationsprodukte* durch Copolymerisation einer Aryl- $\alpha$ -alkylvinylverb., die ein oder mehrere kerngebundene Halogenatome, außer in 2- oder 6-Stellung, trägt, mit einer Olefingruppe  $>C=C<$  aufweisenden Verb., in der mindestens eine der freien Valenzen dieser Gruppe durch einen die Polymerisation aktivierenden Substituenten, z. B. ein Halogenatom, einen Halogenphenyl-, Nitril-, Carbon säureester- oder Säureanhydridrest abgesätt. ist. Die kernhalogenierten Aryl- $\alpha$ -alkylvinylverb. werden z. B. durch Alkylierung eines o-Dihalogenbenzols mit Propen u. Dehydrierung des Prod. gewonnen; aus o-Dichlorbenzol erhält man *3,4-Dichlor- $\alpha$ -methylstyrol* (I). Analog entstehen *3,4,5-Trichlor-, 3,4,5-Trifluor-, 3,5-Dichlor-, 3,5-Difluor- $\alpha$ -methylstyrol* usw. Die gleichzeitig entstehenden, in 2- u./oder 6-Stellung halogenierten Verb. bleiben bei der Polymerisation im allg. unverändert. Man isoliert sie deshalb zuvor u. verwendet sie gegebenenfalls als Weichmacher. — Als weitere Komponenten eignen sich bei der Polymerisation außer Monoolefinverb., wie Vinylchlorid (II), Halogenstyrolen, Malein-, Fumarsäureanhydriden u. -estern, Vinylacetat, Vinylidenchlorid (III), Vinylpyridin, Vinylacetylen usw. auch Diolefine, z. B. Butadien, Isopren, Piperylen u. anderes mehr. — Die Polymerisation wird in üblicher Weise, auch in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren bei niedrigen Temp., ausgeführt. — 50 (Teile) I, 50 II, 30 III, 0,5 Divinylacetylen u. 0,5 Benzoylperoxyd werden im geschlossenen Gefäß auf 60° erwärmt. Das Prod. ist ein glasiges Harz. — Weitere Beispiele für die Polymerisation von I mit Styrol u. einem Isomerenmisch von *Dichlorstyrolen*; mit *Maleinsäureanhydrid* u. gegebenenfalls  *$\alpha$ -Methyl-p-methylstyrol*; mit *Diisobutylacrylsäureamid*; mit *Dimethylvinyläthylacrylnol*, usw. (F. P. 949 678 vom 2/5. 1947, ausg. 6/9. 1946.) DONLE 7173

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Polymerisierbares Stoffgemisch*. Das zum Überziehen oder Imprägnieren von faserigen Materialien, Füllstoffen, porösen festen Körpern usw., bes. für elektrotechn. Zwecke geeignete Gemisch enthält das Reaktionsprod. aus einem Ester einer OH-gruppenhaltigen ungesätt. Fettsäure mit einem mehrwertigen Alkohol, einem Glycerinester einer OH-gruppenfreien Fettsäure u. einer mit den Fettsäureestern mindestens äquimol. Menge Äthylen- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäure oder deren Anhydrid, sowie ein Lösungsm. für dieses Reaktionsprod., das wenigstens zum Teil aus einer monomeren fl., die Vinylgruppe aufweisenden Verb. besteht. Dabei kommen auf 10—95 (Gewichtsteile) Lösungsm. 90—5 des Reaktionsproduktes. Das Stoffgemisch läßt sich vollständig zu einem harzartigen Körper polymerisieren. Es kann z. B. aus Ricinusöl Leinöl u. Maleinsäureanhydrid (auch Citraconsäure- oder Chlormaleinsäureanhydrid) gewonnen werden. Das Ricinusöl kann durch Ester der Ricinoleinsäure mit Äthylen-, Propylenglykol, Pentaerythrit ganz oder zum Teil ersetzt werden. Als Quelle für die Fettsäureester, die mit den OH-gruppenhaltigen ungesätt. Fettsäureestern vereinigt werden, eignen sich außer Leinöl z. B. Tung-, Hanf-, Pappel-, Sonnenblumen-, Walnuß-, Oiticica-, Mais-, Baumwollsamens-, Kürbiskern-, Sesam-, Sojabohnen-, Erdnuß-, Olivenöl. Als Lösungsmittel sind verwendbar Monostyrol, im Kern chlorierte oder monokalalkylsubstituierte Styrole, z. B. p-Chlor-,  $\alpha$ -Methyl-,  $\alpha$ -Methyl-p-methylstyrol, Vinylacetat Methylvinylketon, Acrylnitril, Methylmethacrylat u. Allylester, z. B. Diallylphthalat. Um eine spontane Polymerisation u. ein unerwünschtes Verdicken der Lsg. zu verhindern, setzt man zweckmäßig eine kleine Menge eines Inhibitors, wie Hydrochinon, zu. Erhöhung der Viscosität erreicht man durch Zusatz von fein zerteilten festen anorgan. Substanzen, wie Glimmer, Asbest, Kieselerde, Glaspulver, erhöhte Flammen- u. Feuerbeständigkeit durch chlorierte oder fluorierte organ. Verb. mit einem Dipolmoment 0, wie Hexachlordiphenyl oder Tetrachlordifluoräthan. — Man vermischt 75 (Teile) des sirupösen Reaktionsprod. aus 80 Leinöl, 20 Ricinusöl u. 30 Maleinsäureanhydrid mit 25 Monostyrol. Versetzt man das Gemisch mit  $\frac{1}{2}$  Gew.% Benzoylperoxyd u. erhitzt in einer Form 1 Stde. auf 125°, so entsteht ein weicher u. biegsamer, harziger Körper. — Weitere Beispiele. (Schwz. P. 261 981 vom 21/2. 1946, ausg. 1/9. 1949. A. Prior. 1/4. 1944.)

BEIERSDORF 7173

Dow Corning Corp. (Erfinder: James Franklin Hyde), V. St. A., *Herstellung von siliciumorganischen Copolymeren*. Man mischt in bestimmtem Mengenverhältnis zwei oder mehr Verb. der Typen  $SiX_n$ ,  $RSiX_n$ ,  $RR'SiX_n$ ,  $RR'R''SiX_n$ , in denen R, R' u. R'' ident. oder verschied., organ. Reste u. X ein hydrolysierbares Atom oder eine hydrolysierbare Gruppe bedeuten; oder zwei oder mehr Verb. eines beliebigen Typs, außer  $SiX_n$ , in denen die organ. Reste jeder Verb. verschied. sind, u. bewirkt ihre gemeinsame Hydrolyse u. Mischkondensation. Dabei verfährt man am besten so, daß man die für die völlige Hydrolyse des Gemisches berechnete Menge W. in 2—4 Voll. A., Dioxan, Essigsäure, Aceton u. dgl. auflöst u. tropfenweise zugibt. Die Substituenten R, R' u. R'' können Alkylreste (Methyl bis Octadecyl usw.), Cycloalkylreste (Cyclopentyl, Cyclohexyl), Aryl-, Alkylaryl-erste (Phenyl, Tolyl, Xylol, Mesityl, Triäthyl-, Tripropylphenyl, Naphthyl, Methyl-,



Diäthyl-, Tripropylnaphthyl, Tetrahydronaphthyl, Anthracyl), Aralkylreste (Benzyl, Phenyläthyl), Alkenylreste (Methallyl, Allyl) u. dgl. sein. Ist X Halogen, so ist das beste Lösungsm. das inerte Dioxan; bedeutet X Estergruppen, kann jedes beliebige, mit W. mischbare Lösungsm. verwendet u. als Katalysator eine Spur Säure (HCl) zugegeben werden. Nach Entfernung von überschüssigem W. u. Lösungsm. fallen die Hydrolysate als mehr oder weniger viscos, mit W. nicht mischbare Fl. an, die sich in Bzl., Toluol usw. lösen. Viele unter ihnen sind thermoplast., manche hitzehärtbar u. a. sind wärmebeständige Flüssigkeiten. Durch Erhitzen kann man die Kondensation u. Polymerisation weiter-treiben, wobei im allg. die Viscosität zunimmt u. mitunter zuletzt feste Harze entstehen. — Formelmäßige Zusammenstellung der möglichen generellen Strukturklassen (insgesamt 14). — Beispiele: Ein Gemisch von äquimol. Mengen  $\text{SiCl}_4$  u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  wird tropfenweise mit wss. A. versetzt. Das Harz hat einen unbegrenzten elektr. Oberflächenwiderstand, wird durch Feuchtigkeit nicht angegriffen, schm. beim Erhitzen auf einer Glasplatte, ohne brüchig zu werden, härtet nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde. Zus.:  $(-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_1$ .  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\text{O}-)_1$ . — Aus äquimol. Mengen von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  u.  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  thermoplast. Harz der Zus.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{Si}-\text{O}-)_1[(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-\text{O}-]_1$ . — 1 Mol  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{SiCl}_3 + 1$  Mol  $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2 \rightarrow$  härteres Harz  $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{Si}-\text{O}-)_1[(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2)_2-\text{Si}-\text{O}-]_1$ . — 1 Mol  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 1$  Mol  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 1$  Mol  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 3$  Mol.  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2 \rightarrow$  klebriges, hitzehärtbares Harz  $(-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_1(\text{CH}_3-\text{Si}-\text{O}-)_1[(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-][(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Si}-\text{O}-]_3$ . — 1 Mol  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{SiOC}_2\text{H}_5 + 1$  Mol.  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiOC}_2\text{H}_5 \rightarrow$  fl.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$ . — Viele weitere Beispiele. — Verwendung als Füll-Fill. für Transformatoren, Unterbrecher, Unterseekabel, Kondensatoren; als Schmier-, Stoßdämpfungsmittel, elektr. isolierende Überzugsmassen. (F. P. 949 419 vom 16/7. 1947, ausg. 30/8. 1949. A. Prior. 26/2. 1942.) DONLB. 7189

Jacques Duclaux, *Macromolécules et matières plastiques*. (Coll. „La science vivante“.) Presses univ. de France. 1950. (200 S.) fr. 400.—

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

M. G. Nikolajewa, *Über das Wachsen der Samenkeime des europäischen Spindelbaumes*. Wie Vf. an Hand von bei 15–20° u. 0–10° durchgeführten Keimungsverss. zeigt, ist die Ruheperiode der Keime des europäischen Spindelbaumes (Kautschukträger) sehr kurz. Sie findet sich eigentlich nur bei frisch gesammelten, verhältnismäßig sehr wasserreichen Samen. Vf. empfiehlt solche frische Samen einige Tage vorsichtig zu trocknen, um sie dann zu stratifizieren, da in solchen Fällen befriedigende Resultate zu erwarten sind. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 175–78. 1/3. 1950.) ULMANN. 7222

Pierre Durou, *Beitrag zur Untersuchung über das Verhalten von Vulkanisaten bei tiefen Temperaturen*. Die Messungen erfolgten mit einem App. von LAINE u. ROUX dessen Schema beschrieben wird. Die Kautschukmischung enthält ZnO, Stearinsäure, Diphenylguanidin u. Benzothiazyl-disulfid neben wechselnden S-Mengen. Es ergibt sich, daß man bis zu Temp. bis –30° Mischungen nehmen kann, die auch sonst optimale mechan. Werte geben (ca. 2,5% S), bei tieferen Temp. nimmt man Mischungen mit schwacher S-Dosierung. Der Einfl. von Plastiziermitteln (Butyladipat, -sebacat, -phosphat, viel geringer -phthalat) ist bei Kunstkautschuk (Neopren FR) auffälliger als bei Naturkautschuk. (Rev. gén. Caoutchouc 27. 31–35. Jan. 1950.) PANKOW. 7226

—, *Praktische Versuche der Chemischen Werke Hüls. Definition: Kunstkautschuk*. Um zu beweisen, daß das Erzeugnis 1073 (Styrol-Butadien-Mischpolymerisat mit über 70% Styrol) nicht als kautschukartiger Stoff anzusehen ist, wurden 8 Vergleichsmischungen hergestellt, von denen eine nur Naturkautschuk u. die anderen 1073 mit wechselnden sonstigen Zuschlägen enthielten. Die Prüfergebnisse zeigen, daß sich mit 1073 keine weichtkautschukartigen Vulkanisate erhalten lassen u. dieses daher nicht unter den Begriff „synthet. Gummi“ gezählt werden kann. (Gummi u. Asbest 3. 27. 46. Febr. 1950.)

OVERBECK. 7236

Research Corp. of South Africa Ltd., Südafrikanische Union, übert. von: Eric Lawrence Jericke und Percy Toor, *Koagulieren von Kautschukmilch*. Man behandelt sie bis zur Aufrahmung mit balanciertem Wechselstrom, den man dann mit Gleichstrom überlagert unter gleichzeitiger Red. des Wechselstromes auf ca.  $\frac{1}{3}$  seiner Anfangsstärke. Es gilt die Formel  $I = K \cdot A/d$  ( $I$  = Stromstärke,  $A$  = Elektrodenoberfläche in  $\text{cm}^2$ ,  $d$  = Elektroden-



abstand,  $K$  = Kautschukkonstante, die durch Vorvers. mit bekannten anderen Faktoren bestimmt wird). Bei Anwendung des Gleichstroms erfolgt Koagulation. Man gibt z. B. zu 300 cm<sup>3</sup> Kautschukmilch (mit 10% ig. NH<sub>3</sub>-Lsg. konserviert) 200 cm<sup>3</sup> dest. W. (Kautschukgeh. 28%), red. p<sub>H</sub> mit 7 cm<sup>3</sup> Eisessig (noch alkal.), gibt in Gefäß von 15×12,5×5 cm mit 2 Cr-Ni-Stahlelektroden direkt an der Gefäßwand. 6 Min. Anwendung von Wechselstrom (8 V, 0,6 Amp/6,5 cm<sup>2</sup>), dann 4 Min. Gleichstrom (1,5 V, 0,07 Amp/6,5 cm<sup>2</sup>) unter Red. des Wechselstroms auf 3 V, 0,2 Amp/6,5 cm<sup>2</sup>; Temp. 45°, sie soll niemals 65° übersteigen. Der Kautschuk ist völlig koaguliert. Anwendung bes. auf den Saft von *Sonchus Oleraceus* (Schweinedistel). (F. P. 953 102 vom 11/9. 1947, ausg. 30/11. 1949. A. Prior. 30/10. 1946.) PANKOW. 7223

**Niederländsch-Indisch Instituut voor Rubber Onderzoek, Niederländisch Indien, Vorrichtung zum Aufrahmen von Kautschukmilch.** Das Ausrahmungsgefäß wird durch waagerechte, senkrechte oder schräge Platten, die auch etwas gebogen sein können, z. B. durch Raschgringe, in viele untereinander in Verb. stehende Einzelgefäße getrennt. Hierdurch wird erreicht, daß die Aufrahmung schneller erfolgt u. das Serum kautschukärmer ist als nach dem bisher üblichen Verfahren. (F. P. 953 109 vom 12/9. 1947, ausg. 30/11. 1949. Holl. Prior. 14/8. 1946.) PANKOW. 7223

**Niederländsch-Indisch Instituut voor Rubber Onderzoek, Niederländisch Indien, Reinigen von Kautschukmilch.** Man gibt zu Kautschukmilch (I) nur so viel eines Stabilisators (z. B. NH<sub>3</sub>), daß sich das gelbe Vorkoagulat bildet, I aber stabil ist. Die NH<sub>3</sub>-Konz. beträgt z. B. 0,8—1,4 g NH<sub>3</sub> pro Liter I. Man kann I auch unter einer NH<sub>3</sub>-Atmosphäre lagern, wobei der gelbe Anteil als spezif. schwerer nach unten sinkt u. binnen 1 Tag koaguliert, während die übrige I durch das eindiffundierende NH<sub>3</sub> stabilisiert wird. So behandelte I ist reiner als das Ausgangsmaterial u. kann in üblicher Weise z. B. auf helle Crepesohlen verarbeitet werden. (F. P. 953 110 vom 12/9. 1947, ausg. 30/11. 1949. Holl. Prior. 12/9. 1946.) PANKOW. 7223

**Niederländsch-Indisch Instituut voor Rubber Onderzoek, Insel Java, Konservierungsmittel für unvulkanisierten Kautschuk,** bes. den zur Herst. elektr. Isolierungen gereinigten Kautschuk. Man verwendet hierzu Verb. mit Aminogruppen, z. B. Alanin, Arginin, Glutaminsäure, Glykokoll, Prolin, Tyrosin, Valin, Gluten, ferner die Verseifungsprodd. von Sojabohnenrückständen, Hefen oder tier. Proteinen (Gelatine, Blut, Eiweiß). Man taucht z. B. Crepe in Lsgg., die man durch starkes Kochen von gepreßten Sojabohnen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Entfernen der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit Ca(OH)<sub>2</sub> erhält. Die Lsgg. werden mit Al(OH)<sub>3</sub> oder Pb-Acetat geklärt. Man kann die Lsgg. auch Kautschukmilch zusetzen u. sie auf dünne Kautschukfolien oder Gummionterlagen verarbeiten. (F. P. 954 734 vom 28/10. 1947, ausg. 30/12. 1949. Holl. Prior. 27/12. 1941.) PANKOW. 7225

**Helsingborgs Gummifabriks Aktiebolag, Schweden, Verbessern von Kautschukfüllstoffen.** Übliche Füllstoffe, die chem. oder mechan. gebundenes W. (auch Feuchtigkeit), OH-Gruppen, NH<sub>3</sub> oder Amine chem. oder mechan. gebunden oder andere reakt. Gruppen enthalten, werden mit organ. Si-Verb., bes. solchen der Formeln R<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub>, R<sub>n</sub>Si(OR<sub>1</sub>)<sub>4-n</sub>, R<sub>m</sub>SiH<sub>2</sub>X<sub>2-(m+n)</sub>, (RO)<sub>n</sub>Si(NH<sub>2</sub>)<sub>4-n</sub> (R u. R<sub>1</sub> = aliph. oder arom. Reste, X = Halogen, m u. n = ganze Zahlen) behandelt, z. B. in Staubform, in Lsg. oder Suspension. Auf den Füllstoffteilchen bildet sich ein sehr dünner Überzug einer mehr oder weniger hochmol. Organo-Si-Verb., u. der so behandelte Füllstoff ergibt Kautschukmischungen mit erhöhter Zug- u. Abnutzungsfestigkeit u. Härte. Es wird die Behandlung von Kaolin mit Dimethyl-dichlorsilan in Staub bzw. Gasform, mit Monomethyltrichlorsilan in Ae. u. das Leiten von mit Allyltrichlorsilan beladener Luft über Kaolinpulver beschrieben. (F. P. 954 737 vom 28/10. 1947, ausg. 30/12. 1949. Schwed. Prior. 30/10. 1946.) PANKOW. 7227

B. F. Kudachewa, Eine neue Methode zur Bestimmung der Guttaperchaführung des Warsenspindelbaumes. 2. Aufl. Moskau-Leningrad, Goslesbumlsdat. 1949. (24 S.) [russ.].

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

Siegfried Felgentreu, *Hochfrequenzwärnung in der Lebensmittelindustrie.* Vf. bespricht das Wesen der Hochfrequenzheizung, Anwendungsmöglichkeiten, Gerätefragen, Wirtschaftlichkeit, Vorzüge u. Nachteile, Entwicklung. (Obst- u. Gemüse-Verwert.-Ind. 35. 7—11. 12/1. 1950.) HAEVECKER. 7630

K. Niebisch, *Mehrfährige Ergebnisse von Brotprüfungen in Berlin.* (Getreide, Mehl Brot 4. 3—4, Jan. 1950. Berlin.) HAEVECKER. 7674

O. Doose und H. Stephan, *Untersuchungen über die zweckmäßige Teilung der Grund- und Vollsauer bei der täglichen Herstellung mehrerer Chargen Brot.* Schema u. Arbeitsweise einer Grundsauererteilung u. einer Vollsauererteilung. (Getreide, Mehl Brot 4. 36—38. Febr. 1950. Detmold, Reichsanstalt für Getreideverarbeitung.) HAEVECKER. 7674



**N. Woldekewitsch**, *Zur Methodik der Festigkeitsmessungen an Brot*. Die vom Obst her bekannte Best. der Druck- u. Scherfestigkeit ist bei Brotkrume möglich, aber umständlich. Vorteilhafter bestimmt man die spezif. Scherkraft der Brotrinde, d. h. den Quotienten zwischen der Scherkraft beim Ausstanzen eines Loches in der Rinde u. dem Umfang des Loches. Einzelheiten der Meth., Berechnungsweise u. Kurven über Änderung der Festigkeit bei Lagerung vgl. Original. (Getreide, Mehl Brot 4. 29—34. Febr. 1950.) HAEVECKER. 7674

**A. E. Williams**, *Alkohol-Rückgewinnung aus Bäckereien*. Vf. berechnet, daß die aus Backschwaden gewinnbaren Mengen A. wesentliche Anteile des Brennstoffbedarfes decken könnten. Abb. einer Anlage zur Gewinnung von absol. Alkohol. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 127. 59—60. 20/1. 1950.) HAEVECKER. 7674

**Ernest J. Clyne**, *Füllungen und dergleichen. Sandwichfüllungen*. Beschreibung der Herst. u. Eigg. verschiedenartiger Füllungen für „sandwiches“, wie Fondant, Gelee, Fruchtpasten, Toffee, Nougat, Marzipan, Trüffel usw. (Confect. Product. 16. 97—102. Febr. 1950.) GRAU. 7704

—, *Eiweißersatz*. Besprochen werden als Hühnereiweißersatz für die Süßwarenindustrie Soja- u. Fischeiweiß, sowie Gelatine. (Confect. Product. 16. 33—35. Jan. 1950.) GRIMME. 7704

**E. Kallert**, *Aufgaben und Wege der fleischwirtschaftlichen Forschung*. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch., 2. 6—7. Jan. 1950.) LIEBNER. 7750

**Hans Raves**, *Die fraktionierte Erhitzung*. Vf. empfiehlt zur Erreichung einer 100% ig. Sterilität: Kochen bei 99° während 150 Min., Abkühlen auf ca. 60°, Stapeln bei ca. 20° während 18 Std., erneutes Kochen bei 99° während 150 Min. u. endgültiges Abkühlen. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch., 2. 58. März 1950. Kleve, Niederrhein.) LIEBNER. 7750

**Heinz Schwerdt**, *Die fraktionierte Sterilisation im offenen Kessel*. Vf. pflichtet im allg. der Ansicht von RAVES (vgl. vorst. Ref.) bei, falls es sich um Fleischereien ohne Autoklaven handelt. Sonst empfiehlt er Autoklavenerhitzung bei 110—121°. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch., 2. 58—59. März 1950. Braunschweig.) LIEBNER. 7750

**Martin Müller**, *Bakteriologische Fleischuntersuchung und Konservierung des Fleisches*. Die Tauglicherklärung der meisten krank- oder notgeschlachteten Tiere ist ohne bakteriolog. Unters. nicht zu verantworten. Dasselbe gilt auch für die Minderwertigkeitserklärung. Bei der Konservierung von Freibankfleisch in Dosen beobachtet man oftmals eine Schwarzfärbung infolge Bldg. von Sulfiden. (Lebensmitteltierarzt 1. 10—11. Jan. 1950. Chemnitz.) GRIMME. 7750

**O. Rasenack**, *Grundsätzliche Fragen bei der Rohwurst-Herstellung*. Zu beachten sind: Auswahl des Fleisches (bis  $pH$  6,3) u. Vorbehandlung der Därme mit 5% ig. Milchsäure. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch. 2. 2—4. Jan. 1950. Bochum.) LIEBNER. 7750

**F. Schönberg**, *Was muß der Hersteller von Dosenwürstchen über die Ursachen der Bombagen und über die Maßnahmen zu ihrer Verhütung wissen?* Im Saitling finden sich häufig (hitzebeständige) Sporen Bombage bewirkender Bacillen. Wichtig ist also Entkeimung der Därme u. richtige Abräucherung der Würstchen. (Wiss. Prax. Schlachthofwes., Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 2. 7—9. Jan. 1950. Hannover, Tierärztl. Hochsch., Inst. für Lebensmittelkunde u. Milchhyg.) LIEBNER. 7750

**Musher Foundation Inc.**, übert. von: **Sidney Musher**, New York, N. Y., V. St. A. *Backhilfsmittel*. Haferkörner werden nach dem Entspelzen durch Vermahlen u. Sichten in eine proteinarmer bzw. stärkereiche u. eine proteinreiche Fraktion (I) getrennt. I mit einem durchschnittlichen Proteingeh. von 20% wird gegebenenfalls gebleicht. Sie dient als Zusatz zu Kuchenteigen in Mengen von 0,5—5%. Höheres Gebäckvol. u. verfeinerte Krumenbildung. (A. P. 2 487 069 vom 31/7. 1945, ausg. 8/11. 1949.) KRANZ. 7677

**Best Foods, Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Hans W. Vahlteich**, Englewood, N. J., **Chester M. Pöding**, Staten Island, N. Y., und **Ralph H. Neal**, North Bergen, N. J., V. St. A., *Kürzungsmittel („Shortenings“)* für Backzwecke. Zur Hebung der Backeigg., bes. von Kuchenteigen mit hohem Zuckergeh., erhalten Backfette bzw. -öle Zusätze einer Mischung von Mono-, Di- u. Trialkylcitrat, in denen die Alkylgruppe wenigstens 14, vorzugsweise bis 18 C-Atome besitzt, in Mengen von ca.  $\frac{1}{16}$  bis  $\frac{1}{20}$ %. Außerdem können zur Verhinderung der Ranzidität Zusätze von 0,002—0,1% eines Monoalkylcitrats erfolgen, in dem die Alkylgruppe nicht mehr als 12 C-Atome besitzt. Weitere Zusätze von Lecithin in Mengen von 2,2—2,5%. — Rezeptangaben. (A. P. 2 485 639 vom 4/12. 1948, ausg. 25/10. 1949.) KRANZ. 7677

**Best Foods Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **Ralph H. Neal**, North Bergen, N. J., **Chester M. Gooding**, Staten Island, N. Y., und **Hans W. Vahlteich**, Edgewater, N. J., V. St. A., *Kartoffelchips*. Zur Verhinderung des Ranzigwerdens von Kartoffelchips („Pom-



mes frites“) wird dem z. B. aus Sojabohnen- oder Sonnenblumenöl bestehenden Backöl (I) 0,01—1% eines Monoalkylesters (II), der Citronensäure zugesetzt. Um den schwer lösl. II im I besser verteilen zu können, gibt man II vorher einen kleinen Zusatz eines Verteilungsmittels. Hierfür geeignet sind Di- oder Trialkylester der Citronensäure, in denen die Alkylgruppe wenigstens 8 C-Atome (III) besitzt, ferner unsubstituierte aliphate. Alkohole mit wenigstens 6 III, Monocarbonsäuren mit wenigstens 10 III u. Monoglyceride von Fettsäuren, letztere mit wenigstens 10 III. (A. P. 2 485 635 vom 8/7. 1947, ausg. 25/10. 1949.)

KRANZ. 7679

**Niederländische Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten Behoeve van de Landbouwnijverheid**, Holland, *Gewinnung von Eiweißstoffen aus Kartoffelsaft*. Das aus Kartoffelsaft in Ggw. von SO<sub>2</sub> durch Erwärmen oder Säurezusatz ausgefällte Eiweiß wird zur Erhaltung der hellen Farbe in noch feuchtem Zustande mit einem organ. O<sub>2</sub>-haltigen Lösungsm., wie Methanol, Äthanol, Propanol, Cyclohexanon, Dioxan u. bes. Aceton, gewaschen, wobei ein die Verfärbung bedingender gelber Stoff herausgelöst wird. (F. P. 954 356 vom 17/10. 1947, ausg. 23/12. 1949. Holl. Prior. 27/11. 1946.) OVERBECK. 7679

**E. Griffiths Hughes Ltd.**, Salford, England, *Rösten von Kaffee* zur Herstellung von Kaffee-Extrakt. Die Kaffeebohnen (I) werden in einem hochsd. fl. organ. Medium, wie Paraffin (II), Wachsen, Cocosfett usw., geröstet. Z. B. wird II auf ca. 180° erhitzt u. die I werden in einem perforierten Einsatz in das Bad eingetaucht. Die Temp. des II wird auf Rösttemp. erhöht u. die I werden unter dauernder Bewegung bis zur Fertigröstung darin belassen. Nach Herausnahme des Einsatzes aus dem Bad werden die I getrocknet. — Vorrichtung. (Schwz. P. 263 640 vom 30/5. 1947, ausg. 1/12. 1949. E. Prior. 29/6. 1946.)

KRANZ. 7721

**Laboratories Medial S. A.**, übert. von: **Heinrich Cohen**, Genf, Schweiz, *Herstellung von aromatischem Kaffee-Extrakt*. Gerösteter Kaffee wird mit A. ausgezogen, der verbliebene Rückstand mit W. extrahiert u. zur Trockne verdampft. Der Äthylalkoholextrakt wird mindestens einmal so weit abgekühlt, bis das darin enthaltene Fett abgeschieden ist. Das Fett wird von der Lsg. getrennt u. die Äthylalkohollsg. mit dem getrockneten wss. Extrakt vereinigt. (A. P. 2 481 470 vom 26/6. 1948, ausg. 6/9. 1949. Schwz. Prior. 28/6. 1947. Schwz. P. 263 267 vom 28/6. 1947, ausg. 1/12. 1949.)

MAASS. 7721

**General Foods Corp.**, New York, V. St. A., *Coffeinfreier Kaffeeextrakt*. Zunächst wird der gemahlene Röstkaffee mit heißem W. extrahiert, der Extrakt (I) mit einem geeigneten Lösungsm., wie Trichloräthylen, in einer aufrecht stehenden Säule nach dem Gegenstromprinzip bei ca. 72° zur Entfernung des Coffeins behandelt, dann durch Zerstäubung getrocknet. (Schwz. P. 262 787 vom 12/6. 1947, ausg. 17/10. 1949. A. Prior. 13/6. 1946.)

KRANZ. 7721

**Ferdinand Neef**, Zürich, Schweiz, *Kaffee- und Tee-Extrakte*. Fein gemahlener Röstkaffee (I) oder Tee wird in metallfreien Behältern unter Abschluß von der Außenluft mehrmals mit dest. W., enthaltend Pektin u. eine organ. Säure oder ein wasserlös. Salz einer solchen, extrahiert u. unter Druck in einem Zerstäuber getrocknet. Zur Extraktion von 60 kg I werden z. B. 160 Liter W., enthaltend 1800 g vergorenen Citronensaft u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, verwendet. (Schwz. P. 263 967 vom 4/10. 1947, ausg. 16/12. 1949.)

KRANZ. 7721

**Harry A. Noyes**, Watertown, Mass., V. St. A., *Einfrieren von Geflügel*. Das Gefrieren des Geflügels muß sofort nach dem Schlachten, Ausbluten u. Rupfen vorgenommen werden. Es geschieht in der Weise, daß man eine genügend konz. Salzlsg., die auf Temp. unter 0° abgekühlt ist, über das in einer Gefrierkammer befindliche Geflügel fließen läßt. — Tabelle. (A. P. 2 481 484 vom 9/12. 1944, ausg. 13/9. 1949.) LÜTTGEN. 7751

**Thomas Domenig Akt.-Ges.**, Arosa, Schweiz, *Verhinderung des Gewichtsschwundes von „Bündener Fleisch“ während der Lagerung*. Um bei der Lagerung von „Bündener Fleisch“, das gegenüber dem Ausgangsfleisch durch Trocknung Gewichtsverluste von 30—50% erlitten hat, weitere Gewichts- u. Qualitätsverluste zu vermeiden, wird das Fleisch, bevor es den erwünschten „Reifegrad“ (entspricht dem prozentualen Feuchtigkeitsgeh.) erreicht hat, d. h. noch um 3—5% feuchter ist als das gebrauchsfertige Fleisch, zweckmäßig nach Einwickeln in Papier u. Verpacken in luftdurchlässige Behälter tiefgekühlt (mindestens 24 Stdn. auf —30 bis —35°) u. in tiefgekühltem Zustand (—20 bis —30°) gelagert u. dann bei 10—25° ohne Entfernung des Einwickelpapiers aufgetaut. Das aufgetaute Fleisch hat so genau den Reifegrad, den es vor dem Tiefkühlen hatte, u. reift nach Entfernen der Papierumwicklung in einigen Tagen auf den für den Aufschnitt erforderlichen Reifegrad aus. (Schwz. P. 262 552 vom 1/4. 1947, ausg. 1/10. 1949.)

STARGARD. 7751

**Kroger Grocery & Baking Co.**, übert. von: **George Garnatz**, **Norbert H. Vollé** und **Fred E. Deatherage**, Cincinnati, O., V. St. A., *Zubereitung von Garneelen*. Zur Erhöhung der Wasserbindung, Festigkeit u. Zartheit der Garnelen (I) werden diese vor dem Kochen in W. eingeweicht, das Di-, Tri-, Meta- oder Pyrophosphate des Na oder K, oder die ent-



sprechenden Carbonate, Citrate oder Tartrate enthält. Die Zusatzmengen liegen bei ca. 0,5–2,5%. — Z. B. werden 5 (lbs) I 2 Stdn. in W., enthaltend 2% NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (II), eingeweicht u. dann 8 Min. in einer Lsg. von 3,6 Salz u. 0,4 Zucker in 4 Gallonen W. gekocht. II kann auch direkt dem Kochwasser zugegeben oder vorher mit dem Salz, Zucker u. Gewürz trocken gemischt werden. (A. P. 2 488 184 vom 6/2. 1946, ausg. 15/11. 1949.)

KLANZ. 7753

White Laboratories Inc., Newark, übert. von: Clarence W. Sondern, Mendham, N. J., V. St. A., *Mastfutter für Geflügel*. Zur Verstärkung u. Beschleunigung der Fettbildg. werden dem Kükenfutter auf 1 lbs 25–200, vorzugsweise 60–80 mg eines Methylesters von Diäthylstilböstrol oder verwandten Verb. zugesetzt. Es kommen hierfür z. B. in Frage: 3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-n-hexan, (Dimethyläther von Hexöstrol), 3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-n-hexen-(3), (Dimethyläther von Diäthylstilböstrol) u. 3,4-Di-(p-methoxyphenyl)-n-hexadien-(2,4). Der Zusatz wird vorteilhaft durch Versprühen einer Lsg. der Verb. in tier. oder pflanzlichen Ölen auf das Futter ausgeführt; bei Futtermitteln, die gekocht werden, erst nach dem Kochen. (A. P. 2 485 669 vom 28/4. 1945, ausg. 25/10. 1949.)

KALIX. 7791

H. E. Cox, The chemical analysis of foods. A practical treatise on the examination of foodstuffs and the detection of adulterants. 4th edn. J. & A. Churchill. 1950. (340 S.) s. 28,—

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

### Bohnermassen usw.

Rudolf Freitag, *Fett-Erzeugung auf neuen Wegen*. Als mögliche Quellen für eine künftige Fetterzeugung werden u. a. Süßwasseralgae, Hefepilze u. die Prodd. der FISCHER-TBOPSCHE-Synth. angegeben. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 223–25. Dez. 1949.)

NOUVEL. 7870

J. W. Airan und N. D. Ghatge, *Chemische Prüfungen von Karla-Pflanzen*. In einer vorläufigen Mitt. wird berichtet, daß das fette Samenöl von Karla-Pflanzen (Memorica Charantia u. M. dioica, N. O. Cucurbitaceae) unter raschem Ranzigwerden zunächst in eine pulverige Form übergeht, die wieder fl. wird, wenn das Prod. 3–4 Monate steht oder 1 Stde. bei 120° u. einem Druck von 15 lbs erhitzt wird. Aus dem mittels PAe. entfetteten Ölkuchen läßt sich mit A. eine weiße feste, aus W. umkristallisierbare M. vom F. 236° (unkorr.) gewinnen. Der so behandelte Ölkuchen liefert ein wasserlösl. u. salzlösl., in der Hitze koagulierendes Protein (14,5% N, 0,967% S); am Aufbau sind Cystin u. Methionin beteiligt. Durch Extraktion mit HCl wird eine Lsg. erhalten, aus der bei Neutralisation mit NH<sub>3</sub> eine weiße feste Substanz ausfällt, die einen Glühverlust von 45,5% aufweist; im Rückstand sind Al u. Mg nachweisbar. (Current Sci. 19. 19. Jan. 1950. Kolhapur, Rajaram Coll.)

TÄUFEL. 7894

—, *Die Feinseifenherstellung in anderer Beleuchtung*. Krit. Stellungnahme zu der Arbeit von TH. HEMPEL (vgl. C. 1950. I. 635). (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 349–50. 3/8. 1949.)

STEINER. 7910

Ernst K. Goette, *Theoretische Betrachtungen über Reinigungsmittel*. Übersichtsarbeit (94 Literaturzitate). (J. Colloid Sci. 4. 459–84. Okt. 1949. Cincinnati, O., Univ., Inst. of Sci. Res.)

P. ECKERT. 7916

Marian O. Palmer, übert. von: John W. Beckman, Oakland, Calif., V. St. A., *Gewinnung von Fetten und Ölen*. Fett- u. ölhaltiges tier. u. pflanzliches Material wird so fein wie möglich zerkleinert, ohne daß man jedoch die einzelnen Gewebezellen zerstört, u. anschließend durch eine kontrollierte enzymat. Rk. das Zellgewebe abbaut. Nach beendeter Fermentation läßt sich das Öl bzw. Fett leicht abtrennen. (A. P. 2 488 385 vom 7/6. 1947, ausg. 1/11. 1949.)

LÜTTGEN. 7873

Marie Léon René Bataille, Frankreich, *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Flüssigkeiten verschiedener Flüchtigkeit* durch Dest. unter red. Druck in mehreren Stufen mit steigendem Vakuum. Danach werden bes. Öle u. Fettstoffe desodorisiert u. bes. von Ketonen, Aldehyden u. flüchtigen Fettsäuren befreit. — Zeichnung. (F. P. 954 496 vom 5/8. 1947, ausg. 26/12. 1949.)

F. MÜLLER. 7887

Best Foods, Inc., New York, N. Y., übert. von: Ralph H. Neal, North Bergen, und Hans W. Vahlteich, Edgewater, N. J., und Chester M. Gooding, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Frischhalteemittel für Nußprodukte*, wie Erdnußbutter, Erdnüsse, Mandeln oder dgl. Zur Verhinderung des Ranzigwerdens oder der Absonderung von Öl aus den Pasten werden den Prodd. Dialkyl- oder Dialkylenester der Citronensäure mit wenigstens 8 C-Atomen, in Mengen von vorzugsweise 2–3% zugesetzt. Außerdem können noch Monoalkyl- oder Monoalkylenester der Citronensäure in Mengen von vorzugsweise 0,025–1% beigefügt werden. Die Ester werden entweder dem Backöl beigegeben oder den gemahlenden Pasten. (A. P. 2 485 636 vom 15/10. 1947, ausg. 25/10. 1949.)

KLANZ. 7893



Southern Cotton Oil Co., übert. von: Frank E. Lindsey jr. und William T. Maxwell, Savannah, Ga., V. St. A., *Stabilisieren von Speiseöl* durch Zugabe von 0,01—1% Citronensäure (I) u. anschließendes Erhitzen auf 150—250° unter Vakuum. Zweckmäßig gibt man die I während der Desodoisierung des Öls zu. Durch Regeln von Druck u. Temp. wird die I bis zum Citraconsäureanhydrid gespalten. Weitere Zers. bis zum Xeronsäureanhydrid ist zu vermeiden. (A. P. 2 486 424 vom 17/9. 1943, ausg. 1/11. 1949.) LÜTTGEN. 7895

Best Foods, Inc., New York, N. Y., übert. von: Chester M. Gooding, Staten Island, N. Y., Hans W. Vahlteich, Edgewater, und Ralph H. Neal, Jersey City, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Sojabohnenöl* durch Beimischung von nicht mehr als 0,1% Monocestern der Citronensäure (vgl. A. P. 2 485 632; C. 1950. I. 2429). (A. P. 2 485 633 vom 1/8. 1945, ausg. 25/10. 1949.) LÜTTGEN. 7895

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: Charlotte H. Boatner, Catherine M. Hall und Arthur L. Merrifield, New Orleans, La., V. St. A., *Aufarbeiten von Baumwollsaatpreßrückständen*. Zwecks Entfernung der im Baumwollsaamen enthaltenen dunklen Pigmente werden die bei der Ölgewinnung anfallenden Preßkuchen fein gemahlen u. mit einer Fl. behandelt, deren D. größer ist als die der Pigmentteilchen u. kleiner als die des Mehles, so daß sich die dunklen Pigmentteilchen an der Oberfläche der Fl. sammeln u. entfernt werden können. Man verwendet z. B. eine Mischung von CCl<sub>4</sub> u. raffiniertem Cottonöl mit einer D.<sup>24,5</sup> 1,45 oder von CCl<sub>4</sub> u. Mineralöl mit einer D.<sup>24,5</sup> 1,378. (A. P. 2 482 141 vom 7/6. 1946, ausg. 20/9. 1949.) LÜTTGEN. 7895

T. P. Hilditch, *The industrial chemistry of the fats and waxes*. 3rd edn. Ballière. 1950. (604 S.) s. 27 d. G.

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

W. A. Bashenow und W. P. Konstantinowa, *Piezoelektrische Eigenschaften von Holz*. Nähere Unters. der von SCHUBNIKOW aufgefundenen piezoelekt. Eigg. des *Holzes* unter Verwendung von 50×50 mm großen u. 1—4 mm dicken Platten aus verschied. Lagen eines Stammes verschied. Baumarten zeigte, daß die Ggw. orientierter Cellulosefasern die piezoelekt. Erscheinungen bedingt. Durch den Pilz *Merulius lacrymans* geschädigtes, zu 80% aus destruiertem Lignin bestehenden Kiefernholz gibt nur einen unbedeutenden Effekt. Ein chem. Mercerisationsprozeß ändert an den zu beobachtenden Erscheinungen kaum etwas. Harte Hölzer weisen einen größeren piezoelekt. Modul auf als weiche. Für  $d_{33}$  in 10<sup>8</sup> absol. Einheiten finden Vff. bei Kiefer 0,311, bei Birke 0,455 u. bei Eiche 0,502. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 283—86. 11/3. 1950. Holzinst. u. Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) ULMANN. 7952

B. G. Milow und Ss. Ja. Rosanow, *Kontrolle des Cellulose-Kochprozesses*. Von Vff. wird auf die Bedeutung des  $p_H$  der Kochlauge beim Sulfitcellulosekochprozeß für die Eigg. des Fertigprod. hingewiesen. Für das Betriebslabor. geeignete Methoden der  $p_H$ -Best. u. einfache Anordnungen zur objektiven Kontrolle der Farbe der Kochlauge werden kurz beschrieben. (Бумажная Промышленность [Papierind.] 25. Nr. 1. 6—10. Jan./Febr. 1950.) ULMANN. 7962

G. Jayme und Udo Schenck, *Einfluß des Hemicellulosegehaltes und der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen auf ihr Verhalten bei der Acetylierung*. Zur Prüfung von Faserstoffen für die Acetylierung verwendeten Vff. die Meth. von JAYME-SCHENCK unter Benutzung der Essigsäureaktivierung, die darin besteht, daß das Material vor der Acetylierung einer Behandlung mit Eisessig bei 90° während 3 Stdn. unterworfen, abgesaugt u. dann mit Eisessig ausgewaschen wird. Die Unters. haben zu nächst. Einstufung mit abnehmender Güte geführt: Baumwollinters, Salpetersäurezellstoffe, heiß veredelte Fichtensulfitzellstoffe, vorhydrolysierte Buchen- u. Schiefsulfatzellstoffe, Kunstseidelaholz-Sulfitzellstoffe, Kunstseiden-Fichtensulfitzellstoffe, Kiefersulfatzellstoffe. Durch Kaltveredlung mit höherkonz. Laugen lassen sich hemicellulosearme Stoffe gewinnen, die nach dem Trocknen u. nach einer Voraktivierung klare Lsgg. ergeben. Der Vgl. der Trübwerte u. Rückstände mit u. ohne Voraktivierung gestattet es festzustellen, ob die Trübung der prim. Lsg. durch mangelnde Reaktionsfähigkeit oder zu hohen Hemicellulosegeh. verursacht wird. (Melliand Textilber. 31. 153—56. März 1950. Darmstadt, TH, Inst. für Cellulosechem.) P. ECKERT. 7970

G. Champetier, *Der Verlauf der Plastifikation der Celluloseabkömmlinge*. Die Plastifizierung der Celluloseester kann zur Bldg. von Additionsverb. des Celluloseabkömmlinge u. des Kunststoffes führen. Die Einführung des Kunststoffes in die Cellulosekette erfolgt auf 2 verschied. Arten, für die die Bezeichnungen chem. Plastifizierung durch mol. Verb. u. physikal. Plastifikation durch mol. Einfügung vorgeschlagen werden. Diese Vorgänge werden im einzelnen an den Beispielen: Phosphorsäuretributylester-Cellulosenitrat;



Phosphorsäuretrikresylester-Cellulosenitrat; Phosphorsäuretriphenylester-Celluloseacetat erläutert. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 333—35. Sept. 1949. Paris, Labor. de Recherches sur les Peintures et Vernis.) WESLY. 7970

Wilhelm Kilpper, *Beitrag zur Klassifizierung von Papierfaserstoffen*. Wiedergabe der Entw. einiger Meßkriterien zur Charakterisierung des mahltechn. Verh. verschied. Papierfaserstoffe. Behandelt wird die Einführung folgender Kriterien: Mahlentw. u. spezif. Faserkürzung. (Papier 4. 33—37. Febr. 1950.) P. ECKERT. 7976

O. Andersson, B. Ivarsson, A. H. Nissan und B. Steenberg, *Die Fließkunde des Papiers*. 3. Mitt. *Graphische Analyse der Spannungsdehnungskurven für Papier*. (2. vgl. C. 1950. I. 1297.) Trägt man die Spannung als Funktion der Dehnung auf, so erhält man nach Entlastung einen geringen Rückgang der Dehnung u. bei Erhöhung der Belastung auf den höchsten Wert wieder die annähernd gleiche Dehnung. Die Kurve setzt sich also bei den gleichen Werten fort, wo sie unterbrochen wurde. Diesen Effekt nennt man Erinnerungsvermögen (Memory-Effect) der untersuchten Probe. Im übrigen zeigt die Kurve eine konvexe Krümmung gegen die Spannungsachse (stärkere Dehnung im Bereiche höherer Spannungen). Legt man dieser Kurve ein MAYWELL-Element (bestehend aus einer Feder parallel zu einer Feder mit Pumpenzylinder) zugrunde, so kann der erste Anstieg der Kurve als Maß für die Elastizität der Feder in Serie angesehen werden, während der zweite flachere Anstieg der Kurve gleich der Federkonstanten der parallelen Feder darstellt. Die Distanz zwischen der Tangente des ersten Anstiegs u. der Kurve ist ein Maß für die Bewegung des Pumpenkolbens (plast. Verformung). Da die Viscosität definiert ist als das Verhältnis der Schubspannung zum Geschwindigkeitsgradienten, kann die Viscosität des plast. Elementes (Pumpenkolbens) graph. ermittelt werden. Es zeigt sich, daß sowohl die Elastizität als auch die Viscosität mit der Feuchtigkeit abnehmen. (Wld. Paper Trade Rev. 133. Suppl. 3—8. 5/1. 1950.) UMSTÄTTER. 7984

Martin Müller, *Torfverwendung und Leimungsprobleme*. Torf eignet sich außer zur Fabrikation spezif. leichter Pappen auch zur Faserplattenherst. mit Holzfaserzusätzen zwecks besserer Entwässerung auf der Maschine. Als Bindemittel haben sich Bitumenemulsionen u. Kunstharze, wie Igecoll F, bewährt. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 510—11. Ende Dez. 1949.) KISTENMACHER. 7992

Adrien Pinel, Frankreich, Seine-et-Marne, *Herstellung von Kunstholz*. Man trocknet Holzabfälle wie Stücke, Späne, Mehl bei 250—350°, zerkleinert eventuell, gibt 2—5% Bindemittel wie *Teer*, *Bitumen* oder *Asphalt* in der Wärme zu, verharzt z. B. durch Erhitzen an der Luft bei 100—150° oder unter Durchleiten von Luft u. preßt die M. heiß. (F. P. 953 004 vom 28/8. 1947, ausg. 29/11. 1949.) PANKOW. 7953

Thor Olof Carlander, Seine, Frankreich, *Gewinnung von Cellulose aus harzigem Holz* durch Kochen mit Alkalilauge in Ggw. von S. Wird der übliche, bis 6,5 kg/t Trockengewicht Holz betragende S-Zusatz auf 20—35 (25) kg/t erhöht, so erreicht man statt der sonst nicht überschreitbaren Ausbeute von ca. 42% eine solche von fast 50%, d. h. fast die theoret. Menge. Es empfiehlt sich, zunächst die trockenen Späne schichtweise in den Kocher zu packen u. dabei zwischen die Schichten den gepulverten S (25—27 kg S/t Trockengewicht Holz) zu streuen u. erst danach die Alkalilauge (120—150 g akt. Alkali/t Trockengewicht Holz) zuzugeben. Dann wird 0,5—2 Stdn. bei ca. 165° u. 7 at gekocht. (F. P. 953 036 vom 18/11. 1942, ausg. 29/11. 1949.) SCHREINER. 7959

Soc. Auxiliaire des Industries celluloses, Seine, Frankreich, *Gewinnung von Cellulose aus Stroh* u. ähnlichen, faserigen Materialien, z. B. Stengeln von Mais, Schilf, Sonnenblumen, Alfagrasblättern u. Samenstengeln von Rüben. Nach Entfernen von Staub, Knoten, Mark usw. wird mit (ca. der 10fachen Gewichtsmenge) einer bereits benutzten alkal. Phosphatlg. gekocht (z. B. 1 Stde.), mit heißem W. ausgewaschen, mit schwacher, heißer HNO<sub>3</sub> (z. B. 4—6 Stdn. bei 80—95°, 50—200 g NHO<sub>3</sub>/Liter) behandelt, mit heißem W. ausgewaschen, mit einer Mischung von (2—4 Teilen) NaOH, (1—2) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. (1—2) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (gelöst in 1000 W., auf 100 Trockensubstanz Stroh usw.) gekocht u. wieder mit heißem W. ausgewaschen. Das so behandelte Material wird dann durch Schleif-, Reinigungs- u. Sortiervorr. geschickt. Die Behandlung mit HNO<sub>3</sub> u. Mischlg. wird erforderlichenfalls (zur Gewinnung reiner  $\alpha$ -Cellulose für feines Papier) wiederholt, bevor (in alkal. Milieu) mit aktivem O<sub>2</sub> gebleicht wird. Zur Gewinnung unreiner Cellulose (für Packpapier) genügt nach der mechan. Vorbehandlung ein Kochen mit W., Behandeln mit schwacher, heißer HNO<sub>3</sub> u. Auswaschen mit heißem W., bevor das so aufgeschlossene Material durch die Schleif- usw. -vorr. geschickt wird. (F. P. 953 034 vom 26/11. 1940, ausg. 29/11. 1949.) SCHREINER. 7965

Carbide & Carbon Chemicals Corp., New York, übert. von: Charles R. W. Morison, South Charleston, W. Va., V. St. A., *Viscositätserhöhung wasserlöslicher Celluloseäther*, bes. der Methyl- u. der Äthylcelluloseäther, erfolgt durch Zusatz von wasserlösl. Algin-



*säureverbb.*, wie der Alkali-, NH<sub>3</sub>- u. Amin-Alginate, in Mengen von 0,1—3 Gew.-% der wss. Celluloseätherlösung. Der Geh. der wss. Lsg. an Celluloseäther kann zwischen 2 u. 25 Gew.-% liegen, der p<sub>H</sub>-Wert 4—11 betragen. (A. P. 2 480 949 vom 6/2. 1946, ausg. 6/9. 1949.)  
KÖNIG. 7971

F. K. Gelger, Holzschutz. Karlsruhe: Braun. 1949. (148 S. m. 98 Abb.) = Bücher d. Baupraxis. DM 4,80.  
N. Sa. Sseljugin, Holztrocknung. 3. Aufl. Moskau-Leningrad, Goslesbumisdat. 1949. (532 S.) 17 Rbl. [russ.]

### XVIIIb. Textilfasern.

**Hans Seiche**, *Anregungen zur Normung von Eigenschaften der Textilhilfsmittel*. Vf. schlägt die Aufstellung von Prüfverf. u. Kennzahlen für folgende Eigg. der Textilhilfsmittel vor: Netzwrkg. (Mercerisiernetzwrkg., Carbonisiernetzwrkg.) Dispergiervermögen; Emulgier-, Egalisier-, Waschvermögen; Schaumfähigkeit; Walkvermögen, Faserschitzwrkg.; Fermentierwrkg., Mattierwirkung. (Textil-Praxis 5. 186—88. März 1950.)

P. ECKERT. 8028

**John S. Trevor**, *Neue Glykole als textile Gleit- und Behandlungsmittel*. Allgemeingehaltener Überblick über Polyalkylenglykole, deren Eigg. u. Verwendung. Angeführt werden deren korrosionsschützende Eigg., deren Verwendbarkeit als Textilöle u. Färbereihilfsmittel. Spezielle Glykole (Marken) werden nicht gebracht. (Text. Recorder 67. Nr. 804. 86. März 1950.)

P. ECKERT. 8028

**W. H. Mühle**, *Zum Thema: Olein- oder Mineralölschmälzen*. Nach einer vergleichenden Gegenüberstellung guter Olein- u. Mineralölschmälzen, werden die Bedingungen aufgezeigt, die an eine Mineralölschmalze gestellt werden müssen um eine Oleinschmalze vollwertig zu ersetzen. Es wird ferner darauf hingewiesen, daß das Auswaschen mineralölgeschmälzter Wollen nach anderen Grundsätzen zu erfolgen hat als das oleingeschmälzter Mineralölschmalzen dürfen mit anderen Mineralölschmalzen oder Oleinschmalzen nur bedingt gemischt werden. (Melliand Textilber. 31. 196—99. März 1950.)

P. ECKERT. 8028

**M. Kehren**, *Stellungnahme zum Aufsatz Dipl.-Ing. W. H. Mühle*. (Vgl. vorst. Ref.) (Melliand Textilber. 31. 199—201. März 1950.)

P. ECKERT. 8028

**E. Schubert**, *Die praktische Bedeutung der enzymchemischen Eigenschaften von enzymatischen Entschlichtungsmitteln*. (Vgl. C. 1949. II. 264.) Vortrag über die Amylasen (Eigg.: Temperaturaktivierung u. -inaktivierung, p<sub>H</sub>, Effektoren, Aktivatoren, Inhibitoren; Entschlichtungste). (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 5. 1—14. Jan. 1950. Basel, Schweiz. Ferment AG.)

ZAHN. 8030

**Paul Wengraf**, *Fortschritte auf dem Gebiete der schrumpffreien Ausrüstungen*. Ein Überblick über neue Patentliteratur. Zur Verhinderung des Schrumpfens von Pflanzenfasern werden meist Aldehyde oder kunstharzbildende Kondensate verwendet. Die Verf. zur Herabsetzung des Filzvermögens von Wolle beruhen größtenteils auf der Spaltung der Cystinbindungen. Daneben nimmt die Anwendung kunstharzartiger Kondensate an Bedeutung zu. (Textil-Rdsch. [St. Gallen] 5. 49—58. Febr. 1950. Elmhurst [New York].)

ZAHN. 8032

**Otto Merz**, *Wasser- und andere Flecken in der Textilveredlung*. Ursache der Flecken bldg., deren Beseitigung u. Verhütung. (Melliand Textilber. 31. 208—11. März 1950.)

P. ECKERT. 8032

**F. Defalque**, *Feuerbeständige Ausrüstung von Textilien*. Überblick über bekannte u. gebräuchliche Verfahren. (Ind. textile 67. 81—84. Febr. 1950.)

P. ECKERT. 8036

**M. Nopitsch**, *Ursache und Bekämpfung von Schimmelfall auf Textilien*. Vf. zeigt, unter welchen Bedingungen die durch „Schimmelpilze“ verursachten Schäden entstehen. Die Textilien schädigenden Schimmelpilze werden genannt u. geeignete Schutzmaßnahmen besprochen. Behandelt werden die Arbeitsweisen zur Erkennung solcher Schäden u. zur Unters. der Wirksamkeit fungicider Ausrüstungen. Ferner werden die Prüfergebnisse einer größeren Anzahl fungicider Ausrüstungen angeführt. Bes. bewährt haben sich Schwermetallsalze aromat. Antiseptica. (Melliand. Textilber. 31. 182—88. März 1950. Schloß Hohenstein, Forschungsinst. für Bekleidungsphysiologie.)

P. ECKERT. 8038

**K. Schwertassek**, *Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiete der Mercerisation*. Vf. verwendet eine von ihm bereits früher entwickelten Meth. der Jodadsorption (vgl. Melliand Textilber. 1931. 457) zur Best. des Mercerisationsgrades, als Maß für den amorphen Anteil der Baumwolle. Die Wrkg. des Mercerisierungsvorganges wird unter anderem auf die Verminderung des kristallinen Anteils zurückgeführt. Die Empfindlichkeit der mercerisierten Baumwolle heißen Nachbehandlungen gegenüber, wie Spülen, Trocknen, Färben, wird als Rekrystallisationsvorgang erkannt. Die amorphe Hydratcellulose stellt eine metastabile Form der Cellulose dar, die in die stabile kristalline Phase überzugehen trachtet. (Melliand Textilber. 31. 188—92. März 1950. Forschungsinst. ösl. Textilwerke, Nationalbetrieb, Zweigstelle für Textilchemie in Liberec.)

P. ECKERT. 8044



A. Th. Czaja, *Yuccaanbau und Yuccafaser*. Vf. diskutiert auf Grund langjähriger Erfahrungen Fragen des Yuccaanbaues u. der Yuccafaser. (Melliand Textilber. 31. 160—62. März 1950. Aachen, Botan. Inst. der TH.) P. ECKERT. 8054

Bernhard Hahn, *Die Wasserwalke*. Nach einigen einleitenden Ausführungen über die Wasserwalke weist Vf. darauf hin, daß bei dieser Arbeitsweise die Schrumpfung am geringsten ist. Eingehend besprochen wird die Wasserwalke auf der Wasch-Walkmaschine von WILLIAMS. Einzelheiten vgl. Original. (Dtsch. Textilgewerbe 1950. 151—52. 20. März.) P. ECKERT. 8060

Albert Barella, *Der Einfluß der Torsion auf die Wollfaser*. Berechnungsgrundlagen. (Ind. textile 67. 57—59. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8060

R. W. Moncrieff, *Die Verwendung von Gummi bei Wolle*. 1. Mitt. An Hand der Patentliteratur wird die wasserbeständige Ausrüstung von Wolltextilien mittels *Latex* beschrieben. Besprochen werden: Das „Positex“- u. das „Young“-Verf., das „Maney“-Verf. zur Ausrüstung von Kunstseide sowie das „Battye, Tankard u. Wood“-Verfahren. — Prakt. Beispiele werden gegeben. (Text. Manufacturer 75. 587—89. Dez. 1949.) P. ECKERT 8060

R. W. Moncrieff, *Die Verwendung von Gummi bei Wolle*. 2. u. 3. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Ein Vorteil der mit Gummi ausgerüsteten wollenen Textilien zum Schrumpfbeständigmachen besteht im Gegensatz zu solchen mit Harzen ausgerüsteten in deren guter Griffbarkeit. Unter gewissen Bedingungen mag sich auch eine Kombination aus Gummi u. Harzen als wertvoll erweisen. Die chem. Natur des synthet. Gummis, der zur Ausrüstung verwendet wird, vermag die Eigg. der behandelten Wolle weitgehend zu beeinflussen. Am besten hat sich das Polybutadien für diese Zwecke gezeigt. Die Verwendung von Mischpolymerisaten aus Butadien mit einem geringen Zusatz von Vinylverbb. ist vorteilhaft. Werden jedoch größere Mengen davon verwendet, so wirken sich diese nachteilig aus. (Text. Manufacturer 76. 34—36. 82—85. Febr. 1950.) P. ECKERT 8060

—, *Die Verhütung von Mollenschäden. Vorsichtsmaßnahmen bei der Wollagerung*. Die Abhandlung beschäftigt sich mit der Entw. u. den Lebensbedingungen der Motte bzw. der Mottenlarve. Bes. eingegangen wird auf die Abneigung der Kleidermotte gegen das Licht, die Brutzeit, die krit. Temp. u. den Puppenzustand. Abschließend wird die Bekämpfung der Mottenplage in Wollagerräumen behandelt. Die hierzu erforderlichen Maßnahmen u. Hilfsmittel werden angegeben. (Wool. Rec. Text. Wld. 77. 103—04. 106. 12/1. 1950.) P. ECKERT 8062

Erich Wagner, *Die internationale Klassifikation von Rohseide*. (Melliand Textilber. 31. 157—60. März 1950.) P. ECKERT. 8068

J. Laurenzen, *Die Berechnung der Seidenschwerung*. (Textil-Praxis 5. 160—61. März 1950.) P. ECKERT. 8068

Hugh S. Taylor, *Neuere Forschungen auf dem Gebiet des Seidenfibroins*. Kurze Diskussion über neuere Arbeiten hinsichtlich des Aufbaues, der Eigg. u. des Verhaltens des Seidenfibroins u. der Naturreide. (Text. Manufacturer 76. 76. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8068

E. Elöd und H. G. Fröhlich, *Beitrag zur Kenntnis des Feinbaues von Zellwolle und Kunstseide*. — *Die Geschwindigkeit der Farbstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Faserdichte*. Für die Unterss. wurden Brillantbenzolblau 6 B (I) u. Siriusrot 4 B (II) verwendet. Als Versuchsmaterial dienten typ. Mantelfasern u. Fasern ohne Mantelschicht sowie Fasern, die eine Art Zwischenstellung einnehmen. Die Färberverss. wurden auch an Fasern durchgeführt, deren Mantelschichten abgeschält worden waren. Die Werte für die D. u. die Quellung vor u. nach der Abschälung finden sich in einer Tabelle. Die Arbeitsweisen des Färbens u. Abschälens werden beschrieben. Untersucht wurde die Aufnahmegeschwindigkeit von I u. II in Abhängigkeit von der Faserdichte u. dem Fasertyp sowie die Aufnahmegeschwindigkeit von I in Abhängigkeit von dem Grad des Abschälens (Diagramme). Aus den Verss. hat sich hinsichtlich des Färbvorganges folgendes ergeben: Die gequollenen Cellulosemoll. adsorbieren sofort Farbstoff, der in Form von einzelnen Moll. durch die Poren ins Innere der Faser wandert. Die Quellung der Cellulosemoll. u. damit die Porengröße sind jedoch weitgehend von der Verteilung von der D. im Faserquerschnitt abhängig. Je größer die D. in den Außenschichten der Fasern ist, um so kleiner sind die Poren, die nur ihrerseits die Geschwindigkeit bestimmen u. so die Unterschiede in der Aufnahme der Farbstoffe während des Färbens verursachen. Ein Entfernen dieser bes. dichten Außenschichten der Faser führt zu einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffes in die Faser. Bei den Fasern ohne Mantelschichten wird durch ein Abschälens die Diffusionsgeschwindigkeit nicht beeinflußt. Weitere Einzelheiten finden sich im Original. (Melliand Textilber. 31. 179—82. März 1950. Badenweiler, Staatl. Inst. für Textilchemie.) P. ECKERT. 8072

Marcello Diens, *Gli oli solfonati*. Milano: Editoriale Italiana. 1949. (119 S. m. 2 Taf.) L. 300.—.  
A. Jungblut, *Textil-Werkstoffkunde*. T. 1. Faserlehre. Hannover: Jänecke. 1949. (160 S. m. 21 Bildtaf.) DM 4,50.



## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

G. D. Gorbutowitsch, *Bogenförmige Form von Torfziegeln*. Die bogenförmige Form der Torfziegel bringt gegenüber der normalen Form beachtliche Vorteile. Der Trockenvorgang kann um 6—7 Tage beschleunigt werden, dieses entspricht wiederum einer Steigerung der Umschichtung des Torfes von 10—15%. Der schnellere Trockenprozeß ermöglicht eine Verlängerung der Abbauperiode um 5—10 Tage. (Торфяная Промышленность [Torfind.] 26, Nr. 12, 10—14. Dez. 1949.) HUENB. 8122

F. W. Mayer, *Die Aufbereitung von Rückständen aus Steinkohlenfeuerungen*. Die hauptsächlich angewendeten Verff. der Schlackenaufbereitung, das naßmechan. mittels Setzmaschine u. elektromagnet., werden beschrieben (Abb.). Das magnet. Verff. eignet sich nur für feine u. mittlere Körnungen bis 40 mm. Neben diesen Verff. sind noch das Schwerflüssigkeitsverff. (leichte Bestandteile schwimmen oben, schwere sinken zu Boden) u. Strömungsverf. in Gebrauch. Ein Vergleich beider Verff. (naßmechan. u. magnet.) auf Grund von Untersuchungsergebnissen über fehlwandernde Bestandteile u. Ausbeuten von Koks u. Schlacke zeigt, daß in der Praxis eine Kombination der beiden Verff. am günstigsten ist. Nach Beschreibung (Abb.) von kombinierten feststehenden u. fahrbaren naßmechan. Anlagen u. ihrer Leistungen folgt noch eine ausführliche Schrifttumsangabe. (Betonstein-Ztg. 1949. 179—83. Okt. Bochum.) DICKHAUT. 8134

W. J. Maunder, *Brikettierung als Lösung des Koksgrusproblems*. VI. schlägt vor, die zu verkokende Kohle vorher zu brikettieren, um einen stückigen rauchlosen Brennstoff mit geringer Grusbldg. herzustellen. Er beschreibt eine fahrbare Brikettieranlage, die für mehrere kleine u. mittlere Werke gemeinsam betrieben werden kann. Bei der Brikettierung können durch Anwendung geeigneter Kohlenmischungen auch schlecht kokende Arten mitbenutzt werden. Mitt. prakt. Ergebnisse. (Gas Wld. 131. 223—25. 25/2. 1950.) F. SCHUSTER. 8144

F. E. Craddock, *Wärme und Wasserdampf im Rohgas*. Fühlbarer Wärmeinhalte u. Sättigungsgeh. an Wasserdampf für verschied. Temperaturen. Der Wasserdampf des Rohgases stammt aus der Kohlenfeuchtigkeit, dem Zersetzungswasser der Kohlensubstanz, dem Zusatzdampf für die Wassergaserzeugung u. dem direkten Kühlwasser. Je nach der Ofenbauart treten Unterschiede in der Feuchtigkeitsmenge auf. Zur Best. des Wassergeh. im Gas wird das Rohgas zunächst auf Temp. über seinem Taupunkt gehalten, dann mit einer Kältemischung auf  $-78^{\circ}$  gekühlt. Aus den Ndd. wird das W. abdest.; im Destillat müssen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{S}$  bestimmt werden. (Gas J. 261. 587. 596—98. 8/3. 1950.) F. SCHUSTER. 8156

A. H. Stuart, *Molybdänlanz als Schmiermittel. Vorteile und Grenzen*. Molybdänlanz (I) zeigt auf Grund seiner Ähnlichkeit mit Graphit (II) (Schichtgitter, geringe Härte) bei trockener Reibung ähnliche Schmiereigg. wie II. Es werden nun Leistungsfähigkeit u. Grenzen der Verwendung als Schmiermittel durch Verss. (Leitfähigkeitsmessungen) an Molybdänlanzfilmen in stetem Vgl. mit II untersucht. Das Ergebnis ist, daß I bei Erhitzung an Luft bei erhöhter Temp. wesentlich leichter als II oxydiert wird, wobei die Oxydationsprodd. ( $\text{MoO}_3$  und  $\text{SO}_2$ ) sich, sei es durch korrodierende, sei es durch verschleißende Wrkg. sehr störend bemerkbar machen. Bei der Verwendung von I als Schmiermittel bei trockener Reibung ist also immer dann Vorsicht am Platz, wenn in Ggw. von Luft höhere Temp. auftreten können. Pyrometr. Messungen ergaben, daß I sich an Luft oxydiert, wenn  $500^{\circ}$  erreicht sind. Demgegenüber setzt bei Graphit die Oxydation erst oberhalb von  $600^{\circ}$  ein; zudem ist das Oxydationsprod. ( $\text{CO}_2$ ) unter dem Gesichtspunkt der Korrosion u. Reibung harmlos. (Automobile Engr. 40. 72. Febr. 1950.) K. L. WOLF. 8220

Walter Körner, *Braunkohlenteer als neues Bindemittel für unseren Straßenbau*. Nach allg. Ausführungen über die Bedeutung u. den Zustand der Straßen in der russ. Zone u. die schwierige Beschaffung von bituminösen Bindemitteln, zeigt Vf. die Entw. von neuen, auf Basis Braunkohlenteer hergestellten Bindemitteln auf. Obwohl für diese Art Bindemittel infolge gänzlich anderer Eigg. des Ausgangsmaterials im Gegensatz zu Bitumen u. Steinkohlenteer neue Wege ihrer Herrichtung u. Prüfung eingeschlagen werden mußten, ist 1946 ein allerdings noch nicht befriedigendes, Prod. erschienen. Durch Verbesserung konnte dann ein als *Rolübit* bezeichnetes Bindemittel, das einen gewissen Prozentsatz Erdölprodd. enthielt, herausgebracht werden. Durch Fehlen auch der hierzu benötigten Stoffe bedingt, wurde das Straßenbaubindemittel 48 auf ausschließlicher Braunkohlenteerbasis u. unter Anwendung neuer Verff. der selektiven Lösungsm.-Raffination u. der Umwandlung bes. des Kresotöles mit  $\text{CH}_2\text{O}$  entwickelt. Da dieses Bindemittel noch Mängel aufwies, sind 1949 neue Typen, die z. T. nach dem Herstellungsverf. von Bindemittel 48 (49 H) wie auch auf anderer Rohstoff- u. Verfahrensgrundlage (49 A; 49 DE) gewonnen sind, entwickelt worden. Durch weitere Bemühungen wird es möglich sein, den



gesamten Bedarf an Straßenbaubindemitteln mit diesen Prodd. zu decken. (Straßen- u. Tiefbau 1950. 16—17. Febr. Berlin.) DICKHAUT. 8236

A. Doucet, *Verwendung eines Dichte-Anzeigegerätes zur laufenden Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes von Verbrennungsgasen*. Beziehungen zwischen dem O<sub>2</sub>- u. CO<sub>2</sub>-Geh. von Rauchgasen bei vollkommener Verbrennung. Graph. Darst. der Abhängigkeit des CO<sub>2</sub>-Geh. der Rauchgase von deren Dichte. Anwendung einer Dichtewaage für die mittelbare CO<sub>2</sub>-Bestimmung. Verhältnisse bei Verbrennungsgasen von Brenngasen mit einem maximalen CO<sub>2</sub>-Geh. von 12, 13,5 u. 16%. (J. Usines Gaz 73. 190—92. Aug. 1949.)

F. SCHUSTER. 8242

Antony Vila und Raoul Desalme, Frankreich, *Kontinuierliche Destillation von Kohlen-, Holzteer u. dgl.* Der auf 80° vorgeheizte Teer fließt in dünnem Strahl von oben durch ein geneigtes Rohr, in dem er überhitztem Wasserdampf begegnet. Die flüchtigen Anteile werden nach oben mitgerissen u. kondensiert, während die nicht flüchtigen Bestandteile am unteren Ende des Rohres gesammelt werden. — Apparative Einzelheiten; Zeichnung. (F. P. 948 812 vom 18/6. 1947, ausg. 11/8. 1949.) DONLE. 8179

Phillips Petroleum Co., Del., übert. von: Perry L. Roberts, Barthesville, Okla., V. St. A., *Spültrübe für Tiefbohrungen*. Der wss. Tonsuspension wird als koll. Suspensions- u. Verteilungsmittel ein wasserlös. oxydiertes *Mannogalaktan* (I)-Pulver (ein aus den Schalen der Samennuß der südamerikan. Palme *Phytelephas macrocarpa* gewonnenes Polysaccharid) zugesetzt, u. zwar bes. 4—8 lbs je 42 gallon Spüfl. (1,8—3,5 l je 160 Liter Spüfl.). — Spülungen dieser Zus. sind bes. für Salz- u. Quellschieferformationen durchsetzende Rotary-Bohrungen, da der I-Zusatz sowohl die tonausflockende u. viscositätserhöhende Wrkg. der Salzverunreinigungen verhütet, als auch zur schnellen Bldg. eines verhältnismäßig dünnen, jedoch prakt. wasserundurchlässigen Filterkuchens auf der Bohrlochwandung führt, wodurch Schieferquellungen u. Bohrlochverstopfungen vermieden werden. Die Spülungen zeichnen sich ferner durch Beständigkeit ihrer Eigg. u. infolge ihrer anfänglich geringen Gelfestigkeit durch weitgehende Gasfreiheit u. damit durch wesentlich verminderte Gasschlaggefahr aus. (A. P. 2483 936 vom 18/11. 1947, ausg. 4/10. 1949.)

WÜRZ. 8191

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Lloyd E. Boudreaux und Owen R. Mitchell, Beaumont, Tex., V. St. A., *Lösungsmittel zum Entparaffinieren von Mineralölen*. Beim Entparaffinieren von wasserhaltigen Mineralölen durch Zusatz eines Lösungsm., z. B. einer Mischung aus 20—40% Aceton oder Methyläthylketon, 12 bis 25% Toluol u. 40—60% Bzl., Ausfällen des Paraffins durch Kühlung in von einem Kühlmittel umspülten Rohren u. anschließendes Abtrennen des Paraffins von dem Öl durch Filtrieren oder Zentrifugieren, besteht die Gefahr, daß die Rohre durch Eiskristalle verstopft oder die in den Rohren rotierenden Abstreifer beschädigt werden. Dies kann man vermeiden, wenn man dem Lösungsm. ca. 0,02—0,8% eines mit W., jedoch nicht mit dem Mineralöl mischbaren Alkohols oder einer organ. Säure zusetzt. Geeignet sind z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, Essig- oder Propionsäure. Der Zusatz dieser Verbb. bewirkt, daß das im Öl enthaltene W. sich in Form eines unschädlichen weichen Eisbreies in den Rohren abscheidet. (A. P. 2 478 456 vom 15/3. 1946, ausg. 9/8. 1949.)

BEIERSDORF. 8195

Standard Oil Development Co. (Erfinder: Arnold V. Kaulakis), V. St. A., *Gleichzeitige Behandlung von mehreren Gasströmen mit einem fein verteilten katalytischen Material*, bes. beim Spalten von mehreren enggeschnittenen KW-stofffraktionen in getrennter Behandlung mit dem fein verteilten Crackkatalysator in einem einzigen Crackgefäß mit mehreren Reaktionszonen. Der Katalysator wird getrennt u. unabhängig voneinander den einzelnen Reaktionszonen zugeleitet u. ebenso auch daraus abgeleitet. Ebenso wird der Katalysator getrennt aus den einzelnen Reaktionszonen aufgearbeitet u. regeneriert. — Zeichnung. (F. P. 952 761 vom 5/9. 1947, ausg. 23/11. 1949. A. Prior. 31/10. 1946.) F. MÜLLER. 8197

A. A. Altman und Ja. W. Starikowa, Untersuchungsmethoden von Erdölprodukten. Leningrad-Moskau. Gostoptechdat. 1949. (440 S.) 23 Rbl. [russ.].

Jean Chardonnet, Le charbon. Edjt. Arthaud. 1950. (210 S.) fr. 300,—.

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 55, Fernsprecher: Potsdam 5979, für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteur Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin, NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher: 42 55 71, Postscheckkonto Berlin 350 21) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 1453 14 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/1 II. 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.



Günther 6. Jones, R. E. 103. Longley 74. Norwitz 87. Rodewald 60.  
 Gunning 79. Jones, R. L. 66. Loosjes 8. Noyes 121. Roeglers 14.  
 Gunther 85. Josso 21. Loring 26. Oesper 1. Röhricht 78.  
 Haardick 19. Jungst 94. Lou 79. Oliphant [7]. Rösch 114.  
 Hadert 114. Jungblut [126]. Loudon 47. 48. Onegow [7]. Roisin 88.  
 Häflinger 66. Kallenbach 85. Loumiet 88. Onoto 33. Rollason 75.  
 Hager [83]. Kallert 120. Love 10. Ono 3. Rollwagen 84.  
 Hahn 126. Kalopissis 37. Lowe 106. Orbaugh 99. Romand 6.  
 Haldenwanger 14. Kanckar 11. Loxton 88. Ornfelt 46. Rosanow 123.  
 Hall 58. Kaplan 59. Lüpfert [101]. Ott 70. Rose 29.  
 Hamacher 97. Karrer 31. Lush 68. Ottersbach [83]. Rosen 85.  
 Hamer 87. Kasha 27. Lycklama 15. Ouellet, C. 14. Rosenblum 4.  
 Hamlin 34. Katz, I. 65. McCaa 9. Ouellet, L. 14. Ross 32.  
 Hanson 66. Katz, S. M. 57. McCullough 29. Paal 71. Rowson 79.  
 Hanwick 7. Kaula, v. 62. McDowall [61]. Pal Chemicals Ltd. Rayer 38. 39.  
 Harper 94. Kay 9. McGuire 9. 98. Ruby 71.  
 Harris 31. Kearby 102. McKee [71]. Palmer, A. 66. Röhle 18. 19.  
 Harshaw Chemical Keepin 6. McKinley 28. Palmor, M. O. 122. Rumpf 27.  
 Co. 101. 108. Köhren 125. Pannetier 15. Runde 20.  
 Hartford National Koll 92. Mandel 83. Park 28. Russell 65.  
 Bank and Trust Kennedy 85. Manson 14. Passynski 1. Rutter 83.  
 Co. 100. Kerversau, de 2. Marburg 100. Pastao 107. Ruzicka 48. 50. 51.  
 Hartley 96. Kikuth 73. 75. Markarlan 32. Patnode 102. Ruziczka 87.  
 Harvey 29. Kilpper 124. Marrian, D. F. 67. Patterson 97. Ryu 4.  
 Hasche 60. Kling 29. Marrian, D. H. 65. Peacock, C. L. 4. Saechtling 114.  
 Hayes 116. Kinkel 77. Marsh 29. Peacock, J. H. 77. Säurefabrik Schwel-  
 Hazel 12. Kinostia 16. Marshak 3. Peck 55. 56. zerhall 91.  
 Hearne 104. Kipnis 46. Martin 7. Peray 4. Safari 8.  
 Heepe 64. Kirrman 24. Marx 74. Perrin 101. Sage 28.  
 Helse 18. Kitchener 16. 17. Mathieson Alkali Perzowski [101]. Sah 33.  
 Helln 83. Klages 114. Works 116. Pest Control Ltd. Salt 103.  
 Hellner 77. Klhufek 76. Maunder 127. 86. Sandoz Akt.-Ges.  
 Helsingborgs Gum- Kilmow 75. Mayer 127. Pfannenschmidt 97. 112.  
 mifabriks Aktie- Kluq 94. Meakins 27. Phillips 2. Sasaki 3.  
 bolag 119. Knoll 93. Phillips Petroleum Satezpin 3.  
 Helwig 19. Knothe 64. Co. 128. Savelberg 87.  
 Henke 83. Knüsil 33. Pieper 44. 45. Schaaß 48.  
 Hepenstrick 23. Kobelt 24. Piepho 66. Schaaß 8.  
 Hercules Powder Co. Pierrey 90. Schaal 27.  
 91. Körner 127. Pinching 27. Schäfer 71.  
 Herman 7. Körnlein 63. Pintel 124. Schall 18.  
 Herz 6. Köster 89. Piontelli 12. Scheiber 113.  
 Heumann 22. Konstantinowa 123. Piotrowski 1. Schenck, R. 2.  
 Hight 103. Koski 2. Pittman 2. Schenck, U. 123.  
 Hilditch [123]. Koslow 88. Pitzer 28. Schlessler 102.  
 Hill, R. D. 4. Kosterlitz 70. Plaetschke 92. Schiff 14.  
 Hill, R. T. 87. Krai 100. Platzmann 93. Schill 80.  
 Hoff 2. Krause [101]. Moncrieff 126. Plax Corp. 116. Schlapp 79.  
 Hoffhine 55. 56. Kraut 68. Moore 31. Ploeser 26. Schlenk Jr. [59].  
 Hoffmann 7. Kressman 16. 17. Podzusi 21. Schlinger 28.  
 Hoffmann-La Roche, F., & Co. Krishnamurty 7. Podzini 89. Schloßberger 72.  
 Akt.-Ges. 109. Kroger Grocery & Podzusi 21. Schmidt, E. K. H.  
 Baking Co. 121. Mühle 125. Podzini 89. 109.  
 Holly 54. Kroll 99. Müller 120. 124. Portner 2. Schmidt, H. 75.  
 Honda 23. Kudaschewa [119]. Muirhead-Thomson Potratz 85. Schmidt, R. 92.  
 Hoog 88. Kuehl Jr. 55. 95. Pourrat 24. Schmidt-Hoensdorf  
 Horáček 76. Künzle 58. Musante 42. 43. 44. Prasad 11. 80.  
 Horatz 75. Kunze 98. Musher Foundation Prelog 24. 34. 37. Schnelder, A. 91.  
 Horeau 37. Laboratories Medial Inc. 120. 50. 51. Schnelder, B. 64.  
 Hornbeck 7. S. A. 121. N. V. de Bataafsche Schock Jr. 12.  
 Huang-Minton 53. Lacher 28. Petroleum Mij. Schönberg 120.  
 Huber 5. La France 104. 102. 104. 106. Price, V. E. 61. Scholz 81.  
 Hudemann 64. Lagunow 71. N. V. Phillips' Gloeilampenfabriken Prichard 9. Schrader 97.  
 Hughes, E. G., Ltd. Lambert 29. 109. Raethzys 58. Schubert 125.  
 121. La Mer 19. Raether 19. Schuppli 64.  
 Huldshinsky 21. Lane 10. Raffau 54. 108. Schwarz 98.  
 Hunzinger 72. Langer 3. Ralstrick 65. Schwarz 93.  
 Imperial Chemical Laurezenz 126. Ramachandran 20. Schwetzer 68.  
 Industries Ltd. 96. Lauritsen 4. Rasenack 120. Schwerdt 120.  
 106. 107. 108. Lea 28. Rau 7. Schwertassek 125.  
 Ingram [88]. Le Fèvre 24. 25. Raubitschek 63. Scott 3.  
 Inhoffen 53. Leger 14. Ravas 120. Seary 13.  
 International Nickel Lehrer 84. Rawitsch-Birger 64. Selche 125.  
 Co., Inc. 101. Lembke 63. Raymond 86. Seidel 41. 42.  
 International Stand- Lemme 93. Reilas 15. Seldowitsch 15.  
 ard Electric Lescher 87. Renner 78. Selve 5.  
 Corp. 89. Levaditi [65]. Rennkamp 58. Sextom 66.  
 Isbell 84. Le Vay 68. Research Corp. of Shepleigh 91.  
 Israelstam [3]. Lewis 27. South Africa Ltd. Sheets 40.  
 Ivarsson 124. Linds Air Products Neef 121. 118. Shell Development  
 Jaag 66. Co. 92. Nelson 28. Reynolds 9. Co. 106.  
 Jacob 8. Linner 1. Neuhaus 98. Richter 94. Shinohara 4.  
 Jacobs 57. Lipinski [95]. Newnham 113. Rienacker 2. Shome 86.  
 Jacques 37. Little, A. D., Inc. Niebisch 119. Ripper 96. Simanouti 26.  
 Janssen 64. 91. Nieburgs [71]. Risch 80. Skaupy 7.  
 Jayme 123. Litwak 64. Nikolajewa 118. Roberts, J. H. 6. Slater 61.  
 Jeger 48. Litwinow 76. Nissan 124. Roberts, R. M. 81. Slaughter 84.  
 Jenkner 3. Locquin [59]. Nopitsch 125. Rocard 13. Sliomowicz 32.  
 Jones, D. G. 108. Loeser 60. Northcott 25. Rodé 71. 72. Sloane-Stanley 61.



Smythe 85. Ssimonow 15. Thiokol Corp. 103. Viai 4. White Laboratories  
 Snellman 26. Standard Oil Deve- Thoma 69. Victor 99. Inc. 122.  
 Snoek 10. lopment Co. 102. Thurmann 58. Vila 128. Whitehead 97.  
 Snow, A. J. 20. 103, 116, 128. Tietz 64. Vink 8. Wickert 99.  
 Snow, C. M. 28. Standard Steel Todd 65. Viollier 72. Wiczer 100.  
 Snyder, H. R. 108. Spring Co. 100. Toeldte 113. Völker [79]. Wlech 70.  
 Snyder, H. S. 3. Starikow [128]. Tordai 4. Vogel 22. Wiercinski 69.  
 Soc. Auxillaire des Starkey 107. Treadwell 23. Vogelsang 15. Wilkinson 4.  
 Industries cellulou- Steenberg 124. Trevor 125. Voloe 97. Williams 120.  
 siques 124. Steigerwald 18. Tschetschetkin 88. Vojta 76. Willmott 86.  
 Soc. La Cellophane Steiner 88. Tucker 83. Volker 78. Wilsdorf 12.  
 102. Stephan 119. Turian 63. Vosburgh 11. Wilson, A. S. 20.  
 Soc. d'Electro-chi- Stephen [3]. Turner 114. Vousden 9. Wilson, C. L. [88].  
 mie, d'Electro-mé- Stock 113. Tuttle jr. 57. Vries, De 28. Windisch 60.  
 tallurgie et des Stoll 30, 56. Union Chimique Bel- Waddams 90. Winkelmann 113.  
 Actéries électri- Strafford 87. ge, Soc. An. 107. Wagner 126. Wojatschek 110.  
 ques d'Ugine 92. Strohmeier 6. United States of Walden 28. Wokes 84.  
 Soc. Industrielle des Stuart 127. America, Secre- Wallis-Taylor [89]. Wolff 68.  
 Dérivés de l'Acety- Süllmann 72. tary of Agricul- Waring 65. Wolodkewitsch 120.  
 tylen 103. Swallow 62. ture 123. Webber 9. Wooster 20.  
 Soc. à responsabilité Swart 117. United States Gyp- Wegler 44, 45. Wray 113.  
 limitée Armand & Sweet 73. sum Co. 95. Wegler 78. Wright, H. B. 31.  
 Perles 88. Syre 98. U. S. Radium Corp. Welzel [7]. Wright, R. G. 84.  
 Soc. des Usines Chi- Szász 60. 90. Welsh 24. Wright, W. B. 29.  
 miques Rhône- Szmaragd 27. United States Rub- Weltner jr. 28. Winch 48.  
 Poulenc 80. Szmardg 27. ber Co. 103. Weltz 84. Willen-Scholten,  
 Socony-Vacuum Oil Tacke 7. Valadares 4. Wengraf 125. van 113.  
 Co., Inc. 128. Taketani 3. Valentin [1]. Werner 84. Wunderly 69.  
 Solvay & Cie. 107. Taylor, D. 5. Vandervell Products Western Electric Zastera 22.  
 Southern Cotton Oil Ltd. 101. Taylor, H. S. 126. Ltd. 101. Co., Inc. 95. Zimmermann 34, 37.  
 Co. 123. Vanderwerf 83. Westinghouse Elec- Zörnig [83].  
 Spoerri 46. Thilo 21, 22. tric Corp. 100, 117. Zuber 110.  
 Sseljugin [125]. Thinius 114. Verhoeven 58. Weston 34. Zuckerma 66.

**WABAG**

WASSERREINIGUNGSBAU KULMBACH  
 Zweigniederlassung ZWENKAU (Bez. Leipzig)  
 baut in modernster Ausführung

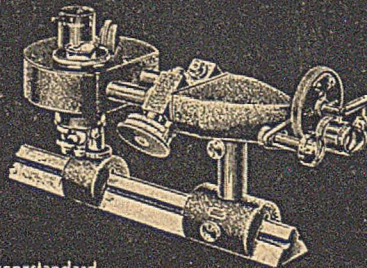
**Wasseraufbereitungsanlagen DRP.**  
 jeder Art und Leistung

Als Basenaustauscher zur Enthärtung sowie Teil- und Voll-Entsälzung  
 verwenden wir **Wofatit** das den höchsten Ansprüchen  
 genügende Kunsthärzerzeugnis

Der neue

**ZEISS-TRÜBUNGS-UND FLUORESZENZMESSER**

erlaubt in eleganter  
 Weise die Durch-  
 führung zweier verschie-  
 dener Messmethoden ohne  
 Umbau des Gerätes. Es wird  
 lediglich die Glühlampe ge-  
 gen eine Quecksilberlampe  
 ausgetauscht und ein Fluoreszenzstandard  
 vorgeschaltet.



Anfragen 32/N erblitet



OPTIK CARL ZEISS JENA VEB