

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.....	609	H. Angewandte Chemie	685
A ₁ Atombausteine. Atome. Moleküle	610	I. Allgemeine chemische Technologie ..	685
A ₂ Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie ..	616	II. Feuerschutz. Rettungswesen ..	—
A ₃ Thermodynamik. Thermochemie	621	III. Elektrotechnik	686
A ₄ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie ..	622	IV. Wasser. Abwasser	687
A ₅ Strukturforschung	623	V. Anorganische Industrie ..	—
B. Anorganische Chemie	625	VI. Siliciumchemie. Baustoffe	688
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	—	VII. Agrilkulturchemie. Schädlings- bekämpfung	690
D. Organische Chemie	628	VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall- verarbeitung	692
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	628	IX. Organische Industrie	699
D ₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe ..	638	X. Färberei. Organische Farbstoffe	705
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside ..	—	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur- harze	707
Alkaloide	653	b) Polyplaste (Kunstharze. Plast. Massen)	709
Terpene	—	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata ..	712
Natürliche Farbstoffe	654	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik ..	—
Gallensäuren. Sterine	654	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke	713
Hormone. Vitamine. Antibiotica	654	XV. Gärungsindustrie	715
Andere Naturstoffe	—	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel ..	716
D ₃ Makromolekulare Chemie	657	XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungs- mittel. Wachse. Bohnermassen usw. ..	718
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ..	659	XVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum ..	720
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie ..	659	b) Textilfasern	721
E ₂ Enzymologie. Gärung	661	XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle ..	723
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ..	662	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel ..	—
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	663	XXI. Leder. Gerbstoffe	—
E ₅ Tierchemie und -physiologie	665	XXII. Leim. Klebstoffe usw.	—
E ₆ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene	669	XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. Spezialpräparate	—
F. Pharmazie. Desinfektion	675	XXIV. Photographie	724
G. Analyse. Laboratorium	678		
G ₁ Elemente u. anorganische Verbindungen ..	679		
G ₂ Organische Verbindungen	681		
G ₃ Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—		
G ₄ Medizinische und toxikologische Analyse ..	684		

Bibliographie: 610. 615. 621. 623. 625. 659. 661. 663. 664. 669. 675. 677. 685. 686. 687. 692. 699.
713. 718. 723. 724.

Namenregister

- Abrisosow 023.
 Adair 612.
 Adam 710.
 Adams 704
 Adler 674.
 Air Reduction Co.
 Inc. 698. 723.
 Aktiebolaget Hässle
 Apotekare Paul
 Nordströms Fab-
 riker 709.
 Aktiebolaget Sepa-
 rator 714.
 Aktieselskabet Vo-
 lund 714.
 Allied Chemical &
 Dye Corp. 705.
 Allied Laborator.
 Inc. 677.
 American Cyanamid
 Co. 677. 687. 704.
 705. 720.
 American Steel and
 Wire Co. of New
 Jersey 693.
 Anderson 617.
 Andrews, C. W. 707.
 Andrews, I. J. 629.
 Antonow 627.
 Arbusow 640.
 Aron 622.
 Artemjew 689.
 Asanowskaja 640.
 Ashman 679.
 Astbury 600.
 Audykowski 628.
 629.
 Austenal Laborato-
 ries Inc. 697.
 Badenheuer 693.
 Baker 692.
 Bahli 707.
 Barker [663].
 Barnett 700.
 Barr 603.
 Barrett 693.
 Barschall 612.
 Bartholomew 611.
 Bastfaser Gesell-
 schaft m. b. H.
 718.
 Bauer 710.
 Bausch 715.
 Beaudrey 688.
 Becher 686.
 Beck 639.
 Beckwith 713.
 Bell 699. 700.
 Belmas 712.
 Belz 672.
 Benade 611.
 Berg, W. F. 724.
 Berg, G. F. 723.
 Berghazan 623.
 Berl [685].
 Berning 668.
 Bernstorff 696.
 Bertaut 708.
 Best Foods, Inc. 719.
 Bestlan 696.
 Bezner 722.
 Biddle [610].
 Blaisdell 705.
 Blanck 609.
 Blaschko 682.
 Blatt [659].
 Bloch 720.
 Bockelman 612.
 Bogart 684.
 Bogatschow 610.
 Bolz 610.
 Bone 682.
 Bonner 600.
 Born 684.
 Bourne [609].
 Bouteville 654.
 Bowers 612.
 Brancone 682.
 Brand 645.
 Brand 716.
 Breck 685.
 Brede 673.
 Brodrick 652.
 Brown 610.
 Brown, A. G. 658.
 Brueckner 610.
 Brunauer 619.
 Bryant 631.
 Buchdahl 658.
 Buck 633.
 Bukowiecki 628. 629.
 Bullough 669.
 Burg 630.
 Burhans 670.
 Burkhard 703.
 Bush [610].
 Busse-Sundermann
 645.
 Butler [664].
 Calingaert 623.
 Calzavara 725.
 Campbell 698.
 Canadian Indus-
 tries Ltd. 701.
 Carbide and Carbon
 Chemicals Corp.
 706.
 Carborundum Co.
 698.
 Carignan 619.
 Carmichael 617.
 Carney 632.
 Carpenter 685.
 Carter 686.
 Carvalho, de 614.
 Casey 633.
 Cesaire 682.
 Chalkin 678.
 Chandross 624.
 Chaney 713.
 Chatelan-Fleury
 662.
 Chauvin 630. 631.
 Chédin 720.
 Chevallier 630.
 Cianchi 688.
 Ciba Soc. An. 702.
 700. 707.
 Cilag Akt.-Ges. 676.
 Clark, G. L. 679.
 Clark, L. H. 622.
 Clark, C. O. 705.
 Clarke 611.
 Claussen [699].
 Clément 678.
 Clerck, De 715.
 Cleveland 632. 633.
 Clifton [663].
 Clusius 621.
 Coggeshall 630.
 Cole 713.
 Co'yer 718.
 Comberg 717.
 Comp des Lampes
 687.
 Comp. Française
 Thomson-Hou-
 ston 702. 703.
 Comp. Générale de
 Télégraphies sans
 Fil 689.
 Conant [659].
 Connick 627.
 Connor 688.
 Cook 613.
 Cooper 611.
 Cork 613.
 Corn Products Re-
 fining Co. 714.
 Corson 614.
 Courtaulds Ltd.
 723.
 Crafts [699].
 Crawford 611.
 Curtman [685].
 Dalghesch 648.
 Danzel 691.
 Davidson 615.
 Davies 622.
 Dean 678.
 Dechtjar 623.
 Deekenbroek 715.
 Dekker 714.
 Deutsche Celluloid-
 Fabrik A. G. 708.
 Deutsche Hydrier-
 werke Akt.-Ges.
 710.
 DeWire 614.
 Dewjatow 610.
 Dewsnap 625.
 Diamond 692. 698.
 Diekey 699. 700.
 Dickinson 693.
 Diehl 680.
 Diemair 666.
 Diener 664.
 Dietrich 618.
 Dimmiling 662.
 Dmochowski 660.
 Dobberstein 722.
 Dolecek 618.
 Domenicali 619.
 Domingo 684.
 Donn 679.
 Douglas 611.
 Dow Chemical Co.
 709.
 Dshlepow 611.
 Duffey 628.
 Du Pont de Ne-
 mours, E. I. & Co.
 686. 701.
 Eaton 690.
 Edel 689.
 Eden 666.
 Elsner 633.
 Emmanuel 629.
 Epelboin 624.
 Erbe 666.
 Erteld 690.
 Esch 712.
 Essen 663.
 Etablissements
 Julien 708.
 Etablissements
 Lambiotte Frères
 703.
 Evans, E. B. [724].
 Evans, F. T. [675].
 Facey 664.
 Fairbank 621.
 Fairbrother [663].
 Fakidow 618.
 Farkas [659].
 Faure 663.
 Fehrmann 667.
 Feiler 665.
 Feldman, C. 615.
 Feldman, L. 612.
 613.
 Feldmann, U. 679.
 Fermi [615].
 Ferro Enamel Corp.
 689.
 Fiedler 686.
 Fiholt 609.
 Fink 664.
 Flotscher, G., and
 Co. Ltd. 685.
 Fowles 615.
 Fowfield 626.
 Franck 716.
 Franbau 693.
 Frankenburg [610].
 Fraser 683.
 Fraysse 720.
 Frear [602].
 Freudt 715.
 Froelich 687.
 Fuchs 673.
 Fulmor 682.
 Furness 681.
 Gabellein 668.
 Gäumann 664.
 Galperin 619.
 Garbo 705.
 Garner [724].
 Gauthier 654.
 Gaydon [615].
 General Aniline &
 Film Corp. 703.
 706. 707. 725. 728.
 General Electric Co.
 698.
 Gerziken 623.
 Ges. für chemische
 Industrie in Basel
 (Ciba Ltd.) 677.
 Ghamrawi 669.
 Girdler Corp. 685.
 Glaza 686.
 Glazer 713.
 Glenny 663.
 Göbel 667.
 Goehring 679. 680.
 Goepel 669.
 Göttner [724].
 Goetz 680.
 Goldberger 610.
 Goldhaber 612.
 Goldschmidt, K.
 720.
 Goldschmidt, P. 720.
 Golik 616.
 Gonaschwill 661.
 Goodrich, B. F., Co.
 713.
 Goor, van 707.
 Gordlenko 690.
 Grashdankina 618.
 Graul 659. 670. 671.
 Gray 611.
 Green 715.
 Grossmann 621.
 Gruniez 630. 631.
 Gstriner 675.
 Gutkin 707.
 Hababou-Sala 612.
 Haber 702.
 Hach 680.
 Häcker [718].
 Haffner 679.
 Hahn 673.
 Halojd Co. 727.
 Hanson 612.
 Hardwick 681.
 Harned [621].
 Harris 622.
 Harrison 614.
 Hartmann 667.
 Hasselbach 691.
 Haßeldine 635.
 Hautot 724.
 Haworth 653.
 Heckner 673.
 Hedvall 609.
 Heinko 671.
 Heinze 715.
 Heiss 716. 717.
 Heibling 679.
 Helwig 685.
 Henkel 612.
 Henry [699].
 Henshall 633.
 Hepp 700.
 Hérenghel 690.
 Herlick [675].
 Herzberg 611.
 Hibdon 612.
 Hodsmann 678.
 Hoffmann 692.
 Hoffmann-La Roche
 Inc. 676.
 Hofmann 672.
 Holmes 609.
 Holzmec 675.
 Honerjäger 615.
 Hornby 717.
 Houdremont 695.
 Hough 614.
 Houwink [713].
 Howarth 669.
 Hünlich [723].
 Huffman 627.
 Huntington 678
 Huntton 614.
 Husson 693.
 Iann, D' 713.
 Ignatieff [692].
 Imperial Chemical
 Industries Ltd.
 680. 699. 704. 706.
 Ingleset 717.
 I. G. Farbenindu-
 strie Akt.-Ges.
 702. 704. 710.
 I. G. Farbenindu-
 strie Akt.-Ges.,
 Badische Anilin-
 & Soda-Fabrik 702.
 International Gene-
 ral Electric Co., Inc.
 687.
 Irish 700.
 Irving jr. [675].
 Ivanovszky 719.
 Ivey 617.
 Iwako 646.
 Iyengar 616.
 Jacob 691.
 Jadhav 643.
 Jäniche 695.
 James, H. F. 606.
 James, J. C. 620.
 Jancke 691.
 Jastram 614.
 Jatkar 616.
 Jelkina 619.
 Jentgens 673.
 Johnson [615].
 Joly 694.
 Jones, A. A. 686.
 Jones, H. E. 679.
 Jones, S. G. [664].
 Jones, T. W. T. 691.
 Jung 676.
 Käci 649.
 Kaempffer 621.
 Kajanne 678.
 Kalk 668.
 Kamenzew 626.
 Kapp 670.
 Kappelmeler 707.

Chemisches Zentralblatt

1950. II. Halbjahr

Nr. 6

9. August

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. Blanck, *Die Bedeutung der Bodenkunde für Landwirtschaft und Wissenschaft als Forschungs- und Lehrfach.* (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 45. 96—105. 1/7. 1949.) RABUS. 6

R. W. Finholt, *Konfigurationen für Zucker in Lehrbüchern.* Vf. macht auf verschied. Fehler in der Nomenklatur der Zucker in organ.-chem. Lehrbüchern der USA aufmerksam. (J. chem. Educat. 26. 591—93. Nov. 1949. Schenectady, N. Y., Union Coll.) AMELUNG. 6

Robert Schwarz, *Das Polaritätsprinzip in der Chemie.* Vf. erörtert das alle Gebiete des materiellen u. geistigen Geschehens beherrschende Prinzip der Polarität in seiner Bedeutung für die Chemie u. behandelt dabei speziell den polaren Gegensatz zwischen den C- u. Si-Verbb. als den typ. Vertretern der belebten u. unbelebten Natur. Aber auch innerhalb der Chemie des Si besteht noch ein polarer Gegensatz zwischen den in der Natur vorkommenden Verbb., den Silicaten, u. den nur künstlich darstellbaren, sehr reaktionsfähigen Prodd., die in ihrem formalen Aufbau weitgehend den C-Verbb. entsprechen. (Chemiker-Ztg. 74. 13—14. 5/1. 1950. Aachen, TH, Inst. für anorg. Chem.) B. REUTER. 10

D. K. Holmes, *Berechnung der Energieniveaus in elementarem Silicium.* Wellenfunktionen nach BLOCH mit der Wellenzahl 0 wurden durch Anwendung der Zellenmeth. in Verb. mit der Gruppentheorie aufgestellt. Diese ergaben die Energien der Zustände an der Oberkante der aufgefüllten u. an der Unterkante der leeren Bänder, wenn man annimmt, daß diese Zustände mit der Wellenzahl 0 verknüpft sind. Der berechnete Energiesprung zwischen zwei Bändern schwankt zwischen 5 u. 10 eV, während der Kernabstand zwischen 4,44 u. 5,50 BOHRschen Radien schwankt. Die wirksame Elektronenmasse, die mit dem leeren Band verknüpft ist, wird mit Hilfe von numer. Integrationen über die Zelleinheit der Funktionen der Wellenzahl 0 u. der Störungsfunktion berechnet. Es wurde gefunden, daß diese Elektronenmasse um 0,22—0,16 von der der freien Elektronenmasse über denselben Bereich der oben angegebenen Abstände abweicht. Die Berechnungen sollen auch auf die Wellenzahlen in der Oberfläche der BRILLOUIN-Zonen ausgedehnt werden. (Physic. Rev. [2] 76. 178—79. 1/7. 1949. Carnegie Inst. of Technol.) LEHMANN. 15

Ja. K. Szyrkin, *Chemische Bindungen in Komplexverbindungen.* Krit. Betrachtung der Realisierung von delokalisierten Bindungen. Die günstigsten Bedingungen der Bldg. von delokalisierten Bindungen sind gegeben, wenn die peripheren Zentralatome untereinander nicht reagieren, bes. wenn ein Teil der Atome als Ionen auftritt, wie z. B. bei der Bldg. von JCl_2^- u. $[\text{PtCl}_4]^{--}$. Eine andere Möglichkeit zur Bldg. von delokalisierten Bindungen ist gegeben, wenn das Zentralatom sich mit gesätt. Moll., wie NH_3 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, PR_3 , u. a., verbindet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 61—64. 1/1. 1950. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) TROFIMOW. 15

J. A. Hedvall, *Die Reaktionsfähigkeit fester Stoffe entsprechend ihrem Ursprung, ihrer Struktur und ihrer Behandlung.* Nach einem geschichtlichen Überblick über den Wandel der Anschauungen hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit fester Stoffe werden die Ergebnisse eigener u. fremder Forschung unter Hinweis auf die Probleme der Baustoffherst. in den letzten Jahrzehnten im einzelnen dargelegt. Die „Platzwechsel-Rk.“ wird an Beispielen u. Kurvenbildern in ihren Voraussetzungen, ihrem Ablauf u. ihren Ergebnissen erläutert. (Suomen Kemistilehti A 20. 119—35. 1947. Ref. nach Rev. Matér. Construct. Trav. publ. 1949. 349—55. Okt.) GEBAUER. 22

Norman A. Bonner, *Die Austauschreaktion zwischen Antimon (III) und Antimon (V) in salzsauren Lösungen.* Vf. untersucht den Austausch zwischen $\text{Sb}(\text{III})$ u. $\text{Sb}(\text{V})$ in salzsauren Lsgg. mit Hilfe des radioakt. Indicators ^{124}Sb . Zur Best. der Gleichgewichtskonstanten ist eine saubere Trennung von $\text{Sb}(\text{III})$ u. $\text{Sb}(\text{V})$ ohne Störung der Gleichgewichtsverhältnisse erforderlich. Sie gelingt in salzsaurer Lsg. unter Zusatz von MgCl_2 mittels Isopropyläther, der zuvor allerdings sehr sorgfältig von Peroxyden befreit sein muß. $\text{Sb}(\text{III})$ bleibt zu 98% in der wss. Phase, $\text{Sb}(\text{V})$ geht zu 98% in den Äther. $\text{Sb}(\text{III})$ kann dann mit 8-Oxychinolin in essigsaurer Lsg. gefällt werden. Die Messungen werden

bei 25° durchgeführt, die Ionenkonz. in folgenden Grenzen variiert: H⁺: 4,7–6,1 f; Cl⁻: 5,4–6,1 f; Sb(III): 0,0008–0,040 f; Sb(V): 0,0008–0,040 f; Na: 0–0,8 f. Die Meßergebnisse zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der Austauschkonstanten R von der H⁺- u. Cl⁻-Ionenkonz., für welche Vf. eine empir. Gleichung aufstellte: $R = (8,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-11} \cdot [\text{Sb(III)}]^0 \cdot [\text{Sb(V)}]^1 \cdot (\text{H}^+)^4 \cdot (\text{Cl}^-)^0$ Mol. Liter⁻¹ · Std. n⁻¹. Für das genannte Konzentrationsgebiet kann Vf. bei 9,8, 25,0 u. 34,6° eine Aktivierungsenergie von 27 ± 2 kcal/Mol ermitteln. Die Halbwertszeit für einen Austausch von 0,0198 f Sb(V) u. 0,0235 f Sb(III) in 12,0 f HCl bei 25° beträgt 36,2 Minuten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3909–14. Dez. 1949. St. Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Chem.) LINK. 22

G. N. Bogatschow und B. N. Dewjatow, *Einige Bemerkungen zur Theorie der kontinuierlichen Prozesse*. Unter Berücksichtigung der Zeit, während der das Reaktionsgemisch sich im Mischer befindet, wird eine Formel abgeleitet, aus der derjenige Teil des während einer bestimmten Zeit durch den App. geströmten Ausgangsstoffes berechnet werden kann, der an der Rk. teilgenommen hat. Spezielle Formeln werden für Rkk. nullter u. erster Ordnung abgeleitet; für Rkk. höherer Ordnung werden Näherungsformeln angegeben. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 921–27. Sept. 1949.) KIRSCHSTEIN. 28

Don Kolp und Henry C. Thomas, *Über die Geschwindigkeit der Wasseroxydation in Cerperchloratlösungen*. Vf. untersuchen die therm. Rk. zwischen Ce(IV) u. W. in überchlorsäurehaltiger Lsg. bei Anwesenheit verschied. Mengen von Ce(III). Aus den Versuchsdaten wird eine empir. Gleichung abgeleitet. Die Ergebnisse werden diskutiert im Hinblick auf den von HEIDT u. SMITH (C. 1949. I. 854) aufgestellten Reaktionsmechanismus für diese Rk., der durch die Vers. der Vf. bestätigt wird. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3047–49. Sept. 1949. Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) NIEMITZ. 28

Joseph Weiss, *Die chemische Wirkung von ionisierenden Strahlen auf wäßrige Lösungen*. Zusammenfassende theoret. Betrachtungen, einschließlich Bericht über die Arbeiten des Vf. (vgl. FARMER, STEIN u. WEISS, J. chem. Soc. [London] 1949. 3241). (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 593–96. Nov./Dez. 1949. Newcastle, Durham Univ., Kings Coll.) E. JAHN. 30

Günter Bolz, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Schwingungen und des Strahlungswiderstandes eines Ultraschallquarzes*. Im theoret. Teil werden die Differentialgleichungen u. Randbedingungen eines in einer Fl. dreidimensional schwingenden Ultraschallquarzes abgeleitet. In 1. Näherung schwingen dünne Quarzplatten kolbenförmig. Formeln werden abgeleitet für die Resonanzfrequenz f_0 der Grundschwingung, die Schwingungsamplitude, die Resonanzüberhöhung, das Dämpfungskoeffizient, den Strahlungswiderstand R u. die elektr. Ersatzgrößen des Quarzes. Die erhaltenen Beziehungen werden zum Teil experimentell geprüft. f_0 ergibt sich zu 1,86/d MHz statt berechnet 1,84/d (d = Quarzdicke in mm). Bei R wurden Abweichungen vom Mittelwert bis zu 10% gefunden; sie sind nicht auf Unregelmäßigkeiten der einzelnen Quarzkristalle oder auf Meßungenauigkeiten zurückzuführen, sondern deuten auf einen noch unbekannt. Formfaktor hin (nichtebene Schwingung des Quarzes). Die Schallabstrahlung der Oberwelle scheint zum Teil wesentlich größer zu sein als bei der Grundwelle. (Z. angew. Physik 2. 119–27. März 1950. Berlin, Techn. Univ., Phys. Inst.) O. FUCHS. 60

Harry Clarence Biddle and George Leonard Busb, *Chemistry today*. Chicago: Rand McNally. 1949. (733 S. m. Abb.) § 3,36.

W. G. Frankenburg, V. I. Komarewsky and E. K. Rideal, *Advances in Catalysis and Related Subjects*. Vol. II. New York: Academic Press. 1950. (292 S.) § 6,80.

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

J. S. Levinger, *Der photoelektrische Zerfall des Deuterons*. Die vereinfachte Berechnung des Querschnittes für den photoelektr. Zerfall des Deuterons basiert auf der Annahme von Zentralkräften u. einer angenäherten Wellenfunktion für das YUKAWA-Potential. Das Ergebnis wird mit der Berechnung von BETHE u. PEIERLS verglichen. (Physic. Rev. [2] 76. 699–700. 1/9. 1949. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.) O. ECKERT. 80

K. M. Watson und J. V. Lepore, *Neutronen-Protonen-Streuung*. Die Streuung von Neutronen an Protonen wird für den Fall pseudoskalarer Mesonentheorie mit pseudoskalarer Bindung an das Kernfeld untersucht. Ansätze für gemischte geladene u. neutrale Mesonenfelder wurden benutzt. Die Streumatrix ist in bezug auf die Bindungskonstanten von 4. Ordnung. (Physic. Rev. [2] 76. 193. 1/7. 1949. Inst. for Advanced Study.) E. REUBER. 83

K. A. Brueckner und M. L. Goldberger, *Der Überschuß der negativen über die positiven Mesonen, die durch energiereiche Photonen erzeugt sind*. Es wird eine theoret. Begründung dafür gegeben, daß innerhalb des Energiebereichs von 30–130 MeV ein Mesonenverhältnis $N^-/N^+ = 1,7 \pm 0,2$ gefunden wurde, indem die Beziehung zwischen den durch

Mesonen u. Protonen dargestellten Strömen u. den Wirkungsquerschnitten für die Bldg. negativer bzw. positiver Mesonen zugrundegelegt wird. (Physic. Rev. [2] 76. 1725. 1/12. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Radiation Labor.) KIRSCHSTEIN. 85

A. H. Benade und R. D. Sard, *Die zeitliche Verteilung der Zerfallselektronen von Mesonen, die in 3500 m Höhe abgebremst wurden.* Die zeitliche Verteilung von Zerfallselektronen aus einer natürlichen Mischung von negativen u. positiven Mesonen, die in 13,2 g/cm² Mg abgebremst wurden, wird durch Messung verzögerter Koinzidenzen bestimmt. Die erhaltene differentielle Zerfallskurve läßt sich rechner. unter der Annahme einer Konkurrenz zwischen Einfang u. Zerfall negativer Mesonen als zusammengesetzte Zerfallskurve reproduzieren. Es wird gefunden, daß die effektive mittlere Lebensdauer negativer Mesonen kleiner als 2,15 μ sec (ca. 1 μ sec) ist. Die Ergebnisse können auch durch eine einzige Exponentialkurve mit einer Halbwertszeit von $1,7 \pm 0,1 \mu$ sec dargestellt werden. Die experimentelle Anordnung wird beschrieben. (Physic. Rev. [2] 76. 488—95. 15/8. 1949. St. Louis, Miss., Washington Univ., Dep. of Phys.) O. ECKERT. 85

Norbert Wagner und D. Cooper, *Das τ -Meson.* In ILFORD C 2-Platten werden nach 6std. Exposition in ca. 30,5 km Höhe drei Teilchen, denen eine M. von 725 Elektronenmassen zuzuschreiben ist, gefunden. Eines der τ -Mesonen hat seinen Ursprung in einem sehr energiereichen Kernzerfall (18strahlig) u. kann über eine Strecke von 700 μ in der Platte verfolgt werden. Es wird dann eingefangen u. erzeugt einen zweiten Prozeß. Bei den beiden anderen beobachteten τ -Mesonen, obwohl sie in der Platte endigten, wurde keine Rk. beobachtet. (Physic. Rev. [2] 76. 449—50. 1/8. 1949. College Park, Md., Univ., Dep. of Phys.) O. ECKERT. 85

A. E. Douglas und G. Herzberg, *Der Kernspin von ³He.* Aus dem Intensitätswechsel im Bandenspektr. (bei 6000 Å) des ³He-Mol. wurde der Kernspin entsprechend theoret. Voraussagen zu $I = 1/2$ bestimmt. — Versuchsanordnung. Vgl. mit Ergebnissen anderer Forscher. (Physic. Rev. [2] 76. 1529. 15/11. 1949. Ottawa, Nat. Res. Council of Canada, Div. of Phys.) KÖHN. 90

M. F. Crawford, F. M. Kelly, A. L. Schawlow und W. M. Gray, *Kernmomente von ²⁵Mg.* Unterss. der Hyperfeinstruktur der Mg(I)-Linien 5184, 5173 u. 5167 Å u. der Mg(II)-Resonanzlinie 2796 Å liefern für ²⁵Mg einen Kernspin $I = 5/2$ u. daraus das kernmagnet. Moment $\mu = -0,96 \pm 0,07$ Kernmagnetonen (in Übereinstimmung mit der Voraussage aus der Schalenstruktur der Kerne). (Physic. Rev. [2] 76. 1527—28. 15/11. 1949. Toronto, Can., Univ. of Toronto, McLennan Labor.) KÖHN. 90

M. F. Crawford und N. Olson, *Kernmomente von ⁸⁸Y.* Aus der Hyperfeinstruktur der Y(III)-Resonanzlinie 2817 Å wurde bei einem Spin $I = 1/2$ das magnet. Moment zu $\mu = -0,14$ Kernmagnetonen berechnet. Diskussion über den Kernaufbau. (Physic. Rev. [2] 76. 1528. 15/11. 1949. Toronto, Can., Univ. of Toronto, McLennan Labor.) KÖHN. 90

N. A. Wlassow und B. Ss. Dshelepov, *Winkelverteilung von Vernichtungs- γ -Quanten.* Vff. vervollkommneten die früher (C. 1949. I. 4) angewandte Methodik unter Verwendung von radioakt. Cu in Pb-Folie als Strahlungsquelle. Das Präp. befindet sich in der Drehachse je eines festen u. drehbaren Zähleraggregats aus 6 Zählern in einem durchbohrten Bi-Block. Für die Richtung Θ der meisten vernichteten Paare gilt $180^\circ - \Theta = \varphi < 1^\circ$ u. für mindestens die Hälfte $0 < \varphi < 0,3^\circ$. Danach hat ein bedeutender Teil der Positronen vor der Vernichtung kinet. Energien < 10 eV. Die Wahrscheinlichkeit einer Vernichtungsstrahlung unter sehr kleinem Gesamtimpuls erwies sich als wesentlich größer, als nach DIRAC zu erwarten war. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 207—10. 11/1. 1950.) AMBERGER. 100

M. E. Rose, *Elektronen-Neutrino-Beziehungen bei schweren Elementen.* Durch die Winkelverteilung der Rückstoßkerne bzgl. der Emissionsrichtung der Elektronen, bzw. Positronen, bei radioakt. Zerfall kann zwischen den verschied. Arten der β -Wechselwrg. unterschieden werden. Die Möglichkeit eines Einfl. des COULOMB-Feldes auf das Elektron wurde an Hand eines Korrelationskoeff. untersucht. Dieser Koeff. ist ca. Z^2 proportional u. beträgt bei $Z = 80$ ca. 20%. Bei der Best. der β -Wechselwrg. kann daher der Einfl. des COULOMB-Feldes vernachlässigt werden. (Physic. Rev. [2] 75. 1444. 1/5. 76. 195. 1/7. 1949. Oak Ridge National Labor.) STEIL. 100

R. L. Clarke und G. A. Bartholomew, *Energie-Reichweite Beziehung bei Protonen.* Vff. führten Messungen durch, die 2 neue Punkte im Energiereichweite-Diagramm der Protonen liefern, u. geben einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse bis zu Protonenenergien von 1 MeV. In einem Diagramm sind neben den Meßpunkten zum Vgl. die Energiereichweite-Kurven von LIVINGSTON u. BETHE u. von CORNELL eingetragen; erstere Kurve gibt die Meßpunkte besser wieder. (Physic. Rev. [2] 76. 146—47. 1/7. 1949. Chalk River, Ontario, Can., National Res. Council, Div. of Atomic Energy.) E. REUBER. 100

H. A. Leiter, R. E. Meagher, F. A. Rodgers und P. Gerald Kruger, *Winkelverteilung der Protonen aus der D-D-Reaktion für 10 MeV-Deuteronen*. Die Winkelverteilung der durch 10 MeV-Deuteronen im D-D-Stoß erzeugten Protonen wird im Winkelbereich von der 15–65° mit der photograph. Meth. gemessen. Die differentiellen Wirkungsquerschnitte werden für verschied. Winkel mitgeteilt. (Physic. Rev. [2] 76. 167–68. 1/7. 1949. Univ. of Illinois.) O. ECKERT. 100

W. A. Bowers, *Über den Energieverlust von Protonen und Deuteronen*. Der früher festgestellte unterschiedliche Energieverlust von Protonen u. Deuteronen beim Durchgang durch Au-Folien kann theoret. nicht durch die von WILCOX (Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 1743) vermutete Vernachlässigung der Einw. des elast. Stoßes erklärt werden. Die Einw. ist wesentlich kleiner als die experimentellen Ergebnisse von WILCOX. (Physic. Rev. [2] 76. 196–97. 1/7. 1949. Univ. of North Carolina.) O. ECKERT. 100

C. T. Hibdon und C. O. Muehlhause, *Neutronen-Streuquerschnitte bei 115 eV und 300 eV*. Neutronen-Streuquerschnitte wurden bei 115 eV u. 300 eV gemessen. Dünne Folien von Co (für 115 eV) u. Mn (für 300 eV) dienten als Indicatoren für die gestreuten Neutronen. 30 Elemente wurden auf diese Weise untersucht. (Physic. Rev. [2] 76. 188. 1/7. 1949. Argonne National Labor.) E. REUBER. 100

L. L. Lowry und M. Goldhaber, *Breite von Neutronenresonanzen*. Es wurden gemessen: E_n (eV), Γ_γ (eV), $g\Gamma_\gamma$ (10^{-3} eV) u. q (10^{-24} cm²) von ⁷⁵As, ⁷⁹Br, ¹⁰³Rh, ¹⁰⁸Pd, ¹⁰⁷Ag, ¹⁸⁶W, ¹⁸⁷Re u. ¹⁹³Ir. Dabei wurde ¹⁹⁷Au mit den Konstanten $E_0 = 4,8$ eV, $\Gamma_\gamma = 0,15$ eV, $g\Gamma_\gamma = 0,0079$ eV als Standard benutzt. (Physic. Rev. [2] 76. 189. 1/7. 1949. Univ. of Illinois.) RAVE. 100

R. K. Adair, H. H. Barschall, C. K. Bockelman, R. L. Henkel und R. E. Peterson, *Beweis für breite Kern-Energieiveaus in Blei*. Der Gesamtwirkungsquerschnitt von Pb für Neutronen wurde im Energiebereich von 30–750 keV aus Durchlässigkeitsmessungen erschlossen. Der Querschnitt vermindert sich von 12 barns bei 30 keV auf 6 barns bei 750 keV. Bei 350, 525 u. 725 keV werden Resonanzstellen gefunden, die eine Halbwertsbreite von 5 keV aufweisen. Den ersten beiden Resonanzstellen gehen Einsenkungen voraus, die als Ergebnis einer destruktiven Interferenz zwischen Resonanz u. Potentialstreuung gedeutet werden. Bi, das im Energiebereich von 30–600 keV untersucht wurde, zeigt keine Resonanzstellen. (Physic. Rev. [2] 76. 463. 1/8. 1949. Wisconsin, Univ.) O. ECKERT. 100

A. O. Hanson, *Energie der Neutronen aus MsTh-D-, La-D-, Y-Be- und Sb-Photoneutronenquellen*. Die Energien der Neutronen aus verschied. Neutronenquellen werden mit denen von Neutronen berechenbarer Energien aus der Li(p, n)-Rk. verglichen. Die Photoneutronen werden durch Anordnung von γ -Strahlenquellen im Mittelpunkt einer kleinen D-Kugel hergestellt. Zur Energiemessung der Neutronen wurde die maximale Ausschlagshöhe der Protonenrückstöße in einem mit H₂-gefüllten Proportionalzähler benutzt. Für die mittlere Neutronenenergie aus den verschied. Quellen ergaben sich nachst. Werte: MsTh-D 197 ± 10 keV; MsTh-Be 827 ± 30 keV; Y-Be 158 ± 5 keV; La-D 151 ± 8 keV u. Sb-Be 24 ± 3 keV. Diese Werte sind durchgehend niedriger als die aus den gemessenen γ -Strahlenenergien erwarteten Werte u. die üblich angenommenen Photoneutronen-Schwellenwerte. Falls diese Werte von D u. Be zu 2,23 bzw. 1,68 MeV angenommen werden, läßt sich eine bessere Übereinstimmung erzielen. Die Energie der effektiven γ -Strahlen von ⁸⁸Y u. ¹⁴⁰La lassen sich aus den Neutronenenergien zu 1,86 bzw. 2,53 MeV berechnen. (Physic. Rev. [2] 75. 1794–99. 15/6. 1949. Los Alamos, N. Mex., Scientific Labor.) G. SCHMIDT. 103

C. S. Wu und L. Feldman, *Das β -Spektrum von ¹⁰Be*. Bei einer Nachunters. des β -Spektr. von ¹⁰Be wird festgestellt, daß es sich, wie theoret. vorausgesagt, um ein D₂-Spektr. nach MARSHAK handelt. (Physic. Rev. [2] 76. 698–99. 1/9. 1949. New York, Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.) O. ECKERT. 103

C. S. Wu, C. H. Townes und L. Feldman, *Die Radioaktivität von Chlor 36*. Die Halbwertszeit von ³⁶Cl wird zu $(0,44 \pm 0,05) \cdot 10^6$ Jahren bestimmt. Eine Nachforschung nach Positronen- u. γ -Strahlung verlief ergebnislos. Die β -Strahlung hat eine maximale Energie von 0,73 MeV (nach Absorptionsmessungen) u. von 0,713 MeV (nach Spektrometermessungen). (Physic. Rev. [2] 76. 692–93. 1/9. 1949. New York, Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.) O. ECKERT. 103

C. S. Wu und L. Feldman, *Das β -Strahlspektrum von Chlor 36*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. ergeben, daß die Impulsverteilung im β -Spektr. von ³⁶Cl asymm. ist, u. zwar ist das Maximum nach höheren Energien hin verschoben. Die FERMISche Darst. (als erlaubter Übergang) für das Spektr. ist nach der Energieachse hin gekrümmt. Nur mit Hilfe der MARSHAKschen D₂-Korrektur ergibt sich dann in der FERMISchen Darst. eine Gerade. (Physic. Rev. [2] 76. 693–95. 1/9. 1949. New York, Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.) O. ECKERT. 103

C. Longmire, C. S. Wu und C. H. Townes, *Über den Spin und das β -Spektrum von Clor 36*. (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Ausmessung des β -Spektr. von ^{36}Cl wurde festgestellt, daß sich dieses theoret. durch ein Spektr. für einen verbotenen Übergang 2. Art ($\Delta S = \pm 3$) reproduzieren läßt. Da aber die Spinquantenzahl von ^{36}Cl zu 2 bestimmt wurde, kann nur ein Übergang $\Delta S = \pm 2$ in Frage kommen. Verss., das Spektr. durch die von KONOPINSKI u. UILENBECK angegebenen Korrekturfaktoren für T-, A-, S-, V-, P-Wechselwrgk. zu reproduzieren, schlugen fehl. Es gelingt dies aber durch Kombinationen (2S, 2T), (2V, 2T), (2V, 2A) u. der Spinänderung von 2. (Physic. Rev. [2] 76. 695—96. 1/9. 1949. New York, Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.) O. ECKERT. 103

L. M. Langer, R. D. Moffat und H. C. Price jr., *Die β -Spektren von ^{64}Cu* . Die Differenzen zwischen den beobachteten β -Spektren u. der Theorie von FERMI rühren nach Ansicht der Vff. daher, daß die Cu-Proben ungleichmäßige Dicke hatten. Durch Verdampfung im Vakuum wurden zwei Schichten von 5 bzw. 75 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ hergestellt, deren Dicke durch besondere Verss. als konstant nachgewiesen wurde. Die mit diesen Proben erhaltenen Spektren der Elektronen u. Positronen lassen sich bis auf eine geringfügige Abweichung bei Positronen geringer Energie einwandfrei mit der Theorie vereinbaren. (Physic. Rev. [2] 76. 1725—26. 1/12. 1949. Bloomington, Ind., Univ.) KIRSCHSTEIN. 103

George E. Owen und C. Sharp Cook, *Das Positronen- und das Negatronenspektrum von ^{64}Cu* . (Vgl. vorst. Ref.) Vff. weisen ebenfalls durch Messungen an extrem dünnen Cu-Schichten nach, daß die bisher beobachteten Unstimmigkeiten im FERMI-Diagramm durch die endliche Dicke der Schichten verursacht waren. Aus einer Cu-Schicht auf einem W-Draht wurde das akt. Cu verdampft, wodurch eine Schicht von ca. 10^{-4} $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ entstand, die nur radioakt. Cu-Atome enthielt; die Dicke wurde aus der beobachteten Aktivität berechnet. In den FERMI-Diagrammen für Elektronen u. Positronen ergeben sich dann exakte Geraden. (Physic. Rev. [2] 76. 1726—27. 1/12. 1949. St. Louis, Miss., Washington Univ., Phys. Dep.) KIRSCHSTEIN. 103

C. S. Wu und L. Feldman, *Das β -Spektrum von ^{91}Y* . Unter denselben Bedingungen wie bei ^{36}Cl wird das β -Spektr. von ^{91}Y aufgenommen. Die obere Energiegrenze liegt bei $1,55 \pm 0,01$ MeV. Als Spektr. eines erlaubten Überganges nach FERMI dargestellt, zeigt es einen Wendepunkt bei ca. 500 keV u. läßt sich durch Korrektur in eine Gerade verwandeln. (Physic. Rev. [2] 76. 696—97. 1/9. 1949. New York, Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.) O. ECKERT. 103

L. Feldman und C. S. Wu, *Zur Deutung von β -Spektren aus dicken Strahlungsquellen*. (Vgl. vorst. Ref.) Am β -Spektr. von ^{91}Y , ^{32}P u. RaE wird gezeigt, daß die Gestalt, bes. die Krümmung, wesentlich von der Dicke der Strahlungsquelle beeinflusst wird. Während eine dünne Strahlungsquelle von ^{91}Y erst nach Korrektur ein lineares Spektr. liefert, ist ein solches aus einer dicken Strahlungsquelle a priori geradlinig. Während das Spektr. aus einer dünnen Strahlungsquelle von ^{32}P geradlinig ist, ist ein solches aus einer dicken Strahlungsquelle konvex. Auch das Spektr. aus einer dicken Strahlungsquelle von RaE ist wesentlich stärker gekrümmt als dasselbe aus einer dicken Strahlungsquelle. Vff. schlagen eine Nachunters. des β -Spektr. von ^{40}K vor, da die von ALBURGER C. 1950 I. 1186 verwendete Strahlungsquelle zu dick war. Es ist zu erwarten, daß sich das wirkliche β -Spektr. als konkav erweist. (Physic. Rev. [2] 76. 697—98. 1/9. 1949. New York, Columbia Univ., Pupin Phys. Labor.) O. ECKERT. 103

J. C. Lee und M. L. Pool, *Radioaktives Zinn 121, 123, 125*. Den verschied. Sn-Isotopen werden bei Neutronen- bzw. Deuteronenbeschuß folgende Aktivitäten u. Strahlungseigg. zugeschrieben: ^{123}Sn (130 Tage), β -Strahler mit 1,3 MeV, keine γ -Strahlung; ^{123}Sn (40 Min.), β -Strahler mit 1,32 MeV u. γ -Strahlung; ^{125}Sn (10 Tage), β -Strahler mit 2,1 MeV; ^{125}Sn (9,8 Min.), β -Strahler mit 1,3 MeV u. ^{121}Sn (1,1 Tage), β -Strahler mit 0,35 MeV. (Physic. Rev. [2] 76. 606—08. 1/9. 1949. Columbus, O., State Univ.) O. ECKERT. 103

J. M. Cork, H. B. Keller und A. E. Stoddard, *Durch Neutronen induzierte Radioaktivitäten in ^{52}V , ^{90}Mo und ^{185}W* . ^{52}V , ^{90}Mo u. ^{185}W werden durch Neutroneneinfang im U-Meiler erzeugt u. zeigen folgende Strahlungscharakteristika: ^{52}V Halbwertszeiten 16 Stdn. u. 635 Tage, γ -Strahlung von 80,5 u. 119,3 keV für die langlebige Komponente; ^{90}Mo Halbwertszeit 68,3 Stdn., γ -Strahlung von 0,78 MeV, 139,6, 167,6 u. 179,3 keV; ^{185}W Halbwertszeiten 25 Stdn. u. 76 Tage, γ -Strahlung von 133,7 keV. (Physic. Rev. [2] 76. 575—76. 15/8. 1949. Ann Arbor, Mich., Univ.) O. ECKERT. 103

Om Parkash, *Über die Temperaturabhängigkeit von Zählrohrcharakteristiken in selbstlöschenden G-M-Zählern*. Die bei tieferen Temp. stattfindende Dampfkondensation führt a) zu einer Verminderung der Gasmoll. des Löschgases u. damit zu einer Beeinflussung des Löschvorganges; b) zu einer halbleitenden Verb. zwischen Axialdraht u. Zylinder, u.

bei Durchschlag zu eigentümlichen Zählimpulsen. Verglichen wird ein G-M-Zählrohr mit äußerer Kathode mit einem solchen mit innerer Kathode, die in gleicher Weise gefüllt sind. Gemessen wird die Impulszahl/Min. in Abhängigkeit von der Spannung mit der Temp. als Parameter (8—60°). Wie zu erwarten, zeigt die Charakteristik des Zählrohres mit äußerer Kathode keine nennenswerte Veränderung mit der Temp., während die Charakteristik des Zählrohres mit innerer Kathode unterhalb 18° sehr stark verändert wird, u. zwar in der Weise, daß der G-M-Bereich sehr stark verkürzt wird u. bei tieferen Temp. überhaupt verschwindet. (Physic. Rev. [2] 76. 568—69. 15/8. 1949. Hoshiapur, E. P., India, Government Coll., E. P. U. Phys. Dep.) O. ECKERT. 112

J. D. Louw und S. M. Naudé, *Unechte Zählimpulse in Geiger-Zählern und die Vorbehandlung der Elektroden*. Frisch geschliffene oder polierte Metalloberflächen zeigen bei Einbringen in ein Zählrohr starke Aktivität. Diese Aktivität nimmt mit der Zeit bis zum n. Nulleffekt ab. Sie ist sehr stark von der Stärke der Vorbehandlung abhängig u. unterscheidet sich bei verschied. Metallen wesentlich in ihrer Größe. Reihenfolge abnehmender Aktivität: Pb, Messing, Fe. Hat der Zähler seinen Nulleffekt erreicht u. wird dann das Metall erhitzt, so setzen bei bestimmten Temp. die unechten Zählimpulse wieder ein. Auch hier hängt das Verh. des Metalls von der Art der Vorbehandlung, der zwischen Vorbehandlung u. Temperaturbehandlung verstrichenen Zeit u. der Art des Metalls ab. Die Unters. der Natur der diese unechten Zählimpulse erzeugenden Teilchen mit Hilfe einer Kombination von GEIGERSchem Punktzähler u. Nebelkammer wird fortgesetzt. (Physic. Rev. [2] 76. 571—72. 15/8. 1949. Pretoria, South Africa, South African Council for Scienc. and Industrial Res., National Phys. Labor.) O. ECKERT. 112

F. B. Harrison und George T. Reynolds, *Über die Gleichförmigkeit des Ansprechens eines Scintillationszählers*. Die Unterss. wurden an einem NaJ-Einkristall, der mit Tl aktiviert war, vorgenommen. Als Strahlen dienten Höhenstrahlungsmesonen, deren Energie durch ein Zählrohrteleskop bekannt war. Die Ansprechgeschwindigkeiten des Zählers schwankten um weniger als 30%. (Physic. Rev. [2] 76. 169. 1/7. 1949. Princeton, Univ.) E. REUBER. 112

George T. Reynolds und F. B. Harrison, *Messungen des Mesonenzerfalls mit Scintillationszählern*. Als Phosphore zum Nachw. der Mesonen wurden NaJ, Naphthalin u. Stilben verwendet. Die Auflsg. bei der letzten Substanz wird mit $4 \cdot 10^{-8}$ Sek. angegeben. Die Gesamtanordnung war so gewählt, daß die Zerfallszeit in verschiedenartigen Absorb. untersucht werden konnte. (Physic. Rev. [2] 76. 169—70. 1/7. 1949. Princeton Univ.) E. REUBER. 112

Boyce D. McDaniel, John W. DeWire, Dale R. Corson und Robert R. Wilson, *Entwurf und Konstruktion des Cornell-Synchrotrons*. Das Synchrotron wurde zur Beschleunigung von Elektronen auf 300 MeV entwickelt. Sein zirkulares magnet. Führungsfeld wird durch 24 C-förmige Joche erzeugt. Die Elektronen werden anfänglich bis 2 MeV durch Betatronwrkg. beschleunigt. (Physic. Rev. [2] 76. 162. 1/7. 1949. Cornell Univ.) REICHARDT. 112

P. S. Jastram, *Eine Meßmethode für die Verteilung der Amplitudenwahrscheinlichkeiten*. Vf. gibt für beliebige oder period. Funktionen einer Veränderlichen eine experimentelle Meth. zur Messung der Amplitudenverteilung an. Die Anordnung besteht aus einem Kathodenstrahloscillographen in Verb. mit einer Photozelle. Die zu untersuchende Funktion wird in Form einer entsprechenden Wechselfspannung an die Vertikalplatten des Oscillographen gelegt, während die Photozelle bei geeigneter Anordnung direkt die Amplitudendichte angibt. (Physic. Rev. [2] 76. 190. 1/7. 1949.) SPEER. 112

R. D. Huntoon und H. A. Thomas, *Amplitudenbrücke zur Messung von Kernresonanz*. Eine Amplitudenbrücke, die nur gegenüber der Absorptionskomponente der magnet. Kernresonanz empfindlich ist, ergibt Anwendungsvorteile in Fällen, wo Einfachheit, bequemes Eichen u. keinerlei Mikrophoneffekte wesentlicher sind, als minimales Rauschen. Ausführungsdaten sowie Unterlagen über die Rauscheigg. von Kristalldetektoren u. Dioden werden gegeben. (Physic. Rev. [2] 76. 163. 1/7. 1949.) REICHARDT. 112

P. V. C. Hough, *Automatische „Korn“-Zählung der Bahnsuren in Kernemulsionen*. Mit Hilfe eines Photoverstärkers wurde ein Gerät konstruiert, das die D. der Teilchenbahnsuren in einer Kernemulsion als Funktion der Reichweiten zu messen gestattet. (Physic. Rev. [2] 76. 163. 1/7. 1949. Cornell Univ.) REICHARDT. 112

Hervasio G. de Carvalho, *Bremsvermögen der Kernemulsionen für ionisierende Teilchen*. Da Energiemessungen aus Teilchensuren verhältnismäßig selten sind, schlägt Vf. eine empir. Beziehung zwischen der Reichweite in Luft, der Reichweite in der Emulsion u. der Energie (Geschwindigkeit v) vor, die aus den verfügbaren Daten nach der Meth. der kleinsten Quadrate ermittelt wurde. Wesentlich ist, daß die Messungen sich auf

Reichweiten in trockener Luft (bzw. Emulsion) beziehen. Die Gleichung gilt für Protonen, α -Teilchen u. Elektronen (hier mit anderen Konstanten) sowie für schwerere Spaltprodd. höherer Energie. (Physic. Rev. [2] 76. 1729—30. 1/12. 1949. Rio de Janeiro, Labor. da Producao Mineral.)

KIRSCHSTEIN. 112

James E. Whitney und Norman Davidson, *Eine spektrophotometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Antimon(III) und -(V) in salzsauren Lösungen*. (Vgl. C. 1948. I. 1378.) Es wurden die Absorptionsspektren von gemischten Sb(III)- u. -(V)-Lsgg., von gemischten Sn(II)- u. -(IV)- u. von gemischten As(III)- u. -(V)-Lsgg. in HCl untersucht. Die ersten 2 Systeme zeigen in konz. HCl das Phänomen der „Zwischenreaktionsabsorption“, d. h. den Effekt der Farbvertiefung, hervorgerufen durch die gleichzeitige Ggw. eines Elements in 2 verschied. Oxydationsstufen. Bei gemischten Sn-Lsgg. geschieht die Absorption im nahen UV u. ist für das Auge kaum wahrnehmbar. Die opt. D. des Phänomens ist für das Sb-System dem Prod. der Konz. von Sb^{III} u. Sb^V proportional, wobei der absorbierende Komplex dimer ist u. 1 Sb^{III} sowie 1 Sb^V enthält. Die Hypothese, daß die gelbe Farbe einer Sb-haltigen konz. HCl einer teilweisen Bldg. von Sb^{III} nach $Sb^{V+2Cl} \rightarrow Sb^{III} + Cl_2$ u. somit dem erörterten Effekt zuzuschreiben ist, wurde durch die Aufnahme des Absorptionsspekt. widerlegt, das die Summe der Spektren beider Ausgangsstoffe, aber keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein von Sb^{III} ergab. Die gelbe Farbe wird somit dem Sb^V zugesprochen. Der Extinktionskoeff. von Sb^{III} in 3,5 F HCl (F = „volume formal“) ist von der Sb-Konz. unabhängig u. gleich dem von Sb^{III} in konz. HCl. Dagegen ist der Koeff. von Sb^V in 3,5 F HCl von der Zeit nach Herst. oder Verdünnung der Lsg., der Konz. von Sb^V u. der Ggw. anderer Ionen in der Lsg. abhängig. Vff. nehmen an, daß mehrere Sb^V-Komplexionen mit H₂O, Hydroxyl u. Chlorid existieren, deren Gleichgewicht sich langsam einstellt. Eine „Zwischenreaktionsabsorption“ konnte in 3,5 F HCl nicht beobachtet werden. Die spektroskop. Ergebnisse zeigen, daß Sb^{III} in konz. u. in 3,5 F HCl als das gleiche Ion oder Mol. vorliegt, daß jedoch Sb^V bei Abnahme der HCl-Konz. von ca. 11 F auf 3,5 F einer Hydrolyse unterliegt u. dabei von einem Ion der Art $SbCl_6^-$ in eine Verb. vom Typ $SbCl_{6-x}(OH)_x^-$ übergeht, die für das untersuchte Phänomen inakt. ist. Durch Erwärmen einer Mischung von Sb^{III} u. Sb^V in verd. Säure läßt sich jedoch eine „Zwischenreaktionsabsorption“ erzeugen, die aber beim Erkalten wieder verschwindet. Aus den Ergebnissen in 3,5 F HCl schließen Vff., daß die Substitution von koordiniertem Halogen durch Sauerstoff des H₂O oder Hydroxyls die Bildungstendenz von gefärbten Komplexen der untersuchten Art verringert. Dies wird auch als Grund angenommen für die Tatsache, daß beim As(III)-(V)-System keine „Zwischenreaktionsabsorption“ auftritt, da H₃AsO₄ wie H₃PO₄ in konz. HCl keine entsprechenden Chlorverbb. bilden. Der positive Effekt beim Sn-System wird der Rk. zwischen Chlorkomplexen von Sn^{II} u. Sn^{IV} zugeschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3809—16. Nov. 1949. Pasadena, Calif.)

E. JAHN. 118

Cyrus Feldman, *Notiz über das Bogenspektrum des Elementes 61*. Aus Uranspaltprodd. isolierte Proben des Elementes 61 werden als Chloride im Kohlebogen untersucht. Die stärksten Linien im Gebiet 3000—3450 Å werden in einer Tabelle angegeben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3841—42. Nov. 1949. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge Nat. Labor.)

W. FABER. 118

G. R. Fowles, *Die Hyperfeinstruktur von ¹²⁵Te*. Die Hyperfeinstruktur von einfach ionisiertem ¹²⁵Te wird untersucht. Im Gebiet von 4000—6000 Å zeigen 12 Linien Hyperfeinstruktur mit 2 Komponenten. In einigen der Linien, z. B. 5666 Å, ist das Intensitätsverhältnis 3:1. Aus der Aufnahme wird geschlossen, daß die Spinquantenzahl von ¹²⁵Te $\frac{1}{2}$ ist. Aus dem Intensitätsverhältnis der Linie 5708 Å folgt ein j-Wert von $\frac{3}{2}$ für diesen Zustand, der mit der von RAO u. SASTRY (Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. 14. [1940.] 423) angegebenen Termbezeichnung $6s^2 P_{\frac{1}{2}}$ nicht übereinstimmt. (Physic. Rev. [2] 76. 571. 15/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.) O. ECKERT. 118

Richard Honerjäger und Wolfgang Meckbach, *Zur Messung der optischen Konstanten polarer Flüssigkeiten im Mikrowellengebiet*. Die opt. Konstanten n u. n_x polarer Fl. im Mikrowellengebiet wurden durch Messung der Intensitätsabnahme zweier fortschreitender Wellen (einer LECHER- u. einer Rohrwelle) innerhalb der Fl. bestimmt. Die Meßgenauigkeit betrug ca. 1%. Nach dieser Meth. wurde die Temperaturabhängigkeit von n u. n_x des Äthylalkohols bei $\lambda_0 = 9,95$ cm im Bereich, 1,2—73,0° gemessen. (Z. Physik 127. 357—62. 13/3. 1950. Frankfurt a. M., Univ., Phys. Inst.)

H. LINDBERG. 122

Enrico Fermi, Nuclear physics. Chicago: Univ. of Chic. Press. 1950. (255 S.) § 3, —.

A. G. Gaydon, Dissociation energies and spectra of diatomic molecules. New York: Dover Pubns. 1950. (249 S.) § 3,95.

Raynor C. Johnson, An Introduction to Molecular Spectra. New York: Pitman Publ. 1949. (296 S.) § 7,50.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

S. K. Kulkarni Jatkar, B. R. Yathiraja Iyengar und N. V. Sathe, *Dielektrizitätskonstanten und Molekülstruktur*. 1. Mitt. *Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten und festen Körpern und Dipolmomente*. Vff. halten die Polarisationsgleichung ($\epsilon = 1$) $M/d = 4\pi N(\alpha_{\text{el}} + \mu^2/kT)$ für bes. geeignet, die dielekt. Eigg. von Fl. u. festen Körpern zu beschreiben. Sie ergibt sich aus den bekanntesten Ansätzen der alten DEBYESchen Dipoltheorie, wenn man annimmt, daß die Dipole sich im elektr. Feld E nur parallel oder antiparallel einstellen können u. daß das innere Feld F gleich dem Feld in einer „nadelförmigen“ Höhlung (parallel zu E) ist, daß also $F = E$. (J. Indian Inst. Sci., Ser. A 28. 1—15. Bangalore, General Chem. Sect., Indian Inst. of Science.) W. MAIER. 131

S. K. Kulkarni Jatkar und B. R. Yathiraja Iyengar, *Dielektrizitätskonstante und Molekülstruktur*. 3. Mitt. *Dielektrizitätskonstanten von Aminosäuren und anderen Dipol-Ionen*. (2. vgl. C. 1950. I. 11.) Aus den DE-Messungen verschied. Autoren an wss. Lsgg. von Aminosäuren, Peptiden, Harnstoff, Betainen u. ähnlichen Verb. wurden die Dipolmomente mit Hilfe der neuen Polarisationsgleichung von JATKAR (vgl. vorst. Ref.) neu berechnet. In ähnlicher Weise wurden auch die bisher vorliegenden Messungen der DE-Dispersion zur Best. von Molekülradien nach dem alten DEBYE-STOKES-Ansatz ausgewertet. (J. Indian Inst. Sci., Ser. A 31. 15—42. Bangalore, General Chem. Sect., Indian Inst. of Science.) W. MAIER. 131

W. J. Merz, *Spontane Polarisation von eindomänen Kristallen aus BaTiO₃*. Die spontane Polarisation P_s von Eindomänenkristallen des BaTiO₃ wurden in Abhängigkeit von der Temp. gemessen. Beim Unterschreiten des CURIE-Punktes war der Anstieg von P_s wesentlich steiler als nach der Theorie von LANGEVIN. Die auftretenden Gitterdeformationen $\Delta a/a$ u. $\Delta c/c$ waren $(P_s)^2$ proportional, entsprechend der Tatsache, daß die Piezokonstanten d_{31} u. d_{33} oberhalb des CURIE-Punktes gleich Null u. unterhalb desselben P_s proportional sind. Bei tieferen Temp. war P_s kleiner als erwartet wurde, u. zwar infolge antiparalleler Einstellung von Bezirken (Domänen) u. ihrer Spannungen. Letztere wurden durch Messung der Doppelbrechung nachgewiesen. Diese war der Gitteränderung $\Delta c/c$, nicht $(P_s)^2$ proportional. Der bei 0° beobachtete Sprung von P_s ($1/\sqrt{2}$) sprach gegen die Annahme, daß sich hierbei die polare Achse von [001] nach [011] verschiebt. Dagegen ist der 2. Sprung bei -80° mit einer Einstellung derselben nach [111] verbunden. (Physic. Rev. [2] 76. 459. 1/8. 1949.) SACHSE. 131

Theodor Wasserrab, *Die Energieübertragung durch Elektronenstoß im Quecksilberdampf-Plasma*. Stoßausbeutefaktoren u. Energieabgabe bei elast. u. unelast. Stößen erster Art von Elektronen mit Hg-Atomen werden berechnet. MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung wird vorausgesetzt. Aus dieser Gesamtleistung der positiven Säule wird der theoret. Wert des „Gesamtgradienten“ der elektr. Längsfeldstärke errechnet, der meistens erheblich größer ist als der „Wirkgradient“, der der vom Plasma nach außen abgegebenen Wirkleistung entspricht. (Z. Physik 127. 324—33. 13/3. 1950.) LINDBERG. 133

L. I. Golik und G. W. Spiwak, *Elektronenoptische Erscheinungen im Plasma des Quecksilberbogens bei niedrigen Drucken*. Es wird gezeigt, daß im Felde einer auf ein stationäres Plasma einwirkenden magnet. Linse zwei Arten von Kontraktionen auftreten: eine diffus-plasmat. u. eine elektronenoptische. Die zweitgenannte Fokussierung tritt ein, wenn in der Röhre eine Verengung mit einem Durchmesser, der bedeutend geringer als der Durchmesser der Entladungsröhre ist, hergestellt wird. In der Verengung entsteht ein Potentialsprung, infolgedessen die hindurchtretenden Elektronen eine gerichtete Geschwindigkeit erhalten u. im Magnetfeld wie ein Strahl fokussiert werden. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 839—48. Juli 1949. Moskau, Lomonosow-Univ., Physikal. Fakultät.) REINBACH. 133

Sanborn C. Brown und A. D. MacDonald, *Grenzen für die Diffusionstheorie des Zusammenbruchs der Hochfrequenzgasentladung*. Ausgehend von einer Dimensionsbetrachtung mit Verwendung geeigneter Parameter $p\lambda$, $p\lambda$ u. $E\lambda$ (p = Druck, λ = charakterist. Diffusionslänge, λ = Anregungswellenlänge, E = Zusammenbruchfeldstärke) wird gefunden, daß die Anwendbarkeit der Diffusionstheorie beschränkt wird durch Grenzen für das gleichförmige Feld (Entladungsröhrgroße), die mittlere freie Weglänge u. die Schwingungsamplitude. Eine einfache Funktion für die effektive Zusammenbruchspannung $E\lambda$ u. die Energie/mittlere freie Weglänge E/p wird abgeleitet, deren Auswertung übereinstimmt mit experimentellen Daten für einen Wellenbereich von 10—17000 cm. Formel zur Berechnung des für einen Zusammenbruch günstigsten Druckes. (Physic. Rev. [2] 76. 1629—33. 1/12. 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) KOHN. 133

A. D. MacDonald und Sanborn C. Brown, *Zusammenbruch der Hochfrequenzgasentladung in Wasserstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Die auf die Lsg. der BOLTZMANNschen Elektronen-

transportgleichung gegründete Theorie zur Voraussage des Zusammenbruchs des Feldes in He wird für mol. H₂ abgewandelt. Die aus obiger Gleichung abgeleitete Differentialgleichung 2. Ordnung wird für die Elektronenenergie-Verteilungsfunktion gelöst; Ionisationsbetrag u. Diffusionskoeff. werden unter Benutzung der Formeln der kinet. Theorie berechnet. Bedingung für den Zusammenbruch ist Zahlengleichheit der durch Ionisation erzeugten u. der an die Wand diffundierenden Elektronen. Dieses zusammen mit der Lsg. der Diffusionsgleichung, dem Ionisationsbetrag u. dem Diffusionskoeff. liefert eine Gleichung für den Zusammenbruch, deren Ergebnisse innerhalb der Genauigkeitsgrenzen für ein großes Gebiet von Druck, Entladungsraumgröße u. Frequenz des angelegten Feldes mit den Meßergebnissen übereinstimmen. (Physic. Rev. [2] 76. 1634—39. 1/12. 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.)

KÖHN. 133

R. L. Varwig, V. E. Sherrer, G. Carmichael und A. Linz, *Ein Photovervielfacher als Auslöser für Blitzlichtphotographie*. Mit einem RCA 931-A Sekundärelektronenvervielfacher versuchten Vff. vergeblich, Licht zu entdecken, das von einer Stahlplatte während eines Bruches emittiert wird. Dieses Experiment gab die Anregung, den Vervielfacher zur Registrierung von Lichtstrahlen zu benutzen, die von scharfen Kanten des Bruches gestreut werden. Der entstehende Spannungsimpuls wird benutzt, um einen Stromkreis mit einem 1530 SYLVANIA-Rohr zu schließen. Mit dieser Belichtung wird eine Momentaufnahme des Bruches erhalten, ohne daß der genaue Zeitpunkt des Bruches bekannt sein muß. (Physic. Rev. [2] 76. 201. 1/7. 1949. Univ. of North Carolina.)

DRECHSLER. 135

C. C. Klick und R. J. Maurer, *Die Elektronenbeweglichkeit in Diamant*. Durch Messung des HALL-Effekts wurde zwischen 293 u. 100° absol. die Beweglichkeit der in Diamant I durch Absorption von Wellenlängen über 3000 Å entstandenen Photoelektronen bestimmt, wobei auftretende Polarisierungseffekte bei der Berechnung der HALL-Potentiale berücksichtigt wurden. Unter der Annahme, daß die Beweglichkeit der Defektstellen vernachlässigbar klein ist, wurde eine Beweglichkeit der Elektronen von 900 cm²/V-sec gefunden, die zwar 6mal größer ist, als sie sich nach der Theorie von SEITZ (C. 1949. I. 962) ergäbe, jedoch das T^{3/2}-Gesetz gut erfüllte. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der lichtelektr. Leitfähigkeit hing von der Wellenlänge der erregenden Strahlung ab, wobei Wellenlängen unter 3000 Å außer Betracht blieben, weil hier die entstehende HALL-Spannung asymm. war. (Physic. Rev. [2] 76. 179. 1/7. 1949. Carnegie-Inst. of Technol.)

SACHSE. 135

Henry F. Ivey, *Thermische Elektronenemission aus Kohlenstoff*. Ein Kohlefaden von 0,74 mm Durchmesser wurde bei 2525° absol. entgast, einer Temp., die in früheren Arbeiten bisher nicht erreicht worden ist. Der dabei beobachtete Gasdruck betrug 2 · 10⁻⁴ mm. Nach 20 Min. waren die Gefäßwände mit einem Sublimat bedeckt. Anschließend wurde der Kohlefaden in das eigentliche Meßgefäß eingebaut, das eine Ta-Anode besaß u. auf 10⁻⁶ mm ausgepumpt wurde. Nunmehr wurden bei 1610, 2125 u. 2335° absol. die RICHARDSON-Kurven aufgenommen u. daraus die Austrittsarbeit zu 4,44, 4,61, 4,59 eV u. die Emissionskonstante zu 22, 45, 48 A/cm² Grad² bestimmt. Die beiden letztgenannten Werte wurden als charakterist. für reinen C angesehen. In Übereinstimmung mit der Annahme von BRAUN u. BUSCH (C. 1948. II. 167), nach der Cein entarteter Halbleiter ist, ergab sich eine Potentialschwelle der Oberfläche von 4,77 V u. ein Störstellengeh. von 1 auf 160 Atome. (Physic. Rev. [2] 76. 567. 15/8. 1949.)

SACHSE. 135

Paul A. Anderson, *Die Arbeitsfunktion von Kupfer*. Vf. führt seine bereits 1940 begonnenen Unters. über die Eigg. von dünnen Metalloberflächen (C. 1941. II. 3160 u. C. 1940. I. 3896) mit der Prüfung von 14 verschied. aufdest. Cu-Filmen fort. Die Arbeitsfunktion wird durch Relativmessungen der Kontaktpotentiale unter Benutzung des retardierten Potentials mit Ba-Dampf ermittelt. Cu enthält nach Ansicht des Vf. gelöste Gase mit großem Haftvermögen. Der Wert der Arbeitsfunktion bei Cu beträgt 4,46 ± 0,03 eV. (Physic. Rev. [2] 76. 388—90. 1/8. 1949. Pullman, Wash., State Coll.) SPEER. 135

R. Loosjes und H. J. Vink, *Die Elektronenemission und der Leitfähigkeitsmechanismus von Oxydkathoden*. Eine Elektronen emittierende Oxydschicht stellt ein poröses Gebilde dar, in dem jedes Korn von einer Elektronenwolke umgeben ist. Unter Berücksichtigung der mittleren freien Weglänge, die von der Größenordnung des Porendurchmessers ist (einige μ), wurde die Leitfähigkeit des Oxyds, deren Temperaturabhängigkeit in erster Näherung die gleiche ist wie die der Elektronenemission, gemessen. Es ergaben sich 2 Leitfähigkeitsbereiche, die bei etwa 750° absol. ineinander übergehen. Für niedrigere Temp. betrug die Aktivierungsenergie 0,09—0,2 eV, für Temp. über 750° absol. 0,9—1,2 eV. (J. appl. Physics 20, 884. Sept. 1949.)

SACHSE. 135

George E. Moore, *Thermische Emission von (BaSr)O ohne metallische Unterlage*. Um den Einfl. des metall. Trägers u. möglicher Zwischenschichten zwischen diesem u.

dem emittierenden Oxyd auszuschließen, wurden Emissionsmessungen an BaO-SrO-Schichten durchgeführt, die auf 1 mm dicke MgO-Träger aufgebracht waren, die von innen durch eine Mo-Elektrode beheizt waren. Bei 850° wurden Emissionswerte von 3—10 mA/cm² beobachtet. Zur Vermeidung von Beladungseffekten wurden Impulse von Mikrosck. gemessen. (Physic. Rev. [2] 76. 458. 1/8. 1949.) SACHISE. 135

J. N. Shive, *Eine neue Widerstandsphotozelle aus Germanium*. Es wird ein Zweiflächen-Transistor (Gleichrichter) in Pillenform mit Vertiefung für die Abnahmelektrode („Oblaten“-Form mit zweiter Elektrode als Umrandung) als Ge-Widerstandsphotozelle beschrieben. Bestrahlung erfolgt auf der von der Zentralelektrode abgewandten Seite der Ge-„Oblate“. Der lichtelektr. wirksame Teil solcher Ge-„Oblaten“ ist auf eine Fläche von wenigen Hundertstel mm² der Rückseite unmittelbar gegenüber der Zentralelektrode beschränkt (Halbwertsbreite = ca. 0,2 mm). Unter negativer Vorspannung der Zentralelektrode gegen die Umrandungselektrode über 5000—30000 Ohm Belastungswiderstand werden die Strom-Spannungs-Charakteristiken für verschied. Bestrahlung wiedergegeben. Die Trägheitslosigkeit wurde bis zu 200·10³ Hz bei intermittierender Belichtung untersucht u. ergab nur einen geringen Abfall der Photospannungs-Amplitude. — Die Spektralkurve steigt von Gelb langsam zu einem Maximum bei ca. 1,5 μ, fällt aber hinter 1,6 μ schnell ab. Bei 1,5 μ soll ein eingestrahletes Quant eine Stromzunahme um 3—4 Elektronen zur Folge haben. (Physic. Rev. [2] 76. 575. 15/8. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Labor.) MICHELSEN. 135

Isolde Dietrich, *Peltier-Effekt an einmetallischen Kontakten*. An Hand von Verss. an Au u. Pt wurde festgestellt, daß der zur Thermospannung am Kontakt inverse Effekt, eine Analogie zum PELTIER-Effekt, nur zu beobachten ist, wenn der Kontakt mit einer dünnen Fremdschicht bedeckt ist. Bei höheren Temp. an der Kontaktstelle war der PELTIER-Effekt nicht mehr zu beobachten. Nur der dem Vorzeichen nach entgegengesetzt gerichtete THOMSON-Effekt trat in Erscheinung, wodurch eine Berechnung des THOMSON-Koeff. μ möglich war ($\mu = 2 \cdot 10^{-8}$ V/Grad für Au u. -10^{-5} für Pt). Der PELTIER-Koeff. π wurde zu $-4 \cdot 10^{-4}$ V für Au u. zu $5 \cdot 10^{-4}$ für Pt bestimmt. Die THOMSONSche Beziehung $-\pi/T = c$ ($c =$ Thermokraft) ist nach den Verss. auch für die thermoelektr. Effekte am Kontakt anwendbar. (Z. angew. Physik 2. 128—31. März 1950. München, Univ., Phys. Inst.) O. FUCHS. 135

R. L. Dolecek und Jules De Launay, *Der supraleitende Ring*. Es wurde der Einfl. geometr. Abmessungen des supraleitenden Ringes auf die Hystereseschleife des Magnetfeldes betrachtet. — Bei der Hysterese eines Ringes mit $s = 4$ ($s =$ Verhältnis des mittleren Ringradius zum Drahradius) ist Übereinstimmung zwischen Experiment u. Theorie gemäß J. DE LAUNAY (Naval Res. Labor. Techn. Rep. Nr. P-3441, Mai 1949) gefunden, auch für Ringe mit $s = 6—33$. Besprochen wurden an Hand einer Abb. bes. Abweichungen von der Theorie für dicke, supraleitende Ringe, z. B. mit $s = 1,4$. Auffällig ist 1. für die Beziehung H/H_c ($H_c =$ krit. Magnetfeld) der Anstieg, wenn im Ring der Zwischenzustand eintritt, u. 2. ein starkes Absinken von H/H_c , wenn der Ring im schwächer werdenden Magnetfeld wieder supraleitend wird. — Es wird vorgeschlagen, diese bei Ringen mit geringen s -Werten auftretenden Kriterien zur Unters. des Zwischenzustandes zu verwenden. Andererseits erscheint auch aussichtsreich, Ringe mit großem s zur sauberen Best. des krit. Magnetfeldes unter denkbar geringer Störung durch den Zwischenzustand einzusetzen. (Physic Rev. [2] 76. 445—46. 1/8. 1949. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) MICHELSEN. 136

A. K. Kikoin, *Untersuchung der Chrom-Tellur-Legierungen*. An einer Cr-Te-Legierung mit 44 Atom-% (24,3 Gew.-%) Cr wird die bekannte Anomalie der Ferromagnetica bzgl. des Verlaufs der spezif. Wärme u. des Widerstandes beim CURIE-Punkt übereinstimmend bei einer Temp. von 60° gefunden. Dies Ergebnis stimmt mit älteren Bestimmungen der CURIE-Temp. für Cr-Te-Legierungen nicht überein. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 481—82. 21/9. 1949. Inst. für Metallphysik der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) REINBACH. 136

I. G. Fakidow, N. P. Grashdankina und A. K. Kikoin, *Elektrische Leitfähigkeit der ferromagnetischen Chrom-Tellur-Legierung*. Der spezif. Widerstand einer Cr-Te-Legierung mit 48,5 Atom-% Te beträgt bei Raumtemp. $5 \cdot 10^{-4}$ Ohm-cm. Sein Temperaturkoeff. ist positiv, ändert jedoch seine Größe bei 58°. Im Quermagnetfeld besitzen die Kurven der relativen Widerstandsänderungen ein Maximum, das ebenfalls bei 58° liegt, welche Temp. demnach als CURIE-Temp. der Legierung anzusprechen ist. Eine Besonderheit der Legierung besteht darin, daß die relative Widerstandsänderung im Magnetfeld nicht von dem Winkel zwischen Stromrichtung u. Magnetfeld abhängt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 491—92. 21/9. 1949. Inst. für Metallphysik der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) REINBACH. 137

B. I. Werkin, B. G. Lasarew und N. Ss. Rudenko, *Periodische Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Metallen vom Feld bei tiefen Temperaturen*. Der DE HAAS-VAN ALPHEN-Effekt wurde von Vff. an *Be, Mg, In, u. Cd* festgestellt. Beim *Be* äußert sich der Effekt bei 20,4° K u. wird, wie auch bei den anderen Metallen, mit fallender Temp. deutlicher. Die entsprechenden Temp. sind für *Mg* 4,2° K, für *In* ca. 2° K u. für *Cd* < 2° K. Die Unters. wurden mit Feldstärken von 4000–14000 Oe durchgeführt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 20. 93–94. Jan. 1950. Physikal. techn. Inst. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) REINBACH. 137

T. A. Jelkina, *Hysteresis in rotierenden magnetischen Feldern*. Es wird eine Berechnung der Hystereseverluste in rotierenden Magnetfeldern für einachsige Ferromagnética durchgeführt u. eine Beziehung zwischen den Verlusten durch Rotation u. durch Umagnetisierung festgestellt. Das Ergebnis der Berechnungen wird mit experimentellen Ergebnissen an polykristallinem *Co* verglichen. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 20. 84–90. Jan. 1950. Moskau, Univ.) REINBACH. 137

Charles Kittel, *Theorie der Bildung von Pulvermustern auf ferromagnetischen Kristallen*. Zur Unters. ferromagnet. Gebiete an Kristalloberflächen dienen die in einer aufgetragenen Suspension ferromagnet. Teilchen entstehenden Pulver-(BITTER-)Muster, erzeugt durch starke lokale Felder ($\gg 0,6$ Oerstedt) zwischen beim Durchstoß der BLOCH-Wälle durch die Oberfläche entstandenen Polreihen. Die Verteilungsfunktion (für verschied. Partikelgrößen) wird gegeben. (Physic. Rev. [2] 76. 1527. 15/11. 1949. Murray Hill, N. J., Bell Telephone Laborr.) KÖHN. 137

F. M. Galperin und T. M. Perekalina, *Einfluß der Ordnung der Struktur der Nickel-Mangan-Legierungen auf ihr magnetisches Atommoment und die Anisotropiekonstante*. Es werden experimentell u. rechner. die atomaren magnet. Momente der Ni-Mn-Legierungen im Bereich bis zu 26 Atom-% Mn bestimmt. In guter Übereinstimmung ergeben sich 3,20 bzw. 3,17 Magnetonen. Für die Legierung mit der stöchiometr. Zus. Ni₂Mn ergibt sich im geordneten Zustand ein atomares magnet. Moment von 0,9–0,94 Magnetonen. Weiter wird die Konstante der magnet. Anisotropie in Abhängigkeit von der Konz. u. dem Ordnungszustand untersucht. Dabei wird in einem Fall eine Zunahme der Konstante mit zunehmendem Ordnungsgrad (Legierung mit 19,6 Atom-% Mn), im anderen Fall (Legierung mit 22,4 Atom-% Mn) eine Abnahme festgestellt. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 20. 73–83. Jan. 1950.)

REINBACH. 137

C. A. Domenicali, *Magnetische und elektrische Eigenschaften von Magnetiteinkristallen*. Es wurde das magnet. u. elektr. Verh. natürlicher u. künstlicher Magnetitkristalle im Umwandlungsgebiet bei ca. –160° untersucht. Das magnet. Verh. hing von der magnet. Vorgeschichte während des Abkühlens ab u. war außerdem durch die Kristallrichtung bestimmt. Wurde im Feld Null unter –160° abgekühlt, so waren alle 3 Hauptrichtungen des Kristalls schwer zu magnetisieren. Die Magnetisierung war auf die Rotation von Bezirken zurückzuführen. In der Nähe von –145°, wo der Kristall isotrop war, wurde ein sehr kleiner BARKHAUSEN-Effekt beobachtet, der aber bei Annäherung an die Umwandlungstemp. stark zunahm. Die longitudinale Sättigungsmagnetostriktion in Richtung [111] schien sich beim Abkühlen durch den Umwandlungspunkt zu ändern. (Physic. Rev. [2] 76. 460. 1/8. 1949. Mass. Inst. Technol.) SACHSE. 137

Louis R. Maxwell und Stephen Brunauer, *Thermomagnetische Untersuchungen an angeregtem Eisenoxyd und Eisenkatalysatoren*. An Fe₃O₄, versehen mit geringen Zusätzen von Li₂O, Na₂O, K₂O, Cs₂O, CaO, BaO, B₂O₃, Al₂O₃ u. SiO₂ wurden die CURIE-Punkte u. die Sättigungsmagnetisierung bestimmt. Der CURIE-Punkt war gegen die Zusätze relativ unempfindlich, doch war starke Herabsetzung der Sättigungsmagnetisierung festzustellen (50% Rückgang bei 1,7 Gew.-% BaO). GleichermäÙen wurde das Syst. Fe₃O₄/Al₂O₃ mit geringen Zusätzen einer der oben angegebenen Komponenten untersucht. Die CURIE-Punkte dieser Substanzen variieren unwesentlich, die Sättigungsmagnetisierung wird stark herabgesetzt. Messungen nach Red. in H₂ lieferte bei den Proben ein Verh. wie reines Fe. (Physic. Rev. [2] 76. 175. 1/7. 1949. Naval Ordnance Labor., Bureau of Ordnance.) O. ECKERT. 137

Charles J. Carignan und Charles A. Kraus, *Eigenschaften elektrolytischer Lösungen*. 43. Mitt. *Einfluß des Ammoniaks und des Wassers auf die Leitfähigkeit von Lithium-, Natrium- und Silber-Ionen in Pyridin bei 25°*. (42. vgl. C. 1950. I. 2201.) Vff. bestimmten die Leitfähigkeit von AgNO₃, NaJ, Li- u. Na-Pikrat in Pyridinlsg. bei 25° mit verschied. Zusatz von NH₃, beim Na-Pikrat auch von Wasser. Nach der Meth. von FUOSS wurden die Werte für die Grenzleitfähigkeiten u. für die Dissoziationskonstanten der Salze in diesen Lsgg. abgeleitet u. die Ionenleitfähigkeiten berechnet. Die Leitfähigkeit der drei Kationen wächst merklich mit dem Zusatz von NH₃, u. zwar bei 0,2 mol. NH₃ für das Li-

Na- bzw. Ag-Ion um 33, 42 bzw. 15%. Beim Zusatz von 0,2 mol. W. wächst die Leitfähigkeit des Na-Ions um 4,5%. Beim Zusatz von NH_3 wächst die Dissoziationskonstante des Li-Pikrats etwas, die des NaJ u. des AgNO_3 nimmt ab u. die des Na-Pikrats bleibt unverändert. Beim Zusatz von W. dagegen nimmt die Dissoziationskonstante des Na-Pikrats merklich zu (J. Amer. chem. Soc. 71, 2983—87. Sept. 1949. Providence, R. I., Brown Univ., Metcalf Res. Labor.) NIEMITZ. 138

J. C. James, *Die Dissoziation von Bleichlorid in Äthylenglykol-Wasser-Mischungen*. NORMAN u. GARRET (C. 1948, II, 467) erklären die Abweichungen ihrer Leitfähigkeitsmessungen an PbCl_2 in W.-Äthylenglykol-Mischungen von den theoret. nach DEBYE-HÜCKEL u. ONSAGER berechneten Werten durch die Annahme von Unterschieden zwischen der Makro- u. Mikro-DE. Demgegenüber zeigt Vf., daß diese überraschende Annahme u. die Berechnung einer „effektiven Mikro-DE.“ zur Erklärung dieser Abweichungen von der Theorie überflüssig sind, da sie viel einfacher u. überzeugender durch die Annahme erklärt werden können, daß in der Lsg. vorübergehend sich PbCl^+ -Ionen nach der Gleichung $\text{Pb}^{++} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{PbCl}^+$ bilden, während eine weitergehende Assoziation zum neutralen Salz zu vernachlässigen ist. (J. Amer. chem. Soc. 71, 3243—45. Sept. 1949. Glasgow, Scotland, Univ. of Glasgow.) NIEMITZ. 139

P. Krumholz und H. M. A. Stettiner, *Die sauren Eigenschaften des Eisentetracarbonylwasserstoff-Ions*. Um die in der Literatur aufgetretenen Zweifel an dem Verh. des Eisen-Carbonylwasserstoff-Ions als gewöhnliche Säure zu zerstreuen, bestimmten Vf. die Dissoziationskonstanten durch potentiometr. Titration seiner Salze mit HCl . Dabei ergeben sich als Mittelwerte mit einer Genauigkeit von einer Einheit für K_1 u. K_2 die erstaunlich weit auseinanderliegenden Werte von $4 \cdot 10^{-5}$ u. $4 \cdot 10^{-11}$ bei 17,5°. Die mol. Löslichkeit des Eisencarbonylwasserstoffes liegt um $1,8 \cdot 10^{-3}$ bei 17,5°. Die Darst. der beiden wasserfreien K-Salze wird wie folgt beschrieben: $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{K}_2$ durch Vermischen von $1 \text{ cm}^3 = 0,0074 \text{ Mol Fe}(\text{CO})_5$ u. 40 cm^3 einer Lsg., die genau $0,0074 \text{ Mol Ba}(\text{OH})_2$ u. $0,0148 \text{ Mol KOH}$ enthält. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{KH}$ [mit etwa 5% $\text{Fe}(\text{Co})_4\text{K}_2$] durch Vermischen von einem Überschuß von $\text{Fe}(\text{CO})_5$, nämlich $1,5 \text{ cm}^3$, mit 40 cm^3 einer Lsg., die genau $0,0074 \text{ Mol Ba}(\text{OH})_2$ u. $0,0074 \text{ Mol KOH}$ enthält. (J. Amer. chem. Soc. 71, 3035—39. Sept. 1949. Sao Paulo, Brazil, Res. Labor. of Orquima S. A.) NIEMITZ. 139

D. A. MacInnes und B. Roger Ray, *Die Wirkung der Zentrifugalkraft auf galvanische Potentiale: Die Überföhrungszahlen von Kaliumjodid; das Jod-Jodid-Ion*. Eine galvan. Zelle ist so auf einer rotierenden Scheibe angebracht, daß die beiden Jod-Jodid-Elektroden der Zelle verschied. weit vom Mittelpunkt der Scheibe entfernt sind. Es wird das Potential E der Zelle, die eine der Konz. nach konstante KJ-Lsg. mit variierbaren Gehh. an J_2 als Elektrolyt enthält, bei verschied. Rotationsgeschwindigkeiten n u. bei verschied. J_2 -Konz. gemessen. Die Einflüsse von Temperaturdifferenzen — entstanden durch Luftreibung u. Strahlung — werden ausgeschaltet. Die Lsg. der galvan. Zelle mußte frei sein von suspendierten Teilchen. Für jede untersuchte Lsg. wurden sehr konstante Werte für E/n^2 im Bereich $n = 1800$ bis 7200 U/Min. erhalten. Das Verhältnis E/n^2 wächst mit dem Anteil an freiem J_2 ; dies wird quantitativ nur durch die Ggw. des Komplex-Ions J_3^- erklärt. Die Messung der Überföhrungszahlen von KJ ergab Werte, die mit denen anderer Verf. gut übereinstimmen. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2987—92. Sept. 1949. New York, N. Y., Rockefeller Inst. for Med. Res.) ENDRASS. 140

Louis Meites, *Polarographische Untersuchungen von Metallkomplexen*. 1. Mitt. *Die Kupfer(II)-tartrate*. Das Verh. von Cu(II) -Ionen in Tartrat-Lsgg. an der Hg-Tropfelektrode wurde bei verschied. Tartratkonz. u. p_{H} -Werten bei $25,00 \pm 0,02^\circ$ untersucht. Die Potentiale wurden gegen die gesätt. Kalomelektrode gemessen. In einem großen Überschuß von Hydrogentartrat gibt Cu(II) eine einfache Stufe mit einem scharfen Maximum, dessen Größe mit steigendem p_{H} -Wert abnimmt. Das Halbstufenpotential der gut ausgeprägten Stufe wird durch den p_{H} -Wert nur wenig beeinflusst u. beträgt in $0,1-1 \text{ mol. Tartratlg.}$ bei $p_{\text{H}} 5,73-0,084 \text{ Volt}$. In saurem Medium liegt der Komplex $\text{Cu}(\text{H Tartr})_4^-$ vor, der unmittelbar zu Cu^0 red. wird. Wenn das p_{H} der Lsg. über 6 steigt, spaltet sich die Stufe in zwei Einzelstufen auf, deren zweite ein Maximum aufweist. Bei weiterer p_{H} -Erhöhung verschwindet das Maximum u. die Höhe der zweiten Stufe nimmt zu, während sich die Höhe der ersten Stufe verringert. Die Gesamthöhe beider Stufen in alkal. Lsg. ist ca. 10% kleiner als die Höhe der einfachen Stufe in saurer Lösung. Wenn der p_{H} -Wert so weit erhöht wird (ca. 9), daß die OH^- -Konz. im Vgl. zu der Cu -Konz. wesentlich wird, verschiebt sich das Halbstufenpotential nach negativeren Werten u. beträgt bei $p_{\text{H}} 14$ in 1 mol. Tartratlg. — $0,563 \text{ Volt}$. In stark alkal. K-Na-Tartratlgg. liegt das Ion $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Tartr})_2^{4-}$ vor, dessen Dissoziationskonstante den Wert $1,4 \cdot 10^{-10}$ hat. Der im p_{H} -Bereich 7—11 existierende Komplex läßt sich durch polarograph. Messungen nicht ermitteln. — Die in NH_4 -Tartratlg. erhaltenen Polarogramme zeigen unterhalb $p_{\text{H}} 5,6$ keine wesentlichen

Unterschiede von den Kurven in Lsgg. mit Alkaliionen. Bei p_H ca. 8 erscheint eine Doppeltstufe mit einer charakterist. Erhöhung in der zweiten Stufe. Die beiden Stufen haben die gleiche Höhe u. beweisen dadurch, daß die Red. von Cu(II) zu Cu⁰ über Cu(I) erfolgt. Der Cu(II)-Komplex hat die Zus. $Cu(NH_3)_2(Tart)_2^{2-2a}$, der Cu(I)-Komplex $Cu(NH_3)(Tart)_2^{1-2y}$. Wenn der p_H -Wert über 11 erhöht wird u. die OH'-Konz. von derselben Größenordnung wie die Cu-Konz. wird, verschmelzen die beiden Stufen zu einer einfachen Stufe, die der Red. des $Cu(OH)_2(Tart)_2$ -Komplexes zuzuschreiben ist. Bei der Auswertung von Messungen, die in Ggw. von Gelatine ausgeführt wurden, ist größte Vorsicht geboten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3269—75. Okt. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sterling Chem. Labor.)

FORCHE. 142

Bernhard Koch und Hugo Neuert, *Über das Auftreten ungeordneter Elektronenschwingungen (Rauschen) in einer elektrodenlosen Hochfrequenzentladung unter dem Einfluß eines statischen Magnetfeldes*. Das früher (vgl. C. 1950. I. 2319) von Vff. beobachtete Auftreten ungeordneter Elektronenschwingungen in einer Hochfrequenzentladung in Ggw. eines stat. Magnetfeldes wurde weiter untersucht (Abhängigkeit der Erscheinung von der magnet. Feldstärke zwischen 0 u. 100 Gauß, Zusammenhang mit der Leistungsaufnahme der Gasentladung im Resonanzfalle, Frequenz 24 MHz, Druck 10^{-3} mm). Die Verss. zeigen, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Intensität u. dem Frequenzbereich des Rauschens mit ungewöhnlich hohen magnet. Wechselfeldstärken im Entladungsinnern besteht. (Ann. Physik [6] 7. 97—102. 1950. Weil/Rhein.)

FUCHS. 144

Herbert S. Harned and Benton B. Owen, *The physical chemistry of electrolytic solutions*, 2nd ed. London: Chapman & H. 1950. (645 S.) £ 4.—.

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Friedrich Kaempfer, *Zur Theorie des idealen Bose-Einstein-Gases*. VI. deutet die Erscheinung der EINSTEIN-Kondensation in den Grundzustand an Hand einer Diskussion des Begriffes der Teilchenzahl. Die Kondensationstemp. im nichtrelativist. u. im relativist. Fall wird angegeben. Am Beispiel des würfelförmigen Kastens wird gezeigt, daß in einer vollständigen Theorie des idealen BOSE-Gases sämtliche klass. thermodynam. Gleichungen, welche z. B. die Beziehung zwischen Druck u. Energiedichte, die Teilchenzahl nicht enthalten, bis zum absol. Nullpunkt der Temp. herunter gelten, u. daß in der klass. Zustandsgleichung die Teilchenzahl bis auf einen Faktor von der Größenordnung 1 durch die effektive Teilchenzahl zu ersetzen ist. (Z. Physik 125. 359—69. 1949. Göttingen, Univ., Inst. für theoret. Physik.)

G. SCHMIDT. 146

J. S. Rowlinson, *Der zweite Virialkoeffizient polarer Gase*. Für den Fall, daß die Anziehungskräfte zwischen 2 Moll. proportional r^{-6} u. die Abstoßungskräfte proportional r^{-12} sind, werden nach der Meth. von STOCKMEYER (C. 1942. I. 1606; II. 2567) die 2. Virialkoeffizienten für H₂O, NH₃, CH₃OH, CH₂Cl, CHCl₃, C₂H₅Cl, (CH₃)₂O, CH₃CHO u. CH₃CN in weiten Temperaturbereichen berechnet u. in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten gefunden. Die nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Werte stimmen nur da mit den beobachteten überein, wo Dipol-Dipol-Kräfte nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Bei Verbb., die zur H-Brücken-Bldg. neigen, ergeben sich die Abstände zwischen den Dipolen als bes. kurz u. die Assoziationsentropien als bes. groß. (Trans. Faraday Soc. 45. 974—84. Okt. 1949. Oxford, Phys. Chem. Labor.)

KIRSCHSTEIN. 146

P. Graßmann, *Das supraflüssige Helium II*. Zusammenfassende Übersicht. (Z. Ver. dtsh. Ing. 92. 221—22. 21/3. 1950. Frankfurt a. M.)

MEYER-WILDHAGEN. 150

Robert T. Webber, Henry A. Fairbank und C. T. Lane, *Über das Filmübergangsverhältnis in Helium II*. Eine feste, mit fl. He II in Berührung gebrachte Oberfläche überzieht sich mit einem beweglichen, ca. 100 Atom dickem Film. Da die 2 vorliegenden Bestimmungen des Fließverhältnisses des ROLLIN-Films bei verschied. Gravitationspotentialverhältnissen nicht übereinstimmen, wurde diese Erscheinung experimentell nochmals untersucht u. Übereinstimmung mit den Arbeiten von DAUNT u. MENDELSON (C. 1939. II. 1644; 1949. II. 1167) gefunden. (Physic. Rev. [2] 76. 609—11. 1/9. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.)

STEIL. 151

Klaus Clusius und Ferdinand Konnertz, *Ergebnisse der Tieftemperaturforschung*. 6. Mitt. *Calorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei normalem Druck sowie des Äthylens und Propylens unterhalb und oberhalb vom Atmosphärendruck*. (Vgl. Z. Naturforsch. 2a. [1947.] 495.) Es wird ein Tieftemperaturcalorimeter zur Messung von Verdampfungswärmen beschrieben, wobei auch unter Druck gearbeitet werden kann. Wärmeverluste werden durch Extrapolation auf unendliche Verdampfungsgeschwindigkeit eliminiert. Die Temp. wird mittels Thermoelementen gemessen oder aus dem Dampfdruck der untersuchten Verb. ermittelt. Bei O₂ beträgt die Verdampfungswärme bei 90,19° K u. 1 at $1630,0 \pm 1,5$ cal/Mol, bei C₂H₄ bei 142,4° K u. 0,157 at 3424 ± 4 , bei 169,5° u. 1 at 3201 ± 3 u. bei 254,0° u. 25,51 at 1877 ± 5 cal/Mol, für

C₈H₆ betragen die Werte bei 225,4° u. 0,996 at 4416 ± 9 u. bei 288,4 u. 8,85 at 3589 ± 12 cal/Mol. Einige weitere Zwischenwerte im Original. Die Übereinstimmung mit einigen Meßwerten anderer Autoren ist gut. (Z. Naturforsch. 4a. 117—24. Mai 1949. München, Univ., Physikal.-chem. Inst.) SCHUTZA. 155

A₄. Grenzschiehtforschung. Kolloidchemie.

Ja. B. Aron, *Verhalten eines Flüssigkeitstropfens an der Grenzfläche von zwei festen Phasen*. Für die Wassertropfen von konstantem Gewicht sind Randwinkel der Benetzung u. krit. Abrollwinkel abhängig von der Asymmetrie des Tropfens gegenüber der Grenzfläche Glas/Glimmer. Der krit. Abrollwinkel wird allein von der Lage des Tropfenendes bestimmt. Auf Glas-Paraffin ist eine Verteilung des Tropfens auf Glas u. Paraffin unmöglich. Wird die Platte sogar gegen das Paraffin geneigt u. der Tropfen teilweise auf das Paraffin aufgesetzt, geht er entgegen der Schwerkraft auf das Glas über. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 24. 82—84. Jan. 1950.) LEBTAG. 166

L. H. Clark und G. L. Putnam, *Die Viscosität der Lösungen von Überchlorsäure*. Vff. messen die Viscosität (u. D.) von 20—60%ig. wss. Lsgg. der HClO₄ bei Temp. von -58° bis +50°. Die Ergebnisse sind in 3 Tabellen u. 1 Diagramm wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3445—47. Okt. 1949. Washington, Univ., Dep. of Chem. and Chem. Engineering.) MOLL. 172

B. L. Harris, *Adsorption*. Literaturübersicht. Folgende Spezialgebiete werden behandelt: 1. Theorie der Adsorption; 2. Unterss. über die Oberflächen- u. Teilchengröße nach Adsorptionsmethoden; 3. Porosität; 4. Chromatographie; 5. Studien über die Adsorption der fl. Phase; 6. neuere Entwicklung in der experimentellen Technik. — Liste der wichtigsten Adsorbentien u. Adsorbate. (Ind. Engng. Chem. 42. 20—24. Jan. 1950. Baltimore, Md., Hopkins Univ.) JÄGER. 176

Elaine G. Shafrin und W. A. Zisman, *Aus wässriger Lösung adsorbierte hydrophobe monomolekulare Schichten*. Durch Eintauchen ausgeglühter Pt-Bleche in sehr verd. Lsgg. prim. aliphat. Amine wird auf der Metalloberfläche ein hydrophober monomol. Film abgeschieden, der in seiner Art von den LANGMUIR-BLODGETT-Filmen verschied. ist. Es wird gezeigt, daß bei der verwendeten Versuchsordnung Adsorption aus dem Innern der Fl. u. nicht durch Mitnahme eines LANGMUIRSchen Oberflächenfilms erfolgt. Auf diese hydrophoben Monofilme wird ein Tropfen W. bzw. Hexadecan aufgebracht u. der Kontaktwinkel in Abhängigkeit von Zahl u. Dauer der Tauchungen gemessen. Für Octylamin wird so ein Flächenbedarf von 14 Å² pro adsorbiertes Mol gefunden. Ferner wird der Einfl. der Konz. an Amin u. des p_H-Wertes auf das hydrophobe Verh. untersucht. Weitgehend unabhängig von der Konz. an Amin zeigt der Wert des hydrophoben Kontaktwinkels bei schwach alkal. Rk. ein deutliches Maximum; nur bei *n*-Hexadecylamin liegt das Maximum im sauren Bereich u. für *n*-Tetradecylamin werden 2 Maxima beobachtet. Der Grenzkontaktwinkel steigt mit steigender Kettenlänge der Amine an u. erreicht für W. den Grenzwert 90° u. für Hexadecan ca. 40°. Die Identität der adsorbierten monomol. Filme, wie sie hydrophob aus wss. Lsgg. u. oleophob aus geschmolzenen Aminen oder aus Lsgg. in Hexadecan erhalten werden, wird durch diese Randwinkel-messungen erwiesen. W. als Lösungsm. ist für die Unters. reproduzierbarer abstoßender Filme bes. geeignet, auf die Bedeutung dieser Untersuchungsmeth. für das Verständnis techn. Anwendungen wird hingewiesen. (J. Colloid Sci. 4. 571—90. Dez. 1949. Washington, Naval Res. Labor.) HENTSCHEL. 176

C. W. Davies, *Die Fraktionierung von Gemischen schwacher Elektrolyte durch Harzionen-austauscher*. Für die Trennung eines Gemisches schwacher Basen an einem Sulfosäureharz (Trennung durch Salzbdg.) entwickelt Vf. aus Betrachtungen der Gleichgewichte $XSO_3 \dots H^+ + B = XSO_3 \dots BH^+$ in der Oberflächenschicht u. $BH^+ \rightleftharpoons B + H^+$ in der Lsg. Vorstellungen über die die Trennung bestimmenden Faktoren. Die Trennung zweier schwacher Basen bei der Entw. der Adsorptionssäule durch eine starke Base hängt danach ab 1. von der Stärke der Anziehung des Harzes für BH⁺ u. 2. von der bas. Dissoziationskonstante. 1 ist hauptsächlich bestimmend für die Trennung von Kationen verschied. Ladung, 2 für die Trennung von Kationen gleicher Ladung. Daneben ist außerdem die Affinität des Harzes für verschied. Kationen verschied., so daß auch Kationen gleicher Ladung bei ident. Dissoziationskonstanten der Basen getrennt werden. Die Affinität ist teils durch elektrost. Kräfte, teils durch VAN DER WAALSsche Kräfte bestimmt. Aus Adsorptionsmessungen an ungeladenen Elektrolyten folgt, daß die VAN DER WAALSsche Adsorption bes. bei arom. Verbb. groß ist, u. daß sie in homologen Reihen mit zunehmender Molekülgröße steigt. — Ähnliche Überlegungen werden für die Trennung durch Ionenaustausch angestellt. Die Trennung schwacher Säuren wird bei gleicher Adsorptionsaffinität von der Größe der Dissoziationskonstanten der Säuren (K_A) abhängen. — Es läßt sich zeigen,

daß die Trennung zweier Anionen am besten in Lsgg. vorgenommen wird, deren p_H um 1–2 Einheiten kleiner ist als der Wert von $\frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$ u. bei Basen, wenn das p_H der Lsg. um 1–2 Einheiten größer ist als der Wert $pK_W - \frac{1}{2}(pK_{B1} + pK_{B2})$ ($K_B =$ Dissoziationskonstante der Base). Diese Aussage wird durch Verss. von CONSDEN, GORDON u. MARTIN (Biochemic. J. 42. [1948.] 443) bestätigt. — Die Unterss. von PARRIDGE (Biochemic. J. 44. [1949.] 521) ergaben, daß Aminosäuren, die nach Adsorption an Sulfosäureharz durch NH_3 entwickelt wurden, in der Reihenfolge ihrer Dissoziationskonstanten getrennt wurden. Ausnahmen bilden Prolin, das fester gehalten wird als seiner K_A entspricht, was auf die Größe der VAN DER WAALSschen Adsorption infolge seiner cycl. Struktur zurückgeführt wird, u. Cystin. — K_A -Werte von Glycin, Alanin-Valin-Leucin, Isoleucin u. Methionin sind prakt. gleich; sie werden aber (in der Reihenfolge ihrer Mol.-Geww.) in die drei angedeuteten Gruppen infolge der Unterschiede in der Adsorptionsaffinität getrennt. (Biochemic. J. 45. 38–41. 1949. Aberystwyth, Univ., Coll. of Wales, Chem. Labor.)

LOTHAR LORENZ. 176

Markus Reiner, Deformation and Flow: An Elementary Introduction to Theoretical Rheology. London: H. K. Lewis; New York: Interscience. 1949. (346 S.) § 6,50.

A₅. Strukturforschung.

B. K. Wainstein und S. G. Pinsker, *Elektronographische Bestimmung der Struktur des Monohydrats von Bariumchlorid — $BaCl_2 \cdot H_2O$* . Aus Einkristallaufnahmen wird mittels PATTERSON- u. FOURIER-Synth. folgende Struktur hergeleitet: D_{2h}^{10} , $a = 4,51 \text{ \AA}$, $b = 9,02 \text{ \AA}$, $c = 11,28 \text{ \AA}$. Alle Atome in 4(c): Ba $x = 0,25$, $y = 0,11_5 \pm 1$, $z = 0,1_8 \pm 1$, H_2O $x = 0,25$, $y = 0,6_1 \pm 1$, $z = 0,1_8 \pm 1$, Cl_I $x = 0,25$, $y = 0,1_1 \pm 1$, $z = 0,1_2 \pm 1$, Cl_{II} $x = 0,25$, $y = 0,64_5 \pm 10$, $z = -0,1_1 \pm 1$. Durch diese Strukturbest. ist gezeigt, daß die Elektronographie geeignet ist, auch kompliziertere Strukturen zu analysieren. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1058–69. Sept. 1949. Moskau, Inst. für Kristallographie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHUBERT. 195

George Calingaert, Frances W. Lamb und Fred Meyer, *Untersuchungen im System Bleichlorid-Bleibromid*. $PbCl_2$ u. $PbBr_2$ sind isomorph, ihre Gitterkonstanten unterscheiden sich um ca. 5%; man erwartet deshalb eine vollständige Mischkristallreihe. Vff. untersuchen das Syst. therm. u. Leitfähigkeitsmessungen, durch Fällung von $PbCl_2$ - $PbBr_2$ -Kristallen aus wss. Cl' u. Br' enthaltenden Lsgg. u. vor allem mit Hilfe von Röntgendiagrammen. Während die therm. u. Leitfähigkeitsmessungen auf keine Verb. bei der Temp. des F. oder in Lsg. schließen lassen, ergaben die präparativen u. Röntgenunterss. für die Zus. $PbClBr$ eine Diskontinuität. Vff. schließen daraus, daß der Zus. $PbClBr$ eine bes. „geordnete“ Struktur zukommt, derart, daß in ihr die eine Art der Halogenlagen des $PbCl_2$ -Gitters vollständig durch Br ersetzt ist; die andern Cl-Lagen werden erst bei weiterem Ersatz von Cl durch Br besetzt. Diese „geordnete“ Zus. $PbClBr$ ist beim F. nicht beständig, tritt also auf der Liquidus- oder Soliduslinie nicht hervor, ist isomorph mit $PbCl_2$ u. $PbBr_2$ u. bildet mit diesen vollständige Mischkristallreihen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3709–20. Nov. 1949. Detroit, Mich., Ethyl Corp., Res. Labor.) W. FABER. 195

Paul Lacombe und Aurel Berghazan, *Einfluß der Verteilung von Kristallbaufehlern fester Aluminium-Kupfer-Lösungen auf die Art der Fällung der θ' -Phase*. Es wird gezeigt, daß die Unterschiede in der Verteilung der θ' -Phase, die von der Geschwindigkeit der Härtung u. der Behandlung zur Rekristallisation hervorgerufen werden, außer im Elektronen- auch im opt. Mikroskop feststellbar sind. Die Beobachtungen bestätigen die Vermutung, daß die Verteilung der Baufehler einer festen Lsg. (z. B. Al-Cu) die Kinetik ihrer Zers. beeinflußt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 365–67. 1/8. 1949.) WESLY. 197

N. Ch. Abrikossov, *Volumenänderung bei der Bildung fester Lösungen von Legierungen*. Auf Grund einer Analyse des vorliegenden experimentellen Materials über die Volumenänderung bei der Mischkristallbildung leitet Vf. folgende Regeln ab: Die Mischkristalle von Cu, Ag u. Au mit Elementen der Untergruppen b des Period. Syst. ergeben mit zunehmender Valenz der zulegierten Elemente eine zunehmende Verringerung des Atomvol. (Ausnahmen bilden die Legierungen Cu-Ge u. Cu-As). Die Mischkristalle mit den Elementen der Untergruppe VIIIA ergeben entweder Erweiterungen oder Verminderungen des Atomvolumens. Die Mischkristalle von Cu u. Au mit Mn führen zu sehr starken Volumenaufweitungen. Die geringe Neigung zur Mischkristallbildung, mit den weiteren Elementen der Untergruppen a kann mit der zu erwartenden noch stärkeren Volumenaufweitung in Zusammenhang stehen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 511–14. 21/9. 1949.) REINBACH. 197

Ss. Gerzriken, I. Dechtjar und L. Kumok, *Untersuchung der Zinkdiffusion in α -Messing im Temperaturgebiet von 400–750°*. Die Best. der Diffusionskonstanten D an

einer Cu-Zn-Legierung mit 11,6% Zn im Temperaturgebiet zwischen 412 u. 748° ergibt nur bis zu ca. 460° herab eine Gerade im $\lg D - 1/T$ -Koordinatensystem. Unterhalb dieser Temp. setzt eine Krümmung ein, deren Ende auch bei 412° noch nicht erreicht ist. Die aus der Geraden folgende Aktivierungsenergie E_a beträgt 24600 cal/g-Atom, während bei 430° $E_a = 63000$ cal/g-Atom u. bei 415° $E_a = 76000$ cal/g-Atom ist. Die bedeutende Verminderung der Diffusionskonstanten bzw. Erhöhung der Aktivierungsenergie bei niedrigen Temp., die auch an Ag-Cd- u. Cd-Hg-Legierungen beobachtet wurde, führen die Vff. auf Spannungen im Gitter infolge lokaler Verzerrungen durch die Fremdatome zurück, deren Wrkg. bei niedrigen Temp. naturgemäß stärker ist als bei höheren. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 769—72. Juli 1949. Kiew, Labor. für Metallphysik der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

REINBACH. 197

Werner Köster, *Mikroskopische Verfolgung des Zerfalls der Kristallart Mg₇Zn₃*. Beim isothermen Zerfall der unterkühlbaren, eutektoid zerfallenden Kristallart Mg₇Zn₃ treten bei Temp. unterhalb der Gleichgewichtstemp. bis zu 280° zuerst an den Korngrenzen Mg-Mischkristalle auf, an denen sich später Mg₃Zn₂-Kristalle anlagern, wobei im Laufe der Entw. die ursprünglichen Mg-Nadeln verschwinden. Bei Temp. unter 250° entsteht zuerst ein Zerfall der sphärolith. Bezirke, welcher sich bei längerem Anlassen zu dem Eutektoid entwickelt. Bei 280° tritt eine Koppelung der 2 Vorgänge auf. Bei Legierungen, die prim. aus der Schmelze ausgeschiedene Mg-Kristalle besitzen, treten sofort Mg₃Zn₂-Kristalle auf. Bei Legierungen, bei denen prim. Mg₃Zn₂-Kristalle vorhanden sind, scheiden sich zuerst Mg₃Zn₂-Kristalle aus, übersätt. Mg-Mischkristalle treten später auf. Man findet die Verteilungslufen des eutektoiden Zerfalls des Austenits wieder, u. zwar lamellaren Perlit, Sorbit u. Troostit. Diese Erscheinungen werden erklärt durch den Verlauf der Sättigungskurven im instabilen Bereich unterhalb der Gleichgewichtstemperatur. (Z. Metallkunde 41. 37—39. Febr. 1950. Stuttgart, Max-Planck-Inst. für Metallforschung.)

HILGERS. 197

G. W. Kurdjumow und L. G. Chandross, *Mikrostrukturuntersuchung der Kinetik der Martensitumwandlungen in den Kupfer-Zinn-Legierungen*. Die Unters. wurden an Cu-Sn-Legierungen mit 24—25% Sn durchgeführt. Bei der Abschreckung von 700° auf Raumtemp. bleibt zunächst die Hochtemperaturphase β erhalten. Bei weiterer Abkühlung entsteht die β' -Phase von martensitähnlichem Typus. Dieser Vorgang ist umkehrbar. Durch mkr. Strukturunters. wird der Umwandlungspunkt für die $\beta \rightarrow \beta'$ -Umwandlung bei einer Legierung mit 24,6% Sn mit ca. -80° festgelegt. Die 24,8% Sn enthaltende Legierung hat den Umwandlungspunkt bei ca. -160 bis -170° . Die Rückumwandlung durch Erwärmen erfolgt bei Temp., die um ca. 250° höher liegen als bei der Abkühlung. Die Ergebnisse der mkr. Unters. werden durch röntgenograph. Feinstrukturunters. bestätigt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 761—68. Juli 1949. Kiew, Labor. für Metallphysik der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

REINBACH. 197

M. M. Samjatnin, *Über die Geschwindigkeit der Prozesse bei der chemisch-thermischen Behandlung von Stahl*. Unter der Annahme, daß die Konz. des diffundierenden Elementes auf der Oberfläche des Stoffes, in dem die Diffusion stattfindet, nicht die maximal mögliche ist, leitet Vf. Diffusionsgleichungen ab, die den prakt. Erfahrungen, z. B. bei der Zementation des Stahls, besser gerecht werden als die Gleichungen, die vom Beginn des Diffusionsprozesses an in der oberflächenschicht die höchstmögliche Konz. des diffundierenden Elementes voraussetzen. Die Gründe für eine derartige Bremsung des Diffusionsprozesses werden in den meisten Fällen mit chem. Rkk. an der Phasengrenze zusammenhängen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 545—48. 21/9. 1949.)

REINBACH. 197

I. I. Kornilow und W. Ss. Michejew, *Untersuchung der Umwandlung der festen α -Lösung des Systems Eisen-Chrom nach der Methode der Umwandlungsgeschwindigkeit*. Bei der Umwandlung der α -Phase im Syst. Cr-Fe wird außer der Bldg. der bekannten σ -Phase noch die Entstehung von 2 weiteren Phasen β u. θ festgestellt. Die Existenzbereiche der Phasen sind ca. 42—44 At.-% für β , 46—47 At.-% für θ u. 49—51 At.-% für σ . Gemessen wurde die Geschwindigkeit des Verlustes der magnet. Eigg. der α -Phase, wobei im Bereiche der neuen Phasen ausgeprägte Maxima der Umwandlungsgeschwindigkeit festgestellt wurden. In den dazwischenliegenden Zweiphasengebieten war auch nach einer 1925std. Temperung bei 650° der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 527—30. 21/9. 1949. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

REINBACH. 197

Jean Wyart und Israel Epelboin, *Untersuchungen über die Kristallstruktur ferromagnetischer Bänder mit Röntgenstrahlen nach elektrochemischem Polieren*. Die röntgeno-

graph. Unters. mit $\text{Cu-K}\alpha_1$ - u. $\text{K}\alpha_2$ -Röntgenstrahlen ergab bei einer Legierung aus 17% Fe, 76% Ni, 5% Cu u. 1,5% Cr nach Abtragen der Oberfläche bis zu 5μ keine Änderung der Gitterkonstante $a = 3,5447 \pm 0,0005 \text{ \AA}$. Bei weiterem Fortpolieren der Oberfläche, nämlich bis zu 7μ , ist $a = 3,5480 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ geworden, bleibt aber bei noch weiterem Abtragen konstant. — Bei 22% Fe, 76% Ni, 1,5% Mn (erhitzt auf 950° eine Stde. lang) ist $a = 3,5446 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ bis zu 10μ Abtragung. Bei 20μ Abtragen durch die Politur ist $a = 3,5480 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ geworden u. bleibt dann konstant. — Bei einem 3 Wochen lang auf 450° erhitzten Walzband wurde an der Gitterkonstante keine Änderung beobachtet. Es wird versucht, die beobachteten Änderungen der Gitterkonstante a durch eine Änderung der chem. Zus. zu erklären. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 301—03. 25/7. 1949.)

MICHELSEN 197

W. A. Wood und N. Dewsnap, *Mit der Elastizität in plastisch verformten Metallen verbundene Atomverschiebungen*. Röntgenograph. Unters. haben auf Grund der Messungen der Atomabstände ergeben, daß die einfache Vorstellung, wonach eine Verformung sich auf eine reversible Atomverschiebung gründet, nur für den Bereich der elast. Verformung zutrifft. Es wurden Röntgenunters. zur Best. der Größe der während der plast. Verformung von Fe- u. Al-Proben zwischen den Körnern auftretenden elast. Spannungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß in feinkörnigen Proben die Größe der elast. Spannungen in stetiger Weise mit dem Verformungsgrad bis zu einem Höchstwert anwächst. Bei größer werdendem Korn wurden hinsichtlich Größe u. Richtung die Spannungen unregelmäßig, bei gleichzeitiger Neigung abzunehmen. Für den Mechanismus dieser Erscheinungen versuchten die Vff. eine Erklärung zu geben. (J. Inst. Metals 77. 65—78. März 1950. Melbourne, Australien, Univ.)

GOY. 200

P. D. Nowokreschtschenow, N. Je. Markowa und P. A. Reh binder, *Adsorptionserscheinungen bei der Wechseltorsion von Metallen in Verbindung mit dem Ermüdungsproblem*. Es wird der Einfl. oberflächenakt. Medien auf das Verh. von ein- u. polykristallinen Sn-Drähten bei der Wechseltorsion untersucht. Bei geringen Amplituden ($\varphi_0 = \pm 46^\circ$ u. $\pm 120^\circ$) wird das Drehmoment unter dem Einfl. von 0,2% Oleinsäure in Vaselinöl deutlich vermindert u. der Bruch erfolgt bei einer geringeren Cyclenzahl. Bei großen Amplituden ($\varphi_0 = \pm 200^\circ$) wird bei geringer Cyclenzahl die gleiche Beobachtung gemacht, bei größerer Cyclenzahl erfolgt eine Umkehrung des Effektes. Eine Deutung dieser Beobachtung wird gegeben. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 549—52. 21/9. 1949. Woronesh, Univ. u. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für disperse Systeme.)

REINBACH. 200

Johannes Kramer, *Der metallische Zustand*. Göttingen: Vandenhoeck & Ruprecht. 1950. (147 S. m. 2, 111 Abb.) gr. 8°. DM 14,80.

B. Anorganische Chemie.

W. S. Koski, *Die Oxydationsstufe des durch Neutronenbestrahlung von Kaliumchlorid gebildeten ^{35}S* . Bei der Bestrahlung von K^{35}Cl mit therm. Neutronen entstehen ^{35}S u. $^{\text{H}}$. Löst man die bestrahlte Probe in W_2 , das S^{--} , SO_3^{--} u. SO_4^{--} -Ionen als Träger-substanzen enthält, so befindet sich prakt. die gesamte Aktivität im Sulfatniederschlag. Vff. weisen nach, daß die Oxydationsstufe des gebildeten ^{35}S bei der Hydrolyse von der Vorbehandlung des verwendeten KCl abhängig ist. Werden die Kristalle desselben vor der Bestrahlung sorgfältig bei 700° im Hochvakuum ($< 10^{-5}$ mm Hg) entgast, so findet man den Radioschwefel teilweise elementar bzw. als Sulfidion wieder, bes., wenn man die bestrahlten Proben in O_2 -freiem W_2 bzw. A löst. Unterläßt man das Entgasen der KCl-Kristalle, sowie das Entfernen des O_2 aus dem zur Hydrolyse verwendeten W_2 , so liegt der gesamte Schwefel im 6wertigen Zustand vor. Man findet jedoch auch bei entgasten Proben stets 6wertigen Schwefel, im günstigsten Falle sind es immer noch 15%. Bei entgasten Proben stellt man mitunter fest, daß bis zu 5% der Aktivität sich nach der Hydrolyse in der SO_3 -Ionen-Trägersubstanz wiederfinden. Dieser Sulfitschwefel stammt jedoch wahrscheinlich aus Neben-Rkk. ($\text{S} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{SCL}_2 \rightarrow \text{SO}_3^{--}$). (J. Amer. chem. Soc. 71. 4042—45. Dez. 1949. Baltimore, Md., Dep. of Chem., The John Hopkins Univ.)

LINK. 238

D. M. Tschishikow und R. M. Sserebrjanaja, *Sulfidierung von Metalloxyden durch Schwefeldämpfe*. Die Eisenoxyde Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 (in Form von Magnetit), FeCO_3 (in Form von Siderit), Nickeloxyd (NiO) u. Kupferoxydul (Cu_2O) gehen bei Berührung mit S -Dämpfen in S -Verbb. über. Bei einer Temp. von 600° u. einer Versuchsdauer von 2 Std. werden Eisenoxyd vollständig (100%) u. Cu_2O zu 99% sulfidiert, während NiO zu 90%, Fe_3O_4 zu 84% u. FeCO_3 zu 79% sulfidiert werden. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt diesen Vorgang. Als Ergebnis der Rkk. erhält man in Abhängigkeit von den Temperaturbedingungen der Prozeßführung mono- oder polysulfid. Metalle. Der Reaktions-

verlauf ist bis zu einem 75–80%ig. Abbau des ursprünglichen Oxyds fast eine gerade Linie, deren Neigungswinkel um so größer ist, je höher die Temp. ist. Der weitere Reaktionsverlauf wird dann aber stark verlangsamt. Die S-Dämpfe, die sich in der unteren Reduktionszone des Ofens bilden, steigen mit dem Gasstrom nach oben, treten in Rk. mit den festen Oxyden, wobei die Oxyde in S-Verbb. übergehen. Dank dem niedrigen Kp. des S von 445° u. seiner chem. Aktivität, verlaufen die Sulfidierungs-Rkk. sehr intensiv in den oberen Ofenzonen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 1660–65. Nov. Baikow-Inst. für Metallurgie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) HOCHSTEIN. 238

J. R. Partington und A. L. Whynes, *Reaktionen von Nitrosylchlorid*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. II. 1057.) Bei der Einw. von NOCl auf Pt, PtCl₂ oder PtCl₄ entsteht gelblich-braunes, hygroskop. PtCl₄·2NOCl. Mit BCl₃ ergibt NOCl bei –20° u. Abdest. des überschüssigen NOCl nur B₂O₃ im Rückstand. Die Verb. BCl₃·NOCl kann man in Kristallen aus BCl₃ u. NOCl in annähernd stöchiometr. Verhältnis erhalten; sie schm. bei 26–27° zu 2 Fl. (inkongruenter F.), die sich bei 65° mischen. Mit PdCl₂ ergibt NOCl rotes zerfließliches PdCl₂·2NOCl, das mit W. unter Abgabe von NO reagiert; Pd(NO₃)₂ ergibt mit NOCl bei 100° dieselbe Verbindung. Aus NOCl + Pd erhält man ein Gemenge von PdCl₂·2NOCl u. PdCl₂·2NO; letztere Verb. entstehen auch aus PdCl₂ u. NO. AuCl₃·NOCl entsteht aus NOCl u. feinverteiltem Au oder besser AuCl₃; es entwickelt beim Erhitzen NOCl. Aus Hg u. NOCl entsteht bei –40° Hg₂Cl₂ + NO, bei –20° HgCl₂ + NO, aus dem sich dann bei weiterer Einw. von NOCl HgCl₂·NOCl bildet. — AgNO₃ reagiert mit NOCl quantitativ zu AgCl u. N₂O₄, ähnlich verhält sich Pb(NO₃)₂, nicht aber die Nitrate von Ba, Sr u. K. — SnCl₄ u. N₂O₄ ergibt SnCl₄·2,5NO₂, eine offenbar stabile Verbindung. TiCl₄ bildet mit N₂O₄ Ti(NO₃)₄ mit einem kleinen Cl-Geh., wahrscheinlich als TiCl₄·2NOCl enthalten. Mit NaCl u. KCl reagiert N₂O₄ im geschlossenen Rohr bei 100° nur wenig. Zahlreiche Literaturangaben, Analysenmethoden. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3135–41. Dez. London, Univ., Queen Mary Coll.) W. FABER. 264

Erich Thilo und Rudi Rätz, *Zur Chemie der kondensierten Phosphate und Arsenate*. 2. Mitt. Über die Konstitution des Natriumtetrametaphosphates und Eigenschaften der Tetraphosphate. (1. vgl. C. 1949. II. 630.) Das nach WARSCHAUER (Z. anorg. Chem. 36. [1903.] 137) über das Cu-Tetrametaphosphat gewonnene Na₄[P₄O₁₂]·4H₂O wird nach folgender Vorschrift mit Alkali behandelt: 4,801 g Na₄[P₄O₁₂]·4H₂O (¹/₁₀₀ Mol) in 85 cm³ heißem H₂O lösen, nach Abkühlen 0,8001 g NaOH (¹/₅₀ Mol) in wenig W. zufügen u. diese Lsg. im evakuierten Exsiccator über H₂SO₄ bei 40° stehen lassen. Ende der Rk. nach 100 Stunden. Die Rk. verläuft nach der Gleichung Na₄[P₄O₁₂]·4H₂O + 2NaOH → Na₆[P₄O₁₃] + 5H₂O. Diese Rk., die der mit Trimetaphosphat analog ist, zeigt, daß das Tetrametaphosphat ein Anion der Konst. I besitzt. Dieses wird durch den Einfl. des Alkali zum kettenförmigen Tetraphosphat-anion aufgespalten. Das entstandene Na-Tetraphosphat, Na₆[P₄O₁₃]·aq, läßt sich mit Aceton aus der Lsg. mit Aceton ausfällen. Es ist ein nichtkristallisierendes Öl. Die Bldg. von Tetra- aus Tetrametaphosphat erfolgt in bimol. Rk. ohne Ausbildg. eines Gleichgewichtes. Die Tetraphosphorsäure besitzt 4 starke u. 2 schwache H-Atome. Letztere lassen sich mit Thymolphthalein titrimetr. bestimmen. Der Wassergeh. des Tetraphosphates ist nicht definiert. Beim Eintrocknen über H₂SO₄ erstarrt es zu einem Glas unter anschließender langsamer Zers. nach: Na₆[P₄O₁₃]·aq → 2Na₃H[P₂O₇]·H₂O. Die Spaltungsgeschwindigkeit ist stark temperaturabhängig. Bei 200° ist sie in 2 Stdn. vollständig. Die Hydrolyse des Tetraphosphates kann auf 2 Wegen erfolgen: 1. [P₄O₁₃]⁶⁻ → 2[P₂O₇]⁴⁻ u. 2. [P₄O₁₃]⁶⁻ → [P₃O₁₀]⁵⁻ + [PO₄]³⁻ → 2[PO₄]³⁻ + [P₂O₇]⁴⁻. Aus dem gefundenen Ortho-Pyro-Verh. ergibt sich, daß die Spaltung zu 22% nach 1 u. zu 78% nach 2 verläuft. Die Tetraphosphorsäure fällt aus wein. Lsg. mit Ag ein prakt. unlösl. Ag-Salz, Ag₆[P₄O₁₃], lösl. in Säuren u. NH₄OH. Zn₃[P₄O₁₃]·aq entsteht bei Zugabe überschüssiger Zn-Acetatlg. zu einer Lsg. des Na-Salzes, lösl. in verd. Essigsäure. Weiter wurden über das Ag-Salz dargestellt Li₆[P₄O₁₃]·aq; K₆[P₄O₁₃]·aq u. Ca₃[P₄O₁₃]·aq. Mit CuSO₄ entsteht bei hohen Cu⁺⁺-Konz. ein Nd. von reinem Cu₂[P₂O₇]·aq. Ni⁺⁺ u. Co⁺⁺ geben keine Niederschläge. Fällungen entstehen mit Ba⁺⁺, Mn⁺⁺, Fe⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ u. Zr⁺⁺⁺⁺. Die Mn⁺⁺, Fe⁺⁺ u. Fe⁺⁺⁺-Ndd. sind im Überschuß des Fällungsmittels löslich. (Z. anorg. Chem. 260. 255–66. Nov. 1949. Berlin, Humboldt-Univ., Chem. Inst.) H. A. LEHMANN. 265

M. W. Kamenzew und M. A. Fraifeld, *Aluminothermischer Korund*. Als Rohstoffe für die Gewinnung des aluminotherm. Korunds wurden gewählt 1. pulverförmiges Al von 0,5–1,5 mm Korngröße u. der Zus. 99,09(%) Al, 0,29 Si, 0,20 Fe, 0,17 Ca u. 0,25 Na, u. 2. bei 500–800° geglühter Hammerschlag von 0,5–0,1 mm Korngröße u. der

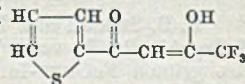
Zus. 43,6 (%) Fe_2O_3 , 54,0 FeO , 0,55 SiO_2 , 1,6 MnO , 0,3 CaO u. 0,45 TiO_2 . Um eine vollständige Red. der Fe-Oxyde zu erreichen, wurde mit 10–12% Al-Überschuß gearbeitet. Das erhaltene Prod. hatte einen hohen Al_2O_3 -Geh. u. enthielt 1–1,5% Fe-Oxyde. Die Kristallgröße des gebildeten Korunds ist abhängig von der Schichtdicke des Ausgangsgemisches u. betrug 0,1–0,5 mm. Im Inneren des Blockes wurden Kristalle von 0,7–0,8 mm Dicke festgestellt. In allen Fällen waren die Kristalle rhomboedr. aufgebaut. Trotz des hohen Reinheitsgrades besitzt der aluminotherm. Korund eine 10–20% geringere Schleiffähigkeit als der Elektrokorund. Die Ausgangsstoffe müssen einen hohen Reinheitsgrad besitzen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70, 71–73. 1/1. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Schleifmittel u. Schleifen.)

TROFIMOW. 302

Theodore P. Perros und **Charles R. Naeser**, *Ein in verdünnten Säuren leicht löslicher Praseodymfluoridkomplex*. Durch Behandeln von K-Fluorhydridschmelze mit PrF_3 oder durch Zugabe von Pr_2O_3 zu geschmolzenem K-Fluorhydrid wurde ein grüner K-Praseodymfluoridkomplex isoliert, der in 3nHCl leicht lösl. ist. Unters. über die Konstitution u. Eig. der Substanz folgen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3847–48. Nov. 1949. Washington, Univ.)

E. JAHN. 315

Robert E. Connick und **William H. McVey**, *Die Chemie wässriger Lösungen von Zirkoniumsalzen*. Vff. versuchten, die Natur der Zr(IV)-Ionenarten in wss. Lsg. durch Unters. einer Zweiphasengleichgewichtsverteilung aufzuklären. Als 2. Phase wurde Bzl. benutzt, zur Bindung des Zr diente Thenoxytrifluoracetone, nebenst. Formel, das mit Zr in wss. Phase unbedeutend, aber in Bzl. vollkommen unter Bldg. einer benzollösl. Chelatverb. reagiert, die im Gleichgewicht mit jeder in der wss. Phase existierenden Ionenart ist. Jede Komplexbldg. in der wss. Phase



spiegelt sich also quantitativ wieder in einer entsprechenden Abnahme des Zr in der Benzolphase. Der Nachw. u. die quantitative Best. des Zr geschah teils mit GEIGER-Zählern, indem dem Zr eine geringe Menge von radioakt. ^{90}Zr beigefügt wurde, teils wurde bei makromol. Verss. die colorimetr. Meth. von LIEBHAFSKY u. WINSLOW angewandt. Die Reproduzierbarkeit beider Methoden betrug ca. 2–3%. Um den Grad der Hydrolyse zu erkennen, wurden zunächst Verss. in 2mol. HClO_4 , die sicher am wenigsten zur Komplexbldg. neigt, bei 25° durchgeführt, die ergaben, daß die auf ein Zr-Ion im Durchschnitt entfallende Zahl von OH-Gruppen zwischen 0 u. 1 liegt. In derselben Lsg. wurde die Stabilität einiger mit SO_4^- bzw. F-Ionen gebildeten Komplexe gemessen. Bei einer H_2SO_4 -Konz. von 10^{-2} bzw. 0,3 mol. beträgt die Zahl der im Komplex gebundenen SO_4^- -Gruppen pro Zr-Ion 1 bzw. 2 im Durchschnitt. Bei einer HF-Konz. von $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-4}$ bzw. 10^{-2} mol. beträgt die Zahl der komplexgebundenen F-Ionen pro Zr-Ion im Durchschnitt 1,2 bzw. 3. In beiden Fällen liegen aber die Gleichgewichtskonstanten für die aufeinanderfolgenden Komplexe so nahe beisammen, daß jede Lsg. vergleichbare Mengen verschied. Komplexe enthält. Cl- u. NO_3^- -Ionen bilden nur schwache Komplexe von etwa gleicher Stabilität in 2mol. HClO_4 -Lösung. H_2O_2 bildet unter denselben Bedingungen einen ähnlich stabilen Komplex. Sehr stabil ist der Oxalatkomplex, während die nächsten Vertreter der aliph. zweibas. Säuren nur wenig Neigung zur Komplexbldg. zeigen. Eine zahlenmäßig exakte Deutung der Versuchsergebnisse wurde infolge einer Beeinflussung der Verss. durch eine bislang nicht identifizierbare Verunreinigung von einer Größenordnung von 10^{-4} bis 10^{-5} erschwert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3182–91. Sept. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.)

NIEMITZ. 319

E. H. Huffman und **R. C. Lilly**, *Anionenaustausch zur Trennung von Zirkon und Hafnium*. Vff. beschreiben eine Meth. zur Trennung von Zr u. Hf mittels Adsorption an stark bas. Amberlit IRA-400. Zur Trennung werden die Fluorzirkonate u. Fluorhafnate benutzt. Die Elution erfolgt mit einer Lsg. von 0,2 mol. HCl u. 0,01 mol. HF mit einer Geschwindigkeit von $6 \text{ cm}^3/\text{Stde}$. Nach einem Durchlauf von 300–653 cm^3 Elutionsmittel enthält das Eluat 69% Zr u. kein Hf, nach Ausfluß von 686 cm^3 85% Zr u. 0,04% Hf. Bei der Fraktion 704–1020 cm^3 liefert die Analyse eine Zus. von 83% Hf u. 0,03% Zr. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4147. Dez. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California, Radiation Labor.)

LINK. 320

R. C. Vickery und **J. Rich**, *Exotherme Reaktion zwischen Zinn(II)-chlorid und Wasserstoffperoxyd*. Die Oxidation von Sn^{2+} zu Sn^{4+} mit H_2O_2 verläuft stark exotherm. So werden bei Zugabe von 5 cm^3 10%ig. H_2O_2 zu 25 cm^3 0,1 mol. $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (I) ca. 290 cal frei. Die Rk. verläuft umso heftiger, je höher die Konz. des H_2O_2 u. der I-Lsg. ist. Tropft man H_2O_2 , das stärker als 10%ig ist, auf festes I, tritt stürm. Rk. ein. (Chem. and Ind. 1949. 657. 17/9.)

FREE. 325

Je. P. Tatijewskaja, **W. K. Antonow** und **G. I. Tschufarow**, *Über die Reduktionsgeschwindigkeit von Manganoxiden durch Wasserstoff und Kohlenoxyd*. MnO_2 u. Mn_2O_3

werden durch CO schneller red. als durch H₂, wogegen für die Red. von Mn₂O₄ die umgekehrte Abhängigkeit gefunden wird. Die Verss. wurden im Temperaturgebiet zwischen 350 u. 500° bei anfänglichen Gasdrucken von 50, 100 u. 200 mm Hg durchgeführt. Die scheinbaren Aktivierungsenergien der Red. durch CO (u. H₂) betragen für MnO₂ 16,2 (24,0), für Mn₂O₃ 28,0 (22,0) u. für Mn₃O₄ 25,5 (22,0) kcal/Mol. (Доклады Академии Наук CCCP [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 561—64. 21/9. 1949. Inst. für Chem. u. Metallurgie der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) REINBACH. 342

P. Krumholz, *Eisen(II)-mono- α - α' -dipyridyl*. (Vgl. KRUMHOLZ, Nature [London] 163. [1949.] 724.) Vf. stellte fest, daß saure Lsgg. von α - α' -Dipyridyl (Py), die nur kleine Mengen von freiem Py enthielten, mit einem großen Überschuß von Fe⁺⁺ gelbe Lsgg. bilden, die mehr oder weniger schnell rötlich werden, entsprechend einer Bldg. von FePy₃⁺⁺. Die Säurekonstante des Py-Ions wurde bestimmt u. die thermodynam. Konstante K_a bei 25° zu $4,6 \cdot 10^{-5}$ berechnet. Für die Bildungswärme werden $\sim 3,5$ kcal angegeben. Die Extinktionen der gelben Lsgg. wurden in Abhängigkeit der Konz. der Reaktionsteilnehmer bestimmt u. damit die Existenz des FePy⁺⁺-Komplexes belegt. Seine thermodynam. Gleichgewichtskonstante beträgt bei 25° $2,3 \cdot 10^4$. Für die Bildungswärme des Komplexes ergeben sich ~ 6 kcal. Schließlich wurde das Absorptionsspektr. der Verb. im Sichtbaren u. nahen UV gemessen. Der Extinktionskoeff. am Absorptionsmaximum $\lambda = 435 \text{ m}\mu$ beträgt $3,1 \cdot 10^2$ im Unterschied zu dem des FeD₃⁺⁺ mit $8,5 \cdot 10^3$ bei $\lambda = 523 \text{ m}\mu$. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3654—56. Nov. 1949. S. Paulo, Bras.) E. JAHN. 346

E. B. Sandell und D. C. Spindler, *Der lösliche Komplex von dreiwertigem Eisen und 8-Oxychinolin*. In verd. Mineralsäuren reagiert 8-Oxychinolin (Ox) mit Fe³⁺ unter Bldg. des grünen FeOx⁺⁺-Ions. Es wurden Lsgg. von Fe(III)-Perchlorat u. 8-Oxychinolin in Perchlorsäure in verschied. Mischungsverhältnissen u. bei verschied. p_H (1,1—2,6) zusammengegeben. In stark sauren Lsgg. besteht das gefärbte Prod. aus einer äquimol. Verb. von Fe u. 8-Oxychinolin. Die Farbintensität nimmt bei längerem Stehen ab. Die Dissoziationskonstante des Komplexions beträgt $\alpha \text{Fe}^{+++} \cdot \alpha \text{Ox}^- / \alpha \text{FeOx}^{++} = 3 \cdot 10^{-15}$. Der Extinktionskoeff. ergab einen Wert von 1090 bei $\lambda = 645 \text{ m}\mu$. Infolge Unsicherheit des Aktivitätskoeff. u. der Hydrolysenkonstanten des Fe³⁺-Ions werden beide Werte nur als angenähert betrachtet. Für das Löslichkeitsprod. von Fe(III)-Oxychinolat geben Vf. einen ungefähren Wert von 10^{-47} an, während das Löslichkeitsprod. der Al-Verb. 10^{-32} beträgt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3806—08. Nov. 1949. Minneapolis, Minn., Univ.) E. JAHN. 346

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

George H. Duffey, *Das Methylenradikal*. In Ergänzung zu der Mitt. von LAIDLER u. CASEY (C. 1949. II. 850), daß der Bindungswinkel des CH₂ im niedersten Niveau ca. 140° beträgt, zeigt Vf. durch Berechnung, daß dieser Zustand Singulettstruktur haben muß. Wahrscheinlich ist diese durch den ionenartigen Bindungscharakter stabilisiert. (J. chem. Physics 17. 840—41. Sept. 1949. Brookings, S. Dakota, State Coll., Chem. Dep.) STELL. 400

P. Schläpfer, T. Audykowski und A. Bukowiecki, *Untersuchungen über das maximale Sauerstoffaufnahmevermögen organischer Flüssigkeiten und die jodometrische Bestimmung des aufgenommenen Sauerstoffes*. In verschied., bei 20° mit Luft gesätt. Fl. wurde jodometr. der O₂-Geh. bestimmt. O₂ reagiert in alkal. Lsg. mit MnCl₂ nach $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{MnCl}_2 + 2 \text{NaOH} = \text{H}_2\text{MnO}_3 + 2 \text{NaCl}$. Bei Ansäuern mit HCl wird aus vorher zugesetztem KJ eine dem aufgenommenen O₂ äquivalente Menge J frei nach $\text{H}_2\text{MnO}_3 + 2 \text{KJ} + 4 \text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{J}_2 + 2 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$, die mit 0,01 n Na₂S₂O₃-Lsg. titriert wird (1 cm³ = 0,05598 n-cm³ O₂). Bei einwertigen Alkoholen, Aceton, Ae., Estern der Essigsäure, Methylal, sowie reinen u. chlorierten KW-Stoffen wurden Werte erhalten, die mit denen einer zur Kontrolle durchgeführten Absorptionsmeth. befriedigend übereinstimmen. Für Fl., die mit KJ oder J₂ reagieren (Anilin, Paraldehyd, Dioxan, Glycerin, Äthylenglykol) ist die Meth. unbrauchbar. Im Temperaturbereich 10—70° ist die Genauigkeit nicht beeinträchtigt. Die von UHLIG aufgestellte Beziehung zwischen Gaslöslichkeit u. Oberflächenspannung des Lösungsm. wurde mit den erhaltenen Ergebnissen überprüft u. erwies sich für zwischen 16 u. 43 dyn/cm liegende Werte als angenähert richtig (Ausnahme: Alkohole). Gemische aus W. u. verschied. Alkoholen ließen sich jodometr. auf O₂-Geh. prüfen, wenn einwertige Alkohole vorlagen. Für Glycerin- u. Äthylenglykol-W.-Mischungen ist das Absorptionsverf. anzuwenden. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 299—307. Okt. 1949. Zürich, Eidgen. Materialprüfungs- u. Versuchsanst. für Industrie, Bauwesen u. Gewerbe.) FREE. 400

P. Schläpfer, T. Audykowski und A. Bukowiecki, *Über die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in verschiedenen Flüssigkeiten.* (Vgl. vorst. Ref.) In einer standardisierten App. wurden unter vergleichbaren Bedingungen an reinen u. gemischten organ. Fl., deren wss. Lsgg. u. an Salzlsgg. die Geschwindigkeiten für die O₂-Aufnahme aus der Dampfphase gemessen. Hierbei wirken sowohl Diffusions- wie Konvektionsvorgänge mit. Die Auswahl der 18 verschied. Fl. erfolgte nach prakt., auf den Betrieb von Motorfahrzeugen übertragbaren Gesichtspunkten (Treibstoffe, Schmier- u. Kühlmittel). Es wird gezeigt, daß unter konstanten Bedingungen der Durchgangskoeff. des O₂ vom Verhältnis des maximalen O₂-Aufnahmevermögens zur Viscosität der Fl. abhängt. Bei einem aus 2 Phasen bestehendem Syst. wird die O₂-Aufnahme verzögert, wenn die obere Schicht einen geringeren Durchgangskoeff. besitzt als die untere. Die Verteilung von aus der Luft aufgenommenem O₂ in ruhender Wasserschicht wird untersucht. Der O₂-Transport im W. beruht nur zu 6–8% auf Diffusion. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 308–16. Okt. 1949.) FREE. 400

L. J. Andrews und R. M. Keefer, *Kationenkomplexe von Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen.* 4. Mitt. *Die Einführung von Silber in aromatische Kohlenwasserstoffe.* (3. vgl. C. 1950. I. 1955.) Im Anschluß an die vorhergehende Mitt. über die Systeme AgClO₄-Bzl.-W. u. AgClO₄-Toluol-W. untersuchen Vff. die Löslichkeit von verschied. arom. KW-stoffen (Bzl., Toluol, o-, m-, p-Xylol, Naphthalin, Diphenyl, Diphenylmethan u. Phenanthren) in wss. AgNO₃-Lsgg. bei 25°. Die Gehaltsbest. der wss. Phase an KW-stoffen erfolgt durch Extraktion mit Hexan u. anschließende spektralphotometr. Analyse des Hexans. Die Versuchsergebnisse machen die Annahme wahrscheinlich, daß die wasserlös. Komplexe AgAr⁺ u. Ag₂Ar⁺⁺ (Ar = arom. KW-stoff) gebildet werden. Die Gleichgewichtskonstanten für die komplexbildenden Rkk. werden berechnet. Die Struktur der Komplexe ist wahrscheinlich am besten durch nebenst. Resonanzformeln wiederzugeben, wobei man sich im arom. Ringsyst. (Bzl.) das Ag-Ion zentral ober- bzw. unterhalb der Benzolebene denken muß. Die koordinative Bindung erfolgt über die π-Elektronen des Benzolrings. Da in den einzelnen arom. KW-stoffen die freien Elektronen sich gegenseitig verschied. stark beeinflussen, so sind auch die koordinativen Ag-Ar-Bindungen verschied. stark. Vff. sagen für einzelne KW-stoffe unter Berücksichtigung der Elektronenzustände u. ster. Verhältnisse die Gleichgewichtskonstanten für die Bldg. der Komplexe Ag-Ar⁺ voraus. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3644–47. Nov. 1949. Davis, Calif., Univ., Coll. of Agriculture, Div. of Chem.) LINK. 400

R. M. Keefer, L. J. Andrews und R. E. Kepner, *Kationenkomplexe von Verbindungen mit C=C-Doppelbindungen.* 5. Mitt. *Die Löslichkeit von Kupfer-(I)-chlorid und Silberbromat in wässrigen Lösungen ungesättigter Alkohole.* (4. vgl. vorst. Ref.) In Analogie zu den Komplexen des CuCl in wss. Lsgg. ungesätt. Säuren (1.–3. Mitt. C. 1950. I. 685 u. 1955) entstehen auch in wss. Lsgg. ungesätt. Alkohole Cu-Komplexe der gleichen Struktur: RCu⁺ u. RCuCl (R = ungesätt. Alkohol). Vff. bestimmen nun die Löslichkeit von CuCl in 0,01–0,1 mol. wss. Äthylvinylcarbinol, Methylvinylcarbinol, α,α-Dimethylallylalkohol, 4-Methylpenten-(4)-ol-(2), γ,γ-Dimethylallylalkohol, 3-Methylbuten-(3)-ol-(2), β-Chlorallylalkohol, β-Methylallylalkohol u. Crotylalkohol bei 25°, wobei die Cl⁻-Ionenkonz. durch Zugabe von HCl variiert u. die Ionenstärke der Lsg. durch Zugabe von HClO₄ auf 0,100 n eingestellt wird. Aus den Meßergebnissen werden die Gleichgewichtskonstanten für sämtliche komplexbildenden Rkk. berechnet. Sie liegen bei den α,β-ungesätt. Alkoholen höher als bei den α,β-ungesätt. Säuren. Genau wie bei der Komplexbldg. in ungesätt. Säuren sinken die Gleichgewichtskonstanten, wenn ein der C=C-Doppelbindungen benachbartes H-Atom durch CH₃ ersetzt wird. — Auch AgBrO₃ bildet in wss. Lsg. ungesätt. Alkohole einen lösl. Komplex RAg⁺ der gleichen Struktur wie RCu⁺. Die Gleichgewichtskonstante für die komplexbildende Rk. wird für verschied. Alkohole (s. oben) bei variierten Alkoholkonz. für die Temp. von 25° angegeben. Sie liegt wesentlich niedriger als die entsprechende Konstante des CuCl-Komplexes woraus zu schließen ist, daß die Cu-Ionenkomplexe stabiler als die Ag-Ionenkomplexe sind. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3906–09. Dez. 1949.) LINK. 400

S. K. Maisuss, G. Ja. Timofejewa und N. M. Emanuel, *Über die zwei Zustände der Säureperoxyde.* (Vgl. C. 1948. I. 1094. II. 1376; 1949. I. 1343.) Die Entstehung zweier verschied. Zustände der bei Rk. zwischen Aldehyden u. O₂ entstehenden Säureperoxyde weisen Vff. durch Zündverss. an abgeschreckten u. nicht abgeschreckten Reaktionsprodd. nach. Ein Gemisch von Acetaldehyd u. O₂ wird bei 195° zur Rk. gebracht u. auf 72, 77 u. 90° abgekühlt; bei nachfolgendem Erhitzen auf 228, 236 u. 253° tritt keine Entzündung ein. Dagegen erfolgt lebhaftere Verpuffung, wenn das Gemisch vor erneuter Erbitzung auf Zimmertemp. „abgeschreckt“ wird, auch wenn es vor dem Abschrecken kurze Zeit auf 70–80° gehalten wird. Wird jedoch die Temp. von 70–80° nach dem Abschrecken

mindestens 5 Min. eingehalten, dann unterbleibt die Verpuffung, bei kurzem Zwischen-erhitzen erfolgt sie erst oberhalb 260° wie in Verss. ohne Abschrecken. Bei einem Vers. 192° → 25° → 86° → 25° → 188° tritt Verpuffen ein. Daraus schließen Vff. auf die Umkehrbarkeit des Übergangs des Acetylperoxyds aus dem einen in den anderen Zustand. In weiteren Verss. wird geklärt, daß dieser Übergang eine bestimmte Zeit, mindestens 5 Min., erfordert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 655—57. 1/2. 1950. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
R. K. MÜLLER. 400

Norman D. Coggeshall und Nathan F. Kerr, *Massenspektrometeruntersuchungen der thermischen Zersetzungsprodukte von Kohlenwasserstoffen*. Es wurden mittels Massenspektrometer die Zersetzungsprodd. höherer KW-stoffe analysiert. Das untersuchte Material wurde in magnet. zu öffnenden Ampullen eingeschmolzen u. pyrolysiert. Ein Öl „375 Saybolt Universal Viscosity“ ergab Methan, Athan, Äthylen, Propan, Propylen, beide Butane, Butylen, nicht näher identifizierte C₅-KW-stoffe sowie (in 2 Verss.) Benzol. Für *n*-Tetradecan, Tetracen-1 u. Cetan werden die Verhältnisse der einzelnen Zersetzungsprodd. zu Methan als Funktion der Pyrolysetemp. u. der Zeit angegeben. Bei aromat. KW-stoffen wurde festgestellt, daß der Ertrag an Zersetzungsprodd. vornehmlich von der Anzahl der substituierten aliphath. C-Atome, nicht aber von der Zahl der C-Ringe abhängt. Die C-Ringe werden also durch den Crack-Prozeß nicht aufgespalten. Eine Größe „Mol.-Ergiebigkeit“, definiert als Summe über alle Prodd. aus C-Atomenanzahl pro Mol. mal Partialdruck des betreffenden Zersetzungsprod., erwies sich an zahlreichen KW-stoffen als eine monoton ansteigende Funktion des Quotienten substituierter C-Atome/Gesamtzahl der C-Atome im Molekül. Die Rückstände aus der Pyrolyse wurden durch Isooctan ausgewaschen u. anschließend absorptionsspektroskop. bestimmt, wobei meist Polymerisations- oder Kondensationsprodd. der erwähnten C-Ringe festgestellt wurden. (J. chem. Physics 17. 1016—21. Nov. 1949. Pittsburgh, Pa., Gulf Res. & Developm. Co.)
STAHL. 400

A. Chevallier und C. Burg, *Über die Bedeutung der im ultravioletten Spektrum der ungesättigten Ester im Laufe ihrer Selbstoxydation gezeigten Änderungen*. Mit Hilfe von im einzelnen angegebenen Reinigungsverff. werden Ölsäureäthylester u. Triolein gewonnen, die frei von bemerkenswerten Mengen Polyäthylenester sind. Die auftretenden, näher beschriebenen Oxydationsvorgänge bewirken nicht das Auftreten von Bandspektren bei 2340 u. 2680 Å. Diese können daher gemäß der Hypothese von FARMER (Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] 228) u. BERGSTRÖM (Ark. Kem., Mineral. Geol. 21. [1946.] Heft 5) der Konjugierung der Doppelbindungen zugeschrieben werden, die die Bldg. der Peroxyde im Verlaufe der Selbstoxydation der Polyäthylensäuren oder -ester begleiten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 707—10. Sept./Okt. 1949. Straßburg, Fac. de Médecine, Inst. de Physique biolog.)
WESLY. 400

P. Ramart-Lucas und M. Martynoff (mit M. Grumez und M. Chauvin), *Über die Natur der Isomerie der Nitrosophenole nach ihren Absorptionsspektren*. 3. Mitt. *Halogen-derivate*. (2. vgl. C. 1950. I. 1347.) Die Unters. über die Absorptionsspektren der durch Nitrosierung entstandenen Verb., die gemäß der reversiblen Beziehung OH—AR—N=O ⇌ (β) ⇌ O=R=NOH in den 3 tautomeren Formen von Nitrosophenol, Chinonoxim u. einer β-Form auftreten können, werden an Halogenderiv. fortgesetzt. Die Spektralanalyse ergibt: In wss. neutraler u. alkal. Lsg. ist das Gleichgewicht völlig zugunsten der β-Form verschoben; in alkoh. neutraler Lsg. liegen Chinonoxim u. wenig β-Form vor; die neutrale oder salzsaure Chloroformlsg. enthält nur die Chinonoximform; die Methyl-oxime bewirken die gleiche Absorption wie die CH₃-freien Verb.; die Halogenatome haben nur geringen Einfl. auf das Spekt. der Nitrosophenole.

Versuche: 2,3-Dichlorbenzochinon-4-oxim (I), C₆H₃O₂NCl₂: Man läßt 2,3-Dihydro-2,3-dichlorbenzochinon-4-benzoyloxim aus Chlf. kristallisieren, wobei unter Oxydation 2,3-Dichlorbenzochinon-4-benzoyloxim entsteht. Man löst dieses unter Erhitzen in NaOH, säuert in der Kälte mit H₂SO₄ an u. wäscht das ausgeschiedene I mit Bzl.; aus Bzl. gelbe Kristalle, F. 180° (Zers.). — 2,6-Dichlorbenzochinon-4-oxim (II): Man kondensiert 2,6-Dichlorbenzochinon mit NH₂OH·HCl in alkoh. Lsg.; aus einer Mischung von Ae. u. PAe., darauf aus Bzl. gelbbraune Kristalle, F. 164° (Zers.). — 2,6-Dichlorbenzochinon-4-methyl-oxim (III): Man behandelt II in 5%ig. Sodalslg. mit (CH₃)₂SO₂ u. reinigt durch Abtreiben mit Wasserdampf; aus PAe. blaßgelbe Kristalle, F. 104°. — 2-Brombenzochinon-4-oxim, durch Nitrosierung von o-Bromphenol; aus Bzl., F. 150°. — 2-Brombenzochinon-4-methyl-oxim, C₆H₃O₂NBr; die Darst. entspricht der von III; aus Cyclohexan gelbe Nadeln, F. 106°. — 2,6-Dibrombenzochinon-4-oxim: Man behandelt das Nitrosophenol in wss. Lsg. mit Br₂ u. erhält gelbe Kristalle, F. 170°. — 2,6-Dibrombenzochinon-4-methyl-oxim, C₆H₃O₂NBr₂, aus PAe. gelbe Kristalle, F. 106°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 901—04. Nov./Dez. 1949.)
WESLY. 400

P. Ramart-Lucas und M. Martynoff (mit M. Grumez und M. Chauvin), *Über die Natur der Isomerie der Nitrosophenole nach ihren Absorptionsspektren*. 4. Mitt. *Acylderivate*. (3. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. werden auf Acylderivv. der tautomeren Verb. Nitrosophenole, Benzochinonoxime u. β -Form ausgedehnt. Aus den Absorptionsspektren geht folgendes hervor: Die Acylierung führt meistens zu einem Gemisch von Nitrosophenylester u. Benzochinonacyloxim; letztes geht durch Kristallisation oft in den isomeren Phenylester über. Alkyl- u. Halogensubstitution im Kern hat nur einen geringen Einfl. auf die Absorption, begünstigt aber zuweilen die Bldg. des einen Isomeren; so führt die Acylierung von Alkyl- oder Monohalogenbenzochinonoximen vorwiegend zu Phenylestern, während Dihalogenderivv. fast ausschließlich zu Benzochinonacyloximen acyliert werden. Die Spektren der Phenylester ähneln denen der entsprechenden Nitroverb.; die Spektren der Acyloxime sind denen der Oxime gleich. — Die Struktur der wirksamen Gruppe der Acylderivv. der Oxime wird erörtert.

Versuche: *Essigsäure-4-nitrosophenylester*, dargestellt aus Essigsäureanhydrid u. p-Nitrosophenol; aus Cyclohexan gelbe Nadeln; F. 107°. — *Benzoesäure-4-nitrosophenylester*, dargestellt durch Zugabe von C_6H_5COCl zu einer alkoh. Lsg. des Na-Salzes des Benzochinonoxims; aus A. gelbe Nadeln, F. 175°. — *Essigsäure-2-methyl-4-nitrosophenylester*, dargestellt aus Acetylchlorid u. dem Ag-Salz des Oxims oder aus Essigsäureanhydrid u. dem Oxim. Man erhält nach fraktionierter Kristallisation aus PAe. viel orangebraune, große Kristalle, F. 112°, u. wenig orangefarbene, kleine Kristalle, F. 90°. Das Absorptionsspekt. zeigt, daß erstere den reinen Ester der Phenolform, letztere eine Mischung aus viel Phenylester u. isomeren *2-Methylbenzochinon-4-acetyloxim* darstellen. — *Essigsäure-3-methyl-4-nitrosophenylester*, dargestellt aus Essigsäureanhydrid u. 3-Methylbenzochinonoxim; aus verd. A. u. Cyclohexan kleine orangefarbene Kristalle, F. 92°. — *Essigsäure-2.5-dimethyl-4-nitrosophenylester*, $C_{10}H_{11}Cl_3N$, ebenso dargestellt; aus PAe. hellgelbe Kristalle; F. 127°. — *Essigsäure-3-methyl-6-isopropyl-4-nitrosophenylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$, gelbe Nadeln (aus Cyclohexan) oder fast farblose Kristalle (aus verd. A.), F. 79–80°. — *Essigsäure-2-methyl-5-isopropyl-4-nitrosophenylester*, $C_{12}H_{15}O_3N$, große gelbe Kristalle; F. 87°. — *Essigsäure-2.5-di-tert.-butyl-4-nitrosophenylester*, $C_{16}H_{21}O_3N$, aus PAe. topasgelbe Kristalle, F. 102°. — *Essigsäure-2-chlor-4-nitrosophenylester*, $C_8H_6O_2NCl$, nach fraktionierter Kristallisation aus PAe. 2 Verb., F. 166° u. F. 147°. Das Absorptionsspekt. zeigt, daß die höher schm. Verb. fast reiner Ester, die niedriger schm. Verb. ein Gemisch von wenig benzoidem u. viel chinoidem Isomeren ist. — *Benzoesäure-2-chlor-4-nitrosophenylester*, $C_{13}H_9O_3NCl$, dargestellt durch Erhitzen von 2.3-Dihydro-2.3-dichlorbenzochinonbenzoyloxim (I, aus Benzochinonbenzoyloxim u. Cl_2 in Chlf.; F. 165°) in 50%ig. A.; man erhält nach fraktionierter Kristallisation aus A. oder CH_3COOH gelbe Nadeln, F. 162°, u. schwefelgelbe, glänzende Nadeln, F. 217°. Es handelt sich um Mischungen des chinoiden u. des benzoiden Isomeren. — *Benzoesäure-3-chlor-4-nitrosophenylester*, dargestellt aus C_6H_5COCl u. einer Lsg. von 3-Chlor-4-nitrosophenol in Na_2CO_3 ; aus Cyclohexan u. dann aus A. hellgelbe Kristalle, F. 190–191°. — *Benzoesäure-2-brom-4-nitrosophenylester*, dargestellt wie die entsprechende Chlorverb.; gelbe Nadeln, F. 158°, u. kleine gelbe Nadeln, F. 170°. Die beiden Verb. sind Mischungen des chinoiden u. des benzoiden Derivats. — *Benzoesäure-3-brom-4-nitrosophenylester*, dargestellt wie die entsprechende Cl-Verb.; aus A., dann Cyclohexan hellgelbe Nadeln; F. 181°. — *2.3-Dichlorbenzochinon-4-benzoyloxim*, $C_{13}H_7O_3NCl_2$, dargestellt durch Erhitzen von I in 50%ig. A.; aus Chlf., F. 190°. Man muß annehmen, daß die Dichlorverb. sich in Chloroformlsg. oxydiert, ohne dabei eine intramol. Umlagerung zu erleiden. — *2.6-Dichlorbenzochinon-4-benzoyloxim*, $C_{13}H_7O_3NCl_2$, dargestellt aus der freien Verb. u. C_6H_5COCl in Ggw. von C_2H_5ONa ; aus Essigester u. Bzl. kleine sandgelbe Nadeln, F. 185°. — *2.6-Dibrombenzochinon-4-benzoyloxim*, dargestellt in gleicher Weise wie die vorst. Verb.; aus Essigester gelbe Nadeln, F. 191°. — *2.3-Dihydro-2.3-dibrombenzochinon-4-benzoyloxim*, dargestellt aus Br_2 u. einer Chloroformlsg. des Benzoyloxims des Benzochinons; aus Essigsäure, F. 145°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 905–17. Nov./Dez. 1949.)

WESLY. 400

Arnold G. Meister, *Kraftkonstanten für die $CHBr_3$, $CDBr_3$ - und CBR_4 -Moleküle*. Bei Benutzung der WILSONschen FG-Matrixmeth. wurde gefunden, daß von den 15 Kraftkonstanten, die für die Potentialfunktion von $CHBr_3$ u. $CDBr_3$ benötigt werden, eine zu Null gemacht werden muß, während für zwei andere nur eine lineare Kombination der beiden erhalten wurde. Berechnet wurden die Schwingungsfrequenzen für beide Moll. unter Benutzung desselben Satzes von Kraftkonstanten; die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten lag innerhalb 2%. Um diese Übereinstimmung zu verbessern, mußten 6 Kraftkonstanten geändert werden, so daß alle Kraftkonstanten für beide Moll. nicht mehr dieselben waren. — Um eine genaue Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Fundamentalfrequenzen für CBR_4 zu erhalten, konnten von den 7 ver-

langten Kraftkonstanten nur zwei von den anderen Moll. übernommen werden. (Physic. Rev. [2] 75. 333. 15/1. 1949. Chicago, Ill., Inst. of Technol.) GOTTFRIED. 400

James P. Zietlow, Forrest F. Cleveland und Arnold G. Meister, *Die Schwingungsspektren einiger Trichlormethane*. (Vgl. vorst. Ref.) Bestimmt wurden die RAMAN-Frequenzen, halbquantitativ die relativen Intensitäten u. quantitativ die Depolarisationsfaktoren von CHCl_3 u. CCl_2Br i. fl. Zustand. Bei der Best. der Depolarisationsfaktoren wurden beide Komponenten gleichzeitig erhalten. Der für 718 cm^{-1} in CCl_2Br gemessene Depolarisationsfaktor war für eine ν_1 -Schwingung ziemlich hoch; es handelt sich hierbei wahrscheinlich um eine Überlagerung dieser Fundamentalen mit der Kombinationsbande ($295 + 420$) cm^{-1} . Ebenso besteht ein großer Unterschied für CCl_2Br zwischen dem von DELWAULLE u. FRANCOIS gefundenem Wert u. dem Wert der Vfl. für den Depolarisationsfaktor der 247 cm^{-1} -Linie. Eine Potentialfunktion, die nur Terme zweiten Grades enthält u. 14 Kraftkonstanten verlangt, wurde zur Berechnung der Frequenzen von CHCl_3 u. CDCl_3 benutzt. Die berechneten Werte stimmen innerhalb 2% überein. (Physic. Rev. [2] 75. 333. 15/1. 1949.) GOTTFRIED. 400

Shirley E. Rosser und Forrest F. Cleveland, *Schwingungsspektren einiger Tribrommethane*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden die RAMAN-Frequenzen, halbquantitativ die relativen Intensitäten u. quantitativ die Depolarisationsfaktoren von CHBr_3 , CClBr_2 u. CBr_3 . CHBr_3 wurde in fl. Zustand, CBr_3 in CCl_4 - u. Benzollsg., CClBr_2 auch in CCl_4 - u. Benzollsg. untersucht, doch wurde in diesem Fall 5% Amylen zugesetzt, um Braunfärbung zu verhindern. Bei der Best. der Depolarisationsfaktoren wurden beide Komponenten gleichzeitig erhalten. Die Intensitäten wurden mit Hilfe eines Mikrodensitometers bestimmt. Von den gleichen Substanzen wurden mit Hilfe eines selbstregistrierenden Spektrometers mit Steinsalzprisma die Infrarotabsorptionsspektren in dem Bereich von $700-4000\text{ cm}^{-1}$ untersucht. (Physic. Rev. [2] 75. 333. 15/1. 1949.) GOTTFRIED. 400

Rose A. Carney und Forrest F. Cleveland, *Schwingungsspektrum von Hexachloräthan*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurden die RAMAN-Frequenzen, relativen Intensitäten u. die Depolarisationsfaktoren von C_2Cl_6 in gesätt. Lsgg. von CCl_4 u. A. unter Verwendung der Hg-Linie 4358 \AA zur Anregung. Folgende Werte wurden erhalten (die erste Zahl ist die RAMAN-Verschiebung in cm^{-1} , die zweite, in Klammern, die relative Intensität u. die dritte der Depolarisationsfaktor): 164 (1) —; 225 (42) 0,86; 339 (56) 0,87; 434 (100) 0,01; 858 (16) 0,83; 977 (3) —. Die Werte wurden mit denen anderer Autoren verglichen; die Übereinstimmung ist befriedigend. (Physic. Rev. [2] 75. 333—34. 15/1. 1949.) GOTTFRIED. 400

E. Kreusch und J. S. Ziomek, *Schwingungsspektren von trans-Dichloräthylen*. (Vgl. vorst. Ref.) Untersucht wurde das RAMAN-Spekt., die relativen Intensitäten u. die Depolarisationsfaktoren von trans-Dichloräthylen ($\text{ClHC}=\text{CHCl}$) im fl. Zustand. Gefunden wurden (die erste Zahl ist die RAMAN-Verschiebung in cm^{-1} , die zweite, in Klammern, die relative Intensität u. die dritte der Depolarisationsfaktor): 350 (100) 0,61; 711 (3) 0,471; 763(23) 0,86; 846 (42) 0,40; 1274 (77) 0,529; 1578 (55) 0,33; 1634 (5) 0,72; 1693 (6) 0,48; 3073 (37) 0,43 u. 3141 (4) 0,61. Es wurden weiter die folgenden Frequenzen im Infrarotabsorptionsspektrum der fl. Verb. gemessen: 691, 767, 838, 894, 1070, 1200, 1303, 1386, 2100, 2642, 3064 u. 4255. Die Intensitäten wurden geschätzt. (Physic. Rev. [2] 75. 334. 15/1. 1949.) GOTTFRIED. 400

Forrest F. Cleveland, *Infrarotabsorptionsspektrum von Dimethyldiacetylen*. (Vgl. vorst. Ref.) Gemessen wurde das Infrarotabsorptionsspekt. des Dampfes von frisch dargestellten Dimethyldiacetylen, der sich über der fl. oder festen Substanz bei 25° , 40° , 60° , 80° , 85° u. 110° befand. von dem Gas bei 130° sowie von Lsgg. in CCl_4 u. Cyclohexan. Bei Gas u. Dampf werden 2 starke, 7 mittlere, 4 schwache sowie 2 sehr schwache Banden beobachtet. Bei der CCl_4 -Lsg. wurden 2 starke, 6 mittlere, 3 schwache u. 1 sehr schwache Bande erhalten. Von MEISTER u. CLEVELAND (J. chem. Physics 15, [1947] 349) waren die nicht-entarteten Frequenzen für dieses Mol. unter Benützung der WILSONschen FG-Matrixmeth. berechnet worden u. die Ergebnisse für die A_1 -Frequenzen mit den von ihnen beobachteten RAMAN-Frequenzen verglichen worden. Ein Vgl. mit den berechneten A_2 -Frequenzen konnte noch nicht durchgeführt werden, da die Infrarotfrequenzen noch nicht bekannt waren. Die berechneten A_2 -Frequenzen waren 903, 1368, 2131 u. 2946 cm^{-1} . Die entsprechenden beobachteten Frequenzen für die CCl_4 -Lsg. waren 940, 1369, 2157 u. 2920 cm^{-1} u. für den gasförmigen Zustand 941, 1379, 2163 u. 2947 cm^{-1} . (Physic. Rev. [2] 75. 334. 15/1. 1949.) GOTTFRIED. 400

Joseph S. Ziomek und Forrest F. Cleveland, *Thermodynamische Eigenschaften von Dijodacetylen und einigen symmetrischen Acetylenen*. (Vgl. vorst. Ref.) Berechnet wurden der Wärmehalt, die freie Energie, die Entropie sowie die Wärmekapazität von *Dijodacetylen*, *Methylchloracetylen*, *Methylbromacetylen*, *Methyldiacetylen* u. *Methyldeutero-*

acetylen für den idealen Gaszustand bei 1 at Druck aus ihren Kpp. bis 1000° K. Die Funktionen wurden unter Verwendung der Frequenzzuordnungen von MEISTER berechnet, die auf den RAMAN-Spektren für den fl. Zustand oder die Lsg. beruhten, mit Ausnahme von Methyldeuteroacetylen, für das die Fundamentalfrequenzen mit Hilfe der WILSON'schen FG-Matrixmeth. berechnet worden waren. Kernspin u. Isotopenmischung wurden bei den Rechnungen vernachlässigt. (Physic. Rev. [2] 75. 334. 15/1. 1949.)

GOTTFRIED. 400

Joseph S. Ziomek und Forrest F. Cleveland, *Thermodynamische Eigenschaften von Dijodacetylen und einigen symmetrischen Acetylenen*. Ausführliche Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (J. chem. Physics 17. 578—81. Juni 1949. Chicago, Ill., Illinois Inst. of Technol., Dep. of Chem. and Physics.)

WESLY. 400

K. J. Laidler und E. J. Casey, *Die Dissoziationswärmen der Kohlenwasserstoffbindungen in Methan und seinen Radikalen*. (Vgl. C. 1949. II. 850.) Auf Grund der Sublimationswärme von Graphit (170,6 kcal), der Trennungsarbeit für die 4 H-Atome des CH₄ (393 kcal) u. der Reaktionskinetik von Na u. Methylchlorid wurden bisher die Dissoziationswärmen bestimmt: CH₄ = CH₃ + H — 101 kcal, CH₃ = CH₂ + H — < 87 kcal, CH₂ = CH + H — > 125 kcal u. CH = C*(P) + H — 80 kcal. Es wird jedoch die Bldg. eines angeregten Triplett-Zustands von CH₂, in dem die Bindung der H-Atome an das C-Atom in einem entarteten sp-Zustand erfolgt, vermutet, so daß folgende thermochem. Werte erhalten würden: CH₃ = CH₂* + H — 106 kcal u. CH₂* = CH + H — 106 kcal. Hieraus folgt, daß die Anregungsenergie des „Methylenmol.“ (vom niedrigsten Singulettzustand) zum „Methylen-Diradikal“ (im angeregten Triplettzustand) etwa 19 kcal betragen würde. (J. chem. Physics 17. 1087—91. Nov. 1949. Washington, D. C., Catholic Univ., Dep. of Chem.)

STEL. 400

A. I. Kitaigorodski, *Bau von Accnaphthen und einige methodische Fragen der röntgenographischen Analyse*. Accnaphthen hat folgende Struktur: C₂₂^v-P cm 2 Z = 4 Mol./Elementarzelle; a = 8,3, b = 13,98, c = 7,3 Å; die Zelle enthält zwei Schichten von Moll. die nicht durch Symmetrioperationen verknüpft sind. Die Symmetriegerade des Moll. liegt auf der Symmetrieebene der Struktur. — Das Mol. ist eben, der Abstand zwischen den CH₂-Gruppen ist gleich 1,64 ± 0,4 Å; die Breite des Benzolrings parallel zu diesem Abstand ist 1,64 ± ¼ Å. Die dazu senkrechten Abmessungen sind weniger genau u. unterscheiden sich nicht von den allg. angenommenen. Die Verlängerung der Bzl.-Ringe senkrecht zur Verb.-Achse ihren Mittelpunkte wird erklärt durch Annahme einer bedeutenden Spannung im Mol., die Verkleinerung der Breite jedes Ringes um 0,08 Å soll ebenfalls mit dieser Spannung zusammenhängen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1036—57. Sept. 1949. Moskau, Inst. für organ. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

SCHUBERT. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

F. R. Buck, B. B. Elsner, T. Henshall, T. S. Moore, A. R. Murray, S. H. Morrell, G. Müller, M. M. T. Plant, J. C. Smith und E. R. Wallsgrove, *Kohlenwasserstoffsynthesen*. Für die Unters. der Infrarotspektren u. anderer physikal. Konstanten wurden nach teils verbesserten, teils neuen Methoden, meist unter Ersatz von Br- u. J-Alkylen durch das Cl-Deriv., folgende KW-stoffe hergestellt. (Vergleichssynthesen in 61 Literaturzitaten.)

Versuche: 2-Methylhexan, Kp.₇₆₀ 90,1° (korr.), n_D²⁰ 1,3850, zu 30% aus C₃H₇·MgCl u. β-Methylchlorid u. Hydrierung des 2-Methylhexens-(1) über RANEY-Ni oder durch Wasserabspaltung aus 2-Methylhexanol-(2) (Kp. 141—142°, n_D²⁰ 1,4185, zu 57% aus C₄H₉MgCl u. Aceton) mit J₂ u. Hydrierung des 2-Methylhexengemischs (Kp. 93,5—95°, n_D²⁰ 1,4081, 82%); Ausbeute ca. 100%. — 3-Methylhexan, Kp. 91,6°, n_D²⁰ 1,3887, analog aus 3-Methylhexanol-(3) (Kp. 139—140°, n_D²⁰ 1,4231) über das Olefingemisch (Kp. 96°, n_D²⁰ 1,4118). — 3-Äthylpentan, Kp.₇₆₀ 93,3—93,35, n_D²⁰ 1,3934 (Hauptfraktion), analog aus Triäthylcarbinol (Kp. 140—142°, n_D²⁰ 1,4294) über 3-Äthylpenten-(2) (Kp.₇₅₀ 94,9—95,0°, n_D²⁰ 1,4146); Wasserabspaltung mit Al₂O₃ lieferte ein Gemisch verschied. Olefine u. bewirkte auch beim einheitlichen Olefin Umlagerungen. — 2,3-Dimethylpentan, Kp.₇₈₀ 89,6—89,65° (korr.), n_D²⁰ 1,3920, über 2,3-Dimethylpentanol-(3) (Kp.₂₂ 53—54° n_D²⁰ 1,4284, zu 66% aus C₄H₉MgCl u. Methylisopropylketon [Kp. 93—95°, n_D²⁰ 1,3882]) u. das Olefingemisch (Kp. 90—94,5°, n_D²⁰ 1,4139). — 2,4-Dimethylpentan, Kp.₇₆₀ 80,4—80,6°, n_D²⁰ 1,3822, durch Hydrieren von 2,4-Dimethylpenten-(2) (Kp. 82,4—82,8°, aus Methylisobutylketon u. CH₃MgCl durch Dest. des Carbinols oder Behandlung mit J₂). — 2-Methylheptan, Kp.₇₆₀ 117,3—117,5°, n_D²⁰ 1,3950, nach 2 neuen Synthesen: Methyl-n-amyloketon gibt mit CH₃MgJ 2-Methylheptanol-(2) (Kp.₂₀ 70°, 66%), das zu 90% übergeht in 2-Methylhepten-(2) (Kp.₇₅₅ 121,5—121,7°, n_D²⁰ 1,4168), verschied. von 2-Methylhepten-(1) (Kp. 118,2—118,8°, n_D²⁰ 1,4143) aus β-Methylchlorid u. n-Butyl-MgCl; Hydrierung beider

Olefine führt zum gleichen KW-stoff. — 3-Methylheptan, Kp.₇₆₀ 118,6°, n_D²⁰ 1,3983, aus 3-Methylheptanol-(3) (Kp.₇₅₅ 163,8°, n_D²⁰ 1,4285, 69%) über das Olefingemisch, Kp. 121 bis 122°, erhalten mit P₂O₅, Ausbeute gut. — 4-Methylheptan, Kp.₇₆₀ 117,5°, n_D²⁰ 1,3980, aus 4-Methylheptanol-(4) (Kp. 160—160,5°, n_D²⁰ 1,4258, erhalten zu 58% aus C₃H₇MgCl u. Äthylacetat) über das 4-Methylhepten-(3)-Gemisch, Kp. 117—119,3°, n_D²⁰ 1,4171 bis 1,4180. — 3-Äthylhexan Kp.₇₆₀ 118,5° (korr.), n_D²⁰ 1,4018, aus 3-Äthylhexanol-(3) (Kp.₁₀₀ 98—100°, n_D²⁰ 1,4310, entstanden aus Diäthylketon u. C₃H₇MgCl zu 48%) über 3-Äthylhexen-(2) (Kp. 112,5°, n_D²⁰ 1,4149). — 2,3-Dimethylhexan, Kp.₇₆₁ 115,4—115,65°, n_D²⁰ 1,4012, aus 2,3-Dimethylhexanol-(3) (Kp.₂₅ 64—70°, n_D²⁰ 1,431) über das Olefingemisch (Kp. 113,5—118°, n_D²⁰ 1,4200—1,4226). — 2,4-Dimethylhexan, Kp.₇₄₅ 108,4 bis 108,5°, n_D²⁰ 1,3954, nach TUOT (C. 1933. II. 202). — 2,5-Dimethylhexan, Kp.₇₆₀ 108,9 bis 109,1°, n_D²⁰ 1,3929—1,3930 (Hauptfraktion), aus 2,5-Dimethylhexadien-(1,5) (entstanden aus β-Methylalchlorid u. Mg in Ae. mit wenig FeCl₃, Kp.₇₆₀ 114,2, n_D²⁰ 1,4292, oder mit Br₂-Zusatz; Ausbeuten 85—95%); das mit K₂CO₃ + Methanol gereinigtes Prod. wurde hydriert. — 2-Methyl-3-äthylpentan, Kp.₇₆₀ 115,4°, n_D²⁰ 1,4041, aus 2-Methyl-3-äthylpentanol-(3) (Kp.₇₆₀ 160°, n_D²⁰ 1,4367, erhältlich zu 28% aus Diäthylketon u. Isopropyl-MgCl oder zu 78% aus Methylisobutytrat u. C₂H₅MgCl), das zu 90% zum Olefingemisch (2-Methyl-3-äthylpenten-(2), Kp. 117°, n_D²⁰ 1,4247) dehydratisiert u. dann hydriert wurde. — 2,2,3-Trimethylpentan, Kp.₇₆₀ 110,0—110,15° (korr.), n_D²⁰ 1,4030; Pinakolin (Kp. 104—108°, n_D²⁰ 1,3977) gab mit C₂H₅MgCl zu 50% 2,2,3-Trimethylpentanol-(3) (Kp.₄₀ 68—72°, n_D²⁰ 1,4352), das in der Kälte mit P₂O₅ zum Olefin (Kp. 110,9 bis 111,8°, n_D²⁰ 1,4225—1,4232) dehydratisiert, hydriert u. wiederholt fraktioniert wurde. — 2,3,4-Trimethylpentan, Kp.₇₅₅ 113,3°, n_D²⁰ 1,4043, nach WHITMORE (C. 1933. II. 1331) über 2,3,4-Trimethylpentanol-(3) (Kp.₇₆₀ 154—157°, n_D²⁰ 1,4348—1,4350, 53%) u. 2,3,4-Trimethylpenten-(2) (Kp. 112,5—114,5°, n_D²⁰ 1,4251 [Hauptanteil]). — 2,3,5-Trimethylhexan, Kp.₇₄₅ 130,0—130,3°, n_D²⁰ 1,4053; Methylisobutylketoncyanhydrin wurde mit konz. H₂SO₄ u. S verseift u. verestert zum 2,4-Dimethylbuten-(3)-carbonsäure-(4)-methyl-ester, C₈H₁₄O₂ (Kp.₁₀ 56°, 60%), der zum Methyl-α,γ-dimethyl-n-valerianat, C₈H₁₆O₂ (Kp.₇₆₀ 150—151°, n_D²⁰ 1,4070) hydriert u. mit CH₃MgJ zum 2,3,5-Trimethylhexanol-(2), C₁₀H₂₀O, Kp.₁₂ 62—63°, umgesetzt wurde; das Olefin daraus (Kp.₇₆₅ 129—130°, n_D²⁰ 1,4195) wurde hydriert. — 4-Isopropylheptan, Kp.₇₆₀ 158,9°, n_D²⁰ 1,4155; 2-Methylhexanon-(3) (Kp. 133—137°, n_D²⁰ 1,4057 [34%], Semicarbazon, F. 119°), gab mit n-C₃H₇MgCl zu 54% 4-Isopropylheptanol-(4) (Kp.₃₄ 96—98°, n_D²⁰ 1,4394), das auch zu 43% aus Methylisobutytrat mit n-C₃H₇MgCl entstand; mit P₂O₅ bildete sich daraus zu 78% Olefin (Kp. 152,5—154,5°, n_D²⁰ 1,4304), das hydriert wurde. — 2,3-Dimethyloctan, Kp.₇₆₀ 164,6—164,7°, n_D²⁰ 1,4146, über 2,3-Dimethyloctanol-(3) (Kp.₃₂ 103—105°, n_D²⁰ 1,4369, zu ca. 29% erhalten aus Methyl-n-amylketon u. iso-C₃H₇MgCl) u. das Olefingemisch daraus (Kp.₇₅₀ 159—164°, n_D²⁰ 1,4319, 86%). — 4,5-Dimethyloctan, C₁₀H₂₂, Kp.₇₆₄ 162,2°, n_D²⁰ 1,4185; Pentanol-(2) (Kp. 117—119°, n_D²⁰ 1,4067) gab mit HBr zu 82% 2-Brompentan (Kp. 116—117,5°, n_D²⁰ 1,4412), das nach WURTZ mit Na umgesetzt wurde; Ausbeute 21%. — Cyclopentan, Kp.₇₆₀ 49,3—49,4°, n_D²⁰ 1,4068, aus Cyclopentanol (entstanden durch Red. des Ketons über RANEY-Ni) durch Wasserabspaltung mit Al₂O₃ bei 300° u. Hydrierung des Cyclopentens. — *cis*-u. *trans*-1,2-Dimethylcyclopentane: 3,4-Dimethylcyclohexanol (Kp.₂₃ 94°, n_D²⁰ 1,4602—1,4611) gab mit HNO₃ ein durch Kristallisation nicht trennbares Gemisch der beiden Formen der β,γ-Dimethyladipinsäure (F. 90—103°), die mit BaO bei 275° zu 84% in Dimethylcyclopentan (Kp.₂₀ 58—59°, n_D²⁰ 1,4354—1,4368) übergeführt wurden; das Dimethylcyclopentan daraus (Kp.₅₄₋₅₅ 88—94°, n_D²⁰ 1,4430) lieferte ein Olefin (Kp. 90,5—94,0°, n_D²⁰ 1,4391), dessen Hydrierungsprod. wiederholt fraktioniert wurde; *trans*: 33,3% Kp.₇₆₀ 91,7—91,8°, n_D²⁰ 1,4119; 25%, Kp. 91,8—91,9°, n_D²⁰ 1,4119; *cis*: 16,7% Kp. 99,2—99,3°, n_D²⁰ 1,4212; 16,7% Kp. 99,3—99,4°, n_D²⁰ 1,4212; 8,3% Kp. 99,4 bis 99,5°, n_D²⁰ 1,4214; die Infrarotspektren waren ebenfalls verschieden. — 1,3-Dimethylcyclopentan, Kp. 90—92°, n_D²⁰ 1,4099 ± 0,0002; dargestellt in der Reihe 3,5-Dimethylcyclohexanol (Kp.₁₄ 82°, n_D²⁰ 1,4554—1,4560), α,γ-Dimethyladipinsäure, (C₈H₁₄O₄, Kristallanteil F. 68°), 2,4-Dimethylcyclopentan (Kp. 152—154°, 75%), 2,4-Dimethylcyclopentan (Kp.₁₀ 58°), 1,3-Dimethylcyclopenten (Kp. 90—95°). — *n*-Propylcyclopentan, Kp.₇₄₈ 130,20—130,24°, n_D²⁰ 1,4266, aus *n*-Propylcyclopentan (Kp.₁₈ 75°, entstanden aus Cyclopentan u. n-C₃H₇MgCl) über das Olefin. — 1,2,4-Trimethylcyclopentan, aus 1,2,4-Trimethylcyclopentan-(1), (Kp.₇₇₃ 155—156°) über das Olefin (Kp. 105—118°, n_D²⁰ 1,4366); das Hydrierungsprod., 8 Fraktionen Kp.₇₄₄ 100—116,1°, n_D²⁰ 1,4128—1,4169, scheint ein Gemisch der 4 möglichen geometr. Isomeren zu sein. — Isopropylidencyclopentan, C₈H₁₄, Kp.₇₅₅ 132,5, n_D²⁰ 1,4535; Cyclopentanoncyanhydrin (Kp.₂₅ 118—120°) wurde zu Methylcyclopenten-1-carboxylat-(1) (C₇H₁₀O₂, Kp.₂₅ 70°, 56%) verseift u. verestert, das zum Methylcyclopentancarboxylat (C₇H₁₂O₂, Kp.₇₆₂ 153°, n_D²⁰ 1,4363) red. wurde; mit CH₃MgJ entstand daraus zu 75% Cyclopentylidimethylcarbinol, das, mit

J₂ erhitzt, W. verl. — 1.2.3-Trimethylbenzol (Hemellit) (I), Kp.₇₅₅ 174,7—176,2°, E. —25,5°, n_D^{20} 1,5130; 2-Methylbenzylalkohol (F. 35,5°, Kp.₄₆ 135—137°, erhalten zu 50% aus Benzylchlorid u. Paraformaldehyd mit Mg in Ae.) gab, ins Chlorid übergeführt u. mit BrCH₂MgCl behandelt, neben unreinem I symm. Di-[2.3-dimethylphenyl]-äthan, C₁₄H₂₂, F. 108,5—109°, die Umlagerung des Chlorids nach TIFENEAU (C. 1903. I. 117) lieferte 30% 2.3-Dimethylbenzylalkohol (F. 65,5°, Kp.₃₅ 129—131°), der über das Chlorid in das Jodid übergeführt u. mit Zn-Staub in Eisessig zu I hydriert wurde. (J. Inst. Petrol. 35. 631—68. Sept. 1949. Oxford, Univ., The Dyson Perrins Labor.) SCHULENBURG. 500

R. N. Haszeldine, Die Reaktionen von Fluorkohlenstoffradikalen. 1. Mitt. Die Reaktion von Jodtrifluormethan mit Äthylen und Tetrafluoräthylen. CF₃J (aus CJ₄ u. JF₅) reagiert im Dunkeln bei Raumtemp. nicht mit C₂H₄. Bei UV-Bestrahlung in Quarz- oder Pyrexglasgefäßen findet langsame Umsetzung zu 3-Jod-1.1.1-trifluorpropan, C₃H₄JF₃, Kp. 90°, n_D^{17} 1,423, statt. Daneben entsteht etwas 5-Jod-1.1.1-trifluorpropan, C₅H₈JF₃, Kp. 153°, n_D^{17} 1,439. Diese photochem. Polymerisations-Rk. wird durch Hg katalysiert. Bei sehr langer Bestrahlung tritt geringe Zers. unter Bldg. von 1.1.1-Trifluorpropan ein. In Abwesenheit von Hg u. ohne Bestrahlung läßt sich die Rk. auch durch Erhitzen auf 200—250° erzwingen; in Ggw. von Hg verläuft sie bereits bei 20—30° vollständig. Bei 220° setzt sich etwas Hg zu HgJ₂ um u. es läßt sich 3.3.3-Trifluorpropylquecksilberjodid, C₃H₄JF₃Hg, das bei 60° in glänzenden Nadeln sublimiert, isolieren. Erneute Zugabe von C₂H₄ u. weiteres Erhitzen auf 250° führt zu 1.1.1-Trifluorpropan, C₃H₅F₃, Kp. —12° (Ausbeute 33%) u. 1.1.1-Trifluorpropan, C₅H₉F₃, Kp. 47°; (Ausbeute 26%). — Auch die Rk. zwischen CF₃J u. C₂F₄ wird sowohl durch UV-Bestrahlung als auch durch Erhitzen eingeleitet. Jedoch hat Hg keinen wesentlichen Einfluß. Bei der Umsetzung im UV-Licht entsteht neben einem in organ. Lösungsmitteln unlösl. weißen Polymerisat eine Fl., aus der sich 1-Jodheptafluorpropan, C₃JF₇, u. 1-Jodundekafuorpropan, C₉JF₁₁, isolieren lassen. Bei der therm. Polymerisation bilden sich teilweise ätherlösl. Prodd. mit der Zus. CF₃-(CF₂-CF₂)_n-J, u. in Ae. unlösl. Substanzen mit 7—10 -CF₂-CF₂-Einheiten im Mol. neben langkettigen Polymerisaten mit 10—15 -CF₂-CF₂-Gruppen pro Molekül. — Die beobachtete Polymerisation von C₂H₄ u. C₂F₄ durch CF₃J zu relativ kurzkettigen Polymerisaten mit endständigem J von der allg. Formel CF₃-(CH₂-CH₂)_n-J (n = 1, 2 u. 3) bzw. CF₃-(CF₂-CF₂)_m-J (m = 1—10) wird der Wrkg. des CF₃-Radikals zugeschrieben, das auf therm. u. photochem. Wege aus CF₃J entsteht. Der katalyt. Effekt von Hg beruht auf der Verhinderung des Zusammenretens des CF₃-Radikals mit einem J-Atom infolge Bindung des letzteren als HgJ₂. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2856—61. Nov. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) FORCNE. 510

L. W. Wiggins und D. J. C. Wood, Das Diacrylat und das Dimethacrylat des Butin-(2)-diol-(1.4). Vff. stellten das Diacrylat u. Dimethacrylat aus Butin-(2)-diol-(1.4) u. den entsprechenden Säurechloriden in Ggw. von NaOH dar. Das Diacrylat ist fl., das Dimethacrylat fest mit tiefliegendem F.; beide Ester sind im Vakuum zu dest. u. polymerisieren leicht. Verss., das Dimethacrylat auf in der Zahntechnik übliche Art mit Polymethacrylsäureester zu polymerisieren, schlugen fehl, da Polymethylmethacrylat sich prakt. nicht in Butindiol-(1.4)-dimethacrylat löst.

Versuche: Butin-(2)-diol-(1.4)-diacrylat, C₁₀H₁₆O₄; Butindiol (F. 54°) wurde in 5 n NaOH gelöst u. unter Köhlen Acrylsäurechlorid portionsweise zugegeben. Der Ester schied sich als Öl aus. Nach Abdampfen des Ae. aus dem Extrakt im Vakuum wurde Cu-Pulver als Polymerisationsinhibitor zugefügt u. im Vakuum dest.; Kp._{0,1} 106—111° (Badtemp.); Öl, n_D^{17} 1,4871. Der Rückstand des Rohprod. polymerisierte vor Beendigung der Dest. zu farblosem Gel. — Butin-(2)-diol-(1.4)-dimethacrylat, C₁₂H₁₄O₄, ebenso mit Methacrylsäurechlorid; Lösungsm. in Ggw. von Cu-Pulver im Vakuum unter N₂ abdest.; Kp._{0,05} 116—120°; Öl, n_D^{18} 1,4846, lösl. in A., Bzl., Chlf., Bzn. u. Essigester. F. 28,5 bis 29° (wss. A.). Der Ester kann nur 1—2 Wochen bei Ggw. von Cu-Pulver u. 0° im monomeren Zustand gehalten werden. Zers. bei 90—100° unter beträchtlicher Zunahme der Viscosität. Bei 70—80° bleibt der Ester bei Ggw. von wenig Benzoylperoxyd einige Min. unverändert, dann plötzliches Erstarren. Erhitzen des farblosen Prod. liefert ein durchsichtiges, brüchiges, hartes Harz, unlösl. in organ. Lösungsmitteln u. nicht merklich angreifbar von kochender konz. HNO₃ u. Königswasser, jedoch von heißer, konz. Lauge. Erhitzen des Esters in N₂ verzögert die Polymerisation, ohne N₂ ist der Ester nur sehr schwer zu destillieren. Der monomere Ester zeigt keine Lösungsmittleigg. gegen Polymethylmethacrylat während 20 Min. (Raumtemp.). Durch Erwärmen auf 50° wurde die Mischung teigartig, u. Polymerisation dieses Teiges bei 100° gab ein hartes Harz, das die ursprünglichen Stücke von Polymethylmethacrylat nicht gelöst hatte. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2371—72. Sept. Birmingham, Edgbaston, Univ., Hills Laborr.)

L. F. Wiggins, *Die Reaktion von Methyltetramethylglucosaccharat mit Natrium*. Bei der Einw. von Methyltetramethylglucosaccharat in Toluol in Ggw. einer Spur Methanol bildet sich *Methyl-2.5-dimethoxyuconat*, wahrscheinlich das cis-trans-Isomere (F. 118°). Die nach SCHMIDT u. KRATT (C. 1941. I. 3372) u. HAWORTH, HESLOP, SALT u. SMITH (C. 1945. I. 882) aus Mannosaccharodilacton durch Methylierung mit CH₃J u. Ag₂O bzw. durch Einw. von CH₂N₂ erhaltene Verb., F. 140°, scheint das trans-trans-Isomere zu sein.

Versuche: *Methyl-2.5-dimethoxyuconat*, C₁₀H₁₄O₆, aus Methyl-2.3.4.5-tetramethyl-D-glucosaccharat in Toluol mit Na-Pulver u. einigen Tropfen Methanol bei Siedetemp.; F. 117—118° (Toluol). *Methylmeso-2.5-dimethoxyadipat*, C₁₀H₁₈O₆, durch katalyt. Hydrierung des letzteren mit H₂ u. Pd-Kohle unter n. Druck; F. 52—53° (Ac.-Bzn.). Daneben geringe Mengen von *D.L-Methyl-2.5-dimethoxyadipat* (?), C₁₀H₁₈O₆, Kp._{0,03} 100° (Badtemp.); n_D²⁰ 1,4379. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1139—40. Mai. Birmingham, Edgbaston, Univ., The A. E. Hills Labor.) MATSCHKE. 850

Herbert Bestian, *Über einige Reaktionen des Äthylenimins*. Es werden Acylierung u. Alkylierung des Äthylenimins (I) (mit Halogenverbb. oder durch Anlagerung) u. Ringöffnungs-Rkk. untersucht u. beschrieben. — Acylierungs-Rkk. mit Säurechloriden lassen sich am besten in indifferenten Lösungsmitteln mit tert. Amin, vor allem Triäthylamin (II), als säurebindendem Mittel durchführen; Carbonsäure- u. Sulfonsäureäthylenimide sind ziemlich unbeständig; *Methansulfonsäureäthylenimid* polymerisiert sich heftig bei 60—70°, *Adipyläthylenimid* gibt ein unlösl. Harz, das mit überschüssiger HCl *Adipinsäureädi-β-chloräthylamid* liefert. *N.N-Äthylenurethan* ist beständig. *Diäthylenharnstoff* konnte aus I u. COCl₂ dargestellt werden; er läßt sich unter bes. Vorsichtsmaßnahmen zu einem fast farblosen Prod. polymerisieren. Dialkylierte Carbaminsäurechloride, cycl. Carbaminsäurechloride u. Dicarbaminsäurechloride reagieren glatt mit I. *N.N-Disubstituierte N'.N'-Äthylenharnstoffe* geben mit HCl entsprechende *β-Chloräthylharnstoffe* u. zeigen nur geringe Tendenz zur Polymerisation. Überraschend ist die Beständigkeit des aus Cyanurchlorid erhaltenen *2.4.6-Triäthylenimino-1.3.5-triazins*. In POCl₃ u. Phosphorsäurediäthylamididichlorid lassen sich die Cl-Atome ebenfalls leicht durch I substituieren. *2.4.6-Tri-[perchlormethyl]-1.3.5-triazin* reagiert mit I ähnlich wie mit anderen Aminen unter Chloroformabspaltung; zunächst werden 2 I-Reste eingeführt, 2 weitere Moll. spalten dann zu *2.4-Di-[β-äthyleniminoäthylamino]-6-trichlormethyl-1.3.5-triazin* auf. Ähnlich reagiert Oxalester, wahrscheinlich über das Oxalsäureäthylenimid, zu *Oxalsäureädi-[β-äthyleniminoäthylamid]*. *2.4.6-Trinitroanisol* gibt mit I unter Ersatz der CH₃O-Gruppe *1-Äthylenimino-2.4.6-trinitrobenzol*. — Da die Alkylierung mit Halogenverbb. schwerer zu realisieren ist u. unter extremen Bedingungen meist zu heftigen Polymerisationserscheinungen führt, müssen selbst bei Verb. mit beweglichem Halogenatom für jede Rk. geeignete Bedingungen ausfindig gemacht werden, um monomere Substitutionsprodd. zu erhalten. — Additions-Rkk. an ungesätt. Verb. geht I sehr glatt ein: Keten gibt *Acetyläthylenimid*, Isoyansäure *Äthylenharnstoff*, der beim Schmelzen in heftiger Rk. zu einem in W. lösl. farblosen Harz polymerisiert. Ebenso können Isoyansäureester an I addiert werden; die *Monoalkyläthylenharnstoffe* zeigen im Gegensatz zu den Dialkyläthylenharnstoffen Polymerisationsneigung. *Zweiwertige Äthylenharnstoffe* aus Diisocyanaten sind in reiner Form wieder beständig, geben aber in der Wärme Polyharnstoffe. Auch *Triäthylenharnstoffe* wurden aus Triisocyanaten gewonnen; zusätzliche Kernsubstitution beim *symm. Benzoltriäthylenharnstoff* bewirkt mit steigender Zahl CH₂-Gruppen steigende Wasserlöslichkeit. Statt von Isocyanaten auszugehen, können auch N-Chlorcarbonsäureamide verwendet werden, die unter den Bedingungen des HOFMANNschen Abbaus mit I umgesetzt werden. Die Darst. von *alkylsubstituiertem I*, die mit Halogenalkylverbb. schwer zu realisieren ist, kann leicht mit ungesätt. Verb. erreicht werden, wobei jedoch wegen der Polymerisationsneigung nicht im sauren Medium gearbeitet werden darf. Bes. leicht reagieren α,β -ungesätt. Säuren u. ihre Derivate. Vinylmethylketon addiert 2 Mole I, wobei das Ketimid entsteht, das leicht unter Rückbildg. der Ketogruppe gespalten wird u. *β-Äthyleniminoäthylmethylketon* bildet. An Dien-systeme wird I nur bei Ggw. von Alkalimetallen addiert. — Die Rk. von C₆H₅COCl mit I wird über das Benzoyläthylenimmoniumchlorid verlaufen, das in Ggw. von Alkali *Benzoyläthylenimid* bildet, ohne Alkali jedoch zu *Benzoyl-β-chloräthylamid* führt; gleiches gilt für die Rk. mit anderen Carbonsäure- u. Sulfosäurechloriden, Chlorkohlensäureester u. Carbaminsäurechlorid. Ähnlich wird mit H₂S wahrscheinlich zunächst Äthylenimmoniumsulfid, dann *β,β'-Diaminodiäthylsulfid* gebildet, indem bei der Ringöffnung beider Ringe der anion. S an das C-Atom tritt; so wird aus H₂S u. I im Verhältnis 3:1 bei —30° *β-Mercaptoäthylamin* erhalten. In Carbonylverbb. als Lösungsmitteln bildet I mit H₂S *Thiazolidine*, u. zwar mit Ketonen 2.2-disubstituierte u. mit Aldehyden in 2-Stellung monosubstituierte Thiazolidine; mit α,β -ungesätt. Aldehyden bei nachfolgender Einw. von H₂S reagieren 2 Mole I, aus Crotonaldehyd entsteht z. B. *2-[2-Äthyleniminopropyl-1]-*

thiazolidin. — Mercaptane liefern mit I β -Aminoäthylsulfide; das mit Thioglykolsäure-ester prim. gebildete β -Aminoäthylcarbäthoxymethylsulfid kann nicht isoliert werden, da es unter Lactamringschluß sofort *Thiomorpholon*-(3) gibt. — Gegenüber Aminen ist I im Gegensatz zu Äthylenoxyd sehr beständig u. wird nur dann unter Ringsprengung angegriffen, wenn es am N substituiert ist. Bei wochenlangem Kochen von I u. Piperidin entstehen geringe Mengen *N*-[β -Aminoäthyl]-piperidin, analoges tritt ein bei wochenlangem Kochen von I selbst. — Katalyt. erregter H sprengt den I-Ring langsam bei Zimmertemp., schnell bei 50–60° zu *Äthylamin*, nicht jedoch N-alkyliertes I, so daß substituiertes I, das im Substituenten eine reduzierbare Gruppe enthält, ohne Angriff des I-Ringes katalyt. hydriert werden kann.

Versuche: *Methansulfonsäureäthylenamid*, C₂H₅O₂NS, aus 21,5 g Äthylenimin (I) u. 51 g Triäthylamin (II) in Bzl. durch Zutropfen von 57 g CH₃SO₂Cl in Bzl. bei 0–5°, Einengen bei 25–30° im Vakuum, da das rohe Öl bei schwachem Erwärmen heftig polymerisiert, Aufnehmen in Ae., Abtrennen vom Öl u. Abkühlen der Äthylätherlsg.; Ausbeute 63%; aus Ae. derbe, flächenförmige Kristalle, F. 31–32°; leichte Polymerisation beim Erhitzen über den F.; sehr leicht lösl. in W.; CH₃OH, Bzl., Aceton. — *N,N*-Äthylenurethan, C₂H₅O₂N, aus 54 g ClCOOC₂H₅ in Bzl. durch Zugabe zu 23 g I u. 52 g II in Bzl. bei 5–10°; Kp.₂₁ 60–63°; Ausbeute 60–65%; angenehm riechende Fl., wenig lösl. in W., leicht in organ. Lösungsmitteln. — Aus 43 g I u. 105 g II in Bzl. entstehen nach Zugabe einer Lsg. von 49 g COCl₂ in Bzl. unterhalb 10°, Einengen u. Hochvakuumdest. 72% *Diäthylenharnstoff*, C₆H₈ON₂, lange Nadeln, F. 39–41° (Ae.); leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln; ab 100° Polymerisation zu einem durchsichtigen, unschmelzbaren u. unlösl. Harz. — *N,N*-Diphenyl-*N,N'*-äthylenharnstoff, C₁₅H₁₄ON₂, aus 45 g I u. 103 g II in CH₂Cl₂ u. 231,5 g Diphenylcarbaminsäurechlorid in demselben Lösungsm.; Ausbeute 180 g; aus Cyclohexan flache Stäbchen, F. 79°; leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in H₂O. — 118 g *Diäthyläthylenharnstoff*, C₆H₁₀ON₂, werden aus 135,5 g *Diäthylcarbaminsäurechlorid* in Ae. durch Zugabe zu 45 g I u. 103 g II in Ae. erhalten; Kp.₁₁ 79°; reagiert stark alkal.; leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. — Ebenso *Dimethyläthylenharnstoff*, C₆H₁₀ON₂, zu 75% aus *Dimethylcarbaminsäurechlorid*; Kp.₁₁ 79°. — *N,N*-Di-*n*-butyl-*N,N'*-äthylenharnstoff, C₁₁H₂₂ON₂, Öl, Kp.₂ 94°; in W. unlösl., in organ. Lösungsmitteln leicht löslich. — *Tetramethylenäthylenharnstoff*, C₈H₁₂ON₂, aus 134 g des aus Pyrrolidin u. COCl₂ erhaltenen *Carbaminsäurechlorids* in Bzl. durch Zugabe zu 45 g I u. 103 g II in Bzl.; Ausbeute 110 g; Kp.₂ 86°; leicht lösl. in W.; die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch. — Ebenso *Pentamethylenäthylenharnstoff*, C₉H₁₄ON₂, Öl, Kp.₄ 98°. — *Hexamethylenäthylenharnstoff*, C₉H₁₆ON₂, Ausbeute 75%; Öl, Kp.₃ 114°. Daraus mit überschüssiger HCl *Hexamethylen- β -chloräthyl-harnstoff*, C₉H₁₇ON₂Cl, F. 104° (Cyclohexan). — *Piperazindicarbaminsäurediäthylenimid*, C₁₀H₁₆O₂N₄, aus 211 g des aus Piperazin u. COCl₂ gewonnenen *Dicarbaminsäurechlorids* in viel CH₂Cl₂ durch Zugabe zu 115 g I u. 300 g II in Ae.; aus Aceton kurze Stäbchen, F. 135°; leicht lösl. in W. mit alkal. Reaktion. — *2.4.6-Triäthylenimino-1.3.5-triazin*, C₆H₁₂N₆, durch Zugabe von 36,8 g Cyanurchlorid in Bzl. zu 26 g I u. 60,6 g II in demselben Lösungsm. unter Kühlung; hexagonale Kristalle mit Kristallbenzol, von dem sie im Vakuum befreit werden; aus Essigester Nadeln, Zers. bei 150°; Ausbeute 85–90%; leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. — *Phosphorsäuretriäthylenimid*, C₆H₁₂ON₃P, aus 26 g I u. 60 g II in Bzl. u. 30 g POCl₃ in Bzl.; Ausbeute 90%; Reinigung durch Hochvakuumdest.; F. 41°. — Ebenso *Phosphorsäurediäthylamid*, C₆H₁₄ON₂P, aus 75 g I, 165 g II u. 142,5 g *Phosphorsäurediäthylamidchlorid* in Bzl.; Ausbeute 92%; Öl, Kp.₁ 98–100°; in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. — *Phosphorsäureäthylesterdiäthylenimid*, C₆H₁₃O₂N₂P, entsteht zu 85% aus 46 g I, 110 g II u. 82 g *Phosphorsäureäthylesterdichlorid* in Bzl.; Fl., Kp._{1,3-1,4} 95–97°; in W. u. organ. Lösungsmitteln leicht löslich. — *Phosphorsäure-*n*-butylesterdiäthylenimid*, C₈H₁₇O₂N₂P, Ausbeute 97%; Kp._{0,8} 106–107°. — *2.4-Di- β -äthyleniminoäthylamino*-6-trichlormethyl-1.3.5-triazin, C₁₂H₁₈N₆Cl₃, aus 200 g I durch langsames Zugeben von 72 g 2.4.6-Tri-*perchlormethyl*-1.3.5-triazin bei 0–5° u. mehrstd. Kochen; Ausbeute 50 g; aus A. Nadeln, F. 169–170° (Zers.). — *1-Äthylenimino-2.4.6-trinitrobenzol* (mit F. Römer), C₆H₅O₃N₄, aus 50 g 2.4.6-Trinitroanisol u. 8,3 g I in CH₃OH; Ausbeute 50 g; F. 160–161° (A.-Bzl.). — Nach Zugeben von 30 g NaNH₂ in 43 g I + Bzl., 1/2 std. Erhitzen auf 50°, Zutropfen von 74 g *N*-[β -Chloräthyl]-piperidin bei 25–30°, 2std. Rk. bei 40°, Absaugen (bei Trockensaugen Selbstzündung des Rückstandes) u. Vakuumdest. werden 67,5% *N*-[β -Äthyleniminoäthyl]-piperidin, C₉H₁₅N₂, erhalten; Kp.₂ 82–85°; sehr leicht lösl. in W.; Polymerisation in saurer Lösung. — β - β -Diäthyleniminoäthylsulfid, C₈H₁₆N₂S, aus 43 g I in CH₃OH + K₂CO₃ durch Rk. mit 39 g β - β -Dichlordiäthylsulfid bei Siedetemp., 3std. Kochen, Absaugen u. Vakuumdest.; Ausbeute 80%; Kp.₁₂ 137–139°. — Werden 129 g I + 600 g II bei 5–10° mit 217 g ClCH₂COOCH₃ 16 Stdn. zur Rk. gebracht, so entstehen nach erneutem Versetzen

des Filtrats mit 86 g I u. 217 g Ester, 24std. Rk., Filtration, Beseitigung des überschüssigen II im Vakuum u. Dest. 72% *Äthyleniminoessigsäuremethylester*, C₅H₉O₂N, leicht bewegliche Fl., Kp.₂₄ 74°; leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. — *Acetyläthylenimid*, C₄H₇ON, durch 1—2std. Einleiten von 50 g Keten in 43 g I bei 25—30°; Kp.₂₀ 42°; Ausbeute 93%; leicht lösl. in allen Lösungsmitteln. — *Äthylenharnstoff*, C₃H₇O₂N₂, entsteht nach Zufließen von 43 g I in Ae. zu 43 g HNCO in Ae. unterhalb 0°; aus Aceton, F. 106°; leicht lösl. in W., weniger in A., Aceton, schwer in Ae., Bzn., Bzl. u. CCl₄; beim Schmelzen Polymerisation zu einem wasserlösl. Harz. — Ebenso *Methyläthylenharnstoff*, C₄H₉O₂N₂, aus 57 g CH₃NCO; Ausbeute 74%; Kp._{1.5} 85—87°. — *Äthyläthylenharnstoff*, C₅H₁₁O₂N₂, leicht bewegliche Fl., Kp.₈ 108—110°. — 125 g Cyclohexylisocyanat bilden in PAe. *Cyclohexyläthylenharnstoff*, C₉H₁₆O₂N₂, aus PAe., F. 81—82°. — 5 g vorst. Verb. liefern mit 25 cm³ Piperidin nach 5tägigem Stehen, Abdest. des überschüssigen Piperidins im Vakuum, Zugabe von HCl u. dann von NH₄OH *N-Piperidyläthyl-N'-cyclohexylharnstoff*, C₁₄H₂₇O₂N₃; F. 132° (Aceton); leicht lösl. in verd. Säuren. — 16,8 g Cyclohexyläthylenharnstoff geben mit 6 g Eisessig nach mehrstd. Stehen u. Lösen in warmem Ae. *N-Cyclohexyl-N'-[β-acetoxyäthyl]-harnstoff*, C₁₁H₂₀O₃N₂, F. 106—107° (W.). — *Stearyläthylenharnstoff*, C₂₁H₄₂O₂N₂, aus 8,6 g I in Aceton durch langsame Zugabe von 59 g Stearylisocyanat in Aceton; Ausbeute 60 g lockeres Kristallpulver, F. 69° (Aceton); schwer lösl. in W., leicht in A. u. CCl₄. — Läßt man in die Lsg. von 168 g 1.6-Hexamethylen-diisocyanat in Aceton unter Kühlung 86 g I in Aceton eintropfen, erhält man 89% *Hexamethylen-(1.6)-di-[N,N-äthylenharnstoff]*, C₁₂H₂₂O₂N₄, F. 106° (Aceton oder Essigester); leicht lösl. in W.; Polymerisation beim Erhitzen über den F. zu einem unlösl., nicht schmelzbaren Harz; 50 g der Verb. geben in A. mit 50 g n-Butylamin nach 1std. Kochen, Abdest., Ausziehen mit HCl u. Alkalisieren des sauren Filtrats *Hexamethylen-(1.6)-N',N''-di-[butylaminoäthyl]-diharnstoff*, C₂₀H₄₄O₂N₆, F. 161° (W.); leicht lösl. in verd. Säuren. — Aus 1.4-Tetramethylen-diisocyanat entsteht *1.4-Tetramethylen-di-[äthylenharnstoff]*, C₁₀H₁₈O₂N₄, in 90% ig. Ausbeute; F. 122° (Aceton). — *Oktamethylen-(1.8)-di-[äthylenharnstoff]*, C₁₄H₂₆O₂N₄, F. 104°. — *Diphenylmethan-4.4'-di-[äthylenharnstoff]*, C₁₉H₂₀O₂N₄, aus 83 g Diphenylmethan-4.4'-diisocyanat in Aceton u. 35 cm³ I in Aceton bei 10—20° zu 90%; aus A. Blättchen, Sinterung bei 168—169° unter Polymerisation; schwer lösl. in H₂O. — 32 g 1-Methylbenzol-2.4.6-triisocyanat führen in Aceton bei 0—5° mit 26,5 cm³ I zu 90% *Toluol-2.4.6-tri-[äthylenharnstoff]*, C₁₆H₂₀O₃N₆; Sinterung bei 128—130°; schwer lösl. in kaltem, gut in 70—80° warmem H₂O. — Ebenso *Benzol-1.3.5-tri-[äthylenharnstoff]*, aus Aceton Nadeln, Sinterung bei 168—170°; auch in heißem W. nur wenig löslich. — *1.3-Dimethylbenzol-2.4.6-tri-[äthylenharnstoff]*, C₁₇H₂₂O₃N₆, wird aus 72 g I in Essigester u. 1.3-Dimethylbenzol-2.4.6-triisocyanat bei 0—5° erhalten; Ausbeute 87%; gut lösl. in W.; Sinterung u. Polymerisation bei 160—170°. — *1.3.5-Trimethylbenzol-2.4.6-tri-[äthylenharnstoff]* wird in Acetonlsg. dargestellt; Kristalle, gut in kaltem W. löslich. — Nach Einfließen von 135 g I in 258 g Acrylsäuremethylester unter Kühlung, 6std. Erhitzen auf 70—80° u. Vakuumdest. werden 90% *β-Äthyleniminopropionsäuremethylester*, C₆H₁₁O₂N, gewonnen; alkal., mit W. mischbare Fl., Kp.₁₅ 76°. — *β-Äthyleniminobuttersäuremethylester*, C₇H₁₃O₂N, aus 200 g Crotonsäuremethylester u. 108 g I durch 48std. Erhitzen auf 75°; Ausbeute 85%; in W. lösl. Fl., Kp.₅ 57—58°. — *β-Äthyleniminopropionsäurenitril*, C₅H₈N₂, aus 106 g Acrylnitril durch Eintropfen von 103 g I bei 30—40°, mehrstd. Stehen u. Vakuumdest.; Ausbeute 90%; Kp.₁₀ 80—82°; lösl. in Wasser. — Ähnlich wird *β-Äthyleniminopropionsäureamid*, C₅H₁₀O₂N₂, aus 35 g Acrylamid in Essigester nach Eintropfen von 25 g I bei 25—30° gewonnen; aus Essigester oder Aceton Kristalle, F. 104—106°; Ausbeute 70%; leicht lösl. in W. u. C₂H₅OH. — Nach Versetzen von 33,5 g Crotonamid (F. 162—164°) u. 52 cm³ I mit wenigen Tropfen einer konz. NaOCH₃-Lsg. u. 1—2std. Kochen bilden sich 60% *β-Äthyleniminobuttersäureamid*, C₆H₁₂O₂N₂, als glitzernde Kristalle, F. 142—143° (A. oder Essigester); leicht lösl. in W., A. u. CH₃OH, schwer in Ae., Bzl., Bzn. u. Aceton. — *Äthyleniminobernsteinsäurediäthylester*, C₁₀H₁₇O₄N, aus 172 g Fumarsäureester + 1 g NaOCH₃ u. 60 g I bei 45—50° durch 5std. Rk. in 94% ig. Ausbeute; wird auch aus Maleinsäureester erhalten; Kp._{0.4} 103—105°; mit W. mischbar. — *β-Äthyleniminoäthylmethylketon*, C₆H₁₁ON, aus 86 g I u. 70 g Methylvinylketon in mehrstd. Rk. bei 15—20° über das Addukt, das ein weiteres Mol I angelagert hat, welches es beim Erhitzen abgibt; Kp.₁₅ 67°; mit W. zu einer schwach alkal. Lsg. mischbar; leichte Polymerisation mit Säuren. — Aus 59 g Divinylsulfon entstehen durch Zugabe zu 64,5 g I bei 15—20°, Beseitigung des überschüssigen I im Vakuum u. Hochvakuumdest. 83% *β,β'-Di-[äthylenimino]-diäthylsulfon*, C₈H₁₆O₂N₂S, als in W. leicht lösl. Fl., Kp._{0.1} 140°, die bald erstarrt. — Werden 3 g Na in 258 g I u. danach 312 g Styrol nach u. nach bei 40—45° eingetragen, kann man durch 5std. Nachrühren, Abtrennen des nicht gelösten Na u. fraktionierte Dest. 89% *N-[β-Phenyläthyl]-äthylenimin*, C₁₀H₁₃N, isolieren; leicht bewegliche Fl. mit durchdringendem

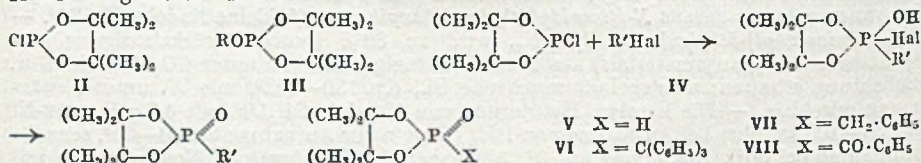
Geruch, Kp.₆ 89°. — *Methansulfonsäure-β-chloräthylamid*, C₂H₅O₂NCIS, aus 229 g Methansulfochlorid in CH₃OH durch Zugabe von 86 g I in demselben Lösungsm. unterhalb 0°; Öl, Kp.₃₋₄ 145—150°; Ausbeute 165 g; leicht lösl. in W. u. organ. Lösungsmitteln. — Ebenso *Benzolsulfonsäure-β-chloräthylamid*, C₆H₁₀O₂NCIS, f. 70° (CCl₄). — *Di-β-chloräthylharnstoff*, C₆H₁₀ON₂Cl₂, durch Einleiten von 70 g COCl₂ in 300 cm³ Aceton bei 0°, Eintropfen von 60 g I in Aceton bei -10°, zuletzt bei 30°; Ausbeute 55—60 g; aus A. lange Kristalle, F. 127°; schwer lösl. in W., leichter in A. u. Aceton. — Ebenso *β-Chloräthylethan* aus ClCOOC₂H₅, Kp.₂₂ 116—120°; Ausbeute fast quantitativ. — Aus 70 g C₆H₅COCl in Chlf. wird mit 21,5 g I unterhalb 0° *Benzoyl-β-chloräthylamid*, C₉H₁₀ONCl, F. 103°, gebildet. — *Oxalyl-di-β-chloräthylamid*, C₆H₁₀O₂N₂Cl₂, aus Eisessig, F. 200°. — *Adipyl-di-β-chloräthylamid*, C₁₀H₁₈O₂N₂Cl₂, F. 151° (A.); Ausbeute 85%. — *β-Mercaptoäthylamin*, a) aus 1200 cm³ CH₃OH bei -60 bis -70° durch Einleiten von 600 g H₂S, sehr langsame Zugabe von 215 g I bei derselben Temp., Erwärmen auf -30° u. nach einigen Stdn. auf Zimmertemp. u. Abdest. des CH₃OH; Ausbeute 70—80%; b) aus 86 g I in CH₃OH durch Einleiten von 75 g H₂S bei -60°; Ausbeute 93 g; F. 98°. — *2,2-Dimethylthiazolidin*, C₆H₁₁NS, aus 86 g I in Aceton durch 3std. Einleiten von 68 g H₂S bei 10—20°, Kolonnendest. u. nochmalige Vakuumdest. des Prod.; Ausbeute 90%; Kp.₁₁ 61°; leicht bewegliche Fl. mit widerwärtigem Geruch, leicht lösl. in W., wird durch NaOH wieder ausgeschieden. — *2,2-[Pentamethylen-1,5]-thiazolidin*, C₈H₁₅NS, aus 86 g I in Cyclohexanon durch Einleiten von 78 g H₂S bei 50°; Ausbeute 83%; Öl, Kp.₂₋₃ 98 bis 100°; in W. schwer lösl. mit alkal. Rk.; Salze leicht löslich. — In weniger guter Ausbeute entsteht ebenso aus Acetophenon *2-Methyl-2-phenylthiazolidin*, C₁₀H₁₃NS, in verd. Säuren lösl. Öl, Kp.₃ 113—115°. — Werden 86 g I zu 500 g Acetessigester gegeben u. dann bei 30° 68 g H₂S eingeleitet, können nach Zugabe von Na₂SO₄ 1std. Rühren u. Vakuumdest. 70% *2-Methyl-2-carbäthoxymethylthiazolidin*, C₈H₁₅O₂NS, gewonnen werden; Öl, Kp. 124—127° im Vakuum; schwer lösl. in W., leicht in verd. Säuren, aus denen Alkali die Verb. wieder ausscheidet. — *2-Methylthiazolidin*, C₄H₉N₂S, zu 50,5% aus 43 g I in CH₃OH durch Zutropfen von 44 g CH₃CHO, Einleiten von H₂S bei 5—10°, 1—2std. Rühren u. Dest.; stinkende Fl., Kp. 62—65°; leicht lösl. in W. mit alkal. Rk.; Alkalien scheiden die Verb. wieder aus. — *2-[2-Äthyleniminopropyl-1]-thiazolidin*, C₈H₁₆N₂S, aus 35 g Crotonaldehyd in Bzl. u. 43 g I bei 15—25° durch nachheriges Einleiten von 17 g H₂S u. Vakuumdest.; Öl, Kp._{0,1} 96—100°; mischbar mit W., Alkalien scheiden wieder aus. — *3-Keto-1,4-thiazan (Thiomorpholon-3)*, C₄H₇ONS, durch Zugeben von 129 g I zu 240 g Thioglykolsäureester bei 50—60° u. 2tägige Rk. bei Zimmertemp.; Ausbeute 65%; aus Essigester lange Spieße, F. 87—89°; unzerr. im Vakuum destillierbar. — *β-Amino-β'-carbäthoxydiäthylsulfid*, C₇H₁₅O₂NS, aus 43 g I u. 67 g β-Mercaptopropionsäureäthylester bei 40—45°; Ausbeute 80—85%; Kp._{0,5-0,6} 115—118°; Öl, mit W. mischbar. — *N-[β-Aminoäthyl]-piperidin*, C₇H₁₀N₂, durch 24tägiges Kochen von 384 g Piperidin u. 97,5 g I unter CO₂-Ausschluß, Abdest. der unveränderten Ausgangsprod. u. fraktionierte Vakuumdest.; Kp.₁₅ 74—75°; Ausbeute 30 g; mischbar mit W. zu einer alkal. reagierenden Lsg.; Wiederausscheidung durch Alkali. Mit Cyclohexylisocyanat entsteht daraus *N-Piperidyläthylcyclohexylharnstoff*; kleine Nadeln, F. 132°. — *N-[β-Aminoäthyl]-äthylenimin*, C₄H₁₀N₂, wird zu 80% (unter Berücksichtigung unveränderten Ausgangsmaterials) aus I durch 15tägiges Kochen unter CO₂-Ausschluß u. Belichtung erhalten; an der Luft rauchende Fl., Kp. 130—132°, mit W. unter Erwärmen mischbar. — Die katalyt. Hydrierung von 43 g I in CH₃OH mit 4,3 g RANEY-Ni bei 50—100 at führt bei Aufnahme von 1 H₂ (Beginn der Aufnahme bei 40—50°, schnelle Aufnahme bei 60°), Abkühlung auf 0°, Abtrennen des Katalysators, Neutralisation mit HCl u. Eindampfen über das Hydrochlorid zu 35—40 g C₂H₅NH₂, Kp. 17°. — Werden 96 g β-Äthyleniminopropionsäurenitril bei 100 at mit RANEY-Ni in CH₃OH hydriert, können nach Beendigung der H₂-Aufnahme 80% *N-[γ-Aminopropyl]-äthylenimin*, C₅H₁₂N₂, isoliert werden; Kp.₁₉ 61—62°. Aus dem Rückstand 15 g *Di-[γ-äthyleniminopropyl]-amin*, C₁₀H₂₁N₂, Kp._{0,2} 82°. Das Hauptprod. gibt in Essigester mit Oxalester das entsprechende *Oxamid*, C₁₂H₂₂O₂N₂, glänzende, leicht in W. lösl. Kristalle, F. 139°. (Liebigs Ann. Chem. 566. 210—44. 25/2. 1950. Farbwerke Höchst, Zentrallabor.) NITZSCHKE. 910

Th. Lieser und Gerhard Beck, *Bisdiazoalkane*. Zwecks Gewinnung energiereicher bifunktioneller Verb. wurden aus α,ω-Diaminen über die entsprechenden Polymethylen-diharnstoffe u. -diurethane *Bisdiazoalkane* mit 2—8 C-Atomen hergestellt u. ihre Umsetzungsprod. untersucht. Die Zersetzlichkeit nimmt in dieser Verbindungsgruppe mit der Verkürzung der CH₂-Kette zu, so daß das *Bisdiazoäthan* nur durch seine Reaktionsprod. C₂H₂ oder 1,2-Äthylendioxybenzol nachgewiesen werden kann. Bei der therm. Zers. des 1,6-*Bisdiazohexans* vereinigen sich die unter N₂-Entw. freiwerdenden Valenzen zu Doppelbindungen in 1,6-Stellung, wobei die Mol.-Größe mit der Temp. steigt. Die Vernetzung der Hauptvalenzketten der Cellulose mit dieser Verb. mißlang.

Versuche: *1,6-Bisdiazohezan* (I): Hexamethylendiamindihydrochlorid wurde in wss. Lsg. bei p_H 9 mit 2KCNO u. Na- oder besser mit Äthyl- oder Amylnitrit in A. in *Hexamethylendinitrosodiharnstoff*, C₆H₁₆O₂N₂, übergeführt; Kristalle aus Methanol, F. 130°; durch vorsichtige alk. Spaltung bei 0° unter Ae. entstand daraus I, ein tief orange-farbenes Öl, das sich bei 10° unter N₂-Entw. zersetzte u. bei höheren Temp. verpuffte; unter den Zersetzungsprod. trat *Cyclohexen*, Kp. 82—84°, auf. *Hexamethylenglykol-(1,6)-diphenyläther*, C₁₈H₂₂O₂, aus I u. Phenol, Nadelchen, F. 83°. *Hexamethylenglykol-(1,6)-di-β-naphthyläther*, C₂₆H₂₆O₂, analog mit β-Naphthol, Kristalle aus Bzl., F. 152,5°. Methanol bildet in der Kälte mit I sofort u. a. *Hexamethylenglykol-(1,6)-dimethyläther*; in Ggw. von Ae. tritt Rk. erst auf CaCl₂-Zusatz ein; das Reaktionsprod. hatte 24,7% OCH₃ u. entfärbte Br₂. — *Bisdiazoäthan*: Äthylendiharnstoff lieferte mit Äthylnitrit nur sehr unreinen *Äthylendinitrosodiharnstoff*, F. 170°, Reinigung mit Zers. verbunden. Auch das *Äthylendinitrosodiurethan* ist leicht zersetzlich. Spaltung der Dinitrosoverb. mit KOH in Mischung mit Brenzcatechin in tiefgekühltem Ae. liefert zu 1% *1,2-Äthylendioxybenzol*, Kp. 213—217. — *1,3-Bisdiazopropan*, aus dem Dinitrosodiharnstoff, F. 123° (Zers.), erhalten aus Trimethylendiharnstoff mit NaNO₂, oder aus *Trimethylendinitrosodiurethan*, gelbes Öl, erhalten aus Glutarsäurediazid mit Äthylnitrit, durch Spaltung mit alkoh. Kali. Die zersetzliche Bisdiazoverb. lieferte mit Phenol *Trimethylenglykol-(1,3)-diphenyläther*, Blättchen, F. 61°. — *1,4-Bisdiazobutan*: Tetramethylendiharnstoff, durch Abbau des Adipinsäurediazids erhalten, wurde in Ae. mit nitrosen Gasen oder in A. mit Äthyl- oder Amylnitrit behandelt; *Tetramethylendinitrosodiharnstoff*, hellgelbe Kristalle aus A., F. 145° (Zers.), durch Nitrosierung des Diharnstoffs. Die Bisdiazoverb. daraus ist ein gelbes, sehr zersetzliches Öl, das mit Phenol *Tetramethylenglykol-(1,4)-diphenyläther* gab, glänzende Blättchen, F. 98°. — *1,5-Bisdiazopentan*, analog aus dem Pentamethylendiurethan oder -diharnstoff (*Dinitrosoverb.* F. 145°). *Pentamethylenglykol-(1,5)-diphenyläther*, F. 48°. — *1,7-Bisdiazoheptan*, gelbes zersetzliches Öl; das Vorprod., *Heptamethylendiurethan*, wurde aus Diaminoheptan u. Chlorameisensäureester mit Alkali erhalten, federartige Kristalle, F. 57—60°. — *1,8-Bisdiazoocetan*, analoge Eigg. u. Herst. aus *Sebacin-säuredihydrazid* über das *Oktamethylendiurethan*. *Oktamethylenglykol-(1,8)-diphenyläther*, wachsartige Täfelchen aus A., F. 83°. (Chem. Ber. 83. 137—41. April 1950. Frankfurt a. M., Univ., Inst. für Organ. Chemie.)

SCHULENBURG 910.

A. Je. Arbusow und M. M. Asanowskaja, *Darstellung und Eigenschaften der Ester der tetramethyläthylenglykolphosphorigen Säure*. *Tetramethyläthylenglykol* (I) reagiert mit PCl₃ in Ggw. von Pyridin in äther. Lsg. unter Bldg. des *Chlorids der tetramethyläthylenglykolphosphorigen Säure* (II), das bei Einw. von Alkoholen die *Ester der Säure* (III) liefert. Diese werden auch durch Umsetzung von I mit dem MENSCHUTKINSCHEN Chloriden (ROPCl₂) erhalten. Die Ester setzen sich mit Triphenylbrommethan, Benzylchlorid u. Benzoylchlorid nach dem Schema IV unter Bldg. der entsprechenden Ester der Tetramethyläthylenglykolphosphinsäuren um u. liefern mit W. die freie Säure, die auch aus II mit W. gebildet wird.



Versuche: *Chlorid der tetramethyläthylenglykolphosphorigen Säure* (II), C₆H₁₂O₂ClP, aus I u. PCl₃ in äther. Pyridinlsg., farblose, leicht bewegliche Fl., Kp.₁₃ 81,5—82°, D₄²⁰ 1,1586, n_D²⁰ 1,4720; raucht stark an der Luft, setzt sich mit W. unter starker Erwärmung u. an der Luft schnell zu I um. *Methylester* (IX), C₇H₁₅O₂P, aus I u. *Methoxydichlorphosphin*, farblose, leicht bewegliche Fl. mit an Trimethylphosphit erinnerndem Geruch, Kp.₁₂ 91—92,5°, D₄²⁰ 1,0469, n_D²⁰ 1,4417. *Äthylester* (X), C₈H₁₇O₂P, aus II u. A., leicht bewegliche Fl., Kp.₁₄ 75—76°, D₄²⁰ 1,0156, n_D²⁰ 1,4392. *n-Propylester* (XI), C₉H₁₉O₂P, aus I u. *Propoxydichlorphosphin*, farblose Fl. mit an Alkylphosphit erinnerndem Geruch, Kp._{11,5} 84,5—86°, D₄²⁰ 0,9981, n_D²⁰ 1,4406. *n-Butylester* (XII), C₁₀H₂₁O₂P, aus I u. *Butoxydichlorphosphin*, Ausbeute 66,5%, Kp._{14,5} 105—106,5°, D₄²⁰ 0,9780, n_D²⁵ 1,4413. — *Tetramethyläthylenglykolphosphorige Säure* (V), C₆H₁₂O₂P, durch Einw. von schwach mit HCl angesäuertem W., sehr hygroskop., an der Luft rasch zerfließende weiße, viereckige Prismen vom F. 106,5—108°, leicht lösl. in Dioxan, schwerer lösl. in sd. PAe., unlösl. in Ae. u. Benzol. — *Tetramethyläthylenglykolester der Triphenylmethylphosphinsäure* (VI), C₂₅H₂₇O₃P, aus IX oder XI u. *Triphenylbrommethan* in Bzl., Kristalle vom F. 231—231,5°, leicht lösl. in sd. Bzl., schwerer lösl. in sd. Ligroin, unlösl.

in Äther. — *Tetramethyläthylenglykolester der Benzylphosphinsäure* (VII), C₁₃H₁₀O₃P, aus XII u. *Benzylchlorid* im zugeschmolzenen Rohr bei 160°, weiße, nadelförmige Kristalle vom F. 115—116,3°, leicht lösl. in Bzl., PAe., schwerer lösl. in sd. Äther. — *Tetramethyläthylenglykolester der Benzoylphosphinsäure* (VIII), C₁₃H₁₂O₄P, aus IX, X oder XI u. *Benzoylchlorid*, hygroskop. weiße Prismen vom F. 90—91°, lösl. in Bzl., sd. Ae. u. Ligroin. *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, gelbe Nadelchen vom F. 194,5—195,5° aus CH₃OH. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 473—79. Sept./Okt. Kasan, Uljanow-Lenin-Univ., chem.-wiss. Butlerow-Forschungsinst.) FÜRSTER, 950

W. B. Whalley, *Organische Fluorverbindungen*. 1. Mitt. *Oxyderivate des Benzotrifluorids*. Verf. zur Darst. von *3,5-Dioxy-* (III), *2,5-Dioxy-* (IX), *3-Oxy-4-methoxy-* (XI) u. *2,5-Dioxy-4-methoxybenzotrifluorid* (XII) u. einigen ihrer Derivv. werden beschrieben. Erwartungsgemäß ist III sehr reaktionsträge. Es ist der HOESCH-Kondensation mit Methylcyanid nicht zugänglich u. gibt nach GATTERMANN nur schwierig den Aldehyd V. Gegen 30% ig. KOH ist III auch bei längerem Kochen beständig. IX geht bereits in Berührung mit kalter 2nNaOH durch Hydrolyse der CF₃-Gruppe in 2,5-Dioxybenzoesäure über; XII liefert ebenfalls die entsprechende Säure. Bei dem Vers., XI mittels HJ zu demethylieren, wird die CF₃-Gruppe hydrolysiert u. es entstehen 3-Oxy-4-methoxybenzoesäure u. HF. Es gelingt nicht, in *m-Oxybenzotrifluorid* (XIII) eine Nitrogruppe einzuführen; unter milden Reaktionsbedingungen findet keine Rk. statt; unter schärferen Bedingungen entstehen Polynitrophenole. Bei der Nitrierung von *m-Aminobenzotrifluorid* in Ggw. von H₂SO₄-Überschuß bilden sich nur amorphe Stoffe; in H₂SO₄-CH₃COOH-Lsg. entsteht eine *Dinitroverb.* C₇H₄O₄N₂F₃, aus der sich mit Essigsäureanhydrid-Pyridin ein *Acetat* (goldgelbe Nadeln, F. 149° unter Zers.) darstellen läßt.

Versuche: *3-Nitro-5-oxybenzotrifluorid* (I), C₇H₅O₃NF₃, durch Diazotierung von *3-Nitro-5-aminobenzotrifluorid* (IV) in H₂SO₄ u. Eingieße in sd. CuSO₄-Lsg.; blaßgelbe Nadeln, F. 92°, Kp._{0,5} 135°. — *3-Amino-5-oxybenzotrifluorid* (II), C₇H₆ONF₃, durch Kochen von I in A. mit alkoh. Na₂S-Lsg.; lederfarbene Nadeln, F. 81°. — *3-Acetamido-5-acetoxybenzotrifluorid*, C₁₁H₁₀O₅NF₃, durch Acetylierung von II mit Essigsäureanhydrid-Pyridin; Nadeln, F. 138°. — *3,5-Dioxybenzotrifluorid* (III), C₇H₅O₂F₃ · H₂O, durch Diazotierung von II; aus Bzl. Prismen, F. 54°. Die wasserfreie Verb. C₇H₅O₂F₃, F. 65°, erhält man durch mehrmalige Sublimation im Hochvakuum; sie ist in W. u. A. leicht lösl., in Bzl. mäßig lösl., in Leichtbenzin schwer lösl. u. gibt eine tiefviolette Fe-Reaktion. *Di-p-nitrobenzoat*, C₂₁H₁₁O₈N₂F₃, aus Essigsäure oder A. Nadelrosetten, F. 166°. *Bisphenylazoderiv.*, C₉H₁₃O₂N₄F₃, aus Äthylacetat rote Nadeln, F. 233—234° unter Zersetzung. — *3,5-Diaminobenzotrifluorid*, C₇H₇N₂F₃, durch Red. einer alkoh. Lsg. von 3,5-Dinitrobenzotrifluorid mit H₂ über Pd-Holzkohle; lange dünne Nadeln, F. 88°. *Diacetylverb.*, C₁₁H₁₁O₂N₂F₃, aus Methanol hexagonale Tafeln, F. 298°. — *2,4-Dioxy-6-trifluormethylbenzaldehyd* (*3,5-Dioxy-2-formylbenzotrifluorid*) (V), C₈H₅O₃F₃, durch langsame Zugabe von AlCl₃ zu einer Mischung aus III, Zn(CN)₂, HCN u. Bzl. bei 0° u. Einleiten von HCl; Prismen, F. 147°; rötlichbraune Fe-Rk. in Alkohol. — *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₁₄H₉O₆N₄F₃, aus A. kleine scharlachrote Nadeln, F. 276° unter Zersetzung. — *3-Chlor-5-nitrobenzotrifluorid* (VI), durch Diazotierung von IV in HCl; Kp.₇₆₀ 206—208°. — *3-Chlor-5-acetamidobenzotrifluorid*, C₉H₇ONClF₃, durch Red. von VI mit Sn u. HCl u. Acetylierung der erhaltenen Aminoverb.; aus wss. A. Nadeln, F. 134°. — *2-Nitro-5-oxybenzotrifluorid* (VII), C₇H₄O₃NF₃, durch Diazotierung von 2-Nitro-5-aminobenzotrifluorid (X) in H₂SO₄; Prismen, F. 72°; Kp._{0,01} 135—138°. — *2-Amino-5-oxybenzotrifluorid* (VIII), C₇H₆ONF₃, durch Red. von VII mit alkoh. Na₂S-Lsg. oder mit Sn u. HCl; Prismen, F. 158°. — *2-Acetamido-5-acetoxybenzotrifluorid*, C₁₁H₁₀O₅NF₃, durch Acetylierung von VIII mit Essigsäureanhydrid-Pyridin; aus wss. Methanol lange Nadeln, F. 142°. — *2,5-Dioxybenzotrifluorid* (IX), C₇H₅O₂F₃, durch Diazotierung von VIII oder durch Oxydation von *m-Oxybenzotrifluorid* mit K₂S₂O₈; dünne Nadeln, F. 109°; leichtlösl. in W., Aceton u. A., wenig lösl. in Leichtbenzin; olivgrüne Fe-Rk.; im Hochvakuum als dicke Prismen sublimierend. *Di-p-nitrobenzoat*, C₂₁H₁₁O₈N₂F₃, aus Eisessig Nadelbüschel, F. 230°. — *5-Chlor-2-nitrobenzotrifluorid*, C₇H₄O₂NClF₃, durch Diazotierung von X in HCl; Kp.₇₆₀ 222—224°. — *5-Chlor-2-acetamidobenzotrifluorid*, C₉H₇ONClF₃, durch Red. der vorst. Nitroverb. mit Sn u. HCl u. Acetylierung der entstandenen Aminoverb. mit Essigsäureanhydrid; aus verd. Methanol Nadeln, F. 148°. — *3-Oxy-4-methoxybenzotrifluorid* (XI), durch Diazotierung von 3-Amino-4-methoxybenzotrifluorid in H₂SO₄, Kp.₁₅ 104—105°. *p-Nitrobenzoat*, C₁₅H₁₀O₅NF₃, aus wss. A. Prismen, F. 120°. — *2,5-Dioxy-4-methoxybenzotrifluorid* (XII), C₈H₇O₃F₃, durch Oxydation von XI mit K₂S₂O₈, kleine Nadeln, F. 136°, in W. wenig lösl., in A., Aceton u. Ae. leicht löslich. *Di-p-nitrobenzoat*, C₂₂H₁₃O₈N₂F₃, aus Eisessig gefiederte Nadeln, F. 227°. — *m-Chlorbenzotrifluorid*, C₇H₄ClF₃, durch Diazotierung von 3-Aminobenzotrifluorid in HCl; Kp.₇₆₀ 136—138°. — *2-Phenylazo-5-oxybenzotrifluorid*, C₁₃H₉ON₂F₃, durch Diazo-

tierung von Anilin u. Kupplung mit XIII; aus Essigsäure rotbraune Nadeln, F. 118° unter Zersetzung. — Beim Schmelzen mit Na-Hydrosulfit liiert es VIII. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3016—20. Nov. Liverpool, Univ.) FORCHE. 1020

J. H. Wilkinson, *Einige Reaktionen des 3.5-Dijodanisaldehyds*. Vf. versuchte, die zu 3.5-Dijodtyrosin analoge Sulfonsäure zu synthetisieren. 3.5-Dijodanisaldehyd (I) wurde aus 3.5-Dijod-4-oxybenzaldehyd dargestellt u. nach MEERWEIN-PONNDORF zu 3.5-Dijod-p-methoxybenzylalkohol reduziert. Mit Nitromethan gab I 3.5-Dijod-β-nitro-4-methoxy-styrol, jedoch reagiert er nicht mit NaHSO₃. Die Bisulfitverb. von Anisaldehyd u. Phenylacetaldehyd geben mit NH₃ (MCILWAIN, C. 1942. I. 602) die zu p-Methoxyphenylglykoll bzw. Phenylalanin analogen Sulfonsäuren.

Versuche: 3.5-Dijodanisaldehyddimethylacetal, C₁₀H₁₂O₃J₂, aus 20 g 3.5-Dijod-4-oxybenzaldehyd in Methanol u. 16 cm³ Dimethylsulfat durch Zugabe von 8 g NaOH in 15 cm³ W. u. Verdünnen mit W.; 11,5 g, aus PAe. schwachgelbe Rhomben, F. 66°. Ansäuern der alkal. Lsgg. lieferte 7,3 g Aldehyd zurück. — I, C₈H₆O₂J₂, aus dem Dimethylacetal mit 2nHCl; aus Bzl. Nadeln, F. 124°, wenig lösl. in PAe.; beim Erhitzen über F. erfolgt schnelle Umwandlung in 3.5-Dijodanisäure, F. 253°; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₀O₆N₂J₂, aus wss. Dioxan orangefarbene Prismen, F. 270° (Zers.); kaum lösl. in den meisten Lösungsmitteln. — α-Amino-α-[3.5-dijod-4-methoxyphenyl]-methansulfonsäure konnte aus I in A. durch 2std. Schütteln mit NaHSO₃-Lsg. nicht dargestellt werden. — 3.5-Dijod-p-methoxybenzylalkohol, C₈H₉O₂J₂: I wurde in üblicher Weise mit Al-Isopropylat in wasserfreiem Isopropylalkohol nach MEERWEIN-PONNDORF red.; Ausbeute 98%. Aus Bzn. Nadeln, F. 82°; leicht lösl. in A. u. Benzol. — Daraus 3.5-Dijod-4-methoxybenzylchlorid, C₈H₇OClJ₂, mit SOCl₂ in Bzl.; 93% Ausbeute; aus Bzn. Nadeln, F. 74—75°, leicht lösl. in fast allen organ. Lösungsmitteln. Ein Kondensationsvers. mit Malonester bei Ggw. von 1 Äquivalent NaOC₂H₅ schlug fehl. — 3.5-Dijod-β-nitro-4-methoxystyrol, C₉H₇O₃NJ₂, aus 4 g I in A. mit 0,62 g Nitromethan bei 0° nach Zugabe von 5n NaOH in 50% ig. A. unterhalb 10°, Verdünnen mit Eiswasser, Abfiltrieren unverbrauchten Aldehyds u. Zugabe des Filtrats zu 2nHCl; Ausbeute 41%; aus 20% ig. A. schwachgelbe Nadeln, F. 149°. Das Nitrostyrol liefert in Dioxanlsg. mit NaHSO₃ Lsg. wahrscheinlich 2-nitro-1-[3.5-dijod-4-methoxyphenyl]-äthan-1-sulfonsaures Na; das stark wasserlösl. Prod. konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. — α-Amino-α-[p-methoxyphenyl]-methansulfonsäure, C₈H₁₁O₂NS; Das I-Bisulfitprod. wurde bei 20° mit NH₃ (D. 0,88) 1½ Stdn., dann ½ Stde. bei 50° im Rohr behandelt. Die Mischung wurde gekühlt, filtriert u. bei 0° mit 10nHCl angesäuert. Der Nd. wurde mit 50% ig. A. u. Ae. gewaschen u. bei 20/15 mm getrocknet; Ausbeute 24%. Umkristallisation aus W. unterhalb 70° liefert Nadeln, leicht lösl. in W., F. 123° (Zers.). — α-Amino-β-phenyläthansulfonsäure, C₉H₁₁O₂NS, wurde auf ähnliche Weise aus Phenylacetaldehyd synthetisiert; kaum lösl. in W., beim Erhitzen zur Beschleunigung der Lsg. Zers. zu einer sehr leicht lösl. Substanz, wahrscheinlich dem NH₄-Salz der α-Oxysäure; Reinigung der erhaltenen Substanz durch Verreiben mit W., A., Ae. führte zu einem Pulver, F. 147° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 2370—71. Sept. London, Univ., Westminster Med. School, Dep. of Chem. Pathol.) HECKER. 1050

Chas. T. Lester und Edgar C. Suratt, *Ketone, Carbinole und Kohlenwasserstoffe, die die p-Xylylgruppe enthalten*. Es werden Ketone, R₁COR₂, Carbinole, R₁CXOXR₂ u. KW-stoffe, R₁CH₂R₂, mit R₁ = p-Xylyl u. R₂ = n-Alkyl (CH₃—C₇H₁₃) dargestellt u. deren physikal. Eig. bestimmt.

Versuche (Ausbeute in []): Propionylchlorid, dargestellt aus Propionsäure u. PCl₅, die höheren Säurechloride aus den entsprechenden Säuren u. SOCl₂. — Ketone, dargestellt nach BLATT (Org. Syntheses, 2. [1943.] 3): p-Xylylmethylketon, Kp., 101°, n_D²⁰ 1,5245, D.²⁰ 0,9870; [52,1%]; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 99—100°; Semicarbazon, F. 168—169°. p-Xylyläthylketon, Kp., 106°, n_D²⁰ 1,5183, D.²⁰ 0,9730; [70,5%]; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 79—80°; Semicarbazon, F. 170—171°. p-Xylylpropylketon, Kp., 119°, n_D²⁰ 1,5124, D.²⁰ 0,9577; [65,5%]; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, F. 115—116°; Semicarbazon, Öl. Die 2.4-Dinitrophenylhydrazone, Semicarbazone u. Oxime der folgenden Ketone sind Öle. p-Xylylbutylketon, Kp., 123°, n_D²⁰ 1,5080, D.²⁰ 0,9460; [82,8%]. p-Xylylamylketon, Kp., 137°, n_D²⁰ 1,5053, D.²⁰ 0,9377; [79%]. p-Xylylhexylketon, Kp., 143°, n_D²⁰ 1,5025, D.²⁰ 0,9308; [83,3%]. p-Xylylheptylketon, Kp., 144°, n_D²⁰ 1,5002, D.²⁰ 0,9245; [85,3%]. Carbinole, dargestellt aus den Ketonen u. Al-Isopropylat in absol. Isopropanol nach ADAMS (Org. Reactions 2. [1944.] 203). p-Xylylmethylcarbinol, [60%]. Die folgenden Carbinole entstehen zu 80—90%: p-Xylyläthylcarbinol, F. 36,5—37°; p-Xylylpropylcarbinol, F. 59—59,5°; p-Xylylbutylcarbinol, F. 51—52°; p-Xylylamylcarbinol, F. 57 bis 58°; p-Xylylhexylcarbinol, F. 63—64°; p-Xylylheptylcarbinol, F. 59—60°. — KW-stoffe, dargestellt durch Red. der Ketone nach dem Verf. I von MARTIN (vgl. ADAMS, Org. Reactions 1. [1942.] 164): 1.4-Dimethyl-2-äthylbenzol, 15 Stdn. (Reaktionszeit); Kp., 74°

n_D^{20} 1,5000, $D.^{30}$ 0,8686; [49%]; *Sulfonamidderiv.*, F. 107—108°. *1,4-Dimethyl-2-propylbenzol*, 15 Stdn.; $Kp_{0,5}$ 73°, n_D^{30} 1,4964, $D.^{30}$ 0,8639; [34%]; *Sulfonamidderiv.*, F. 117 bis 118°. *1,4-Dimethyl-2-butylbenzol*, 15 Stdn.; $Kp_{0,5}$ 85°, n_D^{30} 1,4931, $D.^{30}$ 0,8629; [17%]; *Sulfonamidderiv.* F. 107—108°. *1,4-Dimethyl-2-amylobenzol*, 23 Stdn.; $Kp_{4,5}$ 96°, n_D^{30} 1,4914, $D.^{30}$ 0,8621; [23%]; *Sulfonamidderiv.*, F. 99—100°. *1,4-Dimethyl-2-hexylbenzol*, 23 Stdn.; Kp_{5} 110°, n_D^{30} 1,4903, $D.^{30}$ 0,8584; [16%]; *Sulfonamidderiv.*, F. 94—95°. *1,4-Dimethyl-2-heptylbenzol*, 27 Stdn.; Kp_{4} 123°, n_D^{30} 1,4885, $D.^{30}$ 0,8571; [19%, nach zweiter Red. von 96 Stdn. 36%]; *Sulfonamidderiv.*, F. 100—101°. *1,4-Dimethyl-2-octylbenzol*, 27 Stdn.; Kp_{4} 134°, n_D^{30} 1,4882, $D.^{30}$ 0,8579; [11%]; *Sulfonamidderiv.*, F. 100 bis 101°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2262—63. Juni 1949. Emory Univ., Ga., Dep. of Chem.)
REISNER, 1060

G. V. Jadhav und R. M. Thakkar, *Darstellung von m-Nitrophenylsalicylat und von einigen Arylestern der 5- und 3-Nitrosalicylsäure*. Die nachst. aufgeführten Ester wurden durch 30—15 Min. Erhitzen der entsprechenden Säuren u. Phenole mit $POCl_3$ auf 120 bis 130° u. Eingießen in W. erhalten: *Salicylsäure-m-nitrophenylester*, $C_{13}H_9O_5N$, F. 104 bis 105° (A.). — 5-Nitrosalicylsäureester: *Phenyl-*, $C_{13}H_9O_5N$, F. 150—151° (Methanol). *4-Bromphenyl-*, $C_{13}H_8O_5NBr$, F. 157—158° (A.). *o-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_5N$, F. 154 bis 155° (A.). *4-Brom-o-kresyl-*, $C_{14}H_{10}O_5NBr$, F. 147—148° (Eisessig). *m-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_5N$, F. 95—96° (A.). *4,6-Dibrom-m-kresyl-*, $C_{14}H_9O_5NBr_2$, F. 172—173° (Eisessig). *2,4-Dibrom-m-kresyl-*, $C_{14}H_9O_5NBr_2$, F. 156—157° (Eisessig). *p-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_5N$, F. 147 bis 148° (A.). *2,6-Dibrom-p-kresyl-*, $C_{14}H_9O_5NBr_2$, F. 153—154° (Eisessig). *m-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_9O_5N$, F. 194—195° (Eisessig). *p-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_9O_5N$, F. 204—205° (Eisessig). — 3-Nitrosalicylsäureester: *2,4-Dibromphenyl-*, $C_{13}H_7O_5NBr_2$, F. 158—159° (abs. A.). *o-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_5N$, F. 86—87° (Methanol). *4-Brom-o-kresyl-*, $C_{14}H_{10}O_5NBr$, F. 123—124° (abs. A.). *m-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_5N$, F. 90—91° (Methanol). *4-Brom-m-kresyl-*, $C_{14}H_{10}O_5NBr$, F. 131—132° (A.). *p-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_5N$, F. 102—103° (Methanol). *p-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_9O_5N$, F. 179—180° (Eisessig). *m-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_9O_5N$, F. 151—152° (Eisessig). *β-Naphthyl-*, $C_{17}H_{11}O_5N$, F. 148—149° (A.). (J. Univ. Bombay Sect. A [N. S.] 18. Nr. 3. Sect. A 29. Nov. 1949. Bombay, Royal Inst. of Sci., organ. Chem. Dep., u. Dhawar, Karnatak Coll.)
HENKEL, 1140

R. M. Thakkar und G. V. Jadhav, *Bromierung von Verbindungen, die zwei aromatische Kerne enthalten*. 7. Mitt. *Bromierung von Arylestern der Salicylsäure*. Durch Einw. von Br_2 auf Arylester der Salicylsäure in Eisessig bei Zimmertemp. wurden folgende 5-Bromsalicylsäureester dargestellt: *o-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_3Br$, F. 83—84°. (Sämtliche Verbb. aus Eisessig.) *m-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_3Br$, F. 60—61°. *p-Kresyl-*, $C_{14}H_{11}O_3Br$, F. 89 bis 90°. *p-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_9O_3NBr$, F. 204—205°. *β-Naphthyl-*, $C_{17}H_{11}O_3Br$, F. 126 bis 127°. *m-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_9O_3NBr$, durch Bromierung in $CHCl_3$, F. 144—145°. — Durch Weiterbromierung der Monobromderiv., zum Teil unter Erhitzen auf dem Wasserbad, wurden nachst. 3,5-Dibromsalicylsäureester erhalten: *o-Kresyl-*, $C_{14}H_9O_3Br_2$, F. 171—172°. *m-Kresyl-*, $C_{14}H_9O_3Br_2$, F. 146—147°. *p-Kresyl-*, $C_{14}H_9O_3Br_2$, F. 148—149°. *m-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_7O_3NBr_2$, F. 168—169°. *p-Nitrophenyl-*, $C_{13}H_7O_3NBr_2$, F. 227—228°. (Die vorst. Nitrophenylester konnten direkt aus den Salicylsäureestern durch Einw. von etwas mehr als der theoret. Menge Br_2 in Eisessig gewonnen werden.) — Alle beschriebenen Verbb. wurden auch durch Erhitzen der entsprechenden Phenole u. Säuren mit $POCl_3$ auf 120—130° dargestellt. Auf diese Weise erhielt man auch: *3,5-Dibromsalicylsäure-β-naphthylester*, $C_{17}H_{10}O_3Br_2$, F. 195—196°. — *3,5-Dibromsalicylsäure-1-brom-β-naphthylester*, $C_{17}H_9O_3Br_3$, F. 210—211°. (J. Univ. Bombay Sect. A [N. S.] 18. Nr. 3. Sect. A 30—32. Nov. 1949. Bombay, Royal Inst. of Sci., organ. Chem. Dep., u. Dhawar, Karnatak Coll.)
HENKEL, 1140

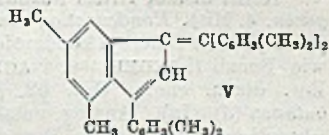
Harold S. Turner, *Die Bildung von isomeren Azoverbindungen bei der Kupplung von Diazoniumsalzen mit 1-Naphthylamin*. GATERMANN u. LIEBERMANN (Liebigs Ann. Chem. 393. [1912.] 198) fanden bei der Kupplung verschied. substituierter Benzoldiazoniumsalze mit 1-Naphthylamin-5-sulfonsäure, daß, je negativer der Substituent der Diazokomponente ist, desto leichter Kupplung in 4-Stellung erfolgt (Ausnahme Sulfanilsäure, die ausschließlich 2-Kupplungsprod. liefert), u. daß eine Zunahme der Acidität der Kupplungslsg. die Ausbeute zugunsten des 2-Kupplungsprod. verschiebt. Ähnlich ist auch bei α -Naphthylamin (I) bekannt, daß bei der Kupplung mit Benzoldiazoniumsalzen ein Gemisch von hauptsächlich 2- neben weniger 4-Kupplungsprod. entsteht. Vf. hat diese Verbb. durch Chromatographie an Al_2O_3 getrennt. Die Kupplung wurde in wss. Essigsäure-Na-Acetat ausgeführt, nur diazotiertes m-Chloranilin wurde in verd. HCl gekuppelt. Die Chromatogramme umfaßten im allg. mehr als 12 verschied. Zonen mit o- u. p-Aminoazoverb. als Hauptfraktionen. Die meisten der Zersetzungsprod. u. Prodd. aus Neben-Rkk. wurden stärker adsorbiert als die beiden Hauptprod., von diesen die p-Verb. am stärksten. Die große Zahl der Nebenprod. wird den vielen Möglichkeiten

des Austausches der Diazogruppe, sowie der Zers. der Diazoniumsalze in OH-Verbb. mit nachfolgender Kupplung zugeschrieben. In keinem Fall umfassen die Nebenprodd. mehr als 2,5% des Rohgemisches. Im rohen Kupplungsprod. wurden keine Diazoaminoverbb. gefunden. Bei *Anilin*, *p-Toluidin* u. *m-Chloranilin* wurden zusammen 95—100% o- u. p-Prod. erhalten; das Verhältnis der Isomeren wurde durch Wägung bestimmt. Bei *p-Chloranilin* u. *p-Anisidin* scheinen sich die p-Isomeren auf der Säule zu zersetzen, die Gesamtausbeute betrug hier 80 bzw. 41%, reine Proben jedes Isomeren wurden aber erhalten. Das Verhältnis der Isomeren wurde hier durch therm. Analyse bestimmt, was den Nachteil hat, daß sie einen etwas zu hohen Geh. an o-Isomeren anzeigt, da noch Verunreinigungen im Gemisch vorhanden sind. Das o-Isomere zers. sich bei der Chromatographie nicht. — Für die wenigen bearbeiteten Verbb. nimmt analog den Ergebnissen von GATTERMANN u. LIEBERMANN die Ausbeute an o-Kupplungsprod. zu, wenn der Substituent der Diazokomponente negativer wird. Die Stellung der Gruppen beim o- u. p-Isomeren wurde durch Überführung in das Phenanthrazin bzw. das N,N'-Diacetyl-1,4-naphthylendiamin bewiesen. — Bei der Chromatographie der rohen Kupplungsmischung aus diazotiertem p-Toluidin u. p-Chloranilin wurden 3 Hauptzonen erhalten. Die 2 am stärksten adsorbierten Zonen gaben immer das p-Isomere. Es scheint also, als ob auf der Säule zuletzt eine Auftrennung in die labilen cis- u. trans-p-Isomeren stattgefunden hätte. Die Absorptionsspektren wurden in Methanol von 220—580 m μ gemessen. Die Kurven der o-Isomeren sind gegen die der entsprechenden p-Isomeren nach längeren Wellen verschoben. Die o-Isomeren haben eine größere Gesamtabsorption im UV als die p-Isomeren. Vf. erklärt dies aus den zugehörigen Ionenresonanzstrukturen.

Versuche: Das diazotierte m-Chloranilin wurde nach Meth. B, alle anderen diazotierten Amine nach A gekuppelt. Meth. A: I-Hydrochlorid in W. wurde langsam zu einer Na-Acetat-Essigsäure bei 0° gegeben, die als Dispersionsmittel einen Polyglycerinölsäureester enthielt. Das Aminhydrochlorid mit HCl, Eis u. W. wurde mit 2nNaNO₂ bis zum Stärkejodid-Endpunkt behandelt, der geringe Überschuß an HNO₂ mit Amidosulfonsäure zerstört. Die so erhaltene Diazolsg. wurde innerhalb ½ Stde. tropfenweise unter Rühren zur eiskalten Lsg. von I-HCl gegeben u. über Nacht bei 1—2° gerührt. Nach Zufügen von NaOH (CLAYTON-Gelb), Filtrieren u. Waschen wurde zu dem nassen Kuchen 2nNaOH zugefügt u. mit Porzellankügelchen 24 Stdn. gemahlen. Nach Erwärmen bis zur vollständigen Koagulation wurde abfiltriert, gewaschen u. im Vakuum getrocknet. Die Benutzung des Dispersionsmittels zur Dispersion von I setzt die Bldg. von Nebenprodd. auf ein Minimum herab, jedoch wird der Mahlprozeß nötig, da es anscheinend ein benzolunlös. Prod. mit den Aminoazoverbb. bildet. Meth. B: Die Diazolsg. wurde tropfenweise in ¼ Stde. zu einer Lsg. v. I-HCl in W., 1nHCl u. Polyglycerinölsäureester gegeben, die Mischung über Nacht bei 0—2° gerührt u. wie oben aufgearbeitet. — *Anilin* → I: Das rohe Gemisch wurde in Bzl. gelöst u. an einer Kolonne getrennt; Entw. mit Bzl. gab ein Chromatogramm, das aus 2 Hauptzonen u. einigen stärker adsorbierten Nebenbestand. Nach üblicher Anfarbung mit reinem Methanol (93% Gesamtausbeute) gab die stärker adsorbierte Zone 93% 4-Benzolazo-1-naphthylamin (II) u. die andere 7% 2-Benzolazo-1-naphthylamin (III), C₁₆H₁₃N₃, aus Bzl.-Bzn. tief orangefarbene Platten, F. 161 bis 161,5°. III wurde in das Phenanthrazin übergeführt: III in 50%ig. Essigsäure u. 10nHCl wurde mit Zn-Staub gekocht. Die heiße Lsg. wurde in Natriumacetatlsg. filtriert u. das Filtrat zu einer Lsg. von Phenanthrenchinon in 40%ig. NaHSO₃-Lsg. u. W. gegeben u. auf dem Wasserbad erhitzt. Der gelbe Nd. von 1,2; 3,4; 5,6-Tribenzphenazin, C₂₄H₁₄N₂, wird aus Bzl. als gelbes mikrokristallines Pulver, F. 277—277,5°, erhalten; in H₂SO₄ intensive Blaufärbung, in Bzl. starke, blaue Fluorescenz. II, aus CCl₄-Bzn. dunkelrote Nadeln, F. 125°. N-Acetylverb., C₁₈H₁₆ON₃, aus Eisessig tieferange Nadeln, F. 242 bis 243°. Red. u. Acetylierung gibt N,N'-Diacetyl-1,4-naphthylendiamin. — *p-Toluidin* → I: Das Chromatogramm wurde mit CCl₄ + 3% Essigester, dann mit CCl₄ + 3% Chlf. u. danach mit CCl₄ entwickelt. Die am stärksten adsorbierte, orangegelbe der 3 Hauptzonen gab nach Isolierung mit Methanol u. einer 2. Fraktionierung auf einer kleinen Säule 3 kleine u. eine große rote Zone. Die letzte enthielt, ebenso wie die zweite des 1. Chromatogramms, 4-[p-Toluolazo]-1-naphthylamin (IV); die 3. Fraktion des 1. Chromatogramms gab nach weiterer Fraktionierung Nebenprodd. u. eine Hauptfraktion von 2-[p-Toluolazo]-1-naphthylamin, C₁₇H₁₅N₃, aus Bzn. rote Nadeln, F. 126°. Es wurde in das entsprechende Phenanthrazin (F. 276—277°) verwandelt. IV (93% bei 7% o-Verb.) krist. aus Bzl.-Bzn. in dunkelroten Nadeln, F. 149—150°. N-Acetylverb., C₁₉H₁₇ON₃, aus Eisessig orangegelbe Nadeln, F. 240—241°. — *p-Anisidin* → I: Die rohe Kupplungsmischung wurde in Bzl. chromatographiert. Entw. mit Bzl. gab 7 Zonen, wovon die am schwächsten adsorbierten dem o- u. p-Deriv. zuzuordnen sind. Die Trennung war nicht vollständig, deshalb wurde nach angegebenem Schema weiter fraktioniert; 2-[p-Methoxybenzolazo]-1-naphthylamin, C₁₇H₁₅ON₃, aus Bzl.-Bzn. orange Platten, F. 150,5—151,5°. Phenanthrazinderiv.,

F. 277—278°. 4-[*p*-Methoxybenzolazo]-1-naphthylamin, aus Bzn. rote Nadeln, F. 125,2°. *N*-Acetylverb., C₁₉H₁₇O₂N₂, aus Eisessig orange Nadeln, F. 226—227°. Gesamtausbeute an Kupplungsprod. 41%; davon höchstens 9,7% o-Verbindung. — *p*-Chloranilin → I: Das Gemisch wurde an einer Kolonne analysiert u. mit Bzl. entwickelt. Durch ziemlich umständliche Fraktionierung wurden zuletzt 2-[*p*-Chlorbenzolazo]-1-naphthylamin (VI), C₁₈H₁₂N₂Cl, aus PAc. rote Nadeln, F. 171,5—172°, u. 4-[*p*-Chlorbenzolazo]-1-naphthylamin (V), aus Bzl.-Bzn. in orangen Nadeln, F. 191°, isoliert. *V-N*-Acetylverb., aus Eisessig gelb-orange Nadeln, F. 254—255°. Phenanthrazin aus VI, F. 278—279°; Ausbeute 80% V + VI mit mindestens 5,6% VI. — *m*-Chloranilin → I: Die in Bzl. gelöste Mischung wurde adsorbiert u. mit Bzl. entwickelt; gute Trennung der Haupt- u. Nebenonen. Gesamtausbeute 96,5%; 8,1% o-Verb., 91,9% 4-[*m*-Chlorbenzolazo]-1-naphthylamin, C₁₈H₁₂N₂Cl, aus Bzn. tiefrote Prismen mit tiefgrüner Reflexion, F. 121°. Acetylverb., C₁₈H₁₄ON₂Cl, aus Eisessig orangegelbe Nadeln, F. 240—241°. 2-[*m*-Chlorbenzolazo]-1-naphthylamin, aus CCl₄-Bzn. tiefrote Nadeln, F. 151°. Daraus das entsprechende Phenanthrazin, F. 279°. — Die Absorptionsmaxima aller Verb. werden angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1949, 2282—89. Sept. Blackley, Manchester, Imperial Chem. Industries Ltd., Res. Labor.)
HECKER. 1210

Kurt Brand und Anita Busse-Sundermann, *Tetra*[2,4-xylyl]-butatrien und 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-butin-(2). 16. Mitt. Über Reduktion organischer Halogenverbindungen und Verbindungen der Tetraarylbutanreihe. (15. vgl. C. 1943. II. 1954, als 14. gezählt.) Durch Red. von 1.1-Bis-[2,4-xylyl]-2,2,2-trichloräthan (I) wurde 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-2,2,3,3-tetrachlorbutan (II) u. daraus 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-2,3-dichlorbuten-(2) (III) in einer der beiden möglichen stereoisomeren Formen erhalten. III setzt der Abspaltung von 2 Mol HCl ziemlich Widerstand entgegen, erst nach längerem Kochen mit Na-Amylat konnte 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-butatrien (IV) erhalten werden; die bei anderen 1.1.4.4-Tetraaryl-2,3-dichlorbutenen bisher beobachtete Bldg. von Verb., die beim Kochen in A. mit etwas Eisessig 1-Aryl-3-diarylmethylenindene liefern, konnte hier nicht festgestellt werden. Die Konst. von IV wurde durch Oxydation zu CO₂ u. Bis-[2,4-xylyl]-keton bewiesen, allerdings sind die Konstanten letzterer Verb. wenig charakterist.; es wurde ferner die Lichtabsorption von IV in Bzl. gemessen u. mit derjenigen von anderen bekannten Tetraarylbutatrienen verglichen. Der Vgl. von IV, λ_{max} ~ 400 mμ, mit Tetra[4-tolyl]-butatrien, λ_{max} ~ 404 mμ, Tetraphenylbutatrien, λ_{max} ~ 420 mμ u. Tetra[4-bromphenyl]-butatrien, λ_{max} ~ 436 mμ, zeigt, daß Methylgruppen in *p*- u. noch stärker in *o*- u. *p*-Stellung hypsochrom, Br in *p*-Stellung zur Butatrienkette dagegen bathochrom wirken. Eine Umlagerung von IV in das Indenderiv. V gelang nicht. Die Red. von IV lieferte in geringer Menge 2 Verb., von denen die eine wahrscheinlich 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-butin-(2) (VI) ist, das auch durch kathod. Red. von I dargestellt werden kann. Die Struktur von VI wurde durch Vgl. seines Absorptionsspektr. mit demjenigen von 1.1.4.4-Tetraphenylbutin-(2), 1.1.4.4-Tetra[4-tolyl]-butin-(2) u. 1.1.4.4-Tetra[4-bromphenyl]-butin-(2) gesichert; bei den 1.1.4.4-Tetraarylbutinen-(2) wirkt der Eintritt von Methylgruppen in *p*- u. stärker in *o*- u. *p*-Stellung der Arylgruppen bathochrom. Eine Umlagerung von VI in das entsprechende 1.1.4.4-Tetraarylbutadien-(1,3) konnte bisher nicht beobachtet werden; bei längerem Kochen mit NaOC₂H₅ wurden 2 Verb. erhalten, von denen die eine in der Analyse auf 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-butan stimmende Werte ergab; die Absorptionskurve dieser Verb. im Vgl. zu denjenigen von 1.1.4.4-Tetraphenylbutadien-(1,3), 1.1.4.4-Tetra[4-tolyl]-butadien-(1,3), 1.1.4.4-Tetra[4-bromphenyl]-butadien-(1,3) u. 1.1.4.4-Tetraphenylbutan konnte noch nicht genau genug aufgenommen werden, um eine endgültige Entscheidung zu ermöglichen. — Auf Grund des Verh. von III kann gefolgert werden, daß die zu der C-Kette in 2,4-Stellung stehenden Methylgruppen der Bldg. konjugierter Doppelbindungen in Nachbarstellung zu den Arylgruppen Widerstand entgegengesetzen, weswegen die HCl-Abspaltung u. Bldg. von IV nur langsam vor sich geht.



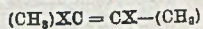
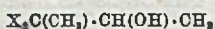
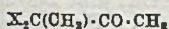
Versuche: 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-2,2,3,3-tetrachlorbutan (II), C₃₆H₃₈Cl₄, durch Hydrierung von 1.1-Bis-[2,4-xylyl]-2,2,2-trichloräthan (I) (F. 106°) in Exluan 06 u. Pyridin in Ggw. von vorred. PdCl₂/ZnO während 40—60 Min., aus Essigester Prismen, F. 238 bis 239°. — 1.1.4.4-Tetra[2,4-xylyl]-2,3-dichlorbuten-(2) (III), C₃₆H₃₈Cl₂, durch Red. von II in sd. Exluan 05 mit Zn-Staub während 10 Stdn., aus Essigester Rhomben, F. 203 bis 209°. — Tetra[2,4-xylyl]-butatrien (IV), C₃₀H₂₆, durch Kochen von III mit Na in Amylalkohol während 20 Stdn., aus Essigester gelbgrüne Kristalle, F. 183,5—184°; zeigt unter der Analysenquarzlampe den Uransalzen ähnliche Fluoreszenz, gibt bei der Oxydation mit CrO₃ CO₂ u. ein dickes, gelbliches Öl mit den Eigg. von 2,4,2',4'-Tetramethylbenzophenon (Bis-[2,4-xylyl]-keton). Bei der Red. von IV mit Zn-Staub u. Eisessig in sd. Exluan 05

in Ggw. von etwas HgCl₂ wurden nach Abtrennen des Nd. u. Herauslösen von Zn-Staub mit heißer verd. HCl u. von Zn-Acetat mit heißem W. blaßgelbe Nadeln erhalten, F. 213 bis 214°, die möglicherweise aus nicht ganz reinem VI (s. unten) bestanden. Aus dem Filtrat wurde eine weitere, bisher nicht identifizierte Verb. vom F. 247° isoliert. — *1.1.4.4-Tetra-[2.4-xyllyl]-butin-(2)* (VI), C₃₆H₃₈, durch kathod. Red. von I in Exluan 05, CH₃OH u. 25%ig. HCl an Pb-Elektroden, als Anodenfl. diente 25%ig. H₂SO₄; 3,3 V/2,5A; aus Essigester oder A. Nadeln, F. 211°; Ausbeute 11,8—12,5%; gibt bei der Behandlung mit NaOC₂H₅ in sd. Amylalkohol während 18 Stdn. 2 noch nicht identifizierte Verbb., F. 246—247° u. F. 127—129°. (Chem. Ber. 83. 119—28. Febr. 1950. Marburg/Lahn, Philipps-Univ., Pharmazeut.-chem. Inst.) SPAETH. 2210

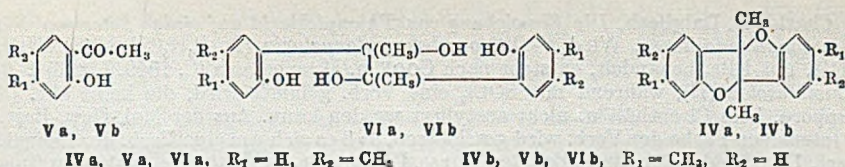
Werner Stühmer und Werner Neumann, N,N-Dialkylierte iso-α-Oxy-β-amino-α.β-diphenyläthane. Während die katalyt. Alkylierung von iso-α-Oxy-β-amino-α.β-diphenyläthan (I) mit Carbonylverb. u. H₂ in Ggw. von Pt zur ausschließlichen Bldg. von N-monoalkylierten Derivv. führt, bewirkt die zusätzliche Ggw. von Aktivatoren, wie AlCl₃, ZnCl₂ bzw. HCl, eine N,N-Dialkylierung. Durch weitere Alkylierung von I-N-Monoalkylderivv. lassen sich auch N,N-Dialkylderivv. mit verschied. Substituenten darstellen.

Versuche: iso-α-Oxy-β-dimethylamino-α.β-diphenyläthan, C₁₈H₁₉ON, 12,5 g iso-α-Oxy-β-amino-α.β-diphenyläthan (I)-Hydrochlorid in CH₃OH, 30 cm³ 30%ig. Formalinlg. u. 2 Tropfen konz. HCl wurden bei Raumtemp. unter 3,4 at in Ggw. von Pt/BaSO₄ (1 g Pt) hydriert. Nach Einengen der Lsg. wurde die Base mit NaOH ausgefällt, in Ae. aufgenommen, über das zunächst ölige Hydrochlorid abgetrennt u. daraus mit NH₄OH die Base erhalten, aus verd. CH₃OH F. 97—98,5° Ausbeute 8 g. Hydrochlorid, aus Essigester-Methanol, F. 175°. — iso-α-Oxy-β-diäthylamino-α.β-diphenyläthan, C₁₈H₂₃ON, aus 10,5 g I in CH₃OH mit 16 cm³ Acetaldehyd in Ggw. von 6 g AlCl₃·6H₂O u. Pt/BaSO₄ wie vorst., aus verd. CH₃OH F. 82—83°; Ausbeute 6,5 g. Hydrochlorid, F. 217° (Essigester). — iso-α-Oxy-β-[methyläthylamino]-α.β-diphenyläthan, C₁₇H₂₁ON, wie vorst. aus iso-α-Oxy-β-äthylamino-α.β-diphenyläthan (II) u. HCHO, F. 81° (verd. CH₃OH). Hydrochlorid, F. 216—217° (CH₃OH-Ae.). — iso-α-Oxy-β-[methylisopropylamino]-α.β-diphenyläthan, C₁₈H₂₃ON, aus iso-α-Oxy-β-isopropylamino-α.β-diphenyläthan u. HCHO, F. 111—113° (Ligroin). Hydrochlorid, hygroskopisch. — iso-α-Oxy-β-[äthylisopropylamino]-α.β-diphenyläthan, C₁₈H₂₅ON, aus II u. Aceton, F. 127—129° (Bzl.). Hydrochlorid, F. 193—194° (Essigester-CH₃OH). (Chem. Ber. 83. 66—68. Febr. 1950. Hannover, TH, Inst. für Organ. Chem.) SPAETH. 2400

Keiiti Sisido, Hitosi Nozaki und Tatuo Iwako, Darstellung von synthetischen Östrogenen. 4. Mitt. Kondensation von Diacetyl mit Phenolen. (3. vgl. J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 3326.) Diacetyl kondensiert sich mit Phenol in Ggw. von H₂SO₄ in derselben Weise wie Benzil (NIEDEBL u. NAGEL, C. 1941. II. 2317) u. Acenaphthenchinon (MATEI, Ber. dtsh. chem. Ges. 62. [1929.] 2095) unter Bldg. von 2,2-Bis-[4-oxyphenyl]-butanon-(3) (Ia). Analog entsteht aus Diacetyl u. o-Kresol 2,2-Bis-[4-oxy-3-methylphenyl]-butanon-(3) (Ib). Der aus Ib durch Red. gewonnene Alkohol IIb liefert bei der Dehydratation unter Retropinakolin-Umlagerung α.α'.3.3'-Tetramethylstilbendiol-(4.4') (IIIb), ident. mit dem früher (SISIDO u. NOZAKI, C. 1949. I. 995) aus 4-Methoxy-3-methylacetophenon dargestellten Produkt. Anders verläuft die Rk. bei der Kondensation von Diacetyl mit m- u. p-Kresol unter Bldg. cycl. Äther vom Cumarano-Cumarano-Typ (IV). BAKER u. MCGOWAN (J. chem. Soc. [London] 1937. 559) haben durch Dehydratation des α-Pinakons des o-Acetyl-p-kresols (Va) mit sd. Essigsäure α-2.3.5.5'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano (IVa) vom F. 151° erhalten, während es ihnen nicht gelang, das entsprechende β-Pinakon auf gleiche Weise zu dehydratisieren. Vff. erhielten aus den α- u. β-Pinakonen mit Essigsäure u. wenig H₂SO₄ eine Verb. vom F. 196—197°, die auf Grund ihrer Alkaliunlöslichkeit als β-2.3.5.5'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano (IVa) angesehen wird. Dieses β-Cumaranocumarano-Deriv. gibt keine F.-Depression mit dem Kondensationsprod. aus p-Kresol u. Diacetyl. Bei der Dehydratation der Pinakone aus 6-Acetyl-m-kresol (Vb) erhält man je nach den Bedingungen entweder das α- (F. 139—140°) oder das β-2.3.6.6'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano (F. 115°) (IVb); letztgenannte Verb. ist ident. mit dem Kondensationsprod. aus m-Kresol u. Diacetyl. Obwohl es nicht möglich war, aus m-Kresol u. Diacetyl ein akt. Isomeres des Diäthylstilböstrols zu erhalten, gelang es doch, α.α'.2.2'-Tetramethylstilbendiol-(4.4') aus 4-Methoxy-2-methylacetophenon über sein Pinakon u. Pinakolin zu gewinnen. 2,3-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-butadien-(1,3) konnte durch Einw. von Acetyl-bromid auf das Pinakon des 4-Methoxy-2-methylacetophenons dargestellt werden. Durch Red. des Butadiens mit Na bildet sich 2,3-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-buten-(2).

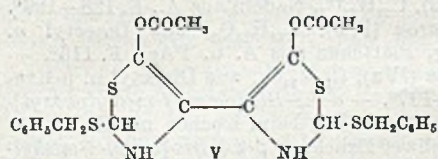
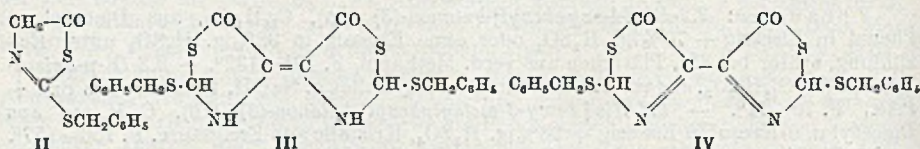


Ia X = C₆H₄(OH)⁴ Ib X = C₆H₃(CH₃)²(OH)⁴ IIb X = C₆H₃(CH₃)²(OH)⁴ IIIb X = C₆H₃(CH₃)²(OH)⁴



Versuche: *2.2-Bis-[4-oxyphenyl]-butanon-(3)* (Ia), C₁₆H₁₆O₃, aus Diacetyl u. Phenol in Eisessig + 70%ig. H₂SO₄ oder ohne Eisessig in 98%ig. H₂SO₄ unter Eiskühlung, später bei 85°, Plättchen aus verd. Methanol, F. 131—132°. — *2.2-Di-p-anisylbutanon-(3)*, C₁₈H₂₀O₃, aus vorst. Verb. mit Dimethylsulfat u. NaOH, Plättchen aus Bzl. + PAe., F. 70—71°. — *2.2-Bis-[4-oxy-3-methylphenyl]-butanon-(3)* (Ib), C₁₈H₂₀O₃, aus Diacetyl u. o-Kresol in Eisessig + 98%ig. H₂SO₄, Kristalle aus Essigsäure, F. 156—157°. — *2.2-Bis-[4-acetoxy-3-methylphenyl]-butanon-(3)*, C₂₂H₂₄O₅, Nadeln aus A., F. 128—129°. — *2.3.6.6'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano* (IVb), C₁₈H₁₈O₂, aus Diacetyl u. m-Kresol in 98%ig. H₂SO₄ unter Eiskühlung, Plättchen aus A. u. PAe., F. 115°. — *2.3.5.5'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano* (IVa), C₁₈H₁₈O₂, aus Diacetyl u. p-Kresol in 98%ig. H₂SO₄, Kristalle aus A., F. 196—197°. — *α-2.3-Bis-[o-oxy-4-methylphenyl]-butandiol-(2.3)* (VIb), C₁₈H₂₂O₄, aus 6-Acetyl-m-kresol (Vb) beim Kochen mit Zn-Pulver in wss. NaOH, Kristalle aus A., F. 234—235°, schwer löslich. — *β-2.3-Bis-[o-oxy-4-methylphenyl]-butandiol-(2.3)* (VIb), C₁₈H₂₂O₄, aus den Mutterlaugen von vorst. Verb., Prismen aus A., F. 188—190°. — *α-2.3.6.6'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano* (IVb), C₁₈H₁₈O₂, aus vorst. α-Pinakon beim Kochen mit Eisessig, Plättchen aus A., F. 139—140°; unlösl. in kalter Alkalilauge. — *β-2.3.6.6'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano* (IVb), C₁₈H₁₈O₂, aus dem α- oder β-Pinakon beim Erwärmen mit Eisessig + wenig konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, Plättchen, F. 115°. — *β-2.3.5.5'-Tetramethylcumarano-[3'.2';2.3]-cumarano* (IVa), C₁₈H₁₈O₂, aus o-Acetyl-p-kresol (Va) analog der Darst. von IVb über α- u. β-VIa, F. 196—197°. — *2.2-Bis-[4-oxy-3-methylphenyl]-butanol-(3)* (IIb), C₁₈H₂₀O₃, aus Ib beim Kochen mit Na in A., Kristalle aus Bzl. + A., F. 193—194°. — *α.α'.3.3'-Tetramethylstilbendiold-(4.4')* (IIIb), C₁₈H₂₀O₂, aus IIb beim Erwärmen mit Eisessig + wenig konz. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, Plättchen aus Bzl. + A., F. 197—198°; Diacetylverb., C₂₂H₂₄O₄, Kristalle aus A., F. 129—130°. — *2.3-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-butandiol-(2.3)*, C₂₀H₂₆O₄, aus 4-Methoxy-2-methylacetophenon bei Ggw. von Al-Pulver + HgCl₂ in absol. A. + Bzl., Kristalle aus Essigester, F. 147—148°. — *2.3-Bis-[4-methoxy-3-methylphenyl]-butandiol-(2.3)*, C₂₀H₂₆O₄, aus 4-Methoxy-3-methylacetophenon analog vorst. Verb., Plättchen aus Essigester, F. 128—130°. — *2.2-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-butanon-(3)*, C₂₀H₂₆O₃, aus vorvorst. Verb. u. vera. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, gelbliches Öl, Kp., 220—235°. — *2.2-Bis-[4-methoxy-3-methylphenyl]-butanon-(3)*, C₂₀H₂₆O₃, aus vorvorst. Verb. u. verd. H₂SO₄ auf dem Wasserbad, gelbes, zähes Öl, Kp., 215—220°. — *2.2-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-butanol-(3)*, C₂₀H₂₆O₃, durch tropfenweise Zugabe einer Lsg. von vorvorst. Verb. in absol. A. zu Na in Xylol bei 140—170°, Kristalle aus A., F. 111°. — *2.2-Bis-[4-methoxy-3-methylphenyl]-butanol-(3)* aus vorvorst. Verb. bei der Red. mit Na in Xylol + absol. A., Öl. — *2.3-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-buten-(2)*, C₂₀H₂₄O₂, aus vorvorst. Verb. bei der Dest. mit verd. H₂SO₄ unter vermindertem Druck, Plättchen aus A., F. 100—101°. — *4-Methoxy-2-methylbenzoesäure*, C₉H₁₀O₃, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure, F. 175—176°. — *α.α'.2.2'-Tetramethylstilbendiold-(4.4')*, C₁₈H₂₀O₂, aus vorst. Buten bei der Entmethylierung mit GBIGNARD-Reagenz (vgl. SISIDO, NOZAKI, i. c.), Plättchen aus 70%ig. A., F. 214°; Diacetat, C₂₂H₂₄O₄, Plättchen, F. 116—117°. — *2.3-Bis-[4-methoxy-3-methylphenyl]-buten-(2)*, C₂₀H₂₄O₂, bei der Dest. von *2.2-Bis-[4-methoxy-3-methylphenyl]-butanol-(3)* mit wenig verd. H₂SO₄ unter vermindertem Druck, Plättchen aus Bzl. + PAe., F. 120—121°. — *4-Methoxy-3-methylbenzoesäure*, C₉H₁₀O₃, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit CrO₃ in Essigsäure, Prismen, F. 194—195°. — *α.α'.3.3'-Tetramethylstilbendiold-(4.4')* (IIIb), C₁₈H₂₀O₂, aus vorst. Buten bei der Entmethylierung, Plättchen aus Bzl. + A., F. 197 bis 198°. — *2.3-Di-p-anisylbutadien-(1.3)*, C₁₈H₁₈O₂, durch tropfenweise Zugabe von Acetylbromid zu einer Mischung von *2.3-Di-p-anisylbutandiol-(2.3)* u. Phenyl-β-naphthylamin unter Eiskühlung, Prismen aus Bzl. + Methanol, F. 108—109°. — *2.3-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-butadien-(1.3)*, C₂₀H₂₂O₂, durch Dehydratation von *2.3-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-butandiol-(2.3)* mit Acetylbromid, Prismen aus A. + Bzl., F. 108 bis 108,5°. — *2.3-Di-p-anisylbutan*, bei der Red. von vorvorst. Verb. mit Na in A. u. Xylol bei 140—170°, Prismen aus Ligroin, F. 133—133,5°. — *2.3-Bis-[4-methoxy-2-methylphenyl]-buten-(2)*, bei der Red. von vorvorst. Verb. mit Na in sd. A., Prismen aus A., F. 100—101°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2037—41. Juni 1949. Kyōto, Japan, Univ., Dep. of Ind. Chem., Fac. of Engineering.)

Charles E. Dalglish, *Die Einwirkung von Thionylchlorid auf einige Ester von N-Dithiocarboxyaminosäuren*. Wird *N*-Dithiocarboxyglycylglycin (I), $C_6H_5CH_2SC(S)NHCH_2COOH$, mit PBr_3 behandelt, entsteht nach COOK u. Mitarbeitern (C. 1949, I. 296) 2-Benzylthiothiazolon (II), während mit $SOCl_2$ eine Verb. gebildet wird, die keine akt. CH_2 -Gruppe u. kein Cl enthält u. nicht acetyliert werden kann. Aus der Mol.-Gew.-Best. u. der intensiven Farbe der Verb. wird geschlossen, daß es sich um eine Verb. der indigoiden Konst. III oder der dehydroindigoiden Konst. IV handelt. Na-Dithionit spaltet zu Toluol-

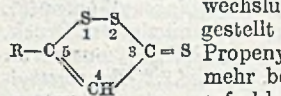


ω -thiol, reduktive Acetylierung führt zu dem Diacetat V. Andere Aminosäurederiv. außer solche des Glycins können Verbb. vom Typ III bzw. IV natürlich nicht bilden, ebensowenig Sarkosinderiv., wenn die Bldg. der Verbb. was wahrscheinlich ist, über Verbb. vom Typ II verläuft. *N*-Dithiocarboxyloxysarkosin u. *N*-Dithiocarboxyglycyl-D,L-phenylalanin (VI) geben tatsächlich keine farbigen Produkte. III bzw. IV wird auch erhalten, wenn II mit $SOCl_2$ umgesetzt wird.

Versuche: Nach Zugabe von 10 cm³ $SOCl_2$ zu 10 g I, $\frac{1}{4}$ std. Erwärmen auf 40° nach Abklingen der heftigen Rk., Abdest. des überschüssigen $SOCl_2$ u. Umkristallisation aus Bzl. u. dann aus Dioxan werden 3,6 g glänzende, scharlachrote Nadeln der Verb. III, $C_{20}H_{15}O_2N_2S_4$, bzw. IV, $C_{20}H_{16}O_2N_2S_4$, erhalten, F. 202° (Zers.). Reduktive Acetylierung durch 3std. Kochen mit Acetanhydrid, Essigsäure u. Zn-Staub führt zu farblosen Nadeln des Diacetats $C_{34}H_{24}O_4N_2S_4$ (V), F. 133–135°. — Behandlung von D,L-Phenylalanin mit CS_2 in Alkali u. dann mit $C_6H_5CH_2Cl$ nach COOK führt zu *N*-Dithiocarboxyglycyl-D,L-phenylalanin (VI), $C_{17}H_{17}O_2NS_2$, das nicht krist. werden konnte. — Ebenso *N*-Dithiocarboxyloxysarkosin, $C_{11}H_{13}O_2NS_2$, Nadeln aus Essigester-Ligroin, F. 119–120°. — *N*-Dithiocarbo-m-nitrophenacyloxyglycyl (VII), $C_{11}H_{10}O_3N_2S_2$, aus Glycin, CS_2 u. m-Nitrophenacylbromid in Dioxan, F. 141° unter Zers. (Essigester). — VI führt bei Behandlung mit $SOCl_2$ zu einer gelblichen M., aus der durch Lösen in Essigester u. Fällen mit Ligroin strohfarbene, lange Nadeln einer Verb. von F. 119–120° erhalten wurden. VII liefert ziegelrote Nadeln, die sich nach Dunklerwerden bei 201° zersetzen. *N*-Dithiocarboxyglycyl gibt grüne Nadeln, F. 218° (Zers.). (J. chem. Soc. [London] 1949. 2373–74. Sept. Cambridge, Univ. Chem. Labor.) NITZSCHKE. 3142

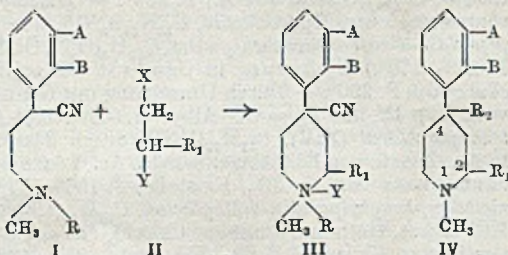
N. Lozac'h, *Sulfurierung organischer Verbindungen*. Nach einem Überblick über die bisherige Entw. auf dem Trithion-Gebiet (vgl. BÖTTCHER u. LÜTRINGHAUS, C. 1947. 1573) schlägt Vi. den Namen *Pyrrathiole* (Endung „le“ zur Vermeidung der Verwechslung mit -thiol) mit nebenst. Bezeichnung vor. Früher war festgestellt worden (C. 1947. 590; 1948. I. 1295), daß die Allyl- u. die Propenylkette die gleichen Trithione geben. Dies Ergebnis wird nunmehr bei *Methyleugenol* (I) u. *Methylisoeugenol*, sowie bei *Safrol* u. *Isosafrol* bestätigt. — Die Sulfidierung wird durch p-ständiges OH nicht behindert (l. c.), o-ständiges scheint die Rk. zu stören: o-Allylphenol gibt 2-Thiocumarin. — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ läßt sich der Thion-S durch O ersetzen. Bei Methyleugenoltrithion wird nachgewiesen, daß diese Rk. nach $RC_3HS_3 + 3O \rightarrow RC_3HOS_2 + SO_2$ erfolgt. Das Pyrrathionol wird langsam weiter oxydiert zur Säure $RCOOH$. — Die Trithione bilden mit $HgCl_2$ Additionsprodd. im Verhältnis 1:1, mit $SnCl_4$ im Verhältnis 2:1. Die Trithione lassen sich über diese Komplexe — durch Zers. mit Alkalisulfid — gut reinigen.

Versuche: 5-[3,4'-Dimethoxyphenyl]-pyrrathiolethion-(3) (*Trithiomethyleugenol*), $C_{11}H_{10}O_2S_3$, aus 3,4-Dimethoxyallylbenzol (*Methyleugenol*) (I) mit dem gleichen Gewicht S durch 2std. Erhitzen auf 200°; nach Abkühlung auf 100° wird mit dem I entsprechenden Gewicht $CHCl=CCl_2$ versetzt, nach 24 Stdn. abgesaugt u. mit Aceton extrahiert, goldgelbe Lamellen aus A., F. 127°. Die gleiche Verb. aus 3,4-Dimethoxypropenylbenzol (*Methylisoeugenol*). $HgCl_2$ -Komplex, orangefarbene Kristalle, F. 225° (Zers.). $SnCl_4$ -Komplex, orangefarbene Kristalle, F. 195° (Zers.). — 5-[3,4'-Methyldioxyphenyl]-pyrrathiolethion-(3) (*Trithiosafrol*), $C_{10}H_8O_2S_3$, aus Safroler Isosafrol wie vorst., gelbe Nadeln, F. 195°. $HgCl_2$ -Komplex, F. 240° (Zers.). $SnCl_4$ -Komplex, F. 230° (Zers.). — 2-Thiocumarin, aus o-Allylphenol mit S wie vorst., goldgelbe Nadeln aus A., F. 97°. — 5-p-Methoxyphenyl-

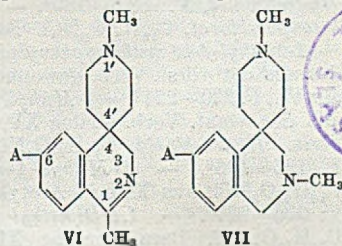


pyratholon, aus Trithioanethol mit KMnO_4 in Aceton, F. 118° (A.). — 2-[3',4'-Dimethoxyphenyl]-pyratholon-(3), aus Trithiomethyleugenol wie vorst., F. 124°; daneben entsteht 3,4-Dimethoxybenzoesäure, F. 177° (Bull. Soc. chim. France Mém. (5) 16. 840—45. Nov./Dez. 1949. École normale supérieure Labor. de Chim.) L. LORENZ. 3144

H. Kägi und K. Miescher, Über eine neue Synthese morphinähnlich wirkender 4-Phenylpiperidin-4-alkylketone und verwandter Verbindungen. Im Rahmen von Unterss. über Analgetica werden durch eine neuartige Synth. 4-substituierte 4-Phenylpiperidine vom Typ IV dargestellt, von denen das „Cliradon“ (1-Methyl-4-m-methoxyphenyl-piperidin-4-alkylketon) das Morphin in seiner Wrkg. übertrifft. Ausgangs-prodd. sind substituierte Benzylcy-anide, die in Ggw. von Na-Amid (oder auch Phenyl-Na, NaOCH_3 , NaH) mit N-disubstituierten Aminöthylhalogeniden zu Verb. vom Typ I umgesetzt werden. Diese ergeben mit Dihalogeniden vom Typ II in guter Ausbeute die mit großer Reaktionsfähigkeit aus-



gezeichneten 4-Phenyl-4-cyanpiperidiniumsalze (III). Die Cyangruppe von III läßt sich leicht verseifen, wobei Betaine entstehen, die sich in Ester umlagern lassen. Ferner gelingt leicht die Red. zur prim. Aminogruppe sowie die Umsetzung mit GRIGNARD-Verb. zur Alkylketogruppe. Außerdem kann man den Piperidinkern unter milden Bedingungen aufspalten. — Verb. vom Typ IV mit $\text{R}_2 = \text{CN}$ u. $\text{B} = \text{OCH}_3$ lassen sich mit HBr unter gleichzeitiger Verseifung der beiden Gruppen in die entsprechenden Lactone überführen, die nach Umsetzung mit metallorgan. Verb. 4-o-Oxyphenylpiperidin-4-alkylketone (V) ergeben. In einem Falle wurde die katalyt. Red. einer Verb. vom Typ V zu dem entsprechenden Alkohol durchgeführt u. daraus durch Cyclisierung ein Spirocumarin erhalten. — Aus 1-Methyl-4-m-methoxyphenyl-4-amino-methyl-piperidin wurden neuartige Verb. mit spiro-cycl. Benzodipiperidin-Ringsyst. (VI u. VII) gewon-nen.



Versuche: Folgende Dialkylaminoäthylbenzylcyanide vom Typ I wurden nach der Meth. von EISLEB (vgl. C. 1941. II. 2557) in 75—85%ig. Ausbeute dargestellt: Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (A, B = H; R = CH_3), Kp.₁₅ 152—152,5°. — Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (A, B = H; R = C_6H_5 , [Benzyl]), Kp._{0,2} 166°. — Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ (A = H; B = OCH_3 ; R = CH_3), Kp._{0,15} 120—122°. — Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ (A = H; B = OCH_3 ; R = C_6H_5), Kp._{0,03} 171°. — Verb. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ (A = OCH_3 ; B = H; R = CH_3), Kp._{0,05} 115—118°. — Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{ON}_2$ (A = OCH_3 ; B = H; R = C_6H_5), Kp._{0,15} 173°. — Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (A, B = OCH_3 ; R = CH_3), Kp._{0,1} 139—141°. — Verb. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$ (A, B = OCH_3 ; R = C_6H_5), Kp._{0,5} 197°. — 1,1-Dimethyl-4-m-methoxyphenyl-4-cyanpiperidiniumchlorid (VIII), $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{Cl}$. Die durch Zutropfen von Dimethylaminoäthyl-m-methoxybenzylcyanid zu NaNH_2 in Toluol bei 20° erhaltene Suspension wird bei 10° mit Äthylenchloridbromid (IX) versetzt, dann Zugabe von Eis u. 2std. Erhitzen der Toluolschicht auf dem Wasserbad, Pulver, verflüchtigt sich ohne Schmelzpunkt. Das VIII entsprechende Perchlorat, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$, erhält man aus der wss. Schicht durch NaClO_4 -Zugabe, F. 198—200°. Jodid, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{J}$, aus W. Kristalle, F. 242—247° (Zers.). — Die nachst. aufgeführten Verb. vom Typ III werden analog VIII dargestellt, wobei an Stelle von IX auch Äthylbromid, Chlorhydrin-tosylester sowie Propylen-1,2-dibromid verwendet werden: 1,1-Dimethyl-4-phenyl-4-cyanpiperidiniumchlorid (X), $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}$, Kristallmasse, ohne F., (Zers. > 200°). — 1-Methyl-1-benzyl-4-phenyl-4-cyanpiperidiniumbromid, $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Br}$, aus W. Drusen u. Blättchen (Zers. bei ~ 250—260°). — 1-Methyl-1-benzyl-4-o-m-dimethoxyphenyl-4-cyanpiperidiniumbromid (XI), $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$, aus W. Kristalle, F. 216—217°. — 1-Methyl-1-benzyl-4-m-methoxyphenyl-4-cyanpiperidiniumbromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ON}_2\text{Br}$, aus W. Kristalle, F. 222 bis 223,5°. — 1-Methyl-1-benzyl-4-o-methoxyphenyl-4-cyanpiperidiniumbromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ON}_2\text{Br}$, aus W. Kristalle, F. 190—191°. — Verb. vom Typ IV: 1-Methyl-4-m-methoxyphenyl-4-cyanpiperidin, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, durch Erhitzen von VIII auf 220—250° unter gleichzeitiger Vakuumdest., Kristalle, F. 43—44°. — 1-Methyl-4-o-m-dimethoxyphenyl-4-cyanpiperidin (XII). Durch Hydrierung von XI in 50%ig. A. in Ggw. von Pd-Mohr wird die Benzylgruppe abgespalten (u. die Cyangruppe nicht angegriffen), Abdampfen der Lösungsmittel im Vakuum, Aufnehmen in W. u. Fällen mit Na_2CO_3 , F. 110—112°. — 1,2-Dimethyl-4-phenyl-

4-cyanpiperidin, C₁₄H₁₈N₂. Darst. analog XII, Kp._{0,04} 101—102,5°. — *1,2-Dimethyl-4-m-methoxyphenyl-4-cyanpiperidin*, C₁₅H₂₀ON₂. Darst. analog XII, Kp._{0,05} 139°. — *Betain* der *1,1-Dimethyl-1-oxy-4-phenylpiperidinium-4-carbonsäure*, C₁₄H₁₉O₂N, durch 3½std. Kochen von X mit wss. NaOH; nur unter Zers. schm. Kristallmasse. — *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester* (XIII), durch Vakuumdest. der vorst. Verb. aus Hexan F. 62—62,5°. *Hydrochlorid*, F. 201° (Zers.). — Analog XIII wurden über die Betainstufe erhalten: *1,2-Dimethyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester*, *Hydrochlorid*, C₁₅H₂₂O₂NCl, aus A., F. 233°. — *1-Methyl-4-m-methoxyphenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester*, *Hydrochlorid*, C₁₅H₂₂O₃NCl, aus A., F. 172—174°. — *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebenzylester*, C₂₀H₂₃O₂N, Öl, Kp._{0,9} 180°. (*Hydrochlorid*, C₂₀H₂₄O₂NCl, F. 169—170°) Hydrierung in Ggw. von Pd ergibt *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäure* vom F. 296°. — Durch Umsetzung mit GRIGNARD-Verbb. erhielt man aus III Verb. vom Typ IV mit R₂ = CO·Alkyl: *1,1-Dimethyl-4-m-methoxyphenylpiperidinium-4-äthylketonperchlorat* (XIV), C₁₇H₂₀O₆NCl durch 24std. Verrühren von VIII mit C₂H₅MgBr in Ae., Zusatz von Eis, Abtrennen des Ae., Lösen des Mg-Schlammes in HCl unter Erhitzen, dann Zusatz von NaClO₄, Kristalle, F. 156—157°. Ausbeute 92—93%. — *1-Methyl-4-m-methoxyphenylpiperidin-4-äthylketon*, C₁₆H₂₃O₂N, über das aus XIV durch Verrühren mit KCl u. wss. Methanol erhaltene Chlorid, das auf ~ 250° erhitzt u. im Vakuum dest. wird, aus Pentan Kristalle, F. 53—55°, Kp._{0,02} 126—128°. — *1-Methyl-4-m-oxyphenylpiperidin-4-äthylketon* (XV) („Cliradon“), C₁₅H₂₁O₂N, durch Kochen der vorst. Verb. mit HBr, Freimachen der Base mit NH₄OH, aus Essigester Nadeln, F. 155—156°. *Hydrochlorid*, C₁₅H₂₂O₂NCl, aus A., F. 197,5—199°. *Hydrobromid*, aus A., F. 194—196°. *Pikrat*, C₂₁H₂₄O₉N₄, aus A., F. 184—186°. — *1-Methyl-4-m-acetoxypiperidin-4-äthylketon*, *Hydrochlorid*, C₁₇H₂₃O₃NCl, durch Einw. von Acetylchlorid auf XV, aus A., F. 172—173°. *Hydrobromid*, F. 183,5—185°. — *1,1-Dimethyl-4-m-methoxyphenylpiperidinium-4-methylketonperchlorat*, C₁₈H₂₄O₆NCl. Darst. analog XIV aus VIII u. CH₃MgBr, F. 164—166°. — *1-Methyl-4-m-methoxyphenylpiperidin-4-methylketon*, C₁₅H₂₁O₂N, durch Vakuumdest. des aus der vorst. Verb. gewonnenen Chlorids, Kp._{0,2} 133°. *Hydrobromid*, C₁₅H₂₂O₂NBr, aus W., F. 220—221°. — *1-Methyl-4-m-oxyphenylpiperidin-4-methylketon* (XVI), C₁₄H₁₉O₂N, aus der vorst. Verb. analog XV, F. 154—156° (gelegentlich F. 173—175°). *Carbäthoxyderiv.*, *Hydrochlorid*, C₁₇H₂₃O₄NCl, aus XVI u. Chlorameisensäureäthylester, aus A., F. 195—196°. — *1-Methyl-4-m-acetoxypiperidin-4-methylketon*, *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₂O₃NCl, aus XVI u. Acetylchlorid, F. 235 bis 236,5°. *Hydrobromid*, C₁₆H₂₂O₃NBr, F. 225—227°. — *1,1-Dimethyl-4-m-methoxyphenylpiperidinium-n-propylketonperchlorat*, C₁₈H₂₃O₆NCl, Darst. analog XIV, F. 116 bis 117° (W.). — *1-Methyl-4-m-methoxyphenylpiperidin-4-n-propylketon*, C₁₇H₂₃O₂N, Kp._{0,25} 162—164°. — *1-Methyl-4-m-oxyphenylpiperidin-4-n-propylketon*, C₁₆H₂₃O₂N, durch Einw. von HBr auf die vorst. Verb., F. 153—154° (Essigester). *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₄O₂NCl, F. 141—142,5° (A.). *Hydrochlorid des Acetoxylates*, C₁₆H₂₆O₃NCl, F. 177—178° (Aceton). — *1-Methyl-4-o-m-dimethoxyphenylpiperidin-4-methylketon* (XVII), C₁₆H₂₆O₃N, durch Einw. von CH₃MgBr auf XI in Ae., Zusatz von Eis, dann Erhitzen des Mg-Schlammes mit HCl, nach Zusatz von A. (bis zur Homogenisierung) Hydrierung in Ggw. von Pd-Kohle, nach Abdest. des A. Ausfällen mit NH₄OH u. Aufnehmen in Ae., Öl, Kp._{0,07} 146°. *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₄O₃NCl, F. 166—167,5° (Methyläthylketon). — *1-Methyl-4-o-m-dimethoxyphenylpiperidin-4-äthylketon*, C₁₇H₂₅O₃N, Darst. analog XVII, F. 62—64° (Pentan), Kp._{0,07} 146°. *Hydrobromid*, C₁₇H₂₆O₃NBr, F. 163—164°. — *1-Methyl-4-o-m-dimethoxyphenylpiperidin-4-n-propylketon*, C₁₈H₂₇O₃N, Darst. analog XVII, F. 47—49° (Pentan), Kp._{0,07} 149°. — *1-Methyl-4-o-m-dimethoxyphenylpiperidin-4-methylcarbinol* (XVIII), C₁₆H₂₅O₄N, durch Red. von XVII, am besten mit Na + A., F. 122,5—124° (Essigester). — *2-Methyl-3,4'-spiro-[1'-methylpiperidino]-7-oxycumaran*, C₁₄H₁₉O₃N, durch Istd. Kochen von XVIII mit 10 n HBr, dann Einw. von NH₄OH, F. 155—157° (Essigester), *Hydrobromid*, C₁₄H₂₀O₂NBr, F. 310—314° (W.). — *2-n-Propyl-3,4'-spiro-[1'-methylpiperidino]-7-oxycumaran*, C₁₅H₂₃O₃N, F. 201—204° (Essigester). *Hydrobromid*, C₁₅H₂₄O₂NBr, (Zers. > 260°). — *Hydrochlorid des 1,1-Dimethyl-4-m-methoxyphenyl-4-aminomethylpiperidiniumchlorids*, C₁₅H₂₀ON₂Cl, durch Hydrierung von VIII in verd. NH₄OH in Ggw. von RUPE-Ni, F. 263—264°. *Benzylidenverb.*, *Perchlorat*, C₂₂H₂₉O₃N₂Cl, durch Einw. von Benzaldehyd auf die mit Na₂CO₃ versetzte vorst. Verb., dann Zugabe von NaClO₄, aus Methanol Kristalle, F. 167—169°. — *1-Methyl-4-m-methoxyphenyl-4-aminomethylpiperidin* (XIX), C₁₄H₂₂ON₂, durch Druckhydrierung (20 at) einer mit NH₃-Gas gesätt. Lsg. von 1-Methyl-4-m-methoxyphenyl-4-cyanpiperidin in Dekalin in Ggw. von RUPE-Ni bei 80—110°, Aufarbeitung über das Hydrochlorid, Kp._{0,16} 150—152°. *Acetylderiv.* (XX) C₁₆H₂₄O₂N₂, durch Einw. von Acetanhydrid, Kp. im Hochvakuum ~ 180°. — *1-Methyl-4,4'-spiro-[1'-methylpiperidino]-6-methoxy-3,4-dihydroisochinolin* (VI; A = OCH₃), C₁₆H₂₂O₂N₂. Das Hydrochlorid von XX wird mit der 1½fachen Menge POCl₃ auf dem Wasserbad

erwärmt, Lösen des Rückstandes in W. u. Zugabe von festem K₂CO₃ in Ggw. von viel Ae., aus Ae. Nadelchen, F. 111—112°. *Dihydrochlorid*, C₁₆H₂₄ON₂Cl₂, Schwarzfärbung bei 260°. — *1-Methyl-4,4'-spiro-[1'-methylpiperidino]-6-oxy-3,4-dihydroisochinolin* (VI; A = OH), *Hydrobromid*, C₁₅H₂₂ON₂Br, durch 4std. Kochen der vorst. Verb. mit 10nHBr, aus W. Nadeln, F. 340° (Zers.). — *2-Methyl-4,4'-spiro-[1'-methylpiperidino]-6-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin* (VII; A = OCH₃), Die durch Einw. von 40%ig. For. maldehyd-Lsg. auf XIX (Eiskühlung) gebildete Methylolverb. wird in 5nHCl 15 Min. auf 100° erhitzt, dann Zusatz von 10nNaOH, Kp._{0,07} 142—146°. *Dihydrochlorid*, C₁₆H₂₆ON₂Cl₂, F. 228—233° (Methanol). — *2-Methyl-4,4'-spiro-[1'-methylpiperidino]-6-oxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin* (VII; A = OH), *Dihydrobromid*, C₁₅H₂₄ON₂Br, (Zers. oberhalb 230°). — *Dimethylaminoäthylvinyl-m-methoxybenzylcyanid* (XXI), C₁₅H₂₀ON₂; durch Zusatz einer NaOCH₃-Lsg. zu VIII wird der Piperidinring gespalten, Kp.₁₁ 180—181°. — *Dimethylaminoäthyl-äthyl-m-methoxybenzylcyanid*, durch Hydrierung von XXI mit Ni, ferner durch Einw. von C₂H₅Br u. NaNH₂ auf die Verb. I (A = OCH₃; B = H; R = CH₃). *Hydrochlorid*, F. 180—182°. — *Dimethylaminoäthyl-äthyl-m-oxymethylcyanid*, durch Einw. von HBr auf die vorst. Verb., Alkalisieren mit NH₄OH, F. 127—128°. — *1-Methyl-4-o-oxypiperidin-4-carbonsäurelacton* (XXII), 6std. Kochen von *1-Methyl-4-o-methoxyphenyl-4-cyanpiperidin* (F. 99—100°) mit 10nHBr ergibt das *Hydrobromid* von XXII (C₁₃H₁₆O₂NBr), Freimachen der Base mit K₂CO₃, Kp._{0,06} 103°. — *1-Methyl-4-o-oxypiperidin-4-carbonsäure*, C₁₃H₁₇O₃N, durch Einw. von NaOH auf das Hydrobromid von XXII u. Ansäuern mit Eisessig, schwerlös. Kristallpulver, F. 222—224°. — *1-Methyl-4-o-oxypiperidin-4-methylketon* (XXIII), C₁₄H₁₈O₂N, durch Umsetzung des Hydrobromids von XXII mit 2 Mol CH₃MgBr in Ae.; Zugabe von Eis u. Zers. des Mg-Schlammes mit HBr ergibt das *Hydrobromid* (C₁₄H₂₀O₂NBr, F. 190—200°), aus dem die Base mit NH₄OH freigemacht wird, F. 154,5—156° (Essigester). — *1-Methyl-4-o-oxypiperidin-4-n-butylketon*, *Hydrochlorid*, C₁₇H₂₆O₂NCl, Darst. analog der vorst. Verb. durch Einw. von Butyl-Li, F. 171—176° (Essigester + Ae.). — *1-Methyl-4-o-m-dioxyphenylpiperidin-4-carbonsäurelacton*, *Hydrobromid*, C₁₃H₁₆O₃NBr, durch Kochen von XII mit 10nHBr, F. 265° (Zers.) (W.). — *1-Methyl-4-o-oxypiperidin-4-methylcarbinol*, C₁₄H₂₁O₂N, durch Hydrierung von XXIII in A. bei 90—100° u. 25 at in Ggw. von Ni, F. 203—205,5° (A.). — *2-Methyl-3,4'-spiro-[1'-methylpiperidino]-cumarin*, durch Kochen der vorst. Verb. mit HBr, Kp._{0,1} 95—96°. *Hydrochlorid*, C₁₄H₂₀ONCl, F. ~ 115—135° (Essigester). (Helv. chim. Acta 32, 2489—2507. 1/12. 1949. Basel, Ciba A. G., Wiss. Labor., Pharmazeut. Abt.)

HENKEL. 3221

C. G. Raison, *Die Instabilität einiger quaternärer Aminobenzylsalze*. Vf. stellt verschied. *quaternäre m- u. p-Aminobenzylsalze* her u. findet in Übereinstimmung mit früheren Unters. (C. 1950. I. 293), daß ebenfalls nur die m-Isomeren stabil sind, während die p-Verbb. nach dem vorgeschlagenem Mechanismus in *Polybenzylimid* u. tert. Base zerfallen. In Ggw. von starken Mineralsäuren sind alle untersuchten Verbb. stabil; die Acetylderiv. der p-Isomeren sind auch beständig. Diese Stabilität erklärt Vf. durch eine Schwächung des elektromeren Effektes der freien Aminogruppe durch die Salzbdg. bzw. Substitution. Für die Unters. werden *quaternäre Salze des Chinolins, Isochinolins, Pyridins u. Dimethylanilins* benutzt.

Versuche: *p-Nitrobenzylchinoliniumsalze* werden nach WALTER u. WEINHAGEN (J. prakt. Chem. 96. [1917.] 50) hergestellt u. mit Pd-Kohle zu den *p-Aminochinoliniumsalzen* hydriert; durch Einengen im Vakuum u. Waschen mit Aceton hinterbleibt *p-Aminobenzylchinoliniumchloridhydrochlorid* (I), C₁₆H₁₈N₂Cl₂; beim Diazotieren u. Kuppeln mit β-Naphthylamin bildet sich eine Verb. C₂₂H₂₂N₂Cl, rote Prismen; F. 154° (A.). Bei der Zugabe von Na-Acetat zur Lsg. von I fällt *p-Aminobenzylchinoliniumchlorid* (II) aus; F. 87—88°, in warmem W. tritt Zers. ein; Chinolin wird mit Wasserdampf abgetrieben, es hinterbleibt ein in A. unlösl. Rest, der sich als *Polybenzylimidacetat* erweist, F. 180—190°. — *p-Acetamidobenzylchinoliniumchlorid*, C₁₈H₁₇ON₂Cl, F. 225° (A.), Nadeln, entsteht durch Einw. von Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat auf II unterhalb 20°. *Jodid*, C₁₈H₁₇ON₂J, ziegelrote Prismen (A.). — *o-Nitrobenzylchinoliniumjodid*, C₁₈H₁₅O₂N₂J, F. 203—204° (Methanol), entsteht aus Chinolin u. o-Nitrobenzylchlorid u. anschließender Umsetzung mit KJ. — *m-Nitrobenzylchinoliniumchlorid*, F. 196—197° (Methanol-Äthylacetat). — *m-Aminobenzylchinoliniumchloridhydrochlorid*, C₁₆H₁₈N₂Cl₂, F. 231—233° (Zers.) (90%ig. A.), wird durch Kochen mit Na-Acetat-Lsg. nicht zers.; beim Hinzufügen von KJ fällt *m-Aminobenzylchinoliniumjodid*, C₁₆H₁₇N₂J, F. 181—182° (Methanol) aus. — *6-Amino-p-nitrobenzylchinoliniumchlorid* (III), C₁₈H₁₄O₂N₂Cl; *6-Acetamidochinolin* (35,35 g), *p-Nitrobenzylchlorid* (32,6 g), W. (200 ml) u. 50 ml A. werden 10 Stdn. unter Rückfluß gerührt, mit Wasserdampf dest., mit Kohle geklärt u. 2 Stdn. mit dem ½ Vol. konz. HCl behandelt; danach wird im Vakuum zur Trockne eingedampft; in wenig heißem W. aufgenommen wird die Lsg. bei starker Abkühlung kristallin. Mit Aceton digeriert hinterbleibt reines III, F. 182—183°.

Jodid, $C_{16}H_{14}O_2N_3J$, F. 221—222° (60%ig. Essigsäure). — 6-Amino-m-nitrobenzylchinoliniumchlorid, F. 219° (95%ig. A. — 6-Amino-m-aminobenzylchinoliniumchlorid $C_{16}H_{16}N_3Cl$, F. ca. 125° (W.), orange Nadeln. — 6-Carbäthoxyaminochinolin (IV), $C_{12}H_{12}O_2N_2$ aus 23,8 g 6-Aminochinolin, 100 ml A., 35 ml Dimethylanilin u. 20 ml Chloräthylmethylat F. 168—168,5° (Methanol). — 6-Carbäthoxyamino-p-nitrobenzylchinoliniumchlorid (V): 20 g IV, 15,9 g p-Nitrobenzylchlorid, 100 ml W. u. 25 ml A. F. 225—226° (Zers.), goldgelbe Nadeln (A.). Durch Hydrolyse mit 70%ig. H_2SO_4 entsteht III (Sulfat). Durch katalyt. Red. entsteht aus V das instabile 6-Carbäthoxyamino-p-aminobenzylchinoliniumchlorid; das Acetylderiv. hiervon ist stabil. — 6-Carbäthoxyamino-m-nitrobenzylchinoliniumchlorid, $C_{16}H_{18}O_4N_3Cl$, F. 220—221° (Zers.) hellgelbe Rosetten. 6-Carbäthoxyamino-m-aminobenzylchinoliniumchloridhydrochlorid, $C_{16}H_{21}O_2N_3Cl_2$, F. 190 bis 191° (Zers.); wird durch sd. Na-Acetat-Lsg. nicht zerstört. — p-Nitrobenzylisochinoliniumchlorid, $C_{16}H_{13}O_2N_2Cl$, F. 222° (A.-Äthylacetat). — p-Aminobenzylisochinoliniumchlorid, F. 94—95°; zers. sich in warmem W. sehr schnell. — p-Acetaminobenzylisochinoliniumjodid, $C_{18}H_{17}ON_2J$, Prismen aus Methanol, F. 203°. — m-Nitrobenzylisochinoliniumchlorid, F. 224—225° (A.). — m-Aminobenzylisochinoliniumchloridhydrochlorid, $C_{16}H_{16}N_2Cl_2$, F. 238° (wie alle folgenden Verb. aus A.-Äthylacetat). — p-Nitrobenzylpyridiniumchlorid, $C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$, F. 207°. — p-Aminobenzylpyridiniumchloridhydrochlorid, $C_{12}H_{14}N_2Cl_2$, Plättchen, F. 195—196°. In Ggw. von Na-Acetat zers. sich die wss. Lsg. erst beim Sieden. — m-Nitrobenzylpyridiniumchlorid, lange Nadeln, F. 194°. — m-Aminobenzylpyridiniumchlorid ist dagegen wieder stabil; Hydrochlorid, F. 222—223°. — Phenyl dimethyl-p-nitrobenzylammoniumchlorid, $C_{15}H_{17}O_2N_2Cl$, aus den Komponenten durch Sieden der wss. Suspension, F. 111—112°; das Reduktionsprod. zers. sich schnell in Na-Acetatlösung. — Phenyl dimethyl-m-nitrobenzylammoniumchlorid, F. 151—152°; katalyt. Red. in Ggw. von Acetanhydrid gibt wie beim p-Isomeren Dimethylanilin u. das entsprechende Acetoluidid. — Phenyl dimethyl-m-aminobenzylammoniumchlorid wird durch Red. der Nitroverb. mittels $Fe(OH)_3$ hergestellt; es ist in sd. wss. Lsg. erwartungsgemäß stabil; Dipikrat ($C_{27}H_{22}O_{14}N_8$), F. 159—160°. — 3-Methoxy-m-nitrobenzylchinoliniumchlorid, $C_{17}H_{15}O_3N_2Cl$, aus den Komponenten lange gelbe Prismen, F. 157—158°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 2070—74. Aug. Beckenham, Kent, Chem. Div., Wellcome Res. Labors.)

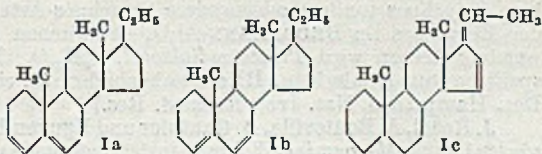
ZIMMER. 3221

C. I. Brodrick und W. F. Short, Die Disproportionierung von Dihydroisochinolininen. Die Unterschiede in den Angaben über die physikal. Daten des 1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolins (II) sind darauf zurückzuführen, daß die fl. Base bei Dest. unter n. Druck zu 1-Phenylisochinolin (I) u. 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III) disproportioniert wird. Acetylierung des Gemisches führt zu I u. 2-Acetyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin. PICTET u. KAY (Ber. dtsh. chem. Ges. 42. [1909.] 1975) haben wahrscheinlich I-Pikrat u. nicht II-Pikrat in Händen gehabt; das von ihnen beschriebene Hydrochlorid wird III-Hydrochlorid gewesen sein. — 1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolin (IV) bildet bei Dest. unter n. Druck Isochinolin (V) u. 1-Benzylisochinolin; HUNTRESS u. SHAW (J. org. Chemistry 13. [1948.] 674) beobachteten die Zers. von IV in V u. Toluol mit KOH bei 200°.

Versuche: 1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin (II), $C_{15}H_{13}N$, aus N-Benzoyl-β-phenyläthylamid nach PICTET u. KAY; Öl, Kp._{1,2} 146—149,5°; Ausbeute 66%. Pikrat, gelbe, prismat. Nadeln, F. 174—175° (A.). Hydrochlorid, $C_{15}H_{14}NCl$, aus CH_3OH -Ae. Nadeln, F. 236—238°; leicht lösl. in kaltem H_2O . Die Dest. von II bei n. Druck (340—345°) führt zu Prismen eines Gemisches, F. 73—77° (Leichtbn.). Daraus kann I-Phenylisochinolin (I)-Pikrat, gelbe Nadeln, F. 167—167,5°, erhalten werden. Äther. HCl fällt aus dem Gemisch 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (III)-Hydrochlorid, $C_{15}H_{16}NCl$, Nadeln, F. 227 bis 229°. In Chlf. liefert das Gemisch durch Zusatz von Leichtbn. 20% III, F. 96—98°. Al_2O_3 -Chromatographie des Gemisches in Leichtbn. führt zu 30% reinem I bei Eluierung mit dem gleichen Lösungsm.; Chlf.-Leichtbn. (1:1) eluieren 20% III. Acetanhydrid führt nach 3std. Erhitzen auf 100° u. Beseitigung der flüchtigen Prodd. aus der bas. Fraktion zu 49% I, F. 95—96°, u. aus der neutralen zu 42% 2-Acetyl-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, $C_{17}H_{17}ON$, aus Leichtbn. Nadeln, aus wss. Aceton Prismen, F. 91,5 bis 92,5°. — 1-Benzyl-3,4-dihydroisochinolin (IV), zu 20,1 g aus 42 g N-Phenylacetyl-β-phenyläthylamid; Kp._{1,2} 158—161°; n_D^{21} 1,6201. Pikrat, F. 178—179,5°. Hydrochlorid, $C_{16}H_{16}NCl \cdot \frac{1}{2} H_2O$, F. 227—229° (CH_3OH -Ae.). — Dest. von IV unter n. Druck (Kp. 315—340°) u. Redest. des Destillats führt zu 3 Fraktionen, von denen die erste aus Isochinolin (V), C_8H_9N , besteht; Kp.₁ 65—68°. Pikrat, $C_{15}H_{10}O_2N_4$, F. 227—229°. Die letzte Fraktion der Disproportionierung von IV, Kp._{0,7} 145—148°, n_D^{21} 1,6252, besteht aus 1-Benzylisochinolin. Pikrat, $C_{22}H_{18}O_2N$, isoliert aus dem Pikratgemisch durch mehrfache Kristallisation aus A. u. Aceton, gelbe Prismen, F. 180—182°. Hydrochlorid, $C_{16}H_{14}NCl$, aus CH_3OH -Ae. Nadeln, F. nach Trocknen 188—190°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 2587—89. Okt. Nottingham, Messrs. Boots Pure Drug Co. Res. Ltd., Labor.)

NITZSCHKE. 3221

Robert D. Haworth, James McKenna und Gordon H. Whitfield, *Die Konstitution von Conessin*. 2. Mitt. (I. vgl. C. 1950. I. 722.) Für das von SPÄTH u. HROMATKA (C. 1930. I. 1620) aus Apoconessinchloromethylat durch EMDE-Abbau erhaltene *Pregnatrien* (I), C₂₂H₃₀, werden auf Grund der Farb-Rkk. mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid u. Trichloroessigsäure sowie des UV-Absorptionsspektr., welches ein Maximum bei 2350 Å aufweist, die Formeln Ia, Ib oder Ic vorgeschlagen, in die eine weitere, nicht konjug. Doppelbindung einzufügen ist. Im *Apoconessin* (II), C₂₂H₃₂N, F. 68°, welches mit befriedigender Ausbeute durch einfache Pyrolyse von Conessin-di-[methylhydroxyd] dargestellt werden kann, liegt das gleiche konjug. Dien-System, wie in I vor, wie die Übereinstimmung der UV-Spektren zeigt. Dieses System wird aus der ursprünglichen Doppelbindung des *Conessins* (III) u. der bei der Ablösung der Dimethylamino-Gruppe entstandenen gebildet, denn Conessin-dijodmethylat liefert beim Erhitzen mit überschüssigem KOH in Äthylenglykol neben II u. einer mit III isomeren Base *Heteroconessin* (IV), C₂₁H₃₀N₂, F. 130–131°, ein in seinem Absorptionsspektr. mit II-Jodmethylat übereinstimmendes, chloroformlös. *Jodmethylat* (V), C₂₂H₃₀N·CH₃J, F. 330° (Zers.), welches offenbar durch Abspaltung lediglich der Dimethylamino-Gruppe des III (also Ausbildg. nur einer Doppelbindung) entsteht u. als Zwischenprod. bei der Bldg. von II anzusehen ist, da sich das ihm entsprechende Methylhydroxyd durch Pyrolyse bei 150°/0,05 mm in II überführen läßt. IV liefert bei der Hydrierung mit Pd-C in Essigsäure *Dihydroheteroconessin*, C₂₄H₄₂N₂, F. 101–103°, welches neben *Dihydroconessin* (VI; F. 105°) auch durch Erhitzen des aus VI-*Dijodmethylat*, C₂₄H₄₂N₂·2 CH₃J, F. 337° (Zers.), dargestellten *Di[methylhydroxyds]* VII in Äthylenglykol erhältlich ist. Bei der direkten Pyrolyse entsteht aus VII ein ungesätt. zweisäuriges *Methin*, C₂₅H₄₄N₂, F. 66–70°, ohne daß (wie bei der entsprechenden Verb. aus III) Trimethylamin-Abspaltung erfolgt; es wird also nur der Heterocyclus aufgesprengt. II liefert bei der Hydrierung mit Pd-C in Essigsäure neben *Hexahydroapoconessin* (VIII; F. 66–67°; *Jodmethylat*, C₂₃H₄₁N·CH₃J, F. 253°; *isomeres Jodmethylat*, C₂₃H₄₁N·CH₃J, F. 237–238°) ein *quartäres Acetat*, aus dem mit KJ das quartäre *Jodid*, C₂₂H₃₇N·CH₃J, F. 303–304°, u. mit Pikrinsäure das schon von SPÄTH u. HROMATKA (l. c.) beschriebene *Pikrat*, C₂₀H₄₂O₇N₄, F. 261–262°, dargestellt werden. VIII-*Chloromethylat*, C₂₂H₄₁N·CH₃Cl, F. 315–318°, liefert beim EMDE-Abbau neben VIII wenig 5-*Allopregnan* (IX), F. 81–82°; VIII besitzt demnach IX-Konfiguration. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3127–31. Dez. Sheffield, Univ.) BOIT. 3500



Harold King, *Curare-Alkaloide*. 10. Mitt. *Einige Alkaloide von Strychnos toxifera* Rob. Schomb. (9. vgl. C. 1950. I. 550.) Aus der Rinde von *Strychnos toxifera* werden durch chromatograph. Trennung der weniger lösl. Reineckate nach der Meth. von WIELAND (Liebig's Ann. Chem. 527. [1937.] 160 u. später *Toxiferin I* (I), *Toxiferin II* (II) u. 10 neue, als *Toxiferine III–XII* bezeichnete quartäre Basen in Form ihrer Pikrate oder Chloride isoliert: I-*Chlorid*, C₂₀H₂₂ON₂Cl·3 H₂O, bei 100° 1,5 Mol. H₂O abgebend; I-*Pikrat*, F. 278 bis 280° (Zers.); II-*Pikrat*, C₂₀H₂₀O₃N₂·C₆H₂O₇N₃, F. 200°; *Toxiferin III-chlorid* (III), C₂₀H₂₂ON₂Cl·3 H₂O, F. 235° (Zers.); *Toxiferin IV-pikrat* (IV), C₂₁H₂₇O₄N₂·C₆H₂O₇N₃, F. 238–239; *Toxiferin V-pikrat* (V), C₂₁H₂₇O₃N₂·C₆H₂O₇N₃, F. 270° (Zers.); *Toxiferin VI-pikrat* (VI), C₂₁H₂₅O₅N₂·C₆H₂O₇N₃, F. >300°; *Toxiferin VII-pikrat* (VII), C₂₁H₂₅O₂N₂·C₆H₂O₇N₃ oder C₄₀H₁₄ON₄·2 C₆H₂O₇N₃·2 H₂O, F. >300°, möglicherweise aus I durch Dimerisation unter H₂O-Abspaltung entstanden; *Toxiferin VIII-pikrat* (VIII), C₂₂H₂₅O₂N₂·C₆H₂O₇N₃, F. >300°; *Toxiferin IX-pikrat* (IX), C₂₃H₂₇O₃N₂·C₆H₂O₇N₃, F. >300°; *Toxiferin X-pikrat* (X), C₁₉H₂₃N₂·C₆H₂O₇N₃, bei 264° verpuffend; *Toxiferin XI-pikrat* (XI), C₂₁H₂₇ON₂·C₆H₂O₇N₃, F. 277°; *Toxiferin XII-pikrat* (XII), C₃₉H₄₀ON₄·2 C₆H₂O₇N₃, F. >333°. Farb-Rkk. a) mit H₂SO₄, b) mit HNO₃, c) mit Dichromat + 50%ig. H₂SO₄: I-Chlorid: a) keine, b) tiefrosa, c) blauviolett → rotviolett; I-Pikrat: a) blau, b) dunkelgrün → rosa, c) blauviolett → rotviolett; II: a) hell strohgelb, b) karmin, c) blauviolett → rotviolett; III: a) gelb, b) bläulichgrün → schmutzfarben, c) tiefblau; IV: a) keine, b) karmin, c) blauviolett → karmin; V: a) blau, b) tiefgrün → blaßrot, c) tiefblau → purpurn; VI: a) hell strohgelb, b) karmin, c) blau → purpurn → rot; VII: a) hell strohgelb, b) tiefrosa, c) rotviolett → karmin; VIII: a) hell strohgelb, b) rosa bis karmin, c) karmin; IX: a) keine, b) karmin, c) blauviolett; X: a) blau, b) orange, c) karmin; XI: a) blau, b) tiefgrün → blaßrot, c) blauviolett → rotviolett; XII: a) blau, b) orange, c) karmin. Paralyisierende Wirksamkeit: a) im Froschstest (µg/kg), b) im Kaninchentest (mg/kg): I-Chlorid: a) 7,5, b) 0,011; III: a) 4600, b) 0,45; IV: a) 100, b) 0,18; V: a) 250, b) 0,40; VI: a) 15, b) 0,008; IX: a) 400, b) >0,4; XI: a) 15, b) 0,008; XII: a) >1160, b) >0,4. Die Farb-Rkk. der Alkaloide weisen darauf hin, daß es sich um Indolderivv. handelt, die sich biogenet.

wahrscheinlich vom Tryptophan ableiten. Die angegebenen Bruttoformeln schließen möglicherweise noch Kristallwasser ein. Die Isolierung nicht nur von II, sondern auch des von WIELAND, BÄHE u. WITKOP (C. 1941. II. 1965) in venezolan. Calebassen-Curare aufgefundenen *Neutralstoffes* C₂₁H₂₂O₃N₃, F. 292° (Zers.), aus dem vorliegenden Material bestätigt die Ansicht, daß zur Bereitung von Calebassen-Curare in Venezuela u. Kolumbien *Strychnos toxifera* oder andere *Strychnos*-Arten Verwendung finden. — Als Prod. der Einw. des im BROCKMANN-Al₂O₃ enthaltenen Alkalis auf das als Lösungsm. verwendete Aceton wird *Triacetondialkohol*, C₉H₁₆O₃, F. 57°, isoliert. — Die Absorptionsspektren von I-Chlorid u. III sind abgebildet. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3263—71. Dez. Hampstead, Nat. Inst. for med. Res.)

BOIT. 3500

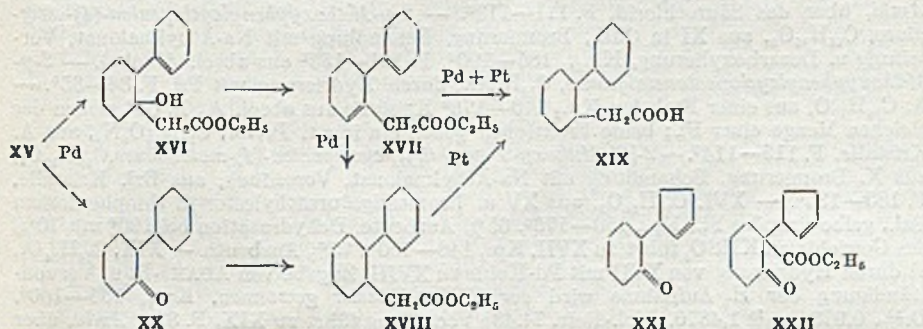
J. Redel, A. Bouteville, B. Gauthier und Nguyen Huu Quy, *Cyclische Amine der Gallensäuren* I. Mitt. *Monoamine*. Während in der Cholestan- u. Cholestenreihe Amine mit bakteriostat. Wrkg. bekannt sind, ist in der Gallensäurereihe nur ein Amin bekannt, das inaktiv ist (JAMES, SMITH, STACEY u. WEBB, J. chem. Soc. [London] 1946. 665). Vff. stellen Monoamine der *Lithocholsäure* (3-*Oxycholansäure*), *Desoxycholsäure* (3-*α*-12-*Dioxycholansäure*) u. *Cholsäure* (3-*α*-7-*α*-12-*Trioxycholansäure*) her durch Oxydation der Oxy- zur Ketogruppe, Oximbildg. u. Red. mit Na in Amylalkohol. (Bei der Red. der Ester mit Na bilden sich die Alkohole; die Hydrierung mit RANEY-Ni unter Druck gab nicht zu trennende Gemische, während nach vorheriger Formylierung durch die Hydrierung teils Deformylierung zu dem Ausgangsprod., teils Red. zur sek. Alkohol über das Ketimin stattfand). — Über die physiol. u. bakteriolog. Befunde wird später berichtet.

Versuche: 3-*α*-Succinoy-7-*α*-12-*α*-dioxycholansäuremethylester, C₂₉H₄₆O₈, aus Cholsäuremethylester in Pyridin mit Bernsteinsäureanhydrid bei 70° in 12 Stdn., Prismen aus Bzl.-Pae., F. 153—154°. Daraus 3-*α*-Oxycholansäure (nach HEUSSER u. WÜTHIER, (Helv. chim. Acta 30. [1947.] 2167) u. 3-Ketocholansäure. *Oxim*, C₂₄H₃₀O₅N, aus CH₃OH, F. 201°. — 3-Aminocholansäure, C₂₄H₄₁O₂N·1,5 H₂O, F. 265°; [α]_D¹⁸ + 35,5° (c = 1 in Eisessig). *Hydrochlorid*, C₂₄H₄₂O₂NCl, F. 263—265° (Zers.); [α]_D²⁰ + 34,8° (c = 2 in CH₃OH). *N-Acetylverb.*, C₂₆H₄₃O₃N, F. 247—248° (Zers.). *N-Succinylderiv.*, C₂₈H₄₅O₅N, F. 163—165°; [α]_D²² + 49,9° ± 1,2°. — 3-Keto-12-*α*-acetoxycholansäuremethylesteroxim, aus 3-Keto-12-*α*-acetoxycholansäuremethylester (F. 120°), Öl. — 3-Keto-12-*α*-oxycholansäureoxim, C₂₄H₃₉O₄N, F. 248°; [α]_D²¹ + 94,4° ± 1,8° (c = 1,3 in Dioxan). — 3-Amino-12-*α*-oxycholansäure, C₂₄H₄₁O₃N·H₂O, F. 290°; [α]_D¹⁸ + 60,4° (c = 1,8 in Eisessig). *Hydrochlorid*, C₂₄H₄₂O₃NCl, F. 183—185. — 3-Keto-7-*α*-12-*α*-diacetoxycholansäuremethylesteroxim, aus 3-Keto-7-*α*-12-*α*-cholansäuremethylester (F. 194—196°), F. 175—177°. — 3-Keto-7-*α*-12-*α*-dioxycholansäureoxim, C₂₄H₃₉O₅N, F. 271°; [α]_D²⁰ + 48,7° ± 1,5° (c = 1,6 in Dioxan). — 3-Amino-7-*α*-12-*α*-dioxycholansäure, C₂₄H₄₁O₄N·H₂O, F. 310°; [α]_D¹⁸ + 40,2° ± 1° (c = 2 in Eisessig). *Hydrochlorid*, C₂₄H₄₂O₄NCl, F. 252—254°. — 12-Keto-3-*α*-7-*α*-diacetoxycholansäure, aus 3-*α*-7-*α*-Diacetoxy-12-*α*-oxycholansäure, F. 220—222°; [α]_D¹⁸ + 76,2° ± 1,5° (c = 1,5 in A.). — 12-Keto-3-*α*-7-*α*-diacetoxycholansäureoxim, F. 222—226° (Zers.). — 12-Keto-3-*α*-7-*α*-dioxycholansäureoxim, C₂₄H₃₉O₅N, F. 160° (Zers.) [α]_D¹⁹ + 118,8° ± 1,2° (c = 2 in Dioxan). — 12-Amino-3-*α*-7-*α*-dioxycholansäure, C₂₄H₄₁O₄N·1,5 H₂O, F. 258°; [α]_D²¹ + 44,1° ± 1,3° (c = 2 in Eisessig). — 7-Keto-3-*α*-12-*α*-diformoxycholansäure, aus 7-Keto-3-*α*-12-*α*-dioxycholansäure u. HCOOH, F. 203—204°; [α]_D²⁰ + 63,3° ± 1,2° (c = 2,05 in A.); Ausbeute 60—70%. — 7-Keto-3-*α*-12-*α*-dioxycholansäureoxim, C₂₄H₃₉O₅N, F. 159—160°; [α]_D²¹ - 86,5° ± 1,5° (c = 1,84 in CH₃OH). *Benzoylderiv.*, C₃₁H₄₃O₅N, F. 224—225°; [α]_D¹⁸ - 161,2° (c = 1,72 in CH₃OH). — 7-Amino-3-*α*-12-*α*-dioxycholansäure, C₂₄H₄₁O₄N, F. 202—203°; [α]_D²³ + 49,7° ± 1,2° (c = 2,3 in Eisessig). *Hydrochlorid*, C₂₄H₄₂O₄NCl·H₂O, F. 275. — 7-Keto-3-*α*-12-*α*-diformoxycholansäuremethylester, C₂₇H₄₀O₇, F. 132—133°; [α]_D²² + 62° ± 1,2° (c = 1,95 in A.). *Oxim*, C₂₇H₄₁O₇N, F. 161—162°; [α]_D²¹ 0° ± 2° (c = 1,07 in CH₃OH). Daraus durch Hydrierung mit H₂ u. RANEY-Ni unter 100 at nach Chromatographie a) durch Eluieren mit Bzl. 3-7-Dioxy-12-formoxycholansäuremethylester, C₂₆H₄₂O₈, F. 175—176°; b) durch Eluieren mit Ae. 7-Keto-3-*α*-12-*α*-dioxycholansäuremethylesteroxim, C₂₅H₄₁O₅N, F. 177—178°; [α]_D²¹ - 80° ± 2° (c = 1,03 in A.). *Hydrochlorid*, F. 118—120°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 877—83. Nov./Dez. 1949. Montrouge, Société Nouvelle d'Applications Thérapeutiques „Theraplix“, Labor. de Recherches.)

L. LORENZ. 3650

François Winternitz und Max Mousseron, *Untersuchungen über die Synthese östrogen Substanzen*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1949. I. 307.) In der vorliegenden Arbeit werden verschied. Möglichkeiten der Synth. polycycl. Deriv., ausgehend von 1-Chlorocyclopenten-(2) (I), beschrieben. Die vorläufigen Ergebnisse zeigen, daß der Cyclopentenkern in ein Mol. durch Einw. seines Cl-Deriv. auf eine gemischte Organo-Mg-Verb. oder auf das Na-Deriv. eines Ketons eingeführt werden kann. Vff. schlagen den von VON BRAUN (Ber. dtsh. chem. Ges. 60. [1927.] 2555; 70. [1937.] 1750) benutzten Weg ein, jedoch mit dem Ziel, im Cyclopentankern eine Doppelbindung zu erhalten (II → III → IV → V). — Mit Hilfe der

Doppelbindung in II werden O-Funktionen eingeführt, die zu VI, VII, VIII u. XI, XII, XIII u. XIV führen; die Einw. von I auf p-Anisylmagnesiumbromid (IX) ergibt in äther. Lsg. in der Kälte gute Ausbeuten an 1-p-Methoxyphenylcyclopenten-(2) (XI), ebenso wie die analoge Rk. des I mit der Mg-Verb. des 2-Brom-6-methoxynaphthalins zu 2-[Δ²-Cyclopentenyl]-6-methoxynaphthalin (X) führt. — Da die OH-Gruppen der durch Oxydation mit Perbenzoesäure u. Hydratation erhaltenen Dirole zwangsläufig in trans-Stellung zum arom. Substituenten stehen, können mehrere Stereoisomere entstehen. — Isomerisation der Epoxyde mit ZnCl₂ führt zu 2 verschied. Ketonen, je nach der Art der Öffnung der O-Brücke: Das 1-Phenyl-2,3-epoxycyclopentan (VI) u. das 1-p-Methoxyphenyl-2,3-epoxycyclopentan (XII) geben danach 1-Phenylcyclopentanon-(2) (VIII) bzw. 1-p-Methoxycyclopentanon-(3) (XIV). — Ein anderer Weg zur Herst. von Cyclopentenoxydphenanthrenivv. besteht in der Anwendung der REFORMATSKI-Rk. auf Cyclohexenylcyclohexanon (XV). Die Rk. führt zur Bldg. von 2-[Δ¹-Cyclohexenyl]-cyclohexanol-1-essigsäureäthylester (XVI), dessen Dehydratation mit KHSO₄ den ungesätt. Ester XVII gibt. Die Hydrierung mit



Pd führt über XVIII nach weiterer Zugabe von Pt zur 2-Cyclohexenylcyclohexanessigsäure (XIX). Diese kann ferner auf dem Wege über XX erhalten werden. Zufriedenstellender zeigte sich die Anwendung dieses Weges auf das 2-[Δ²-Cyclopentenyl]-cyclohexanon (XXI), dessen Konst. durch eine andere Synth. (über XXII) bewiesen wurde. XXII ist schwer verseifbar; es gelingt nur nach Öffnung des Ringes zur Dicarbonsäure u. dessen Wiedervereinigung zu XXI. — Ausgehend von 2-Cyancyclohexanon (XXVIII) u. I wird das 2-[Δ²-Cyclopentenyl]-2-cyancyclohexanon (XXIX) erhalten, dessen Verseifung gleichfalls schwer durchführbar ist, ein Beitrag zum allg. Verh. quaternärer Funktionen. — Einw. vom Bromessigsäureäthylester auf XXI führt zu einem schwer dehydratisierbaren Ester-Alkohol; daraus erhaltenes XXIII führt bei selektiver Hydrierung mit Ni zum Ester der 2-Cyclopentylcyclohexen-(?)-essigsäure (XXIV), der verseift wurde. Der in XXIV enthaltene gesätt. Cyclopentanring wurde auf verschied. Weise nachgewiesen, z. B. über das aus XXI erhaltene 2-Cyclopentylcyclohexanon (XXVII). Vff. sind der Überzeugung, durch Hydrierung mit Na-Amalgam zur 2-[Δ²-Cyclopentenyl]-cyclohexylessigsäure (XXV) gelangt zu sein. Der vollständig gesätt. Ester bzw. die Säure 2-Cyclopentylcyclohexanessigsäure (XXVI) wurde sowohl aus XXIII wie auch aus XXV u. XXIV erhalten.

Versuche (unter Mitarbeit von E. Trebillon): 1-Phenylcyclopenten-(2) (II), C₁₁H₁₂, aus Phenyl-Mg-Br u. I in Ae., Kp.₁₅ 94–96°. — 1-Phenyl-2,3-epoxycyclopentan (VI), C₁₁H₁₂O, aus 20 g II in Chlf. u. Perbenzoesäure, 20 g VI, Kp.₃ 97–98°, D.₂₅²⁵ 1,084, n_D²⁵ 1,5446, Mol.-Refr. 46,67. — 1-Phenylcyclopentandiol-(2,3) (VII), C₁₁H₁₄O₂, aus 3 g VI mit 30 cm³ n H₂SO₄ bei 110°, Kp._{0,3} 157–160°, aus Ae.-PAe. Kristalle, F. 96–98°. —

VIII, C₁₁H₁₀O, aus VI u. wasserfreiem ZnCl₂, Kp.₂₅ 145° (nach MITSCHOWITSCH Kristalle, F. 126—127°); *Semicarbazon*, aus A., F. 236—237°; *Oxim*, aus Methanol, F. 144—145°.

XI, C₁₂H₁₄O, aus 71 g IX u. 34 g I, 35 g einer Fl., Kp.₂₀ 145—147°, D.₂₅²⁵ 1,039, n_D²⁵ 1,5454. Mol.-Refr. 52,95. — XII, C₁₁H₁₄O₂, aus XI in Chlf. u. Perbenzoesäure, Kp._{0,5} 130—135°, D.₂₅²⁵ 1,115, n_D²⁵ 1,5469, Mol.-Refr. 54,03. — *1-p-Methoxyphenylcyclopentandiol-(2.3)* (XIII), C₁₂H₁₆O₃, a) aus 4,5 g XII durch 6std. Erhitzen mit 50 cm³ n H₂SO₄ auf 110—115°, 4 g Fl.; Kp._{0,3} 170—180°, daraus 3 g Kristalle aus Ae.-PAe., F. 110°; b) aus 135 cm³ HCOOH (88% ig), 32 cm³ H₂O₂ (30% ig) u. tropfenweise 40 g XI bei 40—45°, 20 g Kristalle, F. 110°. — XIV, C₁₂H₁₄O₂, aus XII u. ZnCl₂; *Semicarbazon*, aus A., 2 Fraktionen, F. 187—189° (80%) u. F. 206° (20%). Zerlegung der 1. Fraktion mit 10% ig. Oxalsäure gibt XIV, dessen *Semicarbazon*, C₁₃H₁₇O₂N₃, wieder den F. 187—189° besitzt; *2.4-Dinitrophenylhydraton*, aus Bzl. u. hierauf aus absol. A., F. 183—184°. — *1-p-Oxyphenylcyclopentan-(3)* durch Behandlung von XIV mit Essigsäure u. HBr, aus CCl₄ Kristalle, F. 110 bis 111°. — *1-Phenyl-2.3-dibromcyclopentan (III)*, aus II u. Br. — *2-Phenylcyclopenten-(4)-essigsäure (IV)*, C₁₃H₁₄O₂, aus III u. Na-Äthylmalonat, hierauf Verseif. mit alkoh. KOH zu *2-Phenylcyclopenten-(4)-malonsäure*, aus Ae.-Bzl. Kristalle, F. 177—178°, die nach Decarboxylierung IV liefert, aus Bzl. in 40% Ausbeute, Kristalle, F. 92°. — *2-Phenylcyclopentanessigsäure*, C₁₃H₁₆O₂, durch Hydrierung von IV mit Pd, aus A. Kristalle, F. 65—67°; *Amid*, über das Säurechlorid, F. 111—113°. — *2-p-Methoxyphenylcyclopenten-(4)-essigsäure*, C₁₄H₁₆O₃, aus XI in Chlf., Bromierung, Behandlung mit Na-Äthylmalonat, Verseifung u. Decarboxylierung, Kp._{0,4} 185—190°, F. 131—133° aus absol. Alkohol. — *2-p-Methoxyphenylcyclopentanessigsäure*, C₁₄H₁₈O₃, durch Hydrierung mit Pd, F. 84—85°. — X, C₁₆H₁₆O, aus einer Fraktion Kp.₅ 170—175° Kristalle aus absol. A., F. 64°, neben der gleichen Menge einer Fl.; beide Fraktionen geben ein ident. *Ptkrat*, C₂₂H₁₀O₂N₃, aus A. Kristalle, F. 113—114°. — *2-[6'-Methoxy-2'-naphthyl]-cyclopenten-(4)-malonsäure*, C₁₉H₁₈O₄, aus X, Bromierung, Behandlung mit Na-Äthylmalonat, Verseifung, aus Bzl. Kristalle, F. 185—187°. — XVI, C₁₆H₂₆O₃, aus XV u. Bromessigsäureäthylester in thiophenfreiem Bzl., gelbe sirupöse Fl., Kp.₅ 150—170°, 65% Ausbeute. Dehydratation bei 190° mit 10% des Gewichts an KHSO₄ führt zu XVII, Kp.₅ 140—150°; 75% Ausbeute. — XIX, C₁₄H₂₄O, a) durch Hydrierung von XVII mit Pd-Kohle zu XVIII, Zugabe von ADAMS-Pt u. Vervollständigung der H₂-Aufnahme wird der XIX-Äthylester gewonnen, Kp.₁₀ 155—160°, D.₂₅²⁵ 0,973, n_D²⁵ 1,4870, Mol.-Refr. 74,48; Verseifung führt zu XIX, F. 82°; *Amid*, über das Säurechlorid, C₁₄H₂₅ON, F. 146—148°; b) aus 45 g *2-Cyclohexylcyclohexanon (XX)*, die der REFORMATSKI-Rk. unterworfen werden, werden 35 g Ester-Alkohol, Kp.₅ 165—170°, u. nach Dehydratisierung mit KHSO₄ 30 g XVIII, Kp.₅ 145—150°, erhalten. Durch Hydrierung mit ADAMS-Pt gelangt man zu XIX, F. 81°; *Amid*, F. 147°, ident. mit dem oben erwähnten. — XXI, C₁₁H₁₆O, a) aus Cyclohexanon, Na-Amid u. I durch 2std. Erhitzen unter Rückfluß, hellgelbe Fl., Kp.₂₀ 118—122°, D.₂₅²⁵ 1,004, n_D²⁵ 1,4979, Mol.-Refr. 47,87; *Oxim*, aus A., F. 82—83°; *Semicarbazon*, C₁₂H₁₉ON₃, aus A., F. 174°; b) aus Cyclohexanon-(2)-äthylcarboxylat-K u. I wie bei a) erhält man mit 70% Ausbeute 2-[Δ²-Cyclopentenyl]-cyclohexanon-(2)-äthylcarboxylat (XXII), schwach gefärbte Fl., Kp.₂₀ 160—164° D.₂₅²⁵ 1,071, n_D²⁵ 1,4893, Mol.-Refr. 63,59; *Semicarbazon*, C₁₅H₂₃O₃N₃, F. 156°. Der substituierte Ester wird 6 Stdn. mit Na in absol. A. auf 180° erhitzt, nach Abdest. des Lösungsm. mit Essigsäureanhydrid erhitzt u. von dem Überschuß befreit. Die Fraktion vom Kp.₂₀ 110—120° gibt ein *Semicarbazon*, F. 174°, ident. mit dem oben erwähnten. — XXIX, C₁₂H₁₅ON, aus XXVIII-Na u. I durch 15 Min. Erhitzen unter Rückfluß, Kp.₃₀ 168 bis 170°; *Oxim*, aus Methanol, F. 96°; *Semicarbazon*, C₁₃H₁₉ON₃, aus A., F. 224—225°. — *Säure XXIV*, C₁₂H₂₀O₂, a) durch REFORMATSKI-Rk. mit 55 g XXI erhält man 45 g 2-[Δ²-Cyclopentenyl]-cyclohexanol-(1)-äthylacetat (XXX), Kp.₁₅ 183—185°, D.₂₅²⁵ 1,051, n_D²⁵ 1,4986 Mol.-Refr. 70,32; Dehydratisierung mit 10% KHSO₄ bei 180° führt zu XXIII, Kp.₅ 115 bis 120°, durch Hydrierung mit RANEY-Ni gelangt man zum XXIV-Äthylester, Kp.₅ 115—117°, D.₂₅²⁵ 0,993, n_D²⁵ 1,4905, Mol.-Refr. 68,72. Verseifung führt zur Säure XXIV, viscoso Fl., Kp._{0,5} 145°, *p-Bromphenacyl-ester*, C₂₁H₂₅O₂Br, F. 116—118°. b) Durch Hydrierung von XXI mit RANEY-Ni wird XXVII, C₁₁H₁₈O, Kp.₁₅ 120—122°, D.₂₅²⁵ 0,974, n_D²⁵ 1,4858, Mol.-Refr. 48,84, erhalten; *Semicarbazon*, F. 186—187°; *2.4-Dinitrophenylhydraton*, aus A., F. 157—158°. Die REFORMATSKI-Rk. gibt hierauf den Ester-Alkohol, der nach Dehydratisierung u. Verseifung die Säure XXIV gibt, wie mit dem p-Bromphenacyl-ester, F. 116—118°, nachgewiesen wurde. — *Säure XXVI*, C₁₃H₂₂O₂, aus der Säure XXIV, durch Hydrierung mit Pd erhalten; *XXVI-Äthylester*, Kp.₆ 110—115°, D.₂₅²⁵ 0,983, n_D²⁵ 1,4820, Mol.-Refr. 69,03. — *Säure XXV*, C₁₃H₂₀O₂, durch Dehydratisierung von XXX mit SO₂Cl₂ wird der Ester XXIII, Kp.₅ 140—145°, erhalten; die Verseifung führt zur Säure, Fl., die ein XXIII-S-Benzylisothioharnstoffsalz, C₂₁H₂₆O₂N₂S, F. 157°, liefert. Red. nach NEWMAN (J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 2948) gibt XXV; *Amid*, C₁₃H₂₁ON, F. 100—102°; *S-Benzylisothioharnstoffsalz*, C₂₁H₃₀O₂N₂S, F. 141°. — [Δ²-Cyclopentenyl]-cyclohexan, C₁₁H₁₈, nach der

CLEMMENSEN-MARTIN-Meth. aus XXI, Kp.₁₅ 100—103°, D.²⁵₂₅ 0,9018, n_D²⁵ 1,4904. — 2-[*A*²-Cyclopentenyl]-cyclohexen-(6)-1-äthyl-2-äthylcarboxylat, C₁₆H₂₄O₂. Aus XXII u. Mg-Äthylbromid wird ein tert. Alkohol, Kp.₁₅ 185—190°, erhalten, der mit KHSO₄ zum ungesätt. Ester dehydratisiert wird, Kp.₁₅ 175—177°, D.²⁵₂₅ 1,030, n_D²⁵ 1,4951, Mol.-Refr. 71,36. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 713—22. Sept./Okt. 1949. Montpellier, Inst. de Chim. de la Fac. des Sci.) ROTTER. 3750

Francois Winternitz und Max Mousseron, *Untersuchungen über die Synthese von östrogenen Substanzen*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Zur weiteren Unters. der östrogenen Wrkg. von 3,4-disubstituierten Hexenen synthetisieren Vff. 3-[*p*-Oxyphenyl]-4-[cyclopenten-(2)-yl]-hexen-(3) (I) u. 3-[*p*-Oxyphenyl]-4-[4-oxycyclopenten-(2)-yl]-hexen-(3) (II). Aus α -Cyclopenten-(2)-yl-buttersäurechlorid u. Anisol wird 1-[*p*-Methoxyphenyl]-2-[cyclopenten-(2)-yl]-butanon-(1) (IIIb) hergestellt, das sich nach GRIGNARD in den tert. Alkohol überführen läßt, der nach Wasserabspaltung u. Entmethylierung I ergibt. Mit Bromsuccinimid wird eine Verb. mit austauschbarem Br erhalten; es wird angenommen, daß das Br in den Cyclopentenring eintritt. — 750 γ I entsprechen im Test von ALLEN-DOISY einer Einheit, während II mindestens 10 Einheiten/mg enthält. Weder IIIb noch der aus Cyclopentenylacetylchlorid mit Anisol erhaltene 1-[*p*-Methoxyphenyl]-2-[cyclopenten-(2)-yl]-äthanon-(1) (IIIa) geben Keton-Reaktionen. — IIIa läßt sich mit NaNH₂ u. C₂H₅Br nicht in IIIb überführen. IIIb läßt sich auch aus Methoxybutyrophenon u. 1-Chlorcyclopenten-(2) mit NaNH₂ gewinnen. Bei der Oxydation mit CrO₃ wird IIIb in Anissäure u. vermutlich Äthylcyclopentenylketon gespalten; dieses läßt sich nicht aus 1-Cyancyclopenten-(2) u. C₂H₅MgBr oder durch Rk. nach BARBIER-WIELAND aus Cyclopentenylbuttersäureäthylester synthetisieren.

Versuche: 2-[Cyclopenten-(2)-yl]-buttersäure, aus Cyclopentenylmalonester mit Na in Toluol + C₂H₅Br über den Äthylcyclopentenylmalonester (Kp.₂₀ 140—150°; 75% Ausbeute) u. die freie Säure (F. 152°) durch deren Decarboxylierung, Kp.₃ 130—132°. Chlorid, Kp.₃ 83°. — 1-[*p*-Methoxyphenyl]-2-[cyclopenten-(2)-yl]-butanon-(1) (IIIb), C₁₆H₂₀O₂ aus Anisol u. vorst. Chlorid in Nitrobenzol mit AlCl₃ bei 0°, Kp.₇ 158—161°, D.²⁵₂₅ 1,081, n_D²⁵ 1,5600, oder aus *p*-Methoxybutyrophenon (Kp.₃ 125°) mit 1-Chlorcyclopenten-(2) u. NaNH₂ in Benzol. — 1-[*p*-Methoxyphenyl]-2-[cyclopenten-(2)-yl]-äthanon-(1) (IIIa), wie vorst. aus Anisol u. Cyclopentenylacetylchlorid, Kp._{0,3} 130—135°. — 3-[*p*-Oxyphenyl]-4-[cyclopenten-(2)-yl]-hexen-(3) (I), C₁₇H₂₂O, aus IIIb u. C₂H₅MgBr u. übliche Zers. die 3-[*p*-Methoxyphenyl]-Verb. (IV) (Kp._{0,1} 140—142°), aus dieser mit Überschuß an C₂H₅MgBr bei 180° I, aus Bzl., F. 118°. — 3-[*p*-Oxyphenyl]-4-[4-oxycyclopenten-(2)yl]-hexen-(3) (II), C₁₇H₂₂O₂, aus I in CCl₄ mit Bromsuccinimid nach einigen Min. Erhitzen das Bromid, daraus mit 40% ig. alkoh. KOH bei 180° in 10 Stdn. II, aus Ae.-Pae., F. 167°. — Äthyl-[cyclopenten-(2)-yl]-keton (?), aus IIIb oder IV mit CrO₃ in Eisessig bei 0° in 15 Min. neben Anissäure (F. 185°); Semicarbazon, C₉H₁₅ON₂, F. 207—208°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 891—93. Nov./Dez. 1949.) L. LORENZ. 3750

D₃. Makromolekulare Chemie.

J. H. van der Waals, *Zur statistische Theorie makromolekularer Lösungen. Bemerkungen zu den Arbeiten von G. V. Schulz und A. Münster*. Die Ergebnisse der MÜNSTERschen (C. 1950. I. 553) u. SCHULZschen (C. 1947. 1262; 1948. I. 203 u. 431) Berechnungen der Verdünnungsentropie verd. makromol. Lsgg. werden diskutiert. Es zeigt sich, daß beide Autoren für kugelförmige Makromoll. ein etwas anderes Ergebnis erhalten, als nach der klass. Gastheorie zu erwarten ist. Für fadenförmige Makromoll. schließt SCHULZ, im Gegensatz zu den Aussagen anderer Autoren, auf einen Einfl. der inneren Beweglichkeit. Es wird gezeigt, daß dies auf einem Versehen beruht. (Makromolekulare Chem. 4. 105—12. Dez. 1949. Groningen, Univ. Labor. für anorgan. u. physikal. Chem.) LANTZSCH. 4000

A. Münster, *Erwiderung auf die vorstehende Arbeit von J. H. van der Waals*. Bezugnehmend auf die Arbeit von VAN DER WAALS (vgl. vorst. Ref.) macht Vf. einige Bemerkungen über den Zusammenhang zwischen osmot. Druck u. der inneren Beweglichkeit von Fadenmoll. (vgl. auch C. 1950. I. 553). (Makromolekulare Chem. 4. 113—16. Dez. 1949. Wiesbaden-Kostheim, Forschungslabor. der Zellstoffabrik Waldhof.)

LANTZSCH. 4000

G. V. Schulz, *Über die Verdünnungsentropie der Lösungen von Fadenmolekülen. (Zur statistischen Theorie makromolekularer Lösungen)*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1948. I. 431.) Eine früher durchgeführte statist. Rechnung (l. c.) ergibt, nachdem ein Versehen darin korrigiert ist, daß die Verdünnungsentropie einer Lsg. von Fadenmoll. nur von deren Achsenverhältnis abhängt, dagegen nicht davon, ob sie starr oder innerlich beweglich sind. Vergleicht man das Ergebnis dieser Rechnungen mit direkten Bestimmungen der Verdünnungsentropie durch osmot. Messungen, so zeigt sich, daß dieselbe durchweg beträchtlich nied-

riger ist als die Theorie erwarten läßt. Hieraus ist zu schließen, daß die Verdünnungsentropie zu einem großen Teil durch Vorgänge bestimmt ist, die sich zwischen dem gelösten Stoff u. dem Lösungsm. in der Solvathülle abspielen. (Makromolekulare Chem. 4, 117—23. Dez. 1949. Mainz, Univ., Phys.-chem. Inst.)

LANTZSCH. 4000

W. G. Oakes und R. B. Richards, *Der thermische Abbau von Äthylenpolymeren*. Bei Sauerstoffabwesenheit ist *Polyäthylen* therm. stabil bis ca. 290°. Bei weiterer Erhitzung nimmt das mittlere Mol.-Gew. ab unter Abbau zunächst zu Plastomeren ähnlich dem Ausgangsmaterial oder harten wachsartigen Körpern, späterhin zu halbfesten Pasten oder Flüssigkeiten. Gase jedoch werden in nennenswerten Mengen erst oberhalb 370° gebildet, wobei der Anteil des monomeren Äthylen auch noch zunächst verhältnismäßig gering ist, ganz im Gegensatz zu den Styrol- u. Methylmethacrylat-Polymeren, wo bereits unterhalb 300° beträchtliche Mengen an Monomeren beim therm. Abbau entstehen u. meist eher merklich werden als die Mol.-Gew.-Abnahme. Beim Polyäthylen steigt mit der Abnahme des Mol.-Gew. die JZ. der therm. beanspruchten Proben an u. das H₂-Aufnahmevermögen in Dekalin-Lsgg. bei Ggw. von Platinoxidkatalysatoren ebenfalls. Gleichzeitig treten Änderungen im Ultrarotspekt. auf, auf Grund welcher eine Erfassung der bei der „Pyrolyse“ entstehenden Prodd. vom Typ R·CH:CH·R', R·CH:CH₂, R(R')C:CH₂ möglich wird. Es zeigt sich, daß im Anfang der Pyrolyse alle 3 Typen olefin. Doppelbindungen gebildet werden, bei stärkerem Abbau jedoch die Vinylgruppen mehr u. mehr überwiegen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2929—35. Nov. Northwich, Imp. Chem. Ind., Res. Dep., Alkali Div.)

WALTER SCHULZE. 4010

Lawrence E. Nielsen und Rolf Buchdahl, *Viscoelastische und photoelastische Eigenschaften von Polystyrol oberhalb seiner Erweichungstemperatur*. Vff. untersuchen das Kriechen, Erholung nach dem Kriechen, die Spannungsrelaxation u. die Doppelbrechung von Polystyrolfilmen oberhalb der Erweichungstemp. u. kommen zu der Schlußfolgerung, daß sich die beobachteten Erscheinungen am besten durch die Annahme einer semi-permanenten Netzstruktur erklären lassen. (J. chem. Physics 17. 839—40. Sept. 1949. Springfield, Mass., Monsanto Chemical Co., Res. Dep.)

LANTZSCH. 4010

K. W. Tschmutow und I. Ja. Slonim, *Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Vinylpolymeren*. Die Unters. erfolgte nach der Meth. der photograph. Skalenaufnahme (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 20. [1946.] 707) in einer neuartigen, völlig hermet. Diffusionsapp. mit doppeltem Thermostaten u. bei einem äußerst geringen Unterschied (0,5·10⁻⁴ u. weniger) im Brechungsindex der Lsg. u. des Lösungsm.; als letzteres diente das hydrierte Monomere des jeweiligen Polymeren, wodurch die Kettenform in Lsg. unverändert blieb (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. [1948.] 455). *Vinylpolymere* (I) zeigten keine gleichförmige Vergrößerung des Diffusionskoeff. D mit der Temp. gemäß der EINSTREIN-Gleichung $D\eta/T_{\text{Absol.}} = \text{const.}$ (η = Viscosität), sondern in einem gewissen Temperaturintervall eine reversible Verringerung von D, das beim Abkühlen wieder auf den alten Wert anstieg, u. die Kurven $D = f(T)$ ein sehr scharfes Minimum, das annähernd mit der Verglasungstemp. T_g der I zusammenfiel. D_{min} ist für *Emulsionspolystyrol* (II) in Äthylbenzol (D₂₀ 1,02·10⁻⁷) 0,39·10⁷ bei 62° (T_g 53—108°), für *Polyvinylacetat* (III) in Äthylacetat (D₂₀ 4,1·10⁷) 1,7·10⁷ bei 37° (T_g 28°), (T_g 53—108°), für *Polyvinylacetat* (III) in Athylacetat (D₂₀ 4,1·10⁷) 1,7·10⁷ bei 37° (T_g 28°), für *Polyvinylalkohol* in W. (D₂₅ 5,5·10⁷) 3,7·10⁷ bei 85—90° (T_g 85°) u. liegt für *Block-Polystyrol* in Äthylbenzol bei 85° (T_g 53—108°); ähnlich ist D_{min} für II in Äthylacetat u. III in Bzl., fehlt aber für *Polyisobutylen* in Isooctan (T_g—74°). Diese anormale Veränderung von D kann erklärt werden durch die Änderung des Charakters der Drehung der Zellen in der Polymerkette, die ihrerseits eine Änderung der mittleren statist. Kettenform u. somit des mol. Reibungskoeff. zur Folge hat. Aus vorst. Verss. ergibt sich auch, daß der Verglasungsmechanismus von I mit der scharfen Vergrößerung der effektiven Starrheit des Kettenmol. verbunden ist. Da bisherige Bestimmungen von D bei willkürlicher Temp. erfolgten, sind die hieraus berechneten Mol.-Geww. von Linearpolymeren zweifelhaft. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 223—25. 11/11. 1949.)

HANNS SCHEMIDT. 4010

J. M. Sugihara und M. L. Wolfrom, *2-Methylcellulose*. Vff. stellen nach dem Verf. von GRAVER (A. P. 2 397 732) *2-Methylcellulose* (I) durch Rk. von 2-Na-Cellulose mit Methyljodid dar. Durch vergleichende Viscositätsmessungen der nitrierten I nach der Meth. von BERL (C. 1942. I. 1506) wird der Polymerisationsgrad zu 88 (Flachs 1680, aktivierte Cellulose 570) bestimmt. Daß die Methylierung an die 2-Stellung erfolgt war, wurde bewiesen durch Überführen von I in 2-Methyl-D-glucosediäthylthioacetat. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3509—10. Okt. 1949.)

ANIKA. 4050

William C. Thuman, A. G. Brown und J. W. McBain, *Untersuchungen an durch Lufthindurchblasen erhaltenen Proteinschäumen*. Zur Unters. des Einfl. der [H]⁺ u. von Salzen auf das Schaumvermögen (gemessen durch Schaumvol. u. Lebensdauer der Blasen)

von Proteinen wurden möglichst definierte Proteine mit sehr verschied. isoelekt. Punkt gewählt: Eialbumin (p_H 4,6—4,8) u. Salmisulfat (p_H 10). Maximale Schaumbldg. erfolgt in beiden Fällen bei p_H -Werten, die nur wenig nach der sauren Seite des isoelekt. Punktes verschoben sind. Für Eialbumin wird das Maximum durch Auflösen in 10^{-3} mol. Essigsäure verstärkt. Löst man dagegen das Eialbumin einfach in dest. W. zu einer schwach trüben Fl., so tritt im p_H -Bereich zwischen 7 u. 11 überhaupt kein Schäumen auf; das Protein schäumt im alkal. Gebiet stark, wenn es ursprünglich in 10^{-3} mol. Alkali [KOH oder $Ba(OH)_2$] gelöst wurde. Erdalkalitionen oder Meerwasser fördern das Schäumen im alkal. Bereich, können es aber auf der sauren Seite auf einen Mindestwert herabdrücken. Zusammen mit anderen Erfahrungen zeigt sich für die verschied. Proteine bzgl. ihres Schäumens ein allg. Verh., wie es durch die Bedeutung des isoelekt. Punktes u. das Spreitungs- u. Adsorptionsverh. an der Grenzfläche Luft-wss. Lsg. gekennzeichnet ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3129—35. Sept. 1949. Stanford, Calif., Univ.)

HENTSCHEL 4070

James Bryant Conant and Albert Harold Blatt, Fundamentals of organic chemistry; a brief course for students concerned with biology, medicine, agriculture, and industry. New York: Macmillan. 1950. (422 S. m. Diagr.) § 4,—.

Adalbert Farkas, Physical chemistry of the hydrocarbons. Vol. 1. New York: Academic Press. 1950. (463 S. m. Abb.) § 8,50.

Frederick George Mann, The heterocyclic derivatives of phosphorus, arsenic, antimony, bismuth, and silicon. New York: Interscience. 1950. (190 S. m. Abb.) § 5,25.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

E. H. Graul, *Die Bedeutung physikalisch-chemischer Methodik für die experimentelle Medizin und Biologie*. Allg. Betrachtungen über die Entw. der wissenschaftlichen Forschungszweige in der Medizin. (Med. Mschr. 3. 891—94. Dez. 1949. Münster, Univ., Hautklinik.)

HOHENADEL 4100

Hans Marquardt, *Mutationsauslösung durch Abbauprodukte körpereigener Stoffe*. Unter den Abbauprod. körpereigener Stoffe wurde im *Putrescin* eine mutagene Substanz gefunden, deren Wirksamkeit die von Urethan u. Röntgenstrahlen zu übertreffen scheint. Auch eine intracelluläre Substanz, ein Kaltextrakt aus überaltertem Samen von *Oenothera* wirkte mutationsauslösend auf die Chromosomen von Pflanzen in der Meiosis. Aus diesen Befunden wird gefolgert, daß die Wrkg. mutagener Stoffe auf die Chromosomen durch Substanzen des Zellstoffwechsels erfolgen kann. Cytolog. Unterss. an unbehandelten Tumoren ergaben in zentralen u. nekrot. Partien meist geringere Mitosezahlen als in den Randpartien, so daß pathol. Stoffwechselprod., die mutagen auf die Tumorzelle wirken, vermutet werden. Die Röntgenbestrahlung einzelner Tumoren ergab ungleiche Häufigkeit von Chromosomenfragmenten in verschied. Regionen, so daß die Zahl der Chromosomenmutationen als Resultat entweder der Bestrahlungsaktion oder pathol. Stoffwechselvorgänge angesehen wird. Danach soll die therapeut. Wrkg. auf einen Tumor nicht nur von der Dosis des Therapeutiums, sondern auch von den im Tumorstoffwechsel gebildeten mutagenen Substanzen abhängen. (Aerztl. Forsch. 3. 465—74. 10/10. 1949. Freiburg/Br., Univ., Botan. Inst.)

HOHENADEL 4101

W. S. Bullough, *Alter und mitotische Aktivität bei der männlichen Maus, *Mus musculus* Z.* Bei 2 Mäusestämmen wurde die Mitoseaktivität, vor allem in der Ohrepidermis, während der ersten 20 Lebensmonate verfolgt, wobei sich 4 Altersabschnitte unterscheiden ließen. Zur Zeit des Wachstums ist die Mitoserate hoch, sinkt dann im Reifestadium ab, steigt im mittleren Alter wieder an u. fällt im Alter erneut ab. Gleichzeitig treten jeweils auch Veränderungen der körperlichen Aktivität ein. Verminderte Nahrungszufuhr, *Insulin*, *Phorrhizin*, Faktoren, welche im Organismus die Zuckerreserve vermindern, setzen die Zahl der Mitosen während des mittleren Alters herab. Vf. weist auf die Tatsache hin, daß die gleichen Faktoren auch die Neigung zur spontanen wie künstlichen Bldg. von Tumoren vermindern. In der Nahrung ist in dieser Hinsicht nur der Kohlenhydratanteil von Bedeutung. (J. exp. Biology 26. 261—86. Okt. 1949. Sheffield, Univ.)

K. MAIER 4150

W. S. Bullough, *Die hemmende Wirkung von Colchicin auf die epidermale Mitose*. Die subcutane Injektion von 0,1 mg *Colchicin* (I) bei der erwachsenen Maus bewirkt während der ersten 5 Stdn. keine erkennbare Änderung der epidermalen Mitose (Bcst. in der Ohrmuschel). Die meisten Mitosen werden nach der Prophase unterbrochen. Nach 5 Stdn. verhindert I den Eintritt weiterer Zellen in das Prophasestadium. Während der 5 Stdn.-Periode gelangen einzelne Teilungen auch bis zur Ana- u. Telophase. Nach diesem Zeitraum treten neben der mitosehemmenden Wrkg. von I auch erhebliche ner-

vöse Störungen ein, die vielleicht auf Bldg. eines tox. Oxydationsprod., *Oxydicolchicin*, beruhen. I senkt nach mehr als 6 Stdn. den Blutzuckerspiegel. VI weist auf die Notwendigkeit der Unters. der I-Wrkg. nach ca. 5 Stdn. hin, da später anomale Ergebnisse erhalten worden. (J. exp. Biology 26. 287—91. Okt. 1949. Sheffield, Univ.) K. MAIER. 4150

Norbert Schümmelfeder, *Die Fluorochromierung des lebenden, überlebenden und toten Protoplasmas mit dem basischen Farbstoff Acridinorange und ihre Beziehung zur Stoffwechselaktivität der Zelle*. Die von STRUGGER für den botan. Bereich ausgearbeitete Meth. der Fluorochromierung von Zellen mittels *Acridinorange* (I) wurde auch bei Unters. tier. Gewebes als wertvolles Hilfsmittel erkannt u. zur Prüfung zweier Fragen angewandt: der Bedeutung des Oxydationspotentials der Herzmuskelzellen u. der Glykolyse für Aufnahme u. Speicherung bas. Farbstoffe in Zellen. Im wesentlichen wird I auf Grund elektrostat. Bindung im Zellprotoplasma gespeichert, außerdem aber auch an solche Strukturflächen adsorbiert, die in gleicher Weise von den elektronneutralen glykolysehemmenden Stoffen *Heptylalkohol* u. *Äthylurethan* besetzt werden können. Der Färbefeekt ist bei vitaler u. supravitaler Fluorochromierung des Herzmuskels mit I stets der gleiche; die gefärbten Anteile der Zelle zeigen ausgesprochene Grünfluoreszenz. An lebenden oder überlebenden Herzmuskelzellen konnte nie eine rote Farbe erreicht werden. An toten Zellen jedoch tritt der rote Färbefeekt in Cytoplasma u. Kern auf, sofern oberhalb des Isoelektr. Punktes (IEP) mit einem Farbüberschuß gefärbt wird. Mit dieser Meth. ist somit an toten Zellen eine einfache Best. des IEP der Zellwandteile möglich. Bindegewebs- bzw. Endothelzellen u. Carcinomzellen zeigen ein völlig abweichendes Bild. Es tritt zwar mit dem Absterbevorgang ebenfalls eine erhöhte Speicherungsfähigkeit des Cytoplasmas auf, aber die Speicherfähigkeit für I erreicht nicht bei allen Zellen im toten Zustand eine rote Fluoreszenzfarbe. Somit kann nicht ohne weiteres auf Grund des Färbefeektes auf die Vitalität der einzelnen Zelle geschlossen werden. Bei Carcinomzellen treten sowohl an überlebenden wie an toten Zellen in Cytoplasma u. Kern rote Farbnuancen auf, selbst dann, wenn unterhalb des IEP gefärbt wird. Eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von STRUGGER besteht nur insofern, als tote Zellen in jedem Fall eine kräftigere Speicherung des I aufweisen als lebende. Es wird angenommen, daß weniger das Oxydationspotential als die Glykolyse für das Ausmaß der Farbspeicherung maßgebend ist. Da aber in Hemmungsverss. mit Heptylalkohol an Krebszellen doch eine höhere Speicherungsfähigkeit als an Bindegewebszellen mit geringer Stoffwechselaktivität auftritt, so kann der unterschiedliche Färbefeekt nicht allein auf eine mehr oder weniger starke glykolyt. Aktivität zurückgeführt werden. Die Unterschiede müssen auf Eigg. des Protoplasmas beruhen, die unterschiedliche Elektroadsorption bedingen können. Ob es sich hierbei um Unterschiede im koll. Zustand des Cytoplasmas handelt, oder ob ein unterschiedlicher Geh. an H₃PO₄-haltigen Komplexen die verschied. Färbefeektergebnisse hervorruft, konnte nicht entschieden werden. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 318. 119—54. 1950. Münster, Univ., Patholog. Inst.) HOHENADEL. 4150

Gerhard Schubert, *Grundlagen und Ergebnisse der Elektronentherapie mit einem Betatron von 6 Millionen Elektronenvolt*. (Vgl. C. 1950. I. 75.) Physikal. Grundlagen der Erzeugung von Elektronenstrahlen durch Betatron werden aufgezeigt, der biol. Wirkungsmechanismus der Elektronenstrahlen im Vgl. zu den Röntgenstrahlen diskutiert. Die Therapie mit schnellen Elektronen kann bes. Bedeutung für die Behandlung von Carcinomen gewinnen, da sich die Tumoren durch eine einzige Sitzung von 2 Min. für dauernd entscheidend beeinflussen lassen u. sogar Drüsenmetastasen, einzeln angegangen, zum Verschwinden gebracht werden konnten. VI. bestrahlte bisher 5 Fälle mit Hautrecidiven u. Metastasen in den regionären Lymphknoten nach Mammaamputation wegen Brustdrüsenkarzinom. 6—10 Wochen nach der Bestrahlung waren die Carcinome mit glatter, kaum sichtbarer Narbe ausgeheilt. (Schweiz. med. Wschr. 80. 193—200. 25/2. 1950. Göttingen, Strahlenbiol. Abt. der Univ.-Frauenklinik.) U. JAHN. 4160

R. D. Passey, L. Dmochowski, R. Reed und W. T. Astbury, *Biophysikalische Untersuchungen von Gewebsextrakten von Mäusestämmen mit hohem und niedrigem Brustkrebsvorkommen*. Während BITTNER festgestellt hatte, daß die Ursachen des Brustkrebses bei gewissen Mäusestämmen 3 Faktoren umfassen: den genet., den hormonalen u. den Milchfaktor, konnte in diesen Verss. gezeigt werden, daß nicht mit den Chromosomen ein cancerogener Einfl. vermittelt wird, sondern daß es sich um einen unspezif. extrachromosomal Faktor handelt. Die tumor erzeugende Eig. des Faktors oder Agens kann 6 Wochen in lysiertem Brusttumorgewebe erhalten werden, für kurze Zeit in Glycerinextrakt u. für länger als 2 Jahre in getrocknetem Tumorgewebe. An 3 Mäusestämmen mit hohem Brustkrebsvork. (C₃H, R III u. Strong A) konnte elektronenmikr. gezeigt werden, daß Extrakte aus Tumorgewebe u. aus gesundem Gewebe dieser Tiere kugelförmige Gebilde mit einem Durchmesser zwischen 200 u. 1200 Å enthalten. Bei n. Mäusen oder weniger stark induzierten Rassen wurden solche Gebilde nur vereinzelt oder gar nicht gefunden.

Zahlenmäßige Unterschiede dieser charakterist. Teilchen zeigten sich auch in der Milch der Stämme C₂H u. C 57. Die Teilchen lassen sich mit der Ultrazentrifuge sedimentieren. Der Zusatz von *Trypsin* (I) bei der Aufarbeitung der Extrakte, deren genaue Beschreibung nach 3 Methoden angegeben ist, macht (wie bei Reinigung von Pflanzenvirus mit I) die Darst. der Partikel klarer. Die Frage der Beeinflussung der biol. Aktivität der Extrakte durch I wird noch geprüft. Trocknung des Gewebes beeinträchtigt nicht die Darst. der Partikel. Bei Prüfung dieser Teilchen auf das Vorhandensein cancerogener Stoffe wurden damit empfindliche Mäuse injiziert u. bei ca. 25% der Tiere Tumoren erzielt. Es ist noch nicht bewiesen, ob die beobachteten Partikel mit dem Milchfaktor oder mit dem geschwulstbildenden Faktor ident. sind. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 391—409. Febr. 1950. Leeds, Univ., Med. School, Dep. of Exp. Pathol. and Cancer Res., u. Dep. of Biomol. Structure.) HOHENADEL. 4160

J. Murray Luck, Hubert S. Loring and Gordon Macklinney, Annual Review of Biochemistry. Vol. 18. Stanford, Calif.: Annual Reviews; London: H. K. Lewis & Co. 1949. (IX + 739 S.) § 6,—.

Friedrich Oehlkers, Mutationsauslösung durch Chemikalien. Heidelberg: Springer. 1949. (S. 373—410, 14 Textabb.) gr. 8^o = Sitzungsberichte d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-naturwiss. Klasse. Jg. 1949, Abh. 9. DM 3,80.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Sch. G. Gonaschwili, Die proteolytischen Fermente der *Panus-rudis*-Pilze. Der Pilz *Panus rudis* besitzt neben der Fähigkeit, Milch zum Gerinnen zu bringen, auch eine proteolyt. Funktion. Er enthält ein starkes proteolyt. Fermentsyst., das sich aus 2 Fermentgruppen zusammensetzt: 1. aus eiweiß- (Gelatine-, Casein-) spaltenden Proteinaseen u. 2. aus peptonspaltenden Peptidaseen. Die erste Gruppe zeigt ihre maximale Wirksamkeit bzgl. Casein- u. Gelatinesubstraten bei pH 6,0—6,2, die zweite bzgl. Pepton bei pH 6,5—6,6. Unter dem Einfl. von H₂S wird die proteolyt. Aktivität eines Fermentauszuges aus Panuspilzen erheblich verringert. — Im Hinblick auf ihr starkes proteolyt. Fermentsyst. empfiehlt Vf. die Verwendung der Panuspilze in der Lederindustrie zum Weichmachen des Leders. (Доклады Всесоюзной ордена Ленина Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Ber. Allunions-landwirtsch. (Lenin-Orden)-Lenin-Akad.] 14. Nr. 12. 32—38. 1949. Grusin. wiss. Forschungsinst. für Tierzucht.)

V. PEZOLD. 4210

Gisbert Kunert, Der Spaltungswert. Nachw. der Lipase in pflanzlichem Material durch Stehenlassen mit einem Öl. Die Erhöhung der SZ. gibt den Spaltungswert. (Pharmazie 5. 129—30. März 1950. Neumark/Sa., Apotheke.)

HOTZEL. 4210

Fritz Lipmann und L. Constance Tuttle, Lipase-katalysierte Kondensation von Fettsäuren mit Hydroxylamin. Im Gegensatz zu der von Adenosintriphosphat (ATP) abhängigen spezif., auf die Bldg. von Acethydroxamsäure eingestellten Wrkg. von Meer-schweinchenleberextrakt stellt die Synth. von Hydroxamsäuren (I) höherer Fettsäuren eine offenbar allgemeinere, Coferment- u. ATP-unabhängige Rk. von Lipasen (II) aus Lebern oder Pankreas dar (vgl. J. biol. Chemistry 161. [1945.] 415). Die I wurden mit der Kettenlänge wegen zunehmender Schwerlöslichkeit in W., in 50%ig. A. (nach Ent-eiweißung mit Trichloressigsäure) mit FeCl₃ colorimetr. bestimmt. Während obige Acet-hydroxamsäurebildg. von höheren Hydroxylaminkonz. gehemmt wird, ist für die II-katalysierte I-Bldg. 0,4—0,5-Molarität erforderlich. Das pH-Optimum liegt bei 7,2. Die Hemmung durch NaF u. Na-Benzolat wird geringer bei größerer Kettenlänge; auch Hexyl-resorcin hemmt. — Erhöhung der Fettsäurekonz. wirkt begünstigend auf die Ausbeute (soweit bei größeren Kettenlängen nicht zunehmende Hemmung durch die freie Säure eintritt), wonach also ein Gleichgewicht vorliegt. Die esterhydrolysierende u. die I-bildende Aktivität verschied. Schweineleber-II-Fractionen gingen einander parallel. — Die Zeit-abhängigkeit ist bei Überschuß der Reaktionsteilnehmer prakt. linear (Rk. nullter Ordnung). — Ester stellen keine Substrate dar, sondern werden erst gespalten (was schneller als die I-Bldg. erfolgt). — Während für Leber-II die optimale Kettenlänge 8 C beträgt, liegt diese für Pankreas-II (gereinigtes Pankreatin) bei 12 C; unter 8 C tritt hiermit überhaupt keine Rk. ein. — Die besprochene Rk. scheint nur mit einer verhältnismäßig geringen Änderung der freien Energie zu erfolgen. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 301—09. Jan. 1950. Boston, Mass., Massachusetts Gen. Hosp., Biochem. Res. Labor. and Dep. of Biol. Chem.)

GIBIAN. 4210

E. Racker, Spektrophotometrische Messungen der enzymatischen Bildung von Fumar- und cis-Aconitsäure. Durch Verfolgung der Absorptionsänderung bei 240 mμ kann obige Rk. u. damit die Aktivität von Fumarase, Aconitase u. Asparaginase gemessen werden, zweckmäßig mit L-Malat, Citrat oder D,L-Isocitrat u. Asparaginat als jeweiligen Substraten. Die Fermentpräpp. müssen von Begleitproteinen weitgehend gereinigt werden, damit deren Absorption nicht mit der der Reaktionsprodd. Fumarat bzw. cis-Aconitat kollidiert

(die Spektralkurven der letzteren werden angegeben). (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 211—14. New York, Univ., Coll. of Med. and Dentistry.) GIBIAN. 4210

H. Blaschko, *Substratspezifität von Aminosäuredecarboxylasen*. Überblick vor allem über Arbeiten des Vf. u. Mitarbeiter mit 35 Zitaten. Es wird die Spezifität von Säugetier-L-Dopadecarboxylase (I) mit der bakterieller (*Strept. faecalis* R-Acetontrockenpräpp.) L-Tyrosindecarboxylase (II) verglichen: p-Oxyphenylalanin (Tyrosin) wird nur von II, die m-Verb. von I u. II, die o-Verb. nur von I angegriffen. Dementsprechend wird 2,5-Dioxyphenylalanin nur von I decarboxyliert (geht im lebenden Tier wahrscheinlich in Homogentisinsäure über), während die 3,4-Verb. (Dopa)Substrat für beide ist. — 3,4-Dioxyphenylserin wird nur von II abgebaut. N-methylierte Verbb. sind keine möglichen Substrate, wonach die Carbonsäure von Adrenalin für dieses keine Vorstufe sein kann. Daß, wie für II schon bekannt, auch I Pyridoxalphosphat als Codecarboxylase enthält, konnte an der Reaktivierung mit synthet. Coferment von nur schwach wirksamen Leberextrakten vitamin-B₆-frei ernährter Ratten nachgewiesen werden. — Die Substratspezifität kann durch die Annahme erklärt werden, daß das Apoferment über eine in geeigneter Stellung befindliche phenol. OH-Gruppe gebunden werden muß, während die CHO-Gruppe des Coferments mit der Aminogruppe reagiert. Da also 3 am akt. C befindliche Reste an der Rk. beteiligt wären (die Carboxylgruppe als 3. wird decarboxyliert!), würde auch die Stereospezifität auf L-Verbb. verständlich. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 131—37. Jan. 1950. Oxford, Univ., Dep. of Pharmacol.) GIBIAN. 4210

J. E. Chatelan-Fleury, *Methode zur Herstellung der Milchsäuredehydrase*. Ausführlich beschriebenes Extraktions- u. Fällungsverf. aus LEBEDUW-Saft von Bierhefen. (Helv. chim. Acta 32. 2520—23. 1/12. 1949. Lausanne, Univ., Poliklinik.) HESSE. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Theodor Dimmling, *Vermindert Tibalinzusatz in bakteriologischen Nährböden das Schwärmvermögen von Proteusbakterien?* Vf. prüfte die Verwendung von *Tibatin* als Nährbodenzusatz zur Verhinderung des Schwärmens von Proteusstämmen nach (vgl. ALTENBACH, C. 1950. I. 1243) u. konnte keine wesentliche Verringerung des Schwärmvermögens feststellen. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 155. 77—80. 16/1. 1950. Würzburg, Univ., Inst. für Hyg. u. Mikrobiol.)

IRRGANG. 4320

Arthur Leinbrock, *Ein neues Testverfahren zur Bestimmung der Sulfonamid-Bakteriostase in vitro*. Um bei der Best. der antibakteriellen Wirksamkeit von Sulfonamiden (SA) unkontrollierte antibakteriostat. Einflüsse des Nährbodens auszuschalten, wurden bei der Testung synth. Nährmedien verwandt. Zus.: 0,2—0,3% Asparagin, 0,1% Alanin, 0,1% Glykokoll, 1% Glucose oder Lactose, 0,85% NaCl, p_H 7,2. Die außerdem erforderlichen Peptonzusätze von 0,01—0,1% besaßen keinen meßbaren antibakteriostat. Effekt. Die Prüfung der bakteriostat. Wrgk. kann ausschließlich durch p_H-Messung geschehen, da durch die mit Beginn der Keimvermehrung einsetzende Kohlenhydratspaltung ein p_H-Abfall eintritt. An SA wurden geprüft: *Eleudron* (I), *Sulfapyridin* (II), *Globucid* (III), *Marfanil*; Bakterienarten: *B. coli*, *B. proteus vulgaris*, *B. ent.* BRESLAU u. GÄRTNER, *B. paratyphi B* u. *B. typhi*. Alle diese Bakterienarten wurden durch Mol/1000 bis Mol/10000 der genannten SA vollständig gehemmt, bei *Marfanil* waren stärkere bakteriostat. Effekte erst mit Mol/500 u. höheren Konz. erreichbar; Mol/1000 bis Mol/10000 *p-Aminobenzoensäure* (IV) hoben die SA-Wrgk. auf, das Interferenzverhältnis SA/IV betrug für I u. III 1:1, für II 10:1. IV wirkte zwischen Mol/1000 bis Mol/10000 vollständig interferierend, unter Mol/10000 als Wuchsstoff u. zwischen Mol/1000 bis Mol/100 bakteriostat. (Acrztl. Forsch. 4. 1/64—68. 10/2. 1950. Bonn, Univ., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankh.) A. HEUSNER. 4320

Georg Wildführ, *Über die Infektiosität fixierter und gefärbter Tbc-Sputumpräparate*. In Tiervers. (Meerschweinchen, Kaninchen) u. auf Glycerinbouillon- bzw. LÖWENSTEIN-Nährboden wird bewiesen, daß von 687 Präpp. 4 infektiös waren, auch wenn sie nach ZIEHL gefärbt wurden. Die Schichtdicke muß aber $> \frac{1}{3}$ mm betragen. Deshalb nur dünne Ausstriche u. Desinfektion der Präparate. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1077—79. 20/10. 1949. Leipzig, Univ., Hygiene-Inst.) MEYER-DÖRING. 4350

Nepomuk Zöllner, *Über die Bildung des γ -Globulins bei der therapeutischen Malaria*. Durch elektrophoret. Best. der γ -Globuline (I) läßt sich die Immunkörperbildg. bei Infektionskrankheiten verfolgen. Die zur Therapie der Lues des Zentralnervensyst. verwendete Impfmalaria ist dafür bes. geeignet, da die Malaria sich durch Bldg. hoher Globulinmengen auszeichnet u. bei der Impfmalaria der Zeitpunkt der Infektion genau bekannt ist. Es konnte festgestellt werden, daß die Bldg. der I mit dem Fieber beginnt u. von da ab kontinuierlich verläuft, ohne den Schwankungen der Fieberkurve zu folgen. Es wird vermutet, daß die Vermehrung der I mit dem bei der Impfmalaria vorkommenden Leber-

schaden zusammenhängt. Wahrscheinlich gehören auch die Antikörper gegen Pertussis, Herpes simplex, Scharlach, Pocken, Hepatitis epidemica u. Poliomyelitis zu den γ -Globulinen. (Klin. Wschr. 27. 670—71. 15/10. 1949. München, Univ., Nervenklinik.)

HOHENADEL. 4370

Mollie Barr, A. T. Glenny und K. J. Randall, *Diphtherie-Immunisierung bei Säuglingen*. Vff. untersuchen mit geeigneten Dosen eines mit Alaun präzipitierten Toxoids die akt. Immunisierung von Säuglingen verschied. Alters. (Lancet 258. 6—10. 7/1. 1950. Beckenham, Wellcome Res. Laborr. and Greenwich, St. Alfege's Hosp.) DÖBNER. 4370

Francis Teyeau, Fernande Faure, Eugène Neuzil und Ramond Pautrizel, *Ninhydrin und die Geschwindigkeit der Immunsereen-Flockungsreaktion*. Nach $\frac{1}{2}$ std. Einw. von (0,1%; 37°) *Ninhydrin* (I) auf Immunsereen bleibt die Gruppenspezifität noch erhalten. Die Präcipitin-Reaktionszeit von n. Kaninchensereen beträgt 40 Min. u. ist stark beschleunigt (auf 7 Min.) bei Behandlung mit I. Untersucht wurden die Fällungen von Serumalbumin (Pferd), Pseudoglobulin (Hammel), Diphtherietoxin, Ovalbumin. Beim Pferd verzögert I die Fällungen, selbst in verd. Lösungen. Das wird darauf zurückgeführt, daß die Antikörper beim Kaninchen in den Euglobulinen, beim Pferd in den Pseudoglobulinen gebunden sind u. daß in der zweiten Phase der Präcipitin-Rk. die physikal.-chem. Eig. gegenüber spezif. Anziehungskräften überwiegen. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 229. 1038—40. 14/11. 1949.) KLINGMÜLLER. 4370

K. Werner Essen und Andreas Lembke, *Kann der Erreger der Hepatitis epidemica als identifiziert gelten?* Aus Duodenalsaft, Galle u. Blut Hepatitiskranker wurde ein filtrables Virus isoliert, das auf Hühnerembryonen verimpft werden konnte u. in 8 Passagen ein Absterben der Embryonen hervorrief. Bei den Embryonen, die infolge der Impfung nicht starben, wurden Milz- u. Leberveränderungen gefunden, die histolog. den Befunden hepatitiskranker Menschen ähnelten. Elektronenmikr. wurden im Dottersack der infizierten Eier Elementarkörperchen von 180 $m\mu$ Größe nachgewiesen. An gesunden Menschen wurde durch Zurückverimpfen dieses Virus mehrfach das Bild einer abgeschwächten Hepatitis erzielt. Auch bei sporad. Ikterus bei Patienten, die während einer Epidemie an Hepatitis erkrankten, u. in 2 Fällen von Salvarsanikterus, wurde das Virus gefunden. Die Identität des Virus mit dem Erreger der Hepatitis epidemica wird als erwiesen angesehen. (Klin. Wschr. 27. 749—53. 15/11. 1949. Sielbeck-Uklei/Ostholstein, Inst. für Virusforsch. u. exp. Med.) HOHENADEL. 4374

C. Levaditi und A. Vaisman, *Antagonismus zwischen dem Virus der Lymphogranulomatose und Treponema pallidum*. Vff. fanden, daß bei gleichzeitiger Infektion von Mäusen mit *Treponema pallidum* (I) u. dem Erreger des Rückfallfiebers bzw. *Spirochaeta duttoni* u. dem Virus der Lymphogranulomatose (II) sich jeweils beide Erreger unbeeinflusst im Gehirn entwickeln (LEVADITI, VAISMAN u. NOURY, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 139. [1945.] 972 u. LEVADITI u. NOURY, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 138. [1944.] 329). Vff. infizierten Mäuse intracerebral mit II u. 15 Tage später mit I u. stellten fest, daß wohl die Symptome der Lymphogranulomatose auftraten, dagegen in keinem Gewebsabschnitt I zu finden war. Vff. schließen daraus, daß durch II ein Faktor in dem infizierten Gewebe erzeugt wird, der Infektion mit I verhindert. (Ann. Inst. Pasteur 78. 404—06. März 1950. Inst. Alfred-Fournier u. Inst. d'hygiène.) ARMBRUSTER. 4374

C. Stapp und O. Marcus, *Untersuchungen über Vorkommen und Nachweis serologischer differenter Y-Viren der Kartoffel*. In deutschen Kartoffelsorten kommen 2 Y-Viren vor, die serolog. scharf zu trennen sind. Werden beide Virusgruppen gleichzeitig in junge Tabakpflanzen eingebracht, so breitet sich die eine (FH) schneller aus als die andere (GA). Dann setzt sich aber GA immer mehr durch. Nach 57 Tagen ist das FH-Virus nur noch im unteren Stengelteil u. in der Wurzel der Tabakpflanzen zu finden. (Phytopathol. Z. 16. 215—26. Febr. 1950. Braunschweig-Gliesmarode, Biol. Zentralanst., Inst. für Bakteriologie u. Serologie.) MOEWUS. 4374

Charles E. Clifton, Sidney Raffel and H. Albert Barker, Annual Review of Microbiology. Vol. 3. Stanford, Calif.: Annual Reviews; London: H. K. Lewis & Co. 1949. (VIII + 476 S.) \$ 6.—.

R. W. Fairbrother, A Textbook of Bacteriology. London: William Heinemann. 1949. (484 S.) s. 20.—.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

B. A. Rubin, *Die Mitschurinsche Lehre und einige Fragen der Biochemie des Pflanzenrohstoffes*. Auf Grund der Lehren von MITSCHURIN u. LYSENKO werden die agrotechn., Selektions-, technolog. u. Düngemaßnahmen zur biochem. Verbesserung der Pflanze u. damit ihrer Verwendung als Rohstoff besprochen. Unter diesem Gesichtspunkt werden der Zuckergeh. von Zuckerrübe, Wassermelone u. Zwiebelarten, der Trockensubstanzgeh. der Tomate, der Vitamingeh. verschied. Obst- u. Gemüsearten, die Zus. von Ölsaaten u. die Rolle des Pektinkomplexes in Obst u. Gemüse behandelt. Maßnahmen zur Erhöhung der Lagerfähigkeit von Obst u. Gemüse werden auf Grund der

führenden Rolle der Redoxprozesse bei den Immunitäts-Rkk. erörtert. (Известия Академии Наук СССР, Серия биологическая [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, biol. Ser.] 1949. 677—701. Nov./Dez. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4400

A. Leman, *Über ein aus Algen extrahiertes phenolisches Produkt*. Ein von COLIN aus Algen extrahiertes u. schon früher (Bull. Soc. chim. France, Mém. aus 11. [1944.] 564) beschriebenes *phenol. Prod.*, das mit FeCl_3 Violettfärbung gibt, wird mit 95% ig. A. behandelt, wobei ein organ. (I) u. ein anorgan. (II) Anteil erhalten wird. — II, Kristalle, enthält S in Form von SO_4^{2-} u. ein Halogenid, vermutlich NaCl. Außerdem werden feine Nadeln erhalten, in denen K⁺, Halogen u. SO_4^{2-} nachgewiesen wird. — I wird in Form fast schwarzer, sehr hygroskop. Häutchen (pellicules) vom F. 130—135° erhalten; es wurden S u. Br⁻ festgestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 18—19. Jan./Febr. 1950.)

ROTTER. 4420

Theodor Diener, *Über die Bedingungen der Wurzelknöllchenbildung bei Pisum sativum L.* In Nährlösungsverss. wird die Wurzelknöllchenbildung. (I) bei der Erbs untersucht. H_2PO_4 fördert I. Notwendig ist ein minimaler Ca- u. Mg-Gehalt. Ohne Einfl. sind K u. Sulfat. Wichtig sind vor allem Lichtintensität u. N-Geh. der Nährlösung. Bei stark verminderter Lichtintensität unterbleibt I. Die Knöllchengröße nimmt proportional der Lichtverminderung ab. Die Wurzeln sind dann arm an Kohlenhydraten, wodurch die Teilungsfähigkeit der Zellen im Knöllchengewebe gehemmt ist. Hoher N-Geh. hemmt, niedriger fördert I. Bei hohem N-Geh. können die Bakterien nicht in die Wurzeln eindringen. (Phytopathol. Z. 16. 129—70. Febr. 1950. Zürich, TH, Inst. für spez. Botanik.)

MOEWUS. 4450

Vera Facey, *Das Abwerfen der Blätter bei Frazinus americana L.* Mikrochem. kann gezeigt werden, daß 2 aufeinanderfolgende Zellwandveränderungen zum Blattfall führen: 1. die Entstehung von *Pektinsäure* (I) aus unlösl. Pektaten, vor allem Ca-Pektat (II), u. 2. die Methylierung der Pektinsäure zu *Pektin*. Veränderungen der Cellulose sind nicht festzustellen. Durch HCl kann künstlicher Blattfall erzeugt werden. Das pH, das erforderlich ist, um II in I umzuwandeln, liegt gerade in dem sauren Bereich, den auch die Blätter kurz vor dem Abwerfen haben. (New Phytologist 49. 103—16. März 1950. Grand Forks, N. D., Univ. of North Dakota.)

MOEWUS. 4450

Hermann Fink und Elisabeth Schwiager, *Über die Schnellmethoden zur Bestimmung der Keimfähigkeit, besonders nach dem Tetrazoliumverfahren*. Die biol. Untersuchungsmethoden werden kurz gestreift. Von den biochem. Schnellmethoden, bei denen ungefärbte chem. Verb. durch lebende enzymaktive Keimanlagen zu gefärbten Verb. red. werden, können die *Dinitrobenzol-* u. die *Selenit-Meth.* zu brauchbaren Ergebnissen führen. Die Ausführung, Vor- u. Nachteile dieser Methoden werden besprochen. — Pflanzenphysiol. besser durchgearbeitet als diese Methoden ist das topograph. *Tetrazolium-*Verfahren. Für das Herauspräparieren der Keimlinge wird eine ausführliche Arbeitsvorschrift angegeben. *2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid* wird durch die lebenden Keimlingszellen zum beständig roten *Formazan* reduziert. Das Färbeverf. für die herauspräparierten Keimlinge u. die Auswertung der Anfärbung werden behandelt. (Brauwissenschaft 1950. 39—42. Febr. 68—73. März 1950.)

SALM. 4455

Ernst Gäumann, Stephi Naef-Roth und Guido Miescher, *Untersuchungen über das Lycopersamin*. Es wird eine Testmeth. für *Welketoxine* beschrieben, wobei 2 Symptomgruppen unterschieden werden (Schlaffwerden des Blattstieles u. Nekrose der Blattspreite). Von 2 Stämmen des Welkeerregers *Fusarium lycopersici* ist der eine in vivo hochpathogen, er bildet in vitro wenig Welketoxin, der andere verhält sich umgekehrt. Es besteht kein Zusammenhang zwischen Toxigenität in vitro u. Pathogenität in vivo. Als dosis minima für reines *Lycopersamin* (I) werden bei Verwendung von $10^{-3,5}$ mol. Lsgg. 150 mg/kg Lebendgewicht angegeben. Bei 10^{-4} mol. Lsgg. werden 50 mg benötigt. Werden der I-Lsg. 2% FeCl_3 zugesetzt, dann ist die Toxizität gesteigert. I bildet mit Fe wahrscheinlich einen Komplex, der 10mal stärker wirksam ist. Diese Komplexverb. wirkt auch auf Baumwolle, Erbse, Ricinus, Lupine, die sämtlich durch reines I nicht geschädigt werden. Das „Wirtsspektrum“ des Komplexes ist also größer. Bei der Unters. verschied. Tomatensorten ergab sich, daß zwischen Krankheitsanfälligkeit u. Welkegiftempfindlichkeit keine Beziehung besteht. Auch verschied. Ernährungsweisen der Tomatenpflanzen haben keinen Einfl. auf die Toxinempfindlichkeit. (Phytopathol. Z. 16. 257—88. März 1950. Zürich, TH, Inst. für spez. Botanik.)

MOEWUS. 4490

E₅. Tierchemie und -physiologie.

Wolff v. Weidenbach, *Ein souveränes Uteruskontraktionsmittel*. Das Hypophysenhinterlappenpräp. *Oxytocin* (HORMON-CHEMIE, München) besitzt eine isolierte Uteruswrkg. ohne vasopressor. u. antidiuret. Komponente. Es findet bei Blutungen verschiedenster Art (intravenös) u. als Wehenmittel (intramuskulär) Verwendung. Daneben besitzt es eine ausgesprochene peristalt. Wirkung. Es gelangt auf 3 VE u. 10 VE standardisiert in den Handel. (Med. Mschr. 3. 760. Okt. 1949. München, Privatfrauenklinik Dr. Hirsch.)
HORST BAGANZ. 4560

Victor Ross, *Präzipitation von Insulin durch Lysozym und der Einfluß dieses Komplexes auf den Blutzuckergehalt*. Krist. Eier-Lysozym präzipitiert Insulin (I). Der Blutzucker des Kaninchens wird durch subcutane Applikation einer Suspension dieses Lysozym-Insulins herabgesetzt. Das Fällungsprod. von I mit erhitztem, inakt. Lysozym zeigt eine hypoglykäm. Wrkg., die zwischen der von I u. Protamin-Zink-I liegt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 465—68. Nov. 1949. New York City, Columbia Univ., Dep. of Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons.)
DÖRNER. 4564

R. Feiler, *Hypoglykämie und Geistesstörung*. Es wird über Beeinträchtigung Gedächtnis u. Merkfähigkeit nach hypoglykäm. Koma berichtet. Eine wohlabgestimmte *Insulin*-Dosierung ist notwendig, um Hyperinsulinismus zu vermeiden. Ferner werden weitere Krankheitsbilder der Hypoglykämie besprochen. (Med. Klin. 44. 1631—33. 23/12. 1949. Berlin-Hohengatow, Städt. Krankenhaus.)
DÖRNER. 4564

Wolfgang Laves und Karl Thoma, *Histoenzymatische Untersuchungen an den Granulationen der weißen Blutkörperchen*. (Vgl. C. 1950. I. 2250.) Als Untersuchungsmaterial dienten Blut- u. Knochenmarksausstriche, für die Hydrolyse *Trypsin*, *Pepsin*, *Hyaluronidasen*, *Ribonucleasen* u. *Arginase*. Über die Gewinnung der 3 zuletzt genannten Fermente werden genaue Angaben gemacht. Über die Funktion der basophilen oder Mastzellen ist bisher wenig bekannt. HOLMGREN u. WILANDER stellten fest, daß die basophilen Granula aus *Polyesterschwefelsäure* (I) bestehen (vgl. *Heparin* von JOBPES). Es besteht daher die Annahme, daß die Gewebsmastzellen die Aufgabe haben, diese gerinnungsverhindernden Stoffe ins Blut abzugeben (*Heparinocyten*). Einw. von Enzymen zeigte, daß die basophile Körnelung der Mastzellen auf Ggw. einer hochmol. *Mucoitinschwefelsäure* beruht, der weitgehend heparinähnliche Eig. zukommen. Eine krankhafte Vermehrung der Granulocyten könnte mithin eine besondere Blutungsbereitschaft durch Verzögerung der Blutgerinnung bedingen. — Auch über die Funktion der Eosinophilen ist nur wenig bekannt, dagegen ist ihre chem. Natur vielfach untersucht worden, allerdings zumeist am Pferdeblut. Außer *Fett* u. *Eiweiß* sollen auch Kohlenhydrate am Aufbau der granulären Substanz beteiligt sein. Es bestehen jedoch wesentliche Unterschiede zwischen den Zellen einzelner Tierarten u. den Zellen des Menschen. Bei der enzymat. Analyse dieser Granula wurde die Feststellung, daß der Umladebereich stark im bas. Gebiet, etwa bei pH 11 liegt, als Ausgang genommen, u. es erwies sich, daß die eosinophilen Granula einen Histonkörper enthalten, in Übereinstimmung mit den Befunden von NEUMANN u. PETRI, die *Leucin* u. *Tyrosin* in den Granulationen nachwiesen, Aminosäuren, die auch im Thymushiston gefunden wurden. — Die Granula der Neutrophilen, über deren Funktion ebensowenig bekannt ist, werden als Sekretions- oder Degenerationsprodd. gedeutet. Die chem. Zus. ist noch nicht geklärt. Die enzymat. Unterss. der neutrophilen Granulation lassen einen *Hyaluronsäureester* vermuten. Als gewisse Bestätigung dieser Annahme wird angeführt, daß in Entzündungsherden, einer Sammelstätte der neutrophilen Leukocyten, die Polyuronsäure, die den neutrophilen Granula zugrunde liegt, intracellulär abgebaut wird. — Die Frage der Lokalisation von *Oxydasen* u. *Peroxydasen* konnte dahin geklärt werden, daß diese Fermente Bestandteile der granulären Substanzen bilden. (Virchow's Arch. pathol. Anatom. Physiol. klin. Med. 318. 74—96. 1950. München, Univ., Inst. für gerichtl. Med.)
HOHENADEL. 4573

J. Schuck, *Die schwefelhaltigen Aminosäuren im Plasmaeiweiß in der normalen und toxischen Gravidität*. Bei 6 gesunden Nichtschwangeren (a), 6 gesunden Schwangeren (b), 10 Fällen von Schwangerschaftserbrechen (c) u. 8 Fällen von Schwangerschaftstoxikose (d) wird im Plasma der Geh. an *Eiweiß* (I) nach KJELDAHL, S im I nach LIEBIG u. *Methionin* (II) nach KUHN, BIRKHOFFER u. QUACKENBUSCH, modifiziert nach SIEDEL, bestimmt. *Cystin* (III) wurde aus der Differenz von Gesamt-S u. *Methionin*-S errechnet. Bei a fiel ein Gesamt-I-Geh. von nur 6,11% im Mittel auf (1946 u. 1947). Demgegenüber war eine Erhöhung auf 6,42% im Mittel bei c festzustellen, was vom Vf. auf Grund von Hämatokritwerten auf eine geringe echte I-Vermehrung im Plasma u. nicht auf Wasserverarmung durch Erbrechen zurückgeführt wird. Eine geringe echte I-Veränderung (5,75% im Mittel) wurde bei d festgestellt; nach Entbindung u. Schwinden der Toxikosesymptome Anstieg

auf 6,46%. Der n. Wert für Gesamt-S im Plasma-I wird mit 1,83% ermittelt, der bei b u. kranken Schwangeren fallende Tendenz zeigt. Der II-Geh. im getrockneten Plasma-I beträgt im Mittel 1,81% (= 109 mg% im nativen Plasma). Bei n. Schwangerschaft findet sich ein Anstieg auf durchschnittlich 2,03%, bei einer Gruppe von Patienten der Gruppe c eine deutliche II-Vermindeung (1,43%), bei Fällen von d Anstieg auf 2,42%. Für III ergaben sich Werte von 5,4% für das Plasma-I bei a (= 330 mg% des nativen Plasmas), bei b von 4,0%, bei c von 3,95%, bei d von 3,19% mit Anstieg nach der Heilung auf 4,25%. (Arch. Gynäkol. 177. 45—81. 1950. München, Univ., II. Frauenklin.) HANSON. 4574

Hermann Schmid, *Semiotische Bedeutung chemischer Untersuchungsbeefunde im Ascites*. Vf. berichtet an Hand von 137 Ascitespunktionen über die Möglichkeit, deren Genese durch die Best. des N-Geh. abzugrenzen (N-Quotient Serum/Ascites (A.) bei hydräm. A. = 9,9, bei Stauungs-A. = 2,5, bei Entzündungs-A. = 1,4, bei neoplast. A. = 1,9). Die Differentialdiagnose zwischen entzündlichem (Tbc) u. neoplast. Ascites ist auf Grund des N-Quotienten meist unmöglich, jedoch wird bei fehlender Überlagerung durch andere Faktoren bei letzterer Genese meist ein etwas höherer KJELDAHL-Wert gefunden. Zur weiteren Einengung der Diagnose zog Vf. den Zuckergeh. des Ascites heran u. fand, daß dieser bei Ovarialcystom, mucoidem Ovarial-Ca, Pseudomyxoma peritonei u. Peritonitis carcinomatosa bei Gallert-Ca des Magens erniedrigt ist. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 9. 294—312. Dez. 1949. Leipzig, Univ., Med. Klin.) H. SCHMITZ. 4578

Eva Eden, *Vitamin-A-Mangel bei Haustieren*. Die Symptome des Vitamin-A (I)- Mangels bei Rindern, Schafen, Schweinen, Pferden, Ziegen u. Geflügel werden beschrieben, u. der Minimal- sowie Optimalbedarf an I für die verschied. Arten wird angegeben. (Veterin. Rec. 61. 845—51. 17/12. 1949. Cambridge, Inst. of Animal Pathol.) EBERLE. 4587

R. C. Tayler, *Anwendungen der Vitamin-A-Therapie in der tierärztlichen Praxis*. Durch Behandlung mit Vitamin A wurde bei einer Reihe ekzemartiger Erkrankungen von Rindern u. Pferden Heilung erzielt. Conjunctivitis bei Hunden wurde durch lokale Anwendung mit Lebertran geheilt, ohne daß Rückfälle, wie bei antisept. Behandlung, eintreten. (Veterin. Rec. 62. 32—33. 21/1. 1950. Lewes.) EBERLE. 4587

Erich Stein, *Behandlung der Staupeblindheit mit Vitamin B₁ (Aneurin)*. Durch orale Gaben u. intramuskuläre Injektionen von Vitamin B₁ konnten an Staupe erkrankte u. dadurch erblindete Hunde innerhalb 9 Wochen geheilt werden. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 56. 341—43. 1/11. 1949. Köln-Deutz.) GLIMM. 4587

F. Erbe und W. Diemair, *Zur Bestimmung von Vitamin B₁ in pflanzlichen Stoffen mit dem Phycomyces-Test*. Als pflanzliches Testobjekt dient *Phycomyces blakesleeana* Burgeff. Die Sporen werden in wss. Aufschwemmung einer Nährslg., die das zu untersuchende Material enthält, zugesetzt. Nach 10tägigem Wachstum bestimmt man das Mycel-Gewicht. Die Meth. ist sehr empfindlich. (Brauwissenschaft 1950. 31—36. Febr. Frankfurt/M., Univ., Inst. für Lebensmittelchemie.) SALM. 4587

C. M. Miller und E. H. Moorhouse, *Behandlung von megaloblastischer Anämie mit Vitamin B₁₂*. In 2 Fällen von perniziöser Anämie wurde durch 5- bzw. 7malige Injektion von je 20 µg Vitamin B₁₂ (I) eine erhebliche Besserung des Zustandes herbeigeführt. Infolge Mangels an I konnte die Behandlung nicht zu Ende geführt werden. (Brit. med. J. 1949. II. 1511—12. 31/12. Liverpool, Smithdown Road Hosp.) EBERLE. 4587

C. C. Ungley, *Vitamin B₁₂ bei perniziöser Anämie: Parenterale Verabreichung*. 53 Patienten wurden mit verschied. Mengen (1,25—160 µg) Vitamin B₁₂ parenteral behandelt. Nach der beobachteten Zunahme der Reticulocyten u. Erythrocyten kann eine Dosis von 10 µg als minimal wirksam angesehen werden. Durch größere Mengen wird eine weitere Zunahme der roten Blutkörperchen erzielt, die etwa proportional dem log der Dosis ist. Im allg. genügte eine Dosis von 10 µg alle zwei Wochen, um die erreichte Besserung aufrecht zu erhalten. Frische neurolog. Symptome traten nicht mehr auf. (Brit. med. J. 1949. II. 1370—77. 17/12. Newcastle-upon-Tyne, Royal Victoria Infirmary.) EBERLE. 4587

I. M. Tuck und Norman Whittaker, *Vitamin B₁₂ bei idiopathischer Steatorrhoe*. 2 Fälle von megaloblast. Anämie mit idiopath. Steatorrhoe wurden durch 20 µg Vitamin B₁₂ (intramuskulär) nicht gebessert, sprachen aber sofort auf Folsäure (20 mg täglich peroral) an. (Lancet 258. 757—59. 22/4. 1950. London, North Middlesex Hosp., Pathol. Dep.) EBERLE. 4587

Hans Tasch, *Kann der Fertilitätsfaktor (Vitamin E) das Corpus-luteum-Hormon im Tierversuch ersetzen?* Entgegen den Angaben STAELLERS u. seiner Mitarbeiter (vgl. C. 1941. II. 69; 1942. I. 2421; II. 63) konnte im Kaninchenvers. durch intrauterine Applikation von Tocopherol (I) bei reifen, kastrierten Tieren weder eine Wrkg. im Sinne einer Transformation der proliferierten Schleimhaut, noch im Sinne einer Potenzierung des Progesteroneffektes, noch, nach Implantation der Hypophysen der mit I behan-

delten Versuchstiere auf infantile Mäuse, im Sinne einer Beeinflussung der Hypophyse festgestellt werden. Eine einzige Ausnahme, bei der es zu einem positiven Ausfall der Rk. kam, wird mit begründeter Wahrscheinlichkeit auf andere Wirkungen als die des Vitamins E zurückgeführt. Vf. schließt aus seinen Verss., daß der Verb. I mit Sicherheit eine progesteronähnliche Wrkg. nicht zukommt. (Z. Geburtshilfe Gynäkol. 132. 87—101. 1950. Wien II, Univ., Frauenklinik.) KLOCKMANN. 4587

Hugh C. McLaren, *Vitamin E in der Menopause*. Schwere Fälle von Wallungen in der Menopause wurden durch α -Tocopherol (*Ephynal*, „Roche“) (I) häufig günstig beeinflusst. Im Durchschnitt wurden ca. 18 g in 5 Wochen gegeben. Bei den Versagern waren auch massive Dosen wirkungslos, während *Stilböstrol* (II) sofort Erleichterung brachte. Die Wrkg. auf den Genitaltrakt ist gering, weshalb eine Behandlung mit I vorteilhaft ist, wenn die stimulierende Wrkg. von II unerwünscht ist. (Brit. med. J. 1949. II. 1378 bis 1382. 17/12. Birmingham, Univ., Chair of Gynaecol.) EBERLE. 4587

R. Schoen und F. Hartmann, *Untersuchungen an Unterernährten*. 1. Mitt. *Das klinische Bild hochgradiger Unterernährung an großen Zahlen männlicher Heimkehrer*. Von den 12156 Untersuchten mit schweren Ernährungsschäden (Untergewicht bis zu 44%) zeigten ca. 25% sichtbare Ödeme, die anderen hochgradige Abmagerung ohne Ödeme (Exsiccoseotyp). Eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Hypoproteinämie u. Ödem war nicht nachzuweisen. Die Capillarmikroskopie am Nagelfalz deckte bei Ödemkranken häufig Störungen der Capillarfunktion auf. Bradycardie wurde nur bei Ödemkranken u. bei Bettlägerigen festgestellt; Hypotonie war die Regel, jedoch nicht als Zeichen der Herzinsuffizienz. Anämie war ein häufiges Vorkommnis, bei Besserung nahmen Hb-Geh. u. Globulin gleichsinnig zu. Vitaminmangelzustände wurden verschiedentlich in Form von Hemeralopie, Hyperkeratose (A-Mangel), Neuritiden u. Beri-beri-Symptomen (B₁-Mangel), Gingivitis, Hautblutungen (C-Mangel) festgestellt. Es bestand latente Neigung zu Magen-Darmstörungen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 196. 593—606. 1950. Göttingen, Univ., Med. Klinik.) HANSON. 4589

P. Göbel, F. Hartmann und O. Mertens, *Untersuchungen an Unterernährten*. 2. Mitt. *Das Verhalten des Grundumsatzes*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei 6 von 92 Unterernährten lagen die Grundumsatzwerte 1—8% über der Norm. Bei den übrigen Patienten mit Gewichtsverlust nahm mit dem Gewichtsverlust (bis ca. 20—24%) die Grundumsatzsenkung zu (maximal bis 48%). Bei noch höheren Untergewichten kommt es wieder zu relativen Grundumsatzanstiegen. Es wird in diesem Verh. kein celluläres Problem, sondern ein zentralnervös, gegebenenfalls auch hormonal gesteuerter Regulationsmechanismus gesehen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 196. 607—15. 1950.) HANSON. 4589

F. Hartmann, O. Mertens und W. Pola, *Untersuchungen an Unterernährten*. 3. Mitt. *Vergleich der Serum-eiweißveränderungen mit der Blutsenkungsgeschwindigkeit, der Takata-Reaktion, dem Weltmannschen Koagulationsband und der Cadmiumsulfatreaktion*. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei 230 Unterernährten werden die mit direkten Methoden ermittelten Veränderungen des Serum-Eiweißes (*Gesamteiweiß* [I], *Albumin/Globulin* [II], *Fibrinogen* [III]) verglichen mit indirekten klin. Untersuchungsmethoden (Blutkörperchensenkung = Fibrinogen-Rk., TAKATA-Rk. (TR) = Albumin/Globulin, WELTMANN-Koagulationsband (WKB) = Globulin-Rk., Cadmiumsulfat-Rk., nach WUHRMANN u. WUNDERLY = grobdisperse Globuline). I wurde nach KJELDAHL, III nach CULLEN u. VAN SLYKE, II nach ROCHE-MARQUET (1935) bestimmt. Werte für I vgl. vorst. 1. Mitt. In 72 Seren ergab sich II zu 0,695. Beziehung der BKS zu diesem Quotienten nicht feststellbar, wohl aber zum III-Geh. (steigender III-Geh. — höhere BKS). Mittelwerte von 82 BKS:21/39, Beziehung der TR zu den verschied. Formen des Eiweißmangelschadens ergab sich nicht. II-Quotient lag bei TAKATA-positiven Seren mit 0,82 halb so hoch wie bei TAKATA-negativen mit 1,75. Keine Beziehung von TR zum WKB u. vom WKB zum II-Quotienten. Bemerkenswert waren hohe Serum-Eiweiß-Werte (über 8%) bei Patienten mit hohen Gewichtsverlusten ohne Ödeme, klin. war ihr Zustand am schlechtesten. Bei ihnen waren vornehmlich die Globuline erhöht (4,9% i. M.), die Albumine n. oder gering erniedrigt (3,8% im Mittel). (Dtsch. Arch. klin. Med. 196. 616—26. 1950.) HANSON. 4589

H. Fehrmann, F. Hartmann, O. Mertens und W. Pola, *Untersuchungen an Unterernährten*. 4. Mitt. *Über den Mangel an Verdauungsfermenten und die Bedeutung der Serum-Eiweiße für den Fermentschwund*. (3. vgl. vorst. Ref.) Bei 150 Unterernährten werden nach den üblichen Bestimmungsmethoden *HCl*, *Gesamtacidität*, *Labwrkg.*, *Pepsinogen* (I) u. *Pepsin* (II) des Magensaftes vor u. nach Probefrüstück, *Diastase* in Harn u. Serum, *Trypsin* (III) im Duodenalsaft u. Harn, *Erepsin* (IV) im Duodenalsaft, *Lipase* im Serum bestimmt. Die Werte werden in Beziehung gesetzt zur Höhe des Serum-Eiweiß-Spiegels u. der einzelnen Serum-Eiweiß-Fractionen. Im Magensaft bestand häufig starkes HCl-Defizit bei herab-

gesetzter Gesamtacidität, I u. II waren häufig im Nüchternsaft, aber auch nach Probe-frühstück vermindert oder fehlten völlig, ebenso war die Labwrkg. erloschen oder deutlich herabgesetzt. Serum- u. Harndiastase zeigten gegenüber der Norm die geringsten Veränderungen; es wird dies als Anpassungsmechanismus an den stark überwiegenden Kohlenhydratgeh. der Kost gedeutet. III u. IV fehlten im Duodenalsaft völlig oder waren stark vermindert. Hervorgehoben zu werden verdient die Feststellung, daß sich verschiedentlich erhöhte Fermentwerte fanden, aber nur bei solchen Unterernährten, die dem kachekt. Exsiccotyp angehörten. In den Faeces konnten bei 46% der untersuchten Kranken vermehrtes unverdautes Fett u. Muskelfasern festgestellt werden. Eine Beziehung der Fermentproduktion zum Serum-Eiweiß-Geh. war immer nachweisbar (Fehlen der untersuchten Fermente: Serum-Eiweiß-Wert im Mittel 4,5%; Verminderung der Fermente: Serum-Eiweiß 6,2%; n. Fermentproduktion: Serum-Eiweiß 7,1%, Erhöhung der Fermente: 8,6%). Bes. eindeutig ergibt sich eine Beziehung der Pepsin- u. Diastaseproduktion zum Serum-Globulin: Steigerung der Fermentproduktion hat offenbar eine absol. Erhöhung der Globuline zur Voraussetzung. (Dtsch. Arch. klin. Med. 196. 627—38. 1950.) HANSON. 4589

Friedrich Tünnerhoff, *Untersuchungen über den Einfluß der Unterernährung auf das Blut und das Knochenmark des Menschen*. Bei Patienten (zum Teil schon seit 1941 stärkere Unterernährung) wurde untersucht, in welchem Ausmaße das hämatopoi. Syst. geschädigt ist. Von den festgestellten Anämien waren 53% hypochrom, 9,9% normochrom, 34% hyperchrom. Bei älteren Unterernährungsschäden waren Formänderungen der Erythrocyten häufiger. Bei chron. Unterernährung lagen die Leukocytenwerte niedriger als bei frischen Hungerschäden. Die Sternalmarkpunktion gelang auffällig leicht u. fast schmerzlos (osteoporot. Veränderungen am Brustbein?). Das Mark zeigte erhöhten Flüssigkeitsgeh. mit einem NaCl-Spiegel, der um 40—60 mg-% unter dem NaCl-Spiegel des Blutserums lag (Marködem). Bei anäm. Hungerkranken mit nur 1—2jähriger Unterernährung fand sich n. oder erhöhtes, reaktiv rotes Mark. In Verb. mit reaktiver Leukocytose war im Mark verschiedentlich ein erhöhter weißer Anteil u. deutliche Linksverschiebung festzustellen. Das lymphat. Gewebe erwies sich als weniger empfindlich als das myeloische. Eine gewisse Parallelität zwischen Proteingeh. des Serums u. Plasmazellen war nachweisbar, verschiedentlich jedoch auch Plasmazellzahlenerhöhung bei erniedrigtem Gesamteiweiß im Serum. Die Markplasmazellen werden nicht als alleinige Bildungsstätte des Serum-Eiweißes angesehen, vielmehr das gesamte reticuloendotheliale System. (Dtsch. Arch. klin. Med. 196. 697—709. 1950. Bonn, Med. Klinik u. Poliklinik.) HANSON. 4589

H. Kalk, *Hunger als Ursache der Lebercirrhose. Die Cirrhose der Heimkehrer*. Von 19 Heimkehrern zeigten 4 eine Lebercirrhose. Als Ursache werden die schweren Hungerzustände mit Ödemen angesehen, die die Patienten in den vergangenen Jahren durchgemacht hatten. In Analogie zu zitierten Tierverss. anderer Autoren wird die Cirrhose als Folgezustand einer durch Hunger bedingten Fettleber angesehen. Diese Ansicht wird gestützt durch Befunde bei Patienten mit lipophiler Dystrophie, bei denen auf Grund durchgeführter Leberpunktionen verschiedengradige Leberverfettung festgestellt wurde. Bei verschied. Heimkehrern beobachtete Hämochromatosen blieben in ihrer Ätiologie ungeklärt. (Dtsch. med. Wschr. 75. 225—29. 17/2. 1950. Göttingen, Zentralkliniken der LVA Württemberg.) HANSON. 4596

Heinrich Berning, *Über die Bedeutung des Eiweißstoffwechsels für die Pathogenese der Dystrophie*. Es wird referierend über die Pathogenese des dystroph. Ödems berichtet. Qualitative u. quantitative Bluteiweißveränderungen gehen keineswegs immer parallel, d. h. bei zuweilen völlig n. Bluteiweißspiegel sind manche Aminosäurenwerte schon deutlich herabgesetzt. Es wird die Ansicht geäußert, daß die Tendenz zur Hypoproteinämie u. Hypalbuminämie um so stärker ausgeprägt ist, je plötzlicher der Nahrungsmangel auftritt. Das Bestehen eines krit. Eiweißwertes, bei dessen Unterschreitung erst Ödeme auftreten, wird nicht als zutreffend angesehen. Auf Grund der bisherigen Befunde kann nicht angegeben werden, weshalb bei gleicher Capillarpermeabilitätssteigerung das Ödem bei Dystrophie u. Nephrose eiweißarm u. bei akuter Glomerulonephritis eiweißreich ist. Die onkodynam. Einfl. u. die Alteration des Gewebes (Gewebefaktor) werden in ihrer Bedeutung für die Entstehung des dystroph. Ödems diskutiert. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1438—41. 25/11. 1949. Hamburg-Eppendorf, Univ.-Krankenh., I. Med. Klinik.) HANSON. 4596

Klaus Gäbelein, *Nerverregung eine Resonanzerscheinung?* Vf. stellt eine Theorie der Reizleitung im Nerv auf: Die Nervenleitung bestehe alternierend aus dem internodalen Transport von Aneurin u. einem Substanztransport in der Nervenquermembran. Die Theorie erklärt Vorgänge wie Geschmacksentw., Narkose, Wirkungsweise der Alkaloide

u. Sexualhormone. Geschmack u. Alkaloidwrkg. seien nicht chem. Prozesse, sondern physikal. Resonanzerscheinungen. Für einen Geschmackseindruck sei die Zahl u. Lokalisierung der π -Elektronen bestimmend. (Grenzgebiete Med. 2. 521—24. Dez. 1949. München.) DRECHSLER. 4597

Geoffrey H. Bourne, *The Mammalian Adrenal Gland*. Oxford: Clarendon Press; London: Oxford Univ. Press. 1949. (VII + 239 S.) s. 30.—

Michel Polonovski, *Exposés annuels de Biochimie médicale*. 11e série. Paris: Masson. 1950. (272 S.)

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Frank Howarth, *Radioaktive Isotope und ihre Anwendung auf das Anästhesieproblem*. Ausführlicher Überblick über die künstliche Radioaktivität. Die biol. Wirkungen der Strahlen werden geschildert. Nach Spinalanästhesie mit radioakt. *Procain* war in Gewebsschnitten die Anhäufung radioakt. Substanzen um das Rückenmark herum nachweisbar. (Brit. J. Anaesth. 22. 4—16. Jan. 1950. Manchester, Univ., Dep. of Anatom. and Pharmac.) BALZER. 4614

M. A. Ghamrawi und F. Said, *Die Wirkung der Sulfongruppe in Hypnotica*. Drei Sulfonylbarbitursäuren wurden synthetisiert u. ihre Wrkg. auf Hunde erprobt, 5-[*Äthylsulfonyl*]-barbitursäure (I), F. 145—146°; 5-*Äthyl*-5-[*äthylsulfonyl*]-barbitursäure (II), F. 156 bis 157°, u. 5,5-Di-[*äthylsulfonyl*]-barbitursäure (III), F. 163—164°. Die Synthesen wurden entsprechend den üblichen Barbitursäuresynthesen durchgeführt. Alle Verbb. sind lösl. in Ae., A. u. verd. Alkali. Pharmakol. wurden sie mit Veronal (Wrkg. = 100) verglichen; II zeigte die Wrkg. 80, III die Wrkg. 10. Die Toxizität ist größer als die des Veronals. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 757—60. Nov. 1949. Cairo, Fouad Ist Univ., Med. Fac., School of Pharmacy.) SCHMERSAHL. 4614

E. Goepel, *Die Periduralanästhesie mit Blutplombe*. Anstatt der üblichen *Periston*-Plombe wurde eine Plombe mit hämolysiertem Blut verwendet, die in der Anästhesiewrkg. u. der Depotwrkg. der *Periston*-Plombe gleichwertig ist. (Zbl. Chirurg. 75. 308—14. 1950. Leipzig, Univ., Chir. Klinik.) LAPP. 4614

Franz Rommelspacher, *Neuere Erfahrungen in der Epilepsiebehandlung. Eine klinische Würdigung der Comital, Hydantoin- und Luminaltherapie*. Es wird über Erfahrungen in der Epilepsiebehandlung an 20 Epileptikern berichtet, u. zwar mit *Luminal* (I), dem Hydantoinpräp. *Diphenylhydantoin* (*Zentropil*) (II) sowie 2 neuen Kombinationspräpp. (der Fa. BAYER) *Comital* (III) (*Diphenylhydantoin* 0,05 + *Prominal* 0,1) u. *Comital L* (IV) (*Diphenylhydantoin* 0,05 + *Luminal* 0,05 + *Prominal* 0,1). Die Patienten wurden 7—12 Monate beobachtet. Die Umstellung der bisher mit I u. *Prominal* behandelten Patienten erfolgte kurzfristig. II u. die Mischpräpp. wurden in der Dosis 3 × 1 Tablette gegeben, bei Bedarf bis 5 × 1 Tablette. Nur bei einem Patienten Nebenerscheinungen in Form einer Gingivitis. Bei 12 von 20 Patienten wurde eine Verminderung der Anfallshäufigkeit von 50—90% erreicht durch III. In 7 Fällen zeigte sich III noch den Barbituraten überlegen, bei 3 Patienten Änderung des Anfallstypus in abortive Formen u. Absencen. Keine Überlegenheit des IV. Beide Mischpräpp. sind stärker antikonvulsiv als II. Verstimmungszustände u. Bewußtseinstrübungen waren deutlich seltener u. kürzer. Mit Hilfe des ROSCHACHSchen Formdeutevers. wurde nachgewiesen, daß die epilept. Wesensänderung nach I stärker ausgeprägt ist als nach II u. III. Die epilept. Demenz ist nicht zu beeinflussen. Experimentelle Unterss. von Kreislauf, Temp., Blutzucker u. Leukocytenzahl ergaben bei I Senkung von Blutdruck u. Pulsfrequenz. Injektion von 1 mg *Suprarenin* führt danach zu raschem u. steilen Anstieg dieser Werte, dem nach kurzer Zeit ein ähnliches Absinken folgt. II verursacht keine so deutlichen Auswirkungen, was einen nivellierenden Einfl. auf die neuro-vegetative Steuerung vermuten läßt. Gleiche Ergebnisse zeigte die Beobachtung der Körpertemperatur. Mischpräpp. nehmen Mittelstellung ein: III nähert sich den II-Werten, IV ähnelt dem I. Blutzuckerspiegel u. Leukocytenzahl sinken normalerweise nach *Prostigmin*-Injektion ab. Nach I-Medikation wurde entgegengesetztes Verh. beobachtet, nach II u. III nahezu n. Verhalten. Krampfhemmende Wrkg. des I ist begleitet von unphysiol. Belastung lebenswichtiger Organsysteme u. ungünstiger Beeinflussung der epilept. Psyche. Diese Eig. sind weder bei III noch bei II nachzuweisen. III wirkt günstiger antikonvulsiv bei größerer therapeut. Breite. (Aerztl. Wschr. 5. 97—100. 28/2. 1950. Weissenau, Württ. Staatl. Heilanstalt.) BALZER. 4614

Friedrich-Ernst Schmengler, *Über die Wirkung der Fieberschockbehandlung akuter rheumatischer und allergischer Krankheitsbilder und ihre Bedeutung für die Theorie des akuten Rheumatismus*. Akute rheumat. oder allerg. Fiebererkrankungen heilen durch einen oder mehrere therapeut. Fieberstöße schnell ab; die Wrkg. der Schockbehandlung

wird in plötzlicher Übersteigerung der sympathicoton. Anfangslage gesehen. Der akute Rheumatismus wird als cycl. Infektionskrankheit aufgefaßt; Ausgangspunkt ist ein an den Organzellen sich abspielender anaphylakt. Vorgang von prim. cellulärer Natur, durch den dann die Rk. des vegetativen Syst. eingeleitet wird; nur diese letztere ist durch Fieberschock regulierbar. 3 Phasen werden unterschieden: 1. Sensibilisierung, 2. symptomarme Periode des Gleichgewichts der Regulation u. 3. Regulationsentgleisung mit akutem Ausbruch der Erkrankung. In Phase 1 u. 2 sind antibakterielle u. bakteriostat. Mittel anzuwenden, in Phase 3 die Fieberschockbehandlung. (Klin. Wschr. 27. 627—34. 1/10. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., I. Klinik.) MARSSON. 4616

Fr. Wirth, Über Pyriferbehandlung bei schwerer Diphtherie. 133 Fälle von schwerer Diphtherie werden in üblicher Weise mit Serum (20—100000 E.), Penicillin (0,5—2 Mill.), Cebion, Cortineurin u. teilweise Citrin u. Atophanyl behandelt. 71 der Patienten bekamen am Morgen nach der Klinikaufnahme 50—75 E. Pyrifer (I), bei Bedarf am 3. u. 5. Tag nochmals. Das subjektive Befinden war bei 56 dieser Patienten wesentlich besser als bei den Vergleichsfällen. Mit I durchschnittlich 3,9, ohne I 6,1 Fiebertage. Lokaler Halsbefund (Halsschwellung, Begleitödem) klang nach I in 4,2 gegenüber 8 Tagen bei den Vergleichsfällen ab. Kreislaufbeteiligung nach I in 7%, ohne I in 15% der Fälle. Die Nervenkomplikationen wurden durch I nicht beeinflußt. Bei den mit I behandelten Patienten 1 Todesfall, ohne I 3 Todesfälle. Der Wirkungsmechanismus wird diskutiert. (Dtsch. med. Rdsch. 4. 204—06. 25/2. 1950. Hamburg-Langenhoven, Krankenhaus.) BALZER. 4616

F. Burhans, Beitrag zur Frage der Verhütung von Salvarsanschäden durch Thiomedon. Ohne sich auf ein bestimmtes pathogenet. Bild des Salvarsanikterus festzulegen, belegt Vf. mit 4 Erfolgsbeispielen seinen Vorschlag, eine im Verlauf einer Salvarsankur auftretende Leberaffektion mit Thiomedon = dl-Methionin (Amp. zu 10 ml mit 2,0 Acetylmethionin; Herst. CHEMIEWERK HOMBURG A.G., Frankfurt/M.) zu kupieren u. damit eine längere Unterbrechung der Salvarsanbehandlung zu vermeiden. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 304—05. 15/10. 1949. Duisburg-Ruhrort.) LAUBSCHAT. 4619

W. Schönfeld, Entwicklung, Klinisches und Experimentelles über die Behandlung mit Anilinfarbstoffen in der Dermatologie. Trotz Penicillin u. Sulfonamiden ist auch heute noch die Anwendung der Anilinfarbstoffe berechtigt. Empfohlen wird die Anwendung einer 2%ig. Gentianaviolett (I)-Lsg., die den Vorteil jeder Farbstoffbehandlung, nämlich Billigkeit, Einfachheit der Anwendung, Wirksamkeit u. Beeinflussung des Juckreizes hat. I ergab bei bakteriol. u. mykolog. Prüfung bes. Wrkg. auf grampositive Bakterien; Brillantgrün war auf gewisse hautpathogene Pilze wirksam. Eine ausreichende Erklärung des Wirkungsmechanismus steht noch aus; es scheinen aber die Triphenylmethanfarbstoffe in den Stoffwechsel der Bakterien einzugreifen, ähnlich wie die Sulfonamide. (Med. Klin. 45. 385—88. 31/3. 1950. Heidelberg, Univ.-Hautklinik.) BALZER. 4619

E. H. Graul und L. Rausch, Bemerkungen zu der Arbeit: „Die intraperitoneale Anwendung der Sulfonamide“ von V. Becker. Vf. berichten über Vers. an Meerschweinchen, durch welche die Ergebnisse von BECKER (vgl. C. 1950. I. 312) bestätigt werden. Nach intraperitonealer Injektion von Sulfonamiden kam das freipräparierte Uterushorn im SCHULTZ-DALESchen Vers. während mehrerer Stdn. nicht zur Ruhe. Erst nach Zugabe der Allergenkomponente ließ die Wehentätigkeit nach. Bei der Präparation des zweiten Uterushorns wurde festgestellt, daß in der Umgebung der Injektionsstelle die Bauchfellblätter verklebt waren u. das Eleudron in Form von amorphen Konglomeraten ausgefallen war. Die beschriebene mangelnde intraperitoneale Resorption u. die Ausfällung von Marfanil-Prontalbin-Puder beruhen auf schlechter Resorption des Prontalbins. Es werden die Löslichkeiten verschied. Sulfonamide unter Berücksichtigung der p_H-Werte diskutiert. (Aerzt. Wschr. 5. 150—51. 15/3. 1950. Münster, Univ.-Hautklinik.) BALZER. 4619

Josef Kapp und Karl-Hans Metzner, Klinische Erfahrungen mit dem Sulfonamidpräparat Ladogal. Das Sulfonamidpräp. Ladogal zeichnet sich durch eine große Wasserlöslichkeit aus u. kann daher in hohen Konz. angewandt werden. Es besitzt den p_H 6 u. ist im Bereich p_H 2—9 stabil. Es ist sehr gut verträglich. (Med. Mschr. 3. 761—62. Okt. 1949. Mainz, St.-Vinzenz- u. Elisabeth-Hospital.) HORST BAGANZ. 4619

Kurt Liebermeister, Zur Kombinationstherapie mit Sulfonamiden. Vf. weist darauf hin, daß Supronal (I) kein Sulfonamid-Kombinationspräp. im üblichen Sinne ist, sondern daß es 3 verschiedenartige keimhemmende Wirkungsweisen vereinigt: Typ. Sulfonamid-, Marfanil- u. Thioharnstoffwirkung. Bei der Beurteilung der I-Wrkg. sind die Resorptions- u. Löslichkeitsverhältnisse, der Dissoziationsgrad u. die Empfindlichkeit des jeweiligen Erregers gegenüber den 3 Wirkungsmechanismen zu berücksichtigen. Zahlreiche Untersucher haben synergist. Wirkungssteigerung bei gleichzeitiger Anwendung

von I u. *Penicillin* (II) gefunden, was VI. durch Verss. an Streptokokkenstämmen von Endocarditis lenta bestätigt. Wurden aber die Erreger vor der II-Einw. unterschwelligen Dosen von I ausgesetzt, so trat durch diese Vorbehandlung keine Empfindlichkeitssteigerung auf. (Aerztl. Wschr. 4. 676—80. 30/11. 1949. Stuttgart, Württ. Medizin. Landesuntersuchungsamt.) A. HEUSNER. 4619

E. Heinke, *Blut- und Urinspiegelwerte unter Supronalium-Therapie*. Bei einer 4stündlichen Eingabe von jeweils 3 oder 4 Tabletten *Supronal* werden Blutspiegelwerte von 8—15 mg-% u. Urinspiegelwerte von 70—140 mg-% erreicht. Letztere sind vor allem auf das rasch ausgeschiedene *Marbadal* zurückzuführen, während das *Debenal M* als zweite Komponente in therapeut. ausreichender Dosis auch ohne erneute Medikamentzuführung 8—10 Stdn. im Körper verweilt u. es erlaubt, die Medikation über Nacht auszusetzen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 321—23. 1/11. 1949. Gießen, Univ., Hautklinik.) LAUBSCIAT. 4619

Emil Heinz Graul und Ludwig Rausch, *Experimentelle Untersuchungen über die Sensibilisierung von Meerschweinchen mit Sulfanilamid und Sulfonamidverbindungen*. I. Mitt. Die Sulfonamidüberempfindlichkeit des Menschen wurde an der Meerschweinchenhaut nachgeprüft. *Marfanil*, *Marbadal* u. *Supronal* sensibilisierten die Meerschweinchenhaut u. ergaben untereinander positive Testresultate. *Sulfanilamid* u. *Tibatin* waren beim Meerschweinchen nicht sensibilisierend, wohl aber *Eleudron*. Vff. glauben, daß im letzteren Fall der Sensibilisierungseffekt an den Thiazolring geknüpft sei, während bei den marfanilhaltigen Verbb. die NH₂-CH₂-Gruppe eine maßgebliche Rolle in der Spezifität der Sensibilisierung spiele. (Aerztl. Forsch. 4. 1/57—64. 10/2. 1950. Münster, Univ., Hautklinik.) A. HEUSNER. 4619

A. I. Suchett-Kaye, *Sekundäres Syndrom der Chemotherapie. Ein Fall von Sulfonamidüberempfindlichkeit*. An Hand eines ungewöhnlich schweren Falles von Sulfonamidüberempfindlichkeit werden die klin. Erscheinungen beschrieben unter der Bezeichnung: sek. Syndrom der Chemotherapie. Die pathogenet. Mechanismen werden im Hinblick auf die Allergielehre besprochen. (Brit. med. J. 1950. I. 704—05.25/3. London, St. Charles's Hosp.) BALZER. 4619

Helmut P. Kuemmerle, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Dibromsalzil im Vergleich zu Penicillin und den Sulfonamiden (Marfanil-Prontalbin)*. Die baktericide u. wundheilende Wrkg. von *Dibromsalzil* (5.5'-Dibrom-2.2'-dioxybenzil) (I) wurde an Hand von Tierexperimenten mit denen von *Penicillin* (I)- u. *Marfanil-Prontalbin* (III)-Puder verglichen. Während I u. II Staphylokokken u. Streptokokken in gleicher Weise hemmen, ist I gegenüber Diplokokken weniger wirksam. Die baktericide Wrkg. von III ist geringer als die von I. In bezug auf wundheilende Eigg. war I den beiden anderen Pudern überlegen. Infolge seiner geringen Löslichkeit u. Resorbierbarkeit verweilt I längere Zeit am Wirkungsort. (Med. Mschr. 3. 763—66. Okt. 1949. Stuttgart, Claudiusstr.) HORST BAGANZ. 4619

J. Schneider, *Die Behandlung der Brucellosen mit Antibiotica*. Obwohl es bis jetzt noch keine befriedigende Therapie der Brucellose gibt, berechtigt die Antibiotica auf einen wirksamen u. konstanten therapeut. Erfolg zu hoffen. *Streptomycin* (I), allein verabfolgt, konnte in der Humanmedizin die Laboratoriumsexperimente nicht bestätigen. Die Kombination von *Sulfadiazin* (II) mit I wird wegen der sehr zahlreichen Verluste aufgegeben werden müssen. Wird statt II Sulfamethyldiazin in Verb. mit I verwendet, so kann man auf eine Verminderung der Unverträglichkeit hoffen, aber nicht auf eine starke Verbesserung der Gesamtergebnisse. *Aureomycin* (III) besitzt gewisse Vorteile gegenüber I, III ruft zwar keine tox. Schädigungen hervor, wird aber oftmals schlecht vertragen, was vielleicht durch eine bessere Reinigung vermieden werden kann. Auf Grund der Beobachtungen betr. *Chloromycetin* läßt sich vorläufig nur sagen, daß es besser vertragen wird als III. In Frankreich wird die Verb. von I mit II am häufigsten angewandt; in den USA scheint die Kombination von III mit *Dihydrostreptomycin* im Moment das meiste Ansehen zu haben. (Tunisie méd. 38. 63—83. Jan. 1950. Tunis.) HÖHNADL. 4619

John Lorber, *Streptomycin und die primären Lungenschädigungen bei Tuberkulosen im Kindesalter*. Die *Streptomycin* (I)-Wrkg. auf den Primärkomplex der Lunge bei 20 Kindern mit Miliartuberkulose u. Meningitis u. bei 2 Kindern mit Tracheobronchialtuberkulose werden beschrieben. Eine bessernde Wrkg. des I auf den Primärkomplex oder seine Begleitsymptome ließ sich nicht nachweisen. In 8 Fällen blieben die Befunde nach 6 Monate nach Beginn der Behandlung im Magennüchternsekret bakteriolog. positiv. Nach dem gegenwärtigen Stand scheint es nicht gerechtfertigt, unkomplizierte prim. Tuberkulosen mit I zu behandeln. (Lancet 258. 389—92. 4/3. 1950. Sheffield, Univ., Dep. of Child Health.) BALZER. 4619

John Lorber, *Beobachtung von 10 Kindern nach Behandlung mit Streptomycin bei Meningitis tbc.* Von 27 Kindern, die an Meningitis tbc. litten u. mit *Streptomycin* behandelt

wurden, blieben 11 am Leben. 10 dieser Fälle mit abgeschlossener Behandlung unterzogen sich monatlich einer eingehenden Untersuchung. Es erwies sich, daß alle bei guter Gesundheit u. n. Intelligenz waren, bis auf einen Fall, bei dem Taubheit festgestellt wurde. (Arch. Disease Childhood 24. 289—93. Dez. 1949. Sheffield, Univ., Dep. of Child Health.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

R. R. Willcox, *Streptomycin bei weichem Schanker. Beobachtung an klinischen und experimentellen Infektionen.* 8 Patienten mit weichen Schanker wurden mit 1,5—5,0 g Streptomycin (I) 2—9 Tage behandelt. Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. Heilung trat durchschnittlich in 6 Tagen ein. I ist sowohl bei klin. als auch bei experimentellen Infektionen wirksam, es eignet sich auch als Prophylacticum. Wenn man es in genügend hohen Dosen gibt, hat es gute Wrkg. bei Lues. Nach I-Behandlung des Ulcus molle ist die Beobachtung auf Syphilis länger als 3 Monate erforderlich. (Lancet 258. 396—98. 4/3. 1950. Windsor.)

BALZER. 4619

J. Hababou-Sala, *Zur Behandlung von Typhus mit Chloromycetin.* Typhus bei einem 6jährigem Kind wurde durch Behandlung mit Chloromycetin (I) geheilt. Es wurden zuerst 10 g I im Laufe von 8 Tagen gegeben u. nach einem Rückfall nochmals die gleiche Dosis. (Tunisie méd. 37. 939—41. Dez. 1949.)

EBERLE. 4619

K. H. Römer, *Stimulierende Wirkung von Penicillin bei Streptothrixinfektionen der Gesichteweichteile.* Aus einem Bericht über 6 Fälle von Streptothrix-Infektionen im Kiefer-Gesichtsbereich geht hervor, daß dieser Erreger gegenüber Penicillin (I) u. Sulfonamiden resistent ist. Die Resistenz u. die beobachteten Recidive werden auf eine stimulierende Wrkg. des I zurückgeführt. (Dtsch. zahnärztl. Z. 4. 1377—80. 1/11. 1949 Schlez.)

A. HEUSNER. 4619

H. Meck, *Erfahrungen mit dem Veritolest.* Vf. bediente sich mit besten Erfahrungen zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit des Kreislaufs u. damit der Frage des Operationsrisikos des 1940 von H. SCHNEIDER entwickelten Veritol (I)-Testes (VT.) in bisher ca. 150 Fällen, von denen 13 mit Diagrammen beschrieben werden. Ausführung des VT.: Blutdruckmessung u. Pulszählung, dann 1 Ampulle 1,1 cm³ = 0,02 g Veritol (KNOLL) intramuskulär u. anschließend alle 5 Min. Beobachtung von Blutdruck u. Puls bis zum Rückgang auf die Ausgangswerte. Das Wirkungsbild des I beim gesunden, gefährdeten Kreislauf wird besprochen. Vf. fand, daß bei gutem VT. auch nach größeren Eingriffen der Verlauf bzgl. des Kreislaufs fast immer ungestört blieb. Patienten mit schlechtem VT. wurden für eine Operation mit Digitalis, Strophanthin, Invocan vorbereitet, wobei meist eine Besserung des VT. erreicht wurde u. die Operationen gefahrlos verliefen. Das EKG stimmte oft nicht mit dem VT. überein, doch sprach dann der Operationsverlauf für den VT. Vf. sieht im VT. einen sicheren Indicator für notwendige Vorbereitung bzw. Besserung oder Verschlechterung sowie für entscheidende Warnung vor Ausführung einer nicht unbedingt notwendigen Operation. (Med. Mschr. 3. 850—55. Nov. 1949. Worms, Stadtkrankenhaus.)

FREESE. 4623

Heinrich Schumann, *Das Wesen der therapeutischen Wirkung von Digitalis oder Strophanthin auf das insuffiziente Herz.* Die therapeut. Digitalis- oder Strophanthin-Wrkg. beruht auf Steigerung der oxydativen Stoffwechselvorgänge im insuffizienten Herzen. (Z. Kreislaufforsch. 38. 606—13. Okt. 1949. Bad Nenndorf.)

MARSSON. 4623

W. Belz, *Zur äußerlichen Anwendung von Digitalis.* Vf. berichtet über seine Erfahrungen mit äußerlicher Digitalis-Anwendung bei Wundbehandlungen. Verwendet wurden feuchte Verbände einer 10%ig. wss. Digilanidlösung. Bei Brandwunden, Ulcera cruris, Karbunkeln, Hirnwunden usw. konnte gute reinigende, granulationsfördernde u. die Epithelbildung anregende Wrkg. beobachtet werden. Nebenwirkgg. werden nicht verzeichnet. (Med. Klin. 45. 235—36. 24/2. 1950. Nörten-Hardenberg.)

Paul Hofmann, *Zur Pathogenese und Therapie des vasomotorischen Kopfwehs mit Dihydroergotamin (DHE).* Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß das durch Histamin erzeugte Kopfweh durch die Gefäßwanddehnung der Hirnbasisarterien verursacht wird. Diese Ursache gilt wahrscheinlich auch für das idiopath. vasomotor. Kopfweh. Mutterkorn-Alkaloide beheben die Schmerzen durch ihre vasokonstriktor. Wirkung. Vf. behandelte 175 Patienten längere Zeit mit Dihydroergotamin (I) wegen Cephalaea vasomotorica. Dabei wurden 54% gebessert; 37 Patienten blieben länger als 3 Monate recidivfrei. I-Kur wird daher bei Cephalaea vasomotorica auf alle Fälle empfohlen; die große therapeut. Breite erlaubt die Anwendung über längere Zeit. (Schweiz. med. Wschr. 80. 28—31. 14/1. 1950. Zürich, Univ., Neurochirurg. Klin.)

BALZER. 4623

Herbert Trautwein, *Die Plasma- und Serumeiweißreaktionen und die vegetative Funktionslage unter der Behandlung mit Thiosemicarbazon.* Vf. beobachtete bei 50 Tuberkulösen, die 6—8 Monate mit Tb I 698 (I) behandelt wurden, die Plasma- u. Serum-Eiweiß-Reaktionen. Es zeigte sich vielfach ein plötzlicher Sturz der Blutkörperchen-Senkungs-Rk.

sowie starke Schwankungen, die nach Art einer gedämpften Sinusschwingung schließlich zur Norm abfielen. Als Erklärung dafür fand sich experimentell keine Fibrinogenveränderung, u. es wird daher zentrale Ursache angenommen. Im WELTMANNschen Koagulationsband fand sich nach I-Therapie eine Rechtsverschiebung, was auf Übergang des akut entzündlichen exsudativen Geschehens in ein produktiv-cirrhot. Stadium deutet. Das entspricht einem Übergang von der sympath. zur vagoton. Funktionslage; daher werden gleiche Effekte auch nach *Prostigmin* (II) beobachtet. Es wird auf die chem. Verwandtschaft zwischen I u. II hingewiesen. Zur besseren Behandlung der Tuberkulose wird vorgeschlagen, I mit Mitteln zu kombinieren, die eine noch stärkere tuberkulostat. Wrkg. zeigen, z. B. Streptomycin oder p-Aminosalicylsäure. Aber auch die kombinierte Therapie mit I u. II hat günstige Resultate ergeben. (Arztl. Wschr. 5. 137—40. 15/3. 1950. Marburg, Univ., Med. Klin.) BALZER. 4626

Heinrich Jentgens und Hans Dieter Brede, Kahn-Reaktionen Lungentuberkulöser bei Behandlung mit Tb I 698. Bei einer Reihe Lungentuberkulöser konnte eine unspezif. Lues-Rk. während der Behandlung mit *Tb I 698* beobachtet werden, so daß nunmehr alle Kranken, die mit *Tb I 698* behandelt wurden (täglich durchschnittlich 0,1 g per os), serolog. überwacht wurden (WASSERMANN-, KAHN- u. MEINICKE-Klärungs-Rk. II). Auffallend war, daß bei den Patienten, die eine positive KAHN-Rk. aufwiesen, klin. stets eine objektive Besserung eintrat. Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen der positiven KAHN-Rk. u. dem von DOMAGK im Tiervers. festgestellten massenhaften Zerfall von Tuberkelbakterien, der unter *Tb I*-Behandlung auftritt. Es werden dabei schwer lösll. Lipide u. Eiweißstoffe frei, die gegebenenfalls den positiven Ausfall der Rk. bewirken. (Klin. Wschr. 27. 756. 15/11. 1949. Köln-Merheim, 2. Tuberkuloseklinik, u. Köln, Univ., Hygien. Inst.) HOHENADEL. 4626

Fritz Heckner, Tb I-Medikation und Leberschaden. Vorläufige Mitteilung. Eine Entscheidung der Frage, ob Leberparenchymschäden bei der Behandlung Tuberkulöser mit *Thiosemicarbazon* (*Tb I*) auftreten, ist deshalb so schwierig, weil viele Serum-Rkk., die als Leberfunktionsprüfungen gelten, auch vor der *Tb I*-Behandlung positiv ausfallen. Der *Hippursäure*-Test nach QUICK erwies sich als bes. zuverlässig, da hierdurch offenbar unerkannt gebliebene Leberschäden erfassbar sind, die sich zugleich in einem Absinken des Fibrinogens äußern, das einen rapiden Blutsenkungssturz auf n. Werte bedingt. Wirkungsmechanismus des *Tb I* u. prognost. Bedeutung der Rk. sind noch zu klären. (Klin. Wschr. 27. 753—54. 15/11. 1949. Göttingen, Med. Klin.) HOHENADEL. 4626

E. H. Mayer, Über die Dosierung von Tb I 698. Forderung der sehr vorsichtigen Dosierung von *Tb I 698*. Es wurden schwere tox. Erscheinungen beobachtet. Auch Aktivierung frischer exsudativer Prozesse, Blutschädigungen, Exantheme u. a. Begonnen wurde mit 0,025 g. Von 60 Patienten blieben 12% beschwerdefrei, 70% klagten über tox. Erscheinungen im Verlauf der Behandlung. Toxinausschüttung u. Bakterienzerfall sollen diese bewirken. Nur bei älteren Phthisen wird die Dosis nach 3 Tagen auf 0,05 g gesteigert, bis auf 0,15 g täglich nach 4 Wochen. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1305—06. 8/12. 1949. Gelbensande/Kr. Rostock, Tbc.-Krankenhaus.) MEYER-DÖRING. 4626

Hugo Karl Fuchs, Erfahrungen über Conteben (Tb I 698) bei chirurgisch-tuberkulösen Erkrankungen. Vf. berichtet über 45 Fälle chirurg. Tuberkulose, bei denen zusätzlich *Conteben* (*Tb I 698*) (I) verwendet wurde, 24 Patienten wurden geheilt, 8 gebessert, 13 Fälle blieben unverändert. I wurde neben oraler Medikation auch lokal angewandt, worauf bes. Gelenk- u. Knochenprozesse gut ansprachen. Neben oralen Gaben von 0,05 g I pro Tag wurden lokal 0,1—0,5 g zweimal wöchentlich verabfolgt. Diese Dosis wurde in allen Fällen vertragen. Bei etwaigen Leberschäden muß das Mittel sofort abgesetzt werden. Operationswunden kamen durch lokale Anwendung von I auffallend schnell zur Heilung. Operative Eingriffe werden durch I nicht überflüssig. Das Präp. kann ohne weiteres mit anderen Chemotherapeutica kombiniert verabreicht werden. (Arztl. Wschr. 5. 43—44. 30/1. 1950. Würzburg, Univ., Chirurg. Klin.) BALZER. 4626

Helmut Hahn, Über die Behandlung der kindlichen Phthise und des spezifischen Pleuraempyems mit Thiosemicarbazon (Tb I 698). Vf. berichtet über die Ergebnisse der Behandlung jugendlicher Phthisen mit *Tb I 698* (I). 34 Fälle, deren Behandlungsbeginn 1 Jahr zurückliegt, werden mit solchen verglichen, die nicht medikamentös behandelt wurden. Ein entscheidender Einfl. des Medikaments war nicht deutlich, Komplikationen waren gleich häufig, der Allgemeinzustand wurde nicht auffallend gebessert u. die Heilstättenbehandlung nicht abgekürzt. Nur bei ausgesprochen exsudativen Phthisen ohne Einschmelzungen u. bei ganz frischen bronchogenen Streuungen konnte eine günstige Wrkg. des I beobachtet werden. Bei der großcavernösen Phthise u. dem spezif. Pleuraempyem scheint die lokale Anwendung des I von Bedeutung zu sein. In einem Fall wurde das Medikament durch Kavernendränage nach MONALDI direkt in die Kaverne eingebracht.

Erfolgreiche Lokalbehandlung spezif. Empyeme ist nur möglich, wenn weder Mischinfektion noch Kavernenperforation besteht. Nach intrapleuraler Applikation des I wurden in 2 Fällen Nebenerkrankungen in Form von starkem Temperaturanstieg mit Beeinträchtigung des Allgemeinbefindens beobachtet. Die Inhalation von Thiosemicarbazon kann vielleicht die Behandlungsaussichten der Phthise noch etwas verbessern. (Beitr. Klin. Tuberkul. spezif. Tuberkul.-Forsch. 103. 55—81. 1950. Mammolshöhe bei Kronberg, Landeskinderklinik.) BALZER. 4626

Werner Maaßen, Zur Bedeutung der Takata-Reaktion bei Lungentuberkulose. Bei Behandlung der Tuberkulose mit Thiosemicarbazonen kommt der positiven TAKATA-Rk. keine Beweiskraft für einen Leberparenchymschaden zu, ebensowenig wie dem Urobilinogennachweis im Harn, doch zog es Vf. vor, bei stark positiver TAKATA-Rk., die mit Urobilinogenurie gepaart war, sich nur mit kleinsten Dosen Tb I einzuschleichen oder weitere Dosen zu reduzieren, gegebenenfalls das Mittel ganz abzusetzen. Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde in einer Reihe von Fällen eine „Verschlechterung“ des TAKATA-Bildes unter der Thiosemicarbazonbehandlung gesehen. Nach Ansicht des Vf. ist die Grundlage der TAKATA-Rk. nicht in einer Umwandlung des Hg-Sols in ein Gel durch ein verändertes Serum, sondern in einer Fällung der lyophoben Globuline zu sehen, zumindest ist ein verminderter Albumin-Globulin-Quotient von großer Bedeutung für eine positive TAKATA-Probe. Ein Beweis dafür ist die Tatsache, daß bei Pferden, die normalerweise einen Eiweißquotienten kleiner als 1 zeigen, die Rk. positiv ausfällt, was auch von anderer Seite bestätigt wurde. Allg. ist wohl die Probe als Ausdruck einer bestimmten Reaktionsform des reticuloendothelialen Syst. im Verlauf eines infektiösen Geschehens zu werten, u. die Bedeutung der Leber für einen positiven Ausfall wäre in ihrem Anteil an reticuloendothelialen Elementen zu suchen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 121—122. 20/1. 1950. Heilstätte Holsterhausen der LVA. Rheinprovinz.) U. JAHN. 4626

Peter Adler, Die Prophylaxe der Zahncaries. Die Cariesprophylaxe kann grundsätzlich folgende Wege einschlagen: 1. Beseitigung der säureproduzierenden Bakterienflora aus der Mundhöhle, 2. Behinderung der Säureproduktion durch die vorhandenen Bakterien. (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 389—93. 20/10. Debreczen, Univ., Stomatolog. Klin.) BUSCH. 4628

Schibalski, Natriumfluorid in der Cariesprophylaxe und -therapie. Nach neueren Arbeiten ist die Caries eine lokale Hypofluorose. — Die Zufuhr von Fluor mit dem Trinkwasser u. im Roggenvollkornbrot reicht prophylakt. nicht aus. Durch Ansäuerung der Fluorlsg. auf pH 4 wurden bes. gute Erfolge erzielt. Durch Bldg. von Fluorhydroxylapatit wird die mineral. Zahnschubstanz in eine Substanz mit anderen physikal.-chem. Eigg. umgewandelt. Das Apatitgitter ist gekennzeichnet durch eine ungewöhnliche Fähigkeit zu isomorphem Ersatz von Gitterbausteinen. So ist es möglich, im Hydroxylapatit die OH-Gruppen weitgehend durch Fluorionen zu ersetzen. (Zahnärztl. Welt 4. 607—08. 10/12. 1949.) BUSCH. 4628

H. von Oy, Neo-Ballistol in der Zahnheilkunde. Hinweis auf das seit 1905 im Handel befindliche Neo-Ballistol der CHEM. FABRIK Dr. W. H. KLEVER, Krefeld, das in jedem Verhältnis in A., Ac., Chf., Bzn. u. Bzl. lösl. ist, mit W. eine milchige Emulsion gibt u. sowohl zur Desinfektion von Instrumenten wie auch zur Behandlung von Stomatitis u. Gingivitis geeignet ist. Vf. berichtet auch über Erfolge mit der sogenannten MW-Salbe (Kombination von Neo-Ballistol mit einem Milcheiweißpräp.) bei Parodontose. Durch das Präp. wird auch eine Desinfektion von cariösem Dentin erreicht, ohne die Pulpa zu schädigen. (Zahnärztl. Rdsch. 1950. 70—72. 20/2. Borken i. Westf.) KLESSE. 4628

Paul Orłowski, Über Koka und Cocain. Bericht über das Koka-Kauen, die Wrkg. des Cocains u. die Vergiftungserscheinungen. (Apotheker-Ztg. 62. 33—35. Febr. 1950. Berlin.) HOTZEL. 4650

A. Thompson, Die Ausscheidung von Phenobarbiton im Urin nach einmaliger Aufnahme einer großen Dosis. An Hand eines Suicidversuchs mit dem Barbitursäurederiv. Phenobarbiton berichtet Vf. über die Ausscheidung durch die Nieren. Die gesammelten Urinmengen je eines Tages wurden in genau beschriebener Weise auf ihren Geh. an Barbitursäure (I) untersucht. Es ergaben sich folgende Werte über 6 Tage:

cm ³ Urin	mg I/100 cm ³	cm ³ Urin	mg I/100 cm ³	cm ³ Urin	mg I/100 cm ³
1. 115	1,8	3. 176	3,2	5. 180 (vorm.)	6,0
2. 125	2,4	4. 176	4,0	5. 360 (nachm.)	3,6
				6. 180	2,4

Trotz der üblichen Behandlung mit Analeptics u. Diuretics verstarb der Patient sekundär an Bronchopneumonie. Bei der Obduktion fanden sich in den Organen folgende mg-%-Werte an I: Leber 2,7, Nieren 2,0, Milz 2,6, im Mageninhalt noch Spuren. (Lancet 258. 70—71. 14/1. 1950. Preston, Home Office Forensic Science Labor.) WESSEL. 4650

Francis T. Evans, *Modern Practice in Anaesthesia*. London: Butterworth & Co. 1949. (566 S. m. Abb.)
 £ 2 s. 10.

George W. Irving Jr. and Horace T. Herrick, *Antibiotics*. Brooklyn, N. Y.: Chemical Publishing. 1949.
 (273 S.) § 8,75.

F. Pharmazie. Desinfektion.

F. Gstirner und H. Holtzem, *Über die arzneiliche Verwendbarkeit von Rheum undulatum*. Genaue chem. Unters. auf Aschenbestandteile u. Inhaltsstoffe ergeben, daß auch *Rheum undulatum* die wirksamen Oxymethylantrachinone (I) *Chrysophansäure* u. *Rheumemodin* enthält. Die laxierende Wrkg. beruht auch auf unbekanntem Stoffen. Extrakte der I mit Lösungsm. waren prakt. unwirksam. Auffällig ist große Wirkungsdifferenz bei der biolog. Prüfung desselben Präparates. Klin. Nachprüfung ist erforderlich. (Pharmazie 4. 333—39. Juli 1949. Bonn, Univ., Pharmazeut. Inst.) KUNZMANN. 4782

J. Stawitz, *Die wasserlöslichen Celluloseäther in Pharmazie und Medizin*. 1. Mitt. In der Praxis haben sich vor allem die *Methylcellulosen* (I) u. die *Celluloseglykolate* (II) durchgesetzt, die sich im Anwendungsgebiet stark überschneiden. Wassergeh. 5—10%. I enthält ca. 1% NaCl, II 2—4% NaCl u. Natriumglykolat. Asche: I ca. 0,5%, in W. aufgenommen neutral reagierend, II ca. 12—15%, alkalisch. In kaltem W. quellen I u. II zunächst unter Gel-Bldg.; die Gele gehen bei weiterer Wasseraufnahme zuerst in „Gel-Lsgg.“ u. unter ca. 1% in „Sol-Lsgg.“ über. I fällt beim Erhitzen seiner Lsgg. zwischen 60 u. 90° wieder aus. Diese Koagulation ist reversibel. Die Lsgg. von I sind elektroneutral bis schwach positiv, die von II elektronegativ geladen. Rühren u. Kühlung beschleunigen die Auflösung. Trübungen lassen sich durch Abkühlung oder Zentrifugieren zurückdrängen, Filtration ist unrationell. Der p_H -Wert der Lsgg. schwankt zwischen 7,0 u. 7,8. Viscositätsmessungen stoßen auf Schwierigkeiten, da es sich nur um eine Scheinviscosität handelt. Der Einfl. verschied. Zusätze zum Syst. I (oder II)-W. wird besprochen. Es treten dabei mehr oder weniger starke Viscositätsänderungen auf. Physiol. sind I u. II weitgehend indifferent, ihre Wirkungen werden ausführlich beschrieben. (Pharmac. Ind. 12. 39—44. Febr. 1950. Wiesbaden, Loreleyring 9.) SCHMERSAHL. 4786

J. Stawitz, *Die wasserlöslichen Celluloseäther in Pharmazie und Medizin*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach einer allg. Einleitung über Salbentherapie u. Salbentypen sowie über die Anwendbarkeit der wasserlös. Celluloseäther zur Anfertigung dieser, beschreibt Vf. Salben zum Schutze der Haut u. Salben als Medikamententräger. Bei Emulsionssalben als Träger starkwirkender Arzneimittel muß beobachtet werden, daß bei gleicher Dosierung im Vgl. mit einer Vaselinealbe die Resorption zum Teil bedeutend erhöht wird. (Pharmac. Ind. 12. 71—75. März 1950.) SCHMERSAHL. 4786

Th. Kuhn, *Untersuchungen über Sirupus Bromoformii compositus und Sirupus Creosoti compositus*. Unter Berücksichtigung prakt. Erfahrungen werden je eine neue Vorschrift zur Bereitung von Sirupus Bromoformii compositus u. von Sirupus Creosoti compositus vorgeschlagen u. entsprechende Prüfungsvorschriften angegeben. (Pharmac. Acta Helveticae 25. 64—72. 28/2. 1950. Winterthur.) NEUWALD. 4790

L. F. Polifka, *Erfahrungen mit der Dentallegierung Begoran*. Die goldfarbene Dentallegierung *Begoran* (I) hat sich als korrosionsbeständig erwiesen u. enthält keine Edelmetalle. I ist eine Mehrstofflegierung aus Reinstkupfer, Mn u. Al, Ritzhärte = 70% der des Zahnschmelzes; F. bei 1030°, D. 7,2, Wärmeleitfähigkeit 0,118 cm²-sek. ($\frac{1}{10}$ der des Goldes), außerordentlich geringe Dehnbarkeit, nicht lötlbar, sehr unterschiedliche Farbbeständigkeit. I ist ungewöhnlich empfindlich gegen Abbrand u. Gasaufnahme. Bei Anlaufen des I im Munde (Verarbeitungsfehler) handelt es sich um keine Korrosion, sondern um eine Deckschichtenbldg. aus schwarzen Cu-Sulfiden, die aus kosmet. Gründen sehr unerwünscht ist. (Dtsch. dentist. Z. 3. 288—290. 5/7. 1949.) BUSCH. 4798

Karlheinz Seegerer, *Elastische Abdruckmassen. Ein Weg zur Arbeiterleichterung in der Prothetik*. Die neue elast. Abdruckmasse *Imprex* kommt den amerikanischen Massen (*Coeloid*, *Itecos*, *GeZ 400*) in der Güte u. a. mindestens gleich, so daß man auf den gefürchteten Gipsabdruck verzichten kann. *Imprex* hat sich vielfach bewährt. (Dtsch. dentist. Z. 3. 290—92. 5/7. 1949. Solln bei München.) BUSCH. 4798

—, *Neue Arzneimittel*. *Benadon* „Roche“ (DEUTSCHE HOFFMANN-LA ROCHE A. G., Grenzach, Baden): Vitamin B₆, Tabletten zu 0,02 g, Ampullen zu 0,05 g. — *Calcium T* (DR. WUCKEL & CO., Jena-Lobeda): 10%ig. Lsg. von Calciumthiosulfat in Ampullen. — *Dehydasaal* (VVB SAPOTEX DEUTSCHE HYDRIERWERKE, Rodleben): Ist Diäthyl-(β -oxyäthyl)-amin. Spasmolyticum u. Antiasthmaticum. Ampullen zu 5 cm³ (20%ig.), Tropfen zu 30%. Suppositorien zu 0,4 g. — *Digitalis Demuth* (Dr. DEMUTH VERTRIEBS-GmbH.,

Borkum): Tropfen, $1\text{cm}^3 = 0,1\text{g}$ Folia Digitalis = 200 FD. — *Dyspnoeed-Inhalat* (Dr. BÖWING, Berlin-Grünwald): Inhaliermittel bei Asthma. Enthält Adrenalin, Atropinmethylbromid, Ammoniumrhodanid, Chlorbutol, Glycerin u. Wasser. — *Dyspnoeed-Asthmapulver* (Hersteller wie vorst.): Enthält Ephedrin, Pyridin aminocarbonicum, Atropin methylobromatum, Acidum phenyläthylbarbituricum, Theobromin, Aminophenazon. — *Kallenburger Holdertrunk* (Dr. DEMUTH VERTRIEBSGESELLSCHAFT M. B. H., Borkum): Enthält Auszüge aus Wacholder u. Hagebutten. Zur Blutreinigung u. Vorbeugung bei Erkältungskrankheiten. — *Kallenburger Klostertrunk* (Hersteller wie vorst.): Medizin. Wein aus Kräutern u. Wildfrüchten. — *Kyfurol* (CHEM. FABRIK KYFFHÄUSER GMBH., Frankenhäuser): Alkohol. Auszug aus Liebstöckel, Bohnenschalen, Sellerie, Brennessel, Hagebuttenkernen, Schafgarbe, Schachtelhalm, Birkenblättern u. Queckenwurzeln. — *Parantina-Angesin* (Dr. BAYER & CO, Simbach bei Landau/Isar): Formaldehyd an Zucker gebunden, p-Oxybenzoesäureester, Schleimstoffe. Anwendung bei Halserkrankungen. — *Quical* (Dr. DEMUTH VERTRIEBSGESELLSCHAFT M. B. H., Borkum): Enthält Lupulin u. Bromsalze in einem 14%ig. Wein. Sedativum u. mildes Hypnoticum. — *Spasmalgin-Zäpfchen* (DEUTSCHE HOFFMANN-LA ROCHE A.G., Grenzach/Baden): Enthalten je Zäpfchen 0,02 g Papaverin, 0,01 g Pantopon u. 0,001 g Atrinal. — *Testacid* (CHEMIEWERK HOMBURG A.G., Frankfurt): Ist p-Oxyphenylbrenztraubensäure u. dient zur Leberfunktionsprüfung. — *Thymodem* (Dr. DEMUTH VERTRIEBSGESELLSCHAFT M. B. H., Borkum): Enthält Alkalibromide u. Extractum Thymi in Fruchtsaft. Hustenmittel. — *Tonikum „Demuth“* (Dr. DEMUTH VERTRIEBS-GMBH., Borkum): Fruchtsaft mit Calciumglycerinophosphat, Eisenchlorid u. Ameisensäure. — *Vinodem* (Hersteller wie vorst.): Ein Medizinalwein. — *Viosan A + D* (ISO-ARZNEIEN GMBH., Berlin): Enthält im cm^3 7500 i. E. Vitamin D u. 20000 i. E. Vitamin A. (Apotheker-Ztg. 62. 17—19. Jan. 1950.)

HOTZEL 4800

—, *Gebräuchliche Arzneifertigpräparate*. Übersicht über die Sulfonamidpräpp. des Handels. (Med. Mschr. 4. 134—35. Febr. 1950.)

HOTZEL 4800

Hermann Jung, Heilerden, ihre Eigenschaften und Wirkungen. 3. Mitt. (2. vgl. 1949. I. 815.) Es werden eine Reihe neuerer Heilerden besprochen. (Pharmazie 5. 116—19. März 1950. Lauscha/Thür.)

HOTZEL 4804

S. S. White Dental Manufacturing Co., Philadelphia, übert. von: **Walter St. Crowell, Melrose Park, Pa., V. St. A., Zahnzement.** Eine mit Zementpulver mischbare Zahnzementfl. für Füllungen besteht aus einer Lsg., die etwa 95—99,9, vorzugsweise 99,5 cm^3 Eugenol u. etwa 5—0,05, vorzugsweise 0,5 cm^3 Essigsäure enthält. (Can. P. 463 616 vom 1/8. 1946, ausg. 7/3. 1950.)

RAETZ 4799

Septodont, Frankreich, Seine, Auffrischen der Färbung von Zahnprothesen aus Acrylharzen. Man taucht die Prothese in eine Farbstofflsg. oder bestreicht bzw. bespritzt sie damit. (F. P. 953 958 vom 8/10. 1947, ausg. 16/12. 1949.)

PANKOW 4799

Cilag Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, 4-(1-Carboxyalkylamino)-4'-aminodiphenylsulfone erhält man durch Umsetzen von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (I) mit Verbb. vom Typ der Monohalogenessigsäure bei einem pH zwischen 8 u. 10 in der Siedehitze. — Zu einer kochenden Lsg. von 24,8 (g) I in 200 cm^3 W. wird langsam unter Rühren das Gemisch einer mit NaOH auf ein pH von 9 eingestellten Lsg. von 13,9 Monochloressigsäure in 90 cm^3 W. mit einer solchen von 16,8 NaHCO_3 in 200 cm^3 W. gegeben. Nach beendeter Rk. wird unverändertes I (12,4 g) abfiltriert, das Filtrat mit HCl auf pH 5—6 angesäuert u. das dabei ausfallende 4-Carboxymethylamino-4'-aminodiphenylsulfon abfiltriert u. mit W. gewaschen; Ausbeute 14,9 g oder 97,5% der Theorie; farblose mikrokristall. Nadeln, F. 194°, lösl. in Methanol, A. u. verd. Alkalien, unlösl. in Wasser. — Auf analoge Weise aus I u. 1-Halogenpropionsäure das entsprechende 4-(1-Carboxyäthylamino)-, aus I u. 1-Halogenbuttersäure das 4-(1-Carboxypropylamino)-, aus I u. 1-Halogenvaleriansäure das 4-(1-Carboxybutylamino)-, aus I u. 1-Halogenacrylsäure das 4-(1-Carboxypropylamino)- u. aus I u. 1-Halogenphenyllessigsäure das 4-(1-Carboxybenzylamino)-4'-aminodiphenylsulfon. Die genannten Verbb. lassen sich auch in Form ihrer Na- oder Ca-Salze isolieren, die für medizin. Zwecke ausreichend wasserlösl. sind. Antibakterielle Wrkg. bes. gegen Otitiskokken u. Tuberkelbazillen; zur äußerlichen Behandlung der Otitis media purulenta geeignet. (Oe. P. 162 304 vom 16/9. 1947, ausg. 25/2. 1949; F. P. 955 144 vom 7/11. 1947, ausg. 6/1. 1950. Beide Schwz. Prior. 7/11. 1946.)

GANZLIN 4807

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J., V. St. A., übert. von: **Edouard Masset, Basel, Schweiz. α -Acetoxydiphenyllessigsäureacetylamid (I)** erhält man durch Umsetzen von **Benzilsäureamid (II)** mit 2 Moll. **Essigsäureanhydrid (III)** in Ggw. von H_2SO_4 . 200 (Teile) II werden in 500 III eingerührt u. innerhalb von 5 Min. 5,5 konz. H_2SO_4 (D. 1,84)

zugegeben, wobei Lsg. erfolgt u. die Temp. auf 65° steigt. Die leicht gelbe Lsg. wird noch 2 Stdn. gerührt, dann läßt man noch 15 Stdn. bei 20° stehen, gießt in 1000 W. u. 500 Eis u. setzt 500 NaHCO₃ zu, wobei I kristallin ausfällt. Aus Methanol, Bzl., Isopropanol oder verd. Essigsäure Nadeln, F. 143°, unlösl. in W; die Toxizität ist sehr niedrig (5 g je kg Körpergewicht werden von der Maus vertragen). Verwendung als *Antiepilepticum*. (A. P. 2 477 816 vom 5/6. 1948, ausg. 2/8. 1949, Schwz. Prior. 5/9. 1947.) KRAUSS. 4807

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Elmore H. Northey und Paul F. Dreisbach, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Herstellung von 4-Oxychinolinen*. In einem inerten Medium werden Anile der Formel X—C₆H₄—N=CHCH₂COOR, wobei X in m-Stellung sich befindet u. H, Halogen oder einen Alkyl- bzw. Alkoxyrest bedeutet, R ein Alkylrest ist, bis zum Ringschluß erhitzt. — Aus N-[2-(Carbomethoxy)äthyliden]-m-chloranilin wird bei ca. 300° das 4-Oxy-7-chlorchinolin, F. 272°, aus N-[2-(Carbomethoxy)äthyliden]-anilin bei 245° das 4-Oxychinolin erhalten. — Herst. von therapeut. Verbindungen. (A. P. 2 478 125 vom 9/10. 1944, ausg. 2/8. 1949.) BRÖSAMLE. 4807

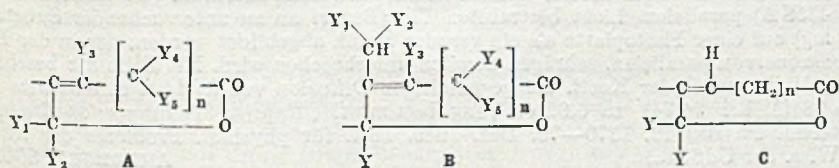
Joseph B. Niederl, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Diisobutylsubstituierte Heterocyklen*. Es werden Chinoline, Benzoxazole, Benzothiazole, Phenazine, Phenoxazine u. Phentiazine dargestellt, die mindestens eine „Diisobutyl“-Gruppe der Formel (CH₃)₂CCH₂.C(CH₃)₂- besitzen. In den Beispielen werden erhalten (aus 2-Amino-4-diisobutylphenol, Glycerin, konz. H₂SO₄ u. Pikrinsäure) das 5-Diisobutyl-8-oxychinolin, F. 73°; aus 2-Nitro-4-diisobutylphenol, Zn, HCOOH u. HCl das 5-Diisobutylbenzoxazol, F. 48,5°; aus o-Phenylendiamin u. 4-Diisobutyl-1,2-dioxybenzol das 3-Diisobutylphenazin, F. 150—151°; aus Brenzcatechin u. 4-Diisobutyl-2-aminophenol das 4-Diisobutylphenoxazin, F. 138—140°; aus Diisobutylbrenzcatechin u. o-Aminothiophenol das 4-Diisobutylphenthiazin, F. 131—133°. Baktericide Eigenschaften. (A. P. 2 483 838 vom 22/11. 1944, ausg. 4/10. 1949.)

BRÖSAMLE. 4807

Allied Laboratories, Inc., Kansas City, Mo., übert. von: Philip S. Winnek und Earl R. Bocksthaler, Indianapolis, Ind., V. St. A., *Stabilisierte Lösungen von 2-Sulfanilamido-5-carboxythiazol*. Wss. Lsgg. von Salzen des 2-Sulfanilamido-5-carboxythiazols (I) stabilisiert man durch Einstellen auf einen p_H-Wert von 5,4—8 u. Zugabe von Bisulfitionen. — Eine wss. Lsg., die 10% I, 2% Natriumbisulfid u. so viel NaOH enthält, daß p_H 7 ist, bleibt mehrere Monate stabil. (A. P. 2 480 532 vom 5/9. 1945, ausg. 30/8. 1949.)

BRÖSAMLE. 4807

Ges. für chemische Industrie in Basel (Ciba Ltd., Basel), übert. von: Leopold Ruzicka, Zürich, Schweiz, *Herstellung von Lactonen in der Cyclopentanopolhydrophenanthren-Reihe*, wobei die Lactongruppe am Kern oder in einer Seitenkette stehen u. der allg. Formel A, B, bes. C oder D entsprechen soll, erhält man aus Verb. der genannten Reihe, die kern- bzw. seitenkettengebunden einen Substituenten der allg. Formel E enthalten (X = Carb-



oxylgruppe oder ein funktionelles Deriv. derselben, Y, Y₁ bis Y₅ = H oder KW-Stoffreste, n = 0, 1 oder 2), durch Behandeln mit oxydierenden, in α-Stellung zur Doppelbindung eine Carbonyl- oder eine freie oder substituierte Oxygruppe bildenden Mitteln, Behandelnden einer so erhaltenen Oxyverb. — falls X ein funktionelles

Deriv. — mit einem hydrolysierenden, oder — falls in α-Stellung zur Doppelbindung eine Carbonylgruppe entstanden ist — mit einem Mittel, das eine -CO-Gruppe in eine -CY(OH)-Gruppe (Y = H oder Alkylrest) überzuführen befähigt ist; gegebenenfalls muß die Lactonisierung der erhaltenen Prodd. durch einen geeigneten Zusatz vollendet werden. (Can. P. 463 006 vom 4/5. 1942, ausg. 7/2. 1950. Schwz. Priorr. 12/6. 1941, 27/2. u. 17/3. 1942.)

GANZLIN. 4809

Ell Rodin Movitt, Digitalis and other cardiotonic drugs. 2nd ed. New York: Oxford Univ. Press; London: Geoffrey Cumberlege. 1949. (XIX + 245 S. m. 23 Abb.) s. 45, —.

—, Homöopathisches Arzneibuch. Aug. 2. 2. durchges. Neudruck. Berlin: W. Schwabe; Arbeitsgemeinschaft med. Verlage. 1950. (XI + 465 S.) gr. 8° DM 20, —.

G. Analyse. Laboratorium.

R. L. Huntington, *Durchsichtige Apparate im chemisch-technischen Laboratorium*. Beschreibung von App. mit Teilen aus durchsichtigen Stoffen (Pyrexglas, Kunststoff) für die Beobachtung des Siedens (kleinere Leistung bei bes. großem Temperaturgefälle), der tropfen- u. schichtweisen Kondensation an stehenden, geneigten u. liegenden Rohren, der Mehrfachverdampfung, Kolonnenbodenwrkg., der isothermen Kompression (Beobachtung auftretender Phasen), Absorption, Verdunstung in Abhängigkeit von Gefäßformen, Flüssigkeitsströmung u. Absetzgeschwindigkeit. (J. chem. Educat. 26. 462—66. Sept. 1949. Norman, Okl., Univ.) BLUMRICH. 5006

G. F. Hodsman, *Ein Verfahren zur Prüfung der Lagermaterialien an chemischen Waagen*. Vergleichende Messungen mit reinen Achatlagern (Härte 7) u. mit Lagern von Achatschneiden auf Flächen aus reinen synthet. Korundeinkristallen ergaben bei den ersten durchschnittlich 7mal größere u. stärker schwankende mittlere Fehler der Einzelmessung, die bei den Achat-Korundlagern 7—12 μ betragen, u. nach 60000 Wägungen bei diesen eine eben erst wahrnehmbare Abnutzung von 2—3 μ gegenüber 11—32 μ bei den reinen Achatlagern. (J. sci. Instruments 26. 341—42. Okt. 1949. London, L. Oertling Ltd., Res. Labor.) METZENER. 5022

Joseph Langevin, *Filtrieren kleiner Mengen schlammiger Stoffe*. Für schwer filtrierbare, bes. biol. Fil. wird „Kleex“—Papier, gegebenenfalls doppelt, als Filter benutzt. (J. chem. Educat. 26. 471. Sept. 1949. Hull, Prov. Quebec, Can.) BLUMRICH. 5024

P. Clément, *Glasosmometer zur Untersuchung makromolekularer Stoffe*. Das Gerät besteht aus 2 Glaszellen, die durch einen glatten Schliff u. eine semipermeable Membran aneinander gedrückt sind. Diese preßt sich unter der Einw. des osmot. Druckes gegen die flache u. durchbrochene Wandung der Zelle, die das Lösungsm. enthält. Das einfache Gerät bietet die Vorteile, daß keine Berührung metall. Teile mit einer makromol. Lsg. stattfindet u. daß es leicht zu füllen, zu leeren u. zu überwachen ist. Es kann ohne techn. Schwierigkeiten zur Best. makromol. Massen verwendet werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 781—82. Nov./Dez. 1949. Labor. de Recherches Kodak-Pathé.)

WESLY. 5030

John N. Roper jr., *Molekulardestillationsapparat für kleine Volumina*. Beschreibung. Abb. u. Arbeitsweise einer Vorr. zur Mol.-Dest. von geringen Flüssigkeitsmengen. (Analyt. Chem. 21. 1575. Dez. 1949. Kingsport, Tenn., Tennessee Eastman Corp.)

FORCHE. 5038

M. Ss. Chaikin, *Eine Diffraktions-Mikromethode zur Messung des Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten*. Vf. beschreibt eine Ausführungsform der in OBREIMOW (Über die Anwendung der FRESNELSchen Beugung zu physikal. u. techn. Messungen. [russ.] 1945; S. 35) behandelten Meth., wonach die beiden unvermischten, mit monochromat. (Hg 4358 Å) parallelem Licht bestrahlten Fil. (Bedarf an zu untersuchender Substanz ~ 1 mg) auf einer Photoplatte als ein gerader Strich abgebildet werden, der in der Diffusionszone von parallelen, schrägen Streifen unterbrochen wird. Mit Hilfe der beschriebenen Meth. wurde der Koeff. der gegenseitigen Diffusion von *leichtem u. schwerem W.* ($c = 98\%$) bei 24,74° zu 6,82 cm²/Tag bestimmt. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 1370—79. Dez. 1949. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 5048

Robert B. Dean, *Ein neuer Apparat zur Messung der Diffusion in Lösungen*. An ein 60°-Prisma aus Kron- oder Flintglas ist eine viereckige Glaszelle angeklebt, so daß die Prismfläche eine Begrenzungswand bildet. Parallel dieser Fläche in etwa 0,3 mm Abstand trennt eine Glaswand, welche oben in eine scharfe Kante ausläuft, die schmale Diffusionsgefäß von der Zelle, welche das Lösungsm. enthält, und deren Rauminhalt etwa 100mal größer ist als derjenige des Diffusionsgefäßes. Im Laufe eines Vers. diffundiert gelöster Stoff aus dem Gefäß über die scharfe Kante hinweg u. fällt in der großen Glaszelle zu Boden. Wenn etwa 20% des gelösten Stoffes in die Außenzelle gelangt sind, wird der Vers. abgebrochen. Die Änderung der Konz. mit der Zeit wird auf opt. Wege durch ein Linsensyst. gemessen u. photograph. registriert. Die Größe des krit. Winkels hängt ab von dem Brechungsindex der Fl. in Berührung mit dem Glas, durch die Variation der Konz. innerhalb des Diffusionsgefäßes ändert sich also auch der krit. Winkel. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3127—29. Sept. 1949. Eugene, Ore., Univ. of Oregon.) GRÜTTNER. 5048

Paavo Kajanne, *Reaktivierung von adsorptivem, durch organische Chromatographie erschöpftem Aluminiumoxyd*. Ausgehend von bisher beschriebenen Verff. zur Regenerierung von mit fest adsorbierten organ. Stoffen gesätt. Al₂O₃, wurde versucht, die von BROCKMANN (C. 1941. I. 2422) erzielten hohen Aktivitäten nach einer Vorheizung zur Entfernung flüchtiger Anteile durch Behandeln mit O₂ oder Glühen an der Luft oder in O₂

zu erreichen, wobei Temp. über 750°, bei den die akt. γ -Form in die α -Form überzugehen beginnt, vermieden wurden. Die 1. Aktivitätsklasse wurde nur durch Glühen in O_2 (Gegenstromapp.) erreicht. (Acta chem. scand. 3. 639—43. 1949. Helsinki, Finland, Inst. of Technol., Dep. of Chem.)
BLUMRICH. 5062

H. E. Jones, L. E. Ashman und E. E. Stahly, *Aufzeichnendes Refraktometer*. Beschreibung, Abb. u. Schaltskizzen eines kontinuierlich anzeigenden Refraktometers für die Best. des Brechungsindex von strömenden klaren u. trüben Flüssigkeiten. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,00005$ Einheiten des Brechungsindex. Temperaturschwankungen um mehr als 1° beeinträchtigen die Genauigkeit. (Analytic. Chem. 21. 1470—74. Dez. 1949. Pittsburgh, Pa., Mellon Inst.)
FORCHE. 5063

Hans Haffner, *Die Bestimmung von integralen UV-Helligkeiten mit Refraktoren*. Vf. benutzt die chromat. Aberration eines Refraktors als Hilfsmittel zur Ausfilterung. In Verb. mit einem UG 2-Filter wurden im kurzwelligen steilen Teil der Farbkurve eines photograph. korrigierten Objektivs quasimonochromat. Helligkeiten für 51 Praesepesterne hergeleitet. Die Ausmessungsergebnisse mit dem thermoelekt. Photometer von ZEISS u. dem Universalphotometer nach SIEDENTOPF-KIENLE werden verglichen. Für die Zwecke der Integralphotometrie in engen Spektralbereichen ist ein Objektivtyp am vorteilhaftesten, dessen Farbkurve in dem in Frage kommenden Spektralgebiet möglichst linear verläuft. Das kurzwellige Farbenhelligkeitsdiagramm (λ 373/427 m μ) der Praesepe zeigt einige bemerkenswerte Eigentümlichkeiten. (Z. Astrophysik 26. 79—99. 1949. Göttingen, Univ.-Sternwarte.)
WISSEROTH. 5063

Richard Kieselbach, *Stabilisiertes „magisches Auge“ als Indicator bei Titrationen nach Karl Fischer*. Vf. beschreibt den Aufbau eines durch Schwankungen der Netzspannung nicht beeinflussten Dreiröhrentitrationsgerätes. Es wurde bes. für Feuchtigkeitstitrationen nach FISCHER nach dem „Deadstop“-Endpunktverf. (vgl. FOULK u. BAWDEN, J. Amer. chem. Soc. 48. [1926.] 2045) konstruiert. Das Elektrodensyst. besteht aus einem Paar Pt-Drähten, die in Glasröhren eingeschmolzen u. mit dem Glas eben abgeschliffen sind. Der Widerstand der Zelle beim Endpunkt kann zwischen 100 Ohm u. 1 Megohm liegen. (Analytic. Chem. 21. 1578—79. Dez. 1949. Bound Brook, N. J., Bakelite Corp.)
FORCHE. 5066

Paul R. Thomas, Leon Donn und Harry Levin, *Bestimmung von Kohlenmonoxyd in defekthaltigen Kohlenwasserstoffgasen*. Zur Best. von CO in Gasen, die ungesätt. KW-stoffe enthalten, wird das Gas mit fl. N_2 abgekühlt. Hierbei kondensieren alle KW-stoffe mit Ausnahme von Methan. Das nicht kondensierte Gas enthält jetzt noch CO, H_2 , N_2 , O_2 u. CH_4 . Aus diesem Gemisch wird O_2 mit alkal. Pyrogallolsg. entfernt. Die Hauptmenge des CO wird mit saurer $CuCl$ -Lsg., der Rest mit $CuSO_4$ - β -Naphthol-Suspension absorbiert. Der Fehler der Best. beträgt bei einem CO-Geh. von 10% in der Probe weniger als 0,5%. Abb. der App. u. ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise im Original. (Analytic. Chem. 21. 1476—80. Dez. 1949. Beacon, N. Y., Texas Comp., Beacon Labor.)
FORCHE. 5086

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

George L. Clark und Tsong-Chi Tso, *Nachweis von Persulfat in saurer Lösung*. $S_2O_8^{--}$ kann in stark saurer Lsg. nicht mit Benzidin nachgewiesen werden (Nd. anstatt Blaufärbung), wohl aber mit Anilin (Braunfärbung), wenn auch mit kleiner Empfindlichkeit, ferner mit Zwickler-Reagens (4 ml 10%ig. $CuSO_4$ + 1 ml Pyridin + 5 ml W.), das einen kristallinen Nd. ergibt (nach Verdünnung unter 5 n Säure) u. am empfindlichsten mit 2,7-Diaminofluoren in konz. H_2SO_4 (Grünfärbung schon mit 1 Teil Persulfat in 10000). (Analytic. Chem. 21. 874—75. Juli 1949. Urbana, Ill., Univ.)
BLUMRICH. 5110

Margot Goehring, Ursula Feldmann und Wolfgang Helbing, *Quantitative Bestimmung der Polythionate (Trihionat, Tetrahionat, Pentahionat und Hexahionat) nebeneinander*. Zur Best. der Polythionate ($S_6O_8^{--}$, $S_5O_8^{--}$, $S_4O_8^{--}$ u. $S_3O_8^{--}$) nebeneinander verwendeten Vf. die schon von A. KURTENACKER ausgearbeiteten Analysenverf., die auf der Umsetzung der Polythionate mit Sulfit, Cyanid u. Sulfid beruhen. Mit Alkalisulfit werden alle Polythionate mit mehr als 3 S-Atomen im Mol. zu $S_3O_8^{--}$ u. $S_2O_3^{--}$ abgebaut. Bei dem Umsatz der Polythionate mit Alkalicyanid bildet sich ebenfalls $S_2O_3^{--}$ in diesem Falle neben SO_4^{--} , SCN^- u. CN^- . Der Abbau der Polythionate mit Alkalisulfid führt auch zu $S_2O_3^{--}$ u. S. In allen 3 Fällen läßt sich das entstandene Thiosulfat nach Zerstörung des überschüssigen zugesetzten Reagenzes jodometr. bestimmen. Die Anwendung der bisher beschriebenen Umsetzungen gestattet nur die Best. von 2 höheren Polythionaten nebeneinander. Um alle 3 höheren Polythionate nebeneinander zu erfassen, wird noch die Rk. der Polythionate mit Lauge hinzugezogen. Bei dieser Umsetzung bildet sich ebenfalls $S_2O_3^{--}$, das wieder jodometr. bestimmt werden kann. Aus den verschied. Titrationsergebnissen lassen sich

dann nach von Vff. angegebenen Gleichungen die Anteile der einzelnen Polythionate errechnen. (Z. analyt. Chem. 129. 346—52. 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

FRETZDORFF. 5110

Margot Goehring und Johanna Schlaich, *Ein neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von kleinen Mengen Kalium*. Zur quantitativen Best. kleiner Mengen K, z. B. in physiol. Lsgg., Pflanzenaschen oder Bodenauszügen wird das K zunächst nach KRÄMER u. TISDALL (C. 1921. IV. 94, 1198) als K-Na-Co^{III}-Nitrit gefällt, der Nd. abzentrifugiert u. 3mal mit je 5 cm³ 30%ig. A. gewaschen. In dem Nd. bestimmt man dann anschließend den Nitrit-Geh. durch Titration mit Amidosulfonsäure, die sich in verd. Lsgg. rasch u. quantitativ mit Nitriten unter Freiwerden von N₂ umsetzt. Man versetzt zu diesem Zweck die Lsg. des K₂Na[Co(NO₂)₆] mit einer gemessenen Menge einer 0,002 mol. Lsg. von Amidosulfonsäure u. 1 cm³ 2 n HCl, erwärmt rasch auf 80° u. titriert den Überschuß an Amidosulfonsäure mit eingestellter Nitrit-Lsg. zurück. Den Endpunkt der Titration erkennt man durch Tüpfeln auf KJ-Stärkepapier. Die Genauigkeit dieser Meth. ist bei Mengen von 0,3–0,8 mg bei der Analyse von reinen KCl-Lsgg. recht gut. Na-Chlorid, -Phosphat, -Oxalat u. MgCl₂ stören nicht, dagegen verursachen die Ggw. größerer Mengen Na-Sulfat u. -Nitrat sowie CaCl₂ u. das Bisulfid-Ion oder große Mengen Zucker u. Gelatine beträchtliche Fehler. Ebensowenig dürfen Rb-, Cs- oder NH₄-Salze zugegen sein. (Z. analyt. Chem. 129. 319—25. 1949. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

FRETZDORFF. 5110

C. J. Nyman, *Polarographie von Calcium, Strontium und Barium in flüssigem Ammoniak*. In Fortsetzung der polarograph. Arbeiten in fl. NH₃ (vgl. LAITINEN u. NYMAN, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2241, 3002) untersuchte Vf. das Verh. von CaJ₂, Sr(NO₃)₂ u. Ba(NO₃)₂ in einer gesätt. (0,021 mol.) Lsg. von Tetraäthylammoniumjodid in fl. NH₃ bei —36°. Die Polarogramme von Ca u. Sr zeigen auch bei geringen Konz. ein Maximum, das durch Methylrot nur teilweise unterdrückt wird. Bei Ba tritt in Tetraäthylammoniumjodid kein Maximum auf, wohl aber, wenn Tetrapropylammoniumjodid als Elektrolyt verwendet wird. Das Ba-Maximum läßt sich mit Methylrot oder Methylcellulose nicht beseitigen. Die gemessenen Diffusionsströme zeigen gute Übereinstimmung mit den nach der ILKOVIČ-Gleichung berechneten Werten. Die Halbstufenpotentiale betragen bei Ca —1,96 V, bei Sr —1,68 V, bei Ba —1,54 V gemessen gegen das Bodenquecksilber. Die Red. der Erdalkalitionen verläuft weniger reversibel als die der Alkaliionen in fl. NH₃. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3914—16. Dez. 1949. Washington, State Coll., Dep. of Chem.)

FORCHE. 5110

T. R. Scott, *Der Einfluß von Bicarbonat bei der colorimetrischen Uranbestimmung*. Bei der colorimetr. Best. von U auf Grund der in alkal. Lsg. mit H₂O₂ entstehenden Gelbfärbung erhält man in Ggw. von Bicarbonat zu niedrige Werte. NaHCO₃ bildet sich bei der Neutralisation der salpetersauren Lsg. mit Na₂CO₃ u. durch CO₂-Aufnahme der alkal. Lsg. aus der Luft bei längerem Stehen. Der abschwächende Effekt von Bicarbonat auf die Intensität der Perurananfärbung wird auf die durch geringere p_H-Werte begünstigte Bldg. niederer Peruranate zurückgeführt. Die Beziehung zwischen Extinktion u. Bicarbonatkonz. ist nicht linear. Da das Bicarbonat in Na₂CO₃-Lsg. nur durch langwieriges Kochen zu beseitigen ist, müssen Maßnahmen getroffen werden, die von vornherein die Bldg. von NaHCO₃ unterbinden. Dies wird am zweckmäßigsten dadurch erreicht, daß man die Neutralisation mit NaOH vornimmt, dann erst mit Na₂CO₃ alkal. macht u. die Messung innerhalb weniger Stdn. ausführt. Der Bicarbonatfehler tritt nicht auf, wenn die Intensitätsmessung nicht bei 360 mμ, sondern bei 445 mμ ausgeführt wird. Jedoch ist die Farbintensität bei der höheren Wellenlänge wesentlich geringer als bei 360 mμ. (Analyst 75. 100—04. Febr. 1950. Melbourne, Australien, Council for Scientific. and Ind. Res.)

FORCHE. 5110

A. T. Tschernyi und K. W. Podoinikowa, *Verfahren zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Schwarz- und Buntmetall-Erzen*. 0,2 g Erz wird mit 3 g (bei 60° getrockneter) Oxalsäure u. 1 g metall. Cu vermischt u. im (Quarz-, Porzellan-)Schiffchen in ein auf 750—800° erhitztes (Quarz-, Porzellan-)Rohr gebracht, durch welches CO₂ geleitet wird. Die Gase passieren eine Waschflasche mit W. + HCl u. 2 Absorptionsgefäße mit je 80 cm³ Cd- (2,5 g/Liter) u. Zn-Acetat (10 g/Liter). Die vereinigten Gefäße werden mit J-Überschuß u. HCl versetzt, nach 2 Min. der Überschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. — Aller (auch SO₄-) S wird nach diesem Verf. als H₂S ausgetrieben; Bestimmungsdauer 15 Min. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1132—33. Sept. 1949. Lwow, Landw. Inst.)

V. WILPERT. 5290

Charles A. Goetz, Harvey Diehl und Clifford C. Hach, *Verwendung von Perchlorsäure bei der Kupferbestimmung in Sulfiderzen*. Die Auflösl. von sulfid. Cu-Erzen, die mit HNO₃, HCl u. H₂SO₄ mehrere Stdn. dauert, kann mit HClO₄ in ca. 5 Min. bewerkstelligt werden. Danach liegen Cu, As, Sb u. Fe in ihren höheren Wertigkeitsstufen vor. Die Probe wird

mit 15 cm³ 70—72%ig. HClO₄ 5 Min. lang zum Sieden erhitzt u. nach Zugabe von 50 cm³ W. weitere 5 Min. chlorfrei gekocht. Die erhaltene Lsg. wird mit NH₄OH (1:1) nahezu neutralisiert, ohne daß sich der blaue Cu-NH₃-Komplex bildet, sodann mit 2 g NH₄HF₂ u. 2 g KJ versetzt u. das ausgeschiedene J₂ sofort mit 0,1 n. Thiosulfatlg. titriert. Wenn die Lsg. cremefarben geworden ist, werden 2 cm³ 2%ig. Stärkelsg. zugesetzt. Wenn bei der weiteren Titration die Jodstärkefärbung nur noch langsam wiederkehrt, gibt man 2 g KSCN in Form einer 40%ig. Lsg. hinzu u. titriert bis zum endgültigen Verschwinden der Färbung. (Analytic. Chem. 21. 1520—21. Dez. 1949. Ames, Io., Iowa State Coll. u. Standard Sample Comp.)

FORCHE. 5290

W. Furness, *Die Bestimmung des Chroms im Chromit*. 1. Mitt. *Die volumetrische Bestimmung von Chromat unter Berücksichtigung des Einflusses von Vanadat und Arsenat*. Die Unters. betrafen die durch oxydierende alkal. Schmelze des Erzes gewonnenen Aufschlußlösungen. Bei der Titration reiner Bichromat (I)-Lsgg., durch deren Red. mit Fe(II)-NH₄-Sulfat (II) u. Rücktitration mit Permanganat, wurden ohne u. mit verschied. Redoxindikatoren (Disulfinblau, Ba-Diphenylaminsulfonat [III], N-Phenylantranilsäure [IV] u. Ferroin (1.10-Phenanthrolin-Fe(II)-Sulfat [V]) gleich genaue Ergebnisse erzielt. Die Ggw. von As₂O₅ stört nicht, wohl aber die der Vanadinsäure (VI). Diese Schwierigkeit wird durch die Anwendung von Nitro-V [5-Nitro-1.10-phenanthrolin-Fe(II)-Sulfat] mit höherem Redoxpotential überwunden. Das Verh. bei verschied. Säuregrad wurde untersucht u. 4 n schwefelsaure Lsg. als geeignet zur Titration bei einem in Chromiten vorkommenden V-Geh. gefunden. Bei der direkten Titration v. I-Lsgg. mit II in Ggw. der Indikatoren III, IV u. V findet man um etwa 0,3% zu hohe Werte ähnlich wie bei der elektrometr. Titration von EPPLEY u. VOSBURGH (J. Amer. chem. Soc. 44. [1922.] 2148). Zur Anwendung dieses Verf. muß man die II-Lsg. mit einer I-Lsg. einstellen, die zu untersuchende Lsg. unter genauer Einhaltung aller bei der Einstellung herrschenden Bedingungen mit Überschuß an II reduzieren u. mit I zurücktitrieren. Die Störung durch VI, die als VO⁺⁺-Ion in Lsg. bleibt, kann hierbei nicht beseitigt werden. (Analyst 75. 2—9. Jan. 1950. Ministry of Supply, Chem. Inspectorate.)

METZENER. 5290

P. J. Hardwick, *Die Bestimmung des Chroms im Chromit*. 2. Mitt. *Die Bestimmung des Chroms in einem synthetischen Muster von bekannter Zusammensetzung*. (1. vgl. vorst. Ref.) Vier für Chromiterz übliche Aufschlußmethoden, die auf der Schmelze mit Na₂O₂ beruhen, wurden geprüft u. das Chromat in Ggw. von Ba-Diphenylaminsulfonat u. H₂PO₄ bestimmt (vgl. vorst. Ref.), wobei Gleichheit des Lösungsvol., der Chromatkonz. u. der Acidität innegehalten wurde. Als einwandfrei erwiesen sich 2 Verf., bei denen der Peroxyüberschuß der gelösten Schmelze in saurer Lsg., das eine Mal mit NH₄-Persulfat u. AgNO₃, das andere Mal mit einer kleinen Menge KMnO₄ zerstört wurde. Bei allen 4 Verf. wurden Permanganat oder MnO₂ entweder mit HCl red. (Cl₂ wegkochen!) oder durch Filtration entfernt. Mit dem 3. Verf. der Anwendung eines großen Überschusses an KMnO₄ wurden infolge Peptisation des MnO₂-Nd. zu hohe, mit dem 4. Verf. des längeren Kochens der alkal. Lsg. infolge Adsorption des CrO₄^{''}-Ions an dem voluminösen Nd. zu niedrige Werte erhalten. Sie können durch zusätzliche Maßnahmen, aber nur mit erhöhtem Arbeitsaufwand befriedigend korr. werden. (Analyst 75. 9—12. Jan. 1950. London WC 2, Dep. of the Government Chemist, Gov. Labor.)

METZENER. 5290

F. J. Bryant und P. J. Hardwick, *Die Bestimmung des Chroms im Chromit*. 3. Mitt. *Die Bestimmung des Chroms nach den vorgeschlagenen Verfahren an einem Standardmuster des U. S. National Bureau of Standards Chrome Refractory No. 103*. (2. vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Angaben über die nach den beiden ersten Aufschlußverf. der 2. Mitt. u. nach dem letzten Titrierverf. der 1. Mitt. ausgeführten Analysen an einem Chromerzmuster mit 36,97% Cr₂O₃ werden mitgeteilt. Sie ergaben nach Korrektur für den V-Geh. von 0,08% befriedigende Übereinstimmung mit dem geprüften Gehalt. (Analyst 75. 12—16. Jan. 1950. Ministry of Supply, Chem. Inspectorate u. London WC 2, Dep. of Gov. Chem.)

METZENER. 5290

b) Organische Verbindungen.

William K. Noyce, *Abgeänderter Dumas-Stickstoffapparat*. Die beschriebenen Verbesserungen der Makrobest. von N bestehen im wesentlichen in der das Eindringen von Luft in den CO₂-Kippapp. verhindernden Vorschaltung eines kleinen Gasometers, in der Verwendung eines CO₂-Gegenstroms beim Auswechseln des Schiffchens, wobei die vor der Substanz liegende CuO-Drahtnetzrolle in ein „Laderohr“ gezogen wird, u. in einem beiderseitigen Schlauchanschluß des Verbrennungsrohrs, das jeweils zum Abkühlen aus dem ununterbrochen geheizten Ofen genommen wird, ohne den Anschluß zu lösen. — Bei genauen Ergebnissen beträgt die Analysendauer ca. 1 Stunde. (Analytic. Chem. 21. 877—79. Juli 1949. Fayetteville, Ark., Univ.)

BLUMRICH. 5352

Louis M. Brancone und William Fulmor, *Stickstoffbestimmung in schwer verbrennbaren Ringverbindungen*. Die Mikro-DUMAS-N-Best. ergibt bei der üblichen Verbrennungstemp. von 700° bei *Pteridinen* etwa 2% zu niedrige Werte. Ebenso gaben zum Vgl. bei 700° durchgeführte Analysen von *Chinoxalin-2-aldehyd* (I) u. *Chinolin-2-acrylsäure* (II) wesentlich zu niedrige Werte. Nachdem an Nichtpterinverb. gezeigt worden war, daß bei einer Verbrennungstemp. von 900° richtige N-Werte erhalten werden u. somit das CO₂-CO-Gleichgewicht nicht beeinflusst ist, wurde eine Anzahl von Pterinverb., sowie I u. II, bei 900° sowohl im Halbmikro- wie im Mikromaßstab verbrannt, wobei nun in allen Fällen befriedigende N-Werte erhalten wurden. (Analytic. Chem. 21. 1147. Sept. 1949. Pearl River, N. Y., American Cyanamid Co., Lederle Labor. Div.) K. F. MÜLLER. 5352

Josef Unterzaucher, *Neue automatische Mikromethode zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes auf der Grundlage der Mikrosauerstoff-Bestimmung*. Vf. wendet das Prinzip der Mikrosauerstoffbest. nach SCHÜTZE zur Mikrobest. von C u. H in organ. Verb. an. Das bei der Verbrennung im O₂-Strom entstehende CO₂ u. H₂O wird, jedes getrennt für sich, nach Entfernung des überschüssigen O₂ durch erhitztes Cu, über dem Kohlekontakt bei 1120° in CO überführt, das über das aus Jodpentoxyd freigemachte J₂ bestimmt wird. Die Umrechnungsfaktoren liegen bei beiden, bes. für H₂, sehr günstig, so daß eine größere Genauigkeit als bei den bisherigen Verff. erreicht werden kann (wenige Hundertstelprozent). — Beschreibung der App.; Beleganalysen. (Chemie-Ing. Techn. 22. 39—40. 28/1. 1950. Leverkusen, Farbenfabr. Bayer.) ELFRIEDE JÄGER. 5352

G. Cesaire, *Über die Bestimmung der Acetylzahl*. Bei dem Vers., aus Kork extrahierte *Phloionsäure* (*Octadecandiol-9.10-disäure*) (I) zu acetylieren, versagte die klass. Meth. nach ANDRÉ (Bull. Soc. chim. France, Mém. 37. [1925.] 335), da sich bei der zur vollständigen Abtreibung des Essigsäureanhydrids (II) notwendigen Temp. von 175—180° das Acetylderiv. der I bereits zersetzte. Vf. modifizierte die Meth. von ANDRÉ zu einer Mikrometh. u. erhält für den speziellen Fall brauchbare Werte.

Versuche: In ein „Pyrex“-Zentrifugenglas von 15 cm³ Inhalt wird eine Menge von p I (40—50 mg) eingewogen. Dazu werden 0,25 cm³ frisch dest. II (Kp. 135—137°) u. 1 cm³ Xylol (Kp. 135—137°) gegeben, mit einem Stopfen mit Luftkühler verschlossen u. 1 Stde. bei 100° acetyliert. Nach Entfernung des Stopfens wird in einem Paraffinbad auf 150° erhitzt u. II u. Xylol abdest.; zweimal wird mit je einem weiteren cm³ Xylol restliches II herausgeholt. — Die VZ. wird durch Zugabe von 1 cm³ In alkoh. KOH-Lsg. (entsprechend V cm³ 0,1n H₂SO₄), Auffüllen mit 90°ig. A. auf 2 cm³, 1std. Kochen u. Rücktitration mit V' cm³ 0,1n H₂SO₄ gegen Phenolphthalein bestimmt; die VZ. der I ist dann (V-V')·5,6/p (in Gramm). Nach Best. der SZ. der I kann die Acetylzahl der I berechnet werden, sie ist (VZ.-SZ.)·1,071. — Die gleiche Meth. wurde auf *Cholesterin* angewandt, bei welchem die Werte von 148—155 befriedigende Übereinstimmung mit der theoret. Acetylzahl (155,2) zeigen. — Die für I gefundenen Zahlen 171—174 sprechen für Acetylierung nur einer OH-Gruppe der Säure (Theorie 173,4), wie sich auch durch Vgl. mit einer anderen Meth. ergibt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 704—05. Sept./Okt. 1949. Alger, Fac. de Médecine, Labor. de Chim. Biologique.) ROTTER. 5358

H. Weil-Malherbe und A. D. Bone, *Die Mikrobestimmung von Citronensäure*. Die neue Abänderung der colorimetr. Mikrometh. zur Best. von Citronensäure (I) beruht darauf, daß das bisher als Oxydationsmittel verwandte KMnO₄ durch Vanadinsäure ersetzt wird. Dadurch wird die Meth. wesentlich vereinfacht, da das Oxydationsmittel auf einmal zugegeben werden kann u. in einem weiten Bereich nicht genau auf die Konz. der I abgestimmt zu werden braucht. Außerdem ist die Zahl der die Rk. störenden Substanzen geringer als bei der Verwendung von KMnO₄. Die Meth. ist auch anwendbar zur I-Best. in biol. Fl., wie Serum oder Plasma, Cerebrospinalfl. u. Urin. (Biochemic. J. 45. 377—81. 1949. Wickford, Essex, Runwell Hospital.) FRETZDORFF. 5400

Winfried Kruckenberg, *Versuche zur quantitativen mikroanalytischen Trennung und Bestimmung von Aminosäuren als Azobenzolharnstoffabkömmlinge*. 2. Mitt. *Extinktions- und Verteilungseigenschaften der Farbstoffe*. (1. vgl. C. 1950. II. 204.) Die Farbstoffe aus *p*-Benzolazophenylisocyanat u. Tyrosin, Glykokoll, Methionin, Prolin u. Serin haben ident. Absorptionsspektren mit einem Maximum bei 366 m μ u. einer mol. Extinktion von 26300, so daß alle *Monoureide* der Aminosäuren mit der gleichen Eichkurve gemessen werden können. Die *Diureide* der Aminosäuren haben dasselbe Absorptionsmaximum, unterscheiden sich jedoch durch größere Extinktionen (mol. Extinktion des *Cystin*-Farbstoffs = 51300, *Lysin*- u. *Arginin*-Farbstoff haben geringere Absorption als letzterer, sind aber untereinander gleich.) Das BEERSche Gesetz gilt in wss. Lsg. u. in organ. Lösungsmitteln bei den Konz. von 10⁻⁶—10⁻⁵ Mol/Liter. In W. u. CH₃OH sind die Extinktionen gleich, in Essigester etwas vermindert; ein merklicher Temperaturkoeff. der Absorption wurde in den 3 Lösungsmitteln nicht beobachtet. Salzbdg. an der COOH-Gruppe ver-

schiebt die Absorptionsbande nicht, doch ist das p_H nicht immer ohne Einfluß. Messungen in ammoniakal. oder $n/50$ NaOH geben gleiche Werte. Messungen mit dem Spektralphotometer nach KORTUM bei 436μ oder mit dem PULFRICH'schen Stufenphotometer bei 405μ lassen Bestimmungen von 10^{-7} Mol ab zu. — Es folgen Angaben über das Verh. der Farbstoffe gegenüber Säuren, Laugen u. organ. Lösungsmitteln im Hinblick auf einen Trennungsgang sowie über die Verseifbarkeit der Methylester, die sich leicht u. quantitativ mit CH_3N_2 in stark verd. Ae.-Lsg. erhalten lassen. Für das *Arginindiureid* ergaben sich wegen seiner ungewöhnlichen Schwerlöslichkeit in fast allen Lösungsmitteln besondere Schwierigkeiten. Der bei der Umsetzung des *Arginins* vorwiegend entstehende amphotere Farbstoff ist wahrscheinlich ein *Monourcid*. Besonderheiten im chem. Verh. zeigen die Farbstoffderiv. des *Cystins* u. *Methionins*. Beim Schütteln mit Amyläther u. KH_2PO_4 -Lsg. scheidet sich der *Cystin*-Farbstoff zunächst unlösl. ab, nach mehrtägigem Stehen bildet sich ein, anscheinend durch Oxydation zu einem Sulfoxid (?) entstehender, in die Phosphatlsg. wandernder Farbstoff. Anscheinend derselbe Farbstoff wird bei der Oxydation des *Cystins* in alkal. Lsg. mit H_2O_2 u. folgender Umsetzung mit *p-Benzolazophenylisocyanat* erhalten. Ähnlich verhält sich der *Methionin*-Farbstoff, der sich zu einem Sulfoxid mit Kristallwasser oder zu einem Sulfoxid oxydiert u. dann bei der Verteilung in die Phosphatschicht wandert. Das gleiche Oxydationsprod. bildet sich aus dem Farbstoff mit H_2O_2 . Da diesem Oxydationsprod. völlig andere Verteilungseigg. zukommen, ist eine selektive Abtrennung leicht möglich. — Die ausgedehnten Unters. zur Auffindung geeigneter Verteilungen [die Verteilungen der Farbstoffe zwischen Ae.- NH_4Cl - $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg., *Butyläther*- NH_4Cl - $(NH_4)_2CO_3$ -Lsg., Ae.- NH_4Cl - $NaNO_3$ -Lsg., *Amyläther*- KH_2PO_4 - $NaNO_3$ -Lsg., *Amyläther*- KH_2PO_4 -Lsg., *Essigester*- K_2CO_3 -Lsg. u. der Farbstoffmethylester zwischen PAe.-W. (0,5% CH_3OH), CCl_4 -W. (0,5% CH_3OH) wurden bestimmt] zeigten deutliche Beziehungen zwischen Konst. u. Verteilungseigenschaften. Es ergibt sich auch, daß, wenn es möglich sein wird, jeden Farbstoff abzutrennen, ein qualitativer Nachw. der Aminosäuren durch Charakterisierung durch Gleichgewichte erfolgen kann. Weiter wurde die gegenseitige Beeinflussung der Farbstoffe im Verteilungsgleichgewicht diskutiert u. untersucht. Unter geeigneten Bedingungen ist die Voraussetzung für die Entw. eines Trennungsverf. auf Grund von Verteilungen durch Konstanz der Verteilungsquotienten u. durch unabhängiges Verh. bei der Niederschlagsldg. gewährleistet.

Versuche: *Dimethylester der p-Benzolazoanilinoformyl-dl-asparaginsäure*, $C_{19}H_{20}O_8N_4 \cdot CH_3OH$: Asparaginsäurefarbstoff wird in verd. NH_4OH gelöst u. durch Ansäuern mit verd. H_2SO_4 in Ae. übergeführt; zu dieser Lsg. gibt man äther. CH_3N_2 -Lsg., die das 4—5fache der berechneten Menge enthält, u. destilliert nach 1—2 Min. den Ae. ab. Kristalle aus CH_3OH , F. 172. — *Methylester des p-Benzolazoanilinoformylglykokolls*, $C_{16}H_{16}O_8N_4$, F. 210° (Farbänderung nach Rotorange bei 145°). — *Methylester des p-Benzolazoanilinoformyl-l-tyrosins*, $C_{23}H_{22}O_4N_4$, F. 128°. — Oxydation des *p-Benzolazoanilinoformyl-dl-methionins*: Methioninfarbstoff in $nNaOH$ gelöst + 15% H_2O_2 , $\frac{1}{2}$ Std. bei Zimmertemp., Ansäuern mit $n-HCl$. Kristalle aus 50% ig. A., F. 161°, %-N stimmt für $C_{18}H_{20}O_4N_4S \cdot H_2O$ oder $C_{18}H_{20}O_3N_4S$. — *Bis-[p-benzolazoanilinoformyl]-l(-)-cystein*, $C_{39}H_{38}O_8N_4S$: Cysteinhydrochlorid in $nNaOH$ gelöst + *p-Benzolazophenylisocyanat* in Aceton; nach Abdunsten des Acetons Ansäuern u. aus Dioxan mit Bzn. fällen; sehr schwer lösl. in fast allen organ. Lösungsmitteln, F. 219—220°. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 19—40. Dez. 1949.) K. F. MÜLLER. 5400

Winfried Kruckenberg, *Versuche zur quantitativen mikroanalytischen Trennung und Bestimmung von Aminosäuren als Azobenzolharnstoffabkömmlinge*. 3. Mitt. *Entwicklung eines Trennungsplanes*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die in den vorhergehenden Mitt. gewonnenen Erfahrungen über die Verteilung der Farbstoffe aus Aminosäuren sowie neue Erkenntnisse über die „salzchromatograph. Trennung (untersucht wurden die Adsorptionsverhältnisse der Farbstoffe in den Systemen Ae.- $HgCl_2$, Ae.- $AgNO_3$, Ae.- Na -Acetat- $3H_2O$, *Essigester*- $NaHCO_3$, Na -Acetat- $3H_2O$, *Essigester*- Na_2CO_3 , Ae.- Na_2CO_3 , CH_3OH - Na_2CO_3) liefern die Möglichkeit, ein Gemisch von Aminosäuren zu analysieren. Wegen der Unmöglichkeit, das *Arginindiureid* durch Verteilung von den Farbstoffen anderer Aminosäuren abzutrennen, müssen vorerst die Hexonbasen nach einer anderen Meth. (z. B. nach TURBA oder TISELIUS u. a. oder SCHRAMM u. PBLMORIGH) entfernt werden. Die nach Beseitigung der Hexonbasen, deren Trennungsschema angegeben wird, übrigbleibenden Aminosäuren werden in die Farbstoffe übergeführt u. dann in eine Äthyläthergruppe u. einer Wassergruppe geschieden, die dann wieder aufgeteilt werden. Das vorläufige Salzchromat. Trennungsschema wird dargestellt. *Leucin*, *Valin* u. *Phenylalanin* lassen sich bei Anwesenheit aller 3 Aminosäuren nur als Summe bestimmen. Die Salzchromatographie u. die *Glutaminsäure-Asparaginsäure*-Trennung sind nur schwer reproduzierbar, ebenso ist die Trennung der Gruppe *Glykokoll*, *Serin*, *Oxyprolin* u. *Threonin*

noch nicht mit genügender Genauigkeit durchführbar, bes. wegen der Abtrennung des *Serins*. Der Trennungsgang wurde nach dem angegebenen Schema an künstlichen Aminosäuregemischen erprobt. Eine allg. Fehlergrenze ist schwer anzugeben; Trennungen, die durch 5 Stufen nur Verluste von 2—3% aufweisen, wurden erreicht. Trennungen von ungünstigsten Farbstoffpaaren lassen noch eine Fehlergrenze von 5—10% einhalten. Eine Gesamtanalyse mit allen Aminosäuren ist in 6—7 Tagen durchführbar. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 284. 40—55. Dez. 1949.) K. F. MÜLLER. 5400

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Sanford M. Rosenthal, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Acetessigsäure im Blut*. Die Grundlage zu der beschriebenen Meth. beruht auf der Beobachtung, daß Acetessigsäure bei Kuppelung mit 4-Nitrobenzoldiazoniumsalz in gepufferter Lsg. bei weiterer Alkalizugabe ein tiefgrün gefärbtes Prod. bildet, das sich mit Butanol/Bzl. extrahieren u. dessen Absorption sich im Spektrophotometer messen läßt (640—650 μ). Das zu untersuchende Blut wird nach der Meth. von WEICHSELBAUM u. SOMOGYI enteiweißt, zentrifugiert u. filtriert. Zu 5 cm³ des Filtrats gibt man 5 cm³ 5nH₂SO₄, taucht 5 Min. in ein sd. Wasserbad, kühlt in Eiswasser ab u. neutralisiert mit 5 cm³ 5nNaOH. Zu dieser so vorbehandelten Probe gibt man unter Eiskühlung 4 cm³ Puffergemisch (1 Teil 1 mol. Oxalsäure + 1 Teil 1 mol. K₂PO₄ + 2 Teile K₂CO₃ 50%ig) u. nach gutem Umschütteln 2 cm³ Diazoreagens (10 cm 0,1%ig. Lsg. von 4-Nitroanilin in 0,1nH₂SO₄ + 1 cm³ 4%ig. von NaNO₂, frisch zusammengemischt) u. schüttelt wiederum gut um. Nach 10 Min. gibt man 1 cm³ 5nNaOH hinein u. läßt weitere 2 Min. im Eisbad stehen. Dann schüttelt man mit 5 cm³ Butanol/Bzl. aus, zentrifugiert 1—2 Min. u. mißt in 3 cm³ der Lsg. die Absorption bei 640—650 μ im Spektrophotometer. In gleicher Weise führt man diese Rk. in 5 cm³ des Filtrates, das nicht wie die 1. Probe vorbehandelt wurde, u. in einem Blindvers. mit 5 cm³ dest. W. durch. Den Geh. an Acetessigsäure erhält man durch Vgl. mit Eichkurven. Folgende Verbb. geben die gleiche Rk.: Acetessigsäureäthylester, Oxalessigsäure, α,γ -Diketovaleriansäure, Acetylaceton, Brenztraubensäure, Tyrosin, Guanin u. Thymin, dagegen reagiert nicht mit dem Diazoreagens Acetonylaceton, Oxalbernsteinsäure, α -Ketoglutarinsäure, Lävulinsäure, α -Ketoisocaproonsäure, Dehydracetsäure, β -Oxybuttersäure, Malonsäure u. Maleinsäure. Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen läßt sich diese Meth. auch auf die Bestimmung der Brenztraubensäure anwenden. Zur Best. der Acetessigsäure in Harn oder Geweben ist diese Meth. nicht geeignet. (J. biol. Chemistry 179. 1235—44. Juli 1949. Bethesda, Md., National Inst. of Health, Exp. Biology and Med. Inst.) FRETZDORFF. 5727

S. Ram, *Die Fällung von Protein mit Wolframsäure aus physiologischen Flüssigkeiten*. Wenn Kranke 1 Monat oder länger mit alkalisierend wirkenden Mitteln behandelt wurden, muß zur Protein-Fällung aus 1 cm³ Blut, verd. mit 7 cm³ W., mehr als 1 cm³ $\frac{2}{3}$ nH₂SO₄ auf 1 cm³ 10% Na-Wolframat-Lsg. (I) genommen werden. Meist genügt 0,2 cm³ H₂SO₄, mehr. 1 cm³ Tränen-Fl. mit 8,4 cm³ W. werden mit 0,25 cm³ 10% I u. 0,35 cm³ $\frac{2}{3}$ nH₂SO₄ gefällt zwecks Best. von Harnstoff u. NH₃ im Filtrat. (Analyst 74. 412. Juli 1949. Neu Delhi, Indien.) METZENER. 5727

Wolrad Schotten, *Eine farbtechnische Feineisenbestimmung*. Eingehende Beschreibung einer colorimetr. Mikro-Meth., die bes. für die Best. des Fe in Serum u. Harn geeignet ist. (Apotheker-Ztg. 62. 31—33. Febr. 1950. Berlin.) HOTZEL 5732

W. R. Domingo und **W. Klyne**, *Ein photoelektrisches Flammenphotometer*. Es wird ein photoelektr. Flammenphotometer u. seine Anwendung auf die Best. von Na u. K in Blut u. Urin beschrieben. Außerdem wird der störende Einfl. verschied. Kationen diskutiert (vgl. auch Biochemie. J. 42. [1948.] XXXXVI). (Biochemie. J. 45. 400—08. 1949. London, Labor. of Soil Sci., North-East Pol der Reclamation Works, Kampen, Netherlands, and the Postgraduate Medical School.) FRETZDOFF. 5732

G. V. R. Born, *Die quantitative Bestimmung von barbitursauren Salzen in Geweben durch Absorptionsspektrophotometrie im Ultraviolett*. Barbitursäure u. ihre pharmakol. wichtigen Derivv., wie Barbital (5,5-Diäthylbarbitursäure) u. Pentobarbital (5-Äthyl-5-pentyl-(2')-barbitursäure) zeigen in alkal. Lsg. charakterist. Absorptionsbanden im UV, was Vf. zur quantitativen Best. sehr geringer Mengen dieser Substanzen im Blut u. in Geweben benutzt. Die Empfindlichkeit dieser Meth., die schnell u. genau auszuführen ist, beträgt 1—2 g/ml der barbitursauren Salze in reiner Lösung. Eine bes. Reinigung der Substanzen ist nicht nötig, da Vf. eine „differentialspektrophotometr.“ Meth. anwendet, die darauf beruht, daß eine gesetzmäßige Beziehung zwischen dem p_H-Wert u. der Intensität der Auslöschung bei einer Wellenlänge von 239 μ für barbitursaure Salze besteht — für Verunreinigungen dagegen nicht —, so daß diese, auch wenn sie im gleichen UV-Bereich absorbieren, nicht störend wirken. (Biochemie. J. 44. 501—05. 1949. London, Dep. of Morbit Anatomy, Univ. Coll. Hosp. Med. School.) ELFR. JÄGER. 5766

Walter G. Berl, *Physical Methods in Chemical Analysis*. Vol. I. New York: Academic Press. 1950. (664 S.) § 12.—

Louis Jacob Curtman, *Introduction to semimicro qualitative chemical analysis*. New York: Macmillan. 1950. (407 S. m. Abb. u. Diagr.) § 3,50.

Paul L. Kirk, *Quantitative ultramicroanalysis*. London: Chapman & Hill 1950. (310 S. m. Abb. u. Diagr.) S. 40.—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Wilh. Krämer, *Feinfiltration mit Schenk-Filtern*. Die SCHENK-Filter-Typen werden beschrieben. Diese Filter sind als Universalfilter zur klärenden, zur entkeimenden, zur stufenweisen u. zur Ultrafiltration konstruiert. (Pharmaz. Ind. 12. 44—45. Febr. 1950. Schwäb. Gmünd, Schenk Filterbau GmbH.) SCHMERSAHL 5830

F. J. Zuiderweg, *Einfluß der Druckverminderung auf das Trennungsvermögen von Destillierkolonnen mit Füllkörpern*. Mehrere Veröffentlichungen über das Trennungsvermögen von Kolonnen mit Füllkörpern bei Vakuumdestillationen werden krit. besprochen. (Ingenieur [s-Gravenhage] 62. 20—21. 3/3. 1950. WESLY. 5864

James K. Carpenter und Ralph W. Helwig, *Kontinuierliche Fraktionierkolonnen für Versuchsbetriebe*. Es werden die Grundlagen für den Entwurf u. die Konstruktion von kontinuierlich arbeitenden Fraktionierkolonnen, die eine große Anzahl von KW-stoff-Fraktionierungen zulassen, an Hand von 9 Zeichnungen, bei welchen auch die verschied. Hilfseinrichtungen dargestellt werden, beschrieben. In diesen Kolonnen, mit Füllkörpern versehenen Türmen von 6,5—30,5 cm Durchmesser u. Höhen bis zu 7,6 m konnten bei Drucken von 10 mm Hg bis zu 20 atü gearbeitet werden. Ihre Leistungsfähigkeit schwankte von 3,8—304 Liter je Stunde. Zwei Tabellen unterrichten über die Arbeitsdaten bei Dest. unter Atmosphärendruck, wie unter erhöhten Drucken. (Ind. Engng. Chem. 42. 571—78. März 1950.) DIETL. 5864

Vickers-Armstrongs Ltd. und George Wood und Herbert Cornelius Wilkins, England, *Filtern von Ölen oder anderen Flüssigkeiten*. Das eigentliche Filter besteht aus einem auf der Außenseite eines Filterkorbes in schraubenförmigen Nuten aufgewickelten Metallfaden von meist kreisförmigem Querschnitt. Die zu reinigende Fl. dringt aus einem Ringraum durch die sehr engen Zwischenräume zwischen den Metallfadenwindungen, an denen die Verunreinigungen sich absetzen, in das Innere des Korbes ein, steigt darin hoch u. wird oben abgeleitet. Ist eine Reinigung des Siebs erforderlich, so wird in einem kleinen abgetrennten Teil des Ringraumes ein Ventil geöffnet, so daß ein Gegenstrom entsteht, der die Fremdkörper zwischen den Windungen des Metalldrahtes wegspült u. in einen Behälter ableitet, wo sie sich absetzen können. Durch Drehung des Korbes werden so nacheinander alle Teile des Filters gereinigt. — Zeichnungen. (F. P. 953 279 vom 22/9. 1947, ausg. 2/12. 1949. E. Priorr. 8/2. 1943 u. 8/2. 1944.) HAUG. 5831

Girdler Corp., übert. von: Robert M. Reed, Louisville, My., V. St. A., *Entfernung schwach saurer Bestandteile aus heißen Gasen*. Das Gasgemisch wird in einem Absorptionsturm mit der wss. Lsg. eines Absorptionsmittels im Gegenstrom gewaschen. Die angereicherte Lsg. wird von den heißen Gasen eines Regenerators im indirekten Wärmeaustausch auf ihren Kp. vorgewärmt u. in einem 2. Turm durch Ausstreifen der gelösten Gase mit Wasserdampf im Gegenstrom reaktioniert. Ein CO₂-haltiges Gas wird z. B. mit einer 15%ig. Lsg. von Monoäthanolamin gewaschen. Die schwache, aus dem Regenerator fließende Wasch-Fl. wird zum Teil zum Absorptionsturm geleitet u. der Hauptteil dem Erhitzer zugeführt. — 1 Zeichnung. (A. P. 2 466 183 vom 26/3. 1946, ausg. 5/4. 1949.) HOLM. 5847

Lawrence W. Breck, Cleveland, O., V. St. A., *Verhütung von Eisbildung*. Damit in Eisschränken nicht Behälter an der sie tragenden Platte anfrieren, wird zwischen diese u. jenen eine Fließpapierschicht gelegt, die mit einer 10%ig., zur Verhütung etwaiger Korrosion mit Na₂CO₃-Lsg. bzw. HCl auf p_H 7,0—7,2 neutralisierten NaCl-Lsg. getränkt u. dann getrocknet wurde. — 3 Zeichnungen. (A. P. 2 471 718 vom 11/10. 1948, ausg. 31/5. 1949.) B. SCHMIDT. 5851

George Fletcher and Co. Ltd., übert. von: Josef Eisner, Allestree, Derby, England, *Konzentrieren verdünnter Lösungen und Suspensionen durch Eindampfen* erfolgt in Verdampfern, denen die Lsg. in ununterbrochenem Arbeitsgang zugeführt wird u. aus denen die Konzentrate selbsttätig abfließen. Das Flüssigkeitsniveau in den Verdampfern schwankt je nach der Menge der zugeführten Fl. u. dem Maße der Verdampfung, so daß hiernach der Wärmebedarf geregelt werden muß. Zur Erhöhung der Wrkg. können mehrere Verdampfer hintereinander geschaltet werden. Schwankungen der D. der ein- u.

ausströmenden Fl. werden durch Kontrolleinrichtungen bestimmt. Ferner wird Druck u. Temp. des Dampfes u. der Fl. in dem Verdampfer kontrolliert, bes. wenn hohe Temp. der Fl. schädlich sein könnte. — Zeichnungen. (A. P. 2 472 409 vom 18/8. 1944, ausg. 7/6. 1949. E. Prior. 2/5. 1944.) HAUG. 5865

Walter Schlesinger, Chicago, Ill., und Paul Becher, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Nicht-korroderende hydraulische Flüssigkeit*, welche nicht gefriert u. unbrennbar ist, bestehend aus 95—99,5% Triäthylphosphat u. 0,5—5 Gew.-% Diisobutylketon. Gegebenenfalls sind bis zu 2 Gew.-% W. enthalten. — Ebenso können auch andere Trialkylphosphorsäureester, z. B. vom Trimethyl- bis Trioctylester verwendet werden. — Weitere geeignete Ketone sind Aceton, Methyläthylketon u. Methylisobutylketon. (A. P. 2 470 792 vom 27/8. 1947, ausg. 24/5. 1949.) F. MÜLLER. 5881

John Howard Perry, Chemical engineers' handbook. 3rd ed. New York: McGraw-Hill. 1950. (1957 S. m. Abb. u. Diagr.) § 15.—

III. Elektrotechnik.

C. S. Latham, A. A. Jones und L. L. Carter, *Kabelisolierungen für chemische Anlagen: Erfahrungen auf dem Prüffeld*. Für chem. stark beanspruchte Isolierungen u. Kabelmäntel werden neuerdings auch Polyvinylchlorid, Polyäthylen (Rulan); Neopren Buna S u. Butylkautschuk verwendet. Es sind geeignet: Polyvinylchlorid für niedrige, Neopren für mittlere, Butylkautschuk für Spannungen bis zu 15 000 V. Über 10 000 V sind meist zuverlässig auch Lacke mit lackiertem Battist oder Ölpapier zu Bleimantel u. Neoprenumhüllungen mit Glas- oder Baumwolle verstärkt. (Electr. Engng. 69. 262. März 1950. Anaconda Wire & Cable Co., Hastings-on-Hudson, N. Y.) SCHEIFELE. 5976

F. S. Glaza, *Kabelisolierung für chemische Fabriken*. Anwendung von Neopren, Polyvinylchlorid u. dergleichen. (Electr. Engng. 69. 264. März 1950. Freeport, Tex., Dow Chem. Co.) SCHEIFELE. 5976

C. T. Nicholson und G. H. Fiedler, *Schutzüberzug für bleimanteltes Kabel*. Neben Isolierband u. Asphalt werden jetzt Polychloropren (Neopren), Polyvinylchlorid, Polyäthylen (Polythene) für Schutzumhüllungen verwendet, die zugleich eine mechan. Verstärkung bieten bei Wandstärken von 0,110—0,125 Zoll. (Electr. Engng. 69. 223—25. März 1950. Rochester, N. Y., Rochester Gas & Electric Corp.) SCHEIFELE. 5976

Wingfoot Corp., Akron, O., V. St. A., (Erfinder: A. M. Borders), *Vulkanisat aus Kautschukmassen und harzartigen Mischpolymerisaten*. Man verwendet eine Kautschukmasse mit einem Dehnungsvermögen von mindestens 300% u. eine Harzmasse, erhalten durch Mischpolymerisation, bes. in Emulsion, von 5—30% konjugierten Dien-K-stoffen [Butadien-(1,3)] u. 95—70% vinylaromat. Verb. (Styrol). Das Mischungsverhältnis für die Harzpolymerisation liegt optimal bei 5—20% Butadien-(1,3). Man kann als Kautschukmasse auch synthet. Massen, z. B. Mischpolymerisate aus Butadien u. Styrol verwenden, doch muß in diesen die Styrolmenge kleiner als die Butadienmenge sein. Die M. eignet sich für Herst. elektr. Isolierungen u. ergibt bes. gleichmäßige Überzüge, wobei die erforderliche Menge Füllstoff wesentlich (bis zu 80%) herabgesetzt werden kann. — Ausführliche Beispiele. Verfahrensschema. (Schwed. P. 124 960 vom 23/4. 1946, ausg. 17/5. 1949. A. Prior. 2/10. 1945.) J. SCHMIDT. 5977

Western Electric Co. Inc., New York, N. Y., übert. von: Henry N. Padowicz, Livingston, N. J., V. St. A., *Kolophonium-Kolophoniumöl-Polyisobutyl-Mischung*. Man erhitzt Kolophonium u. Kolophoniumöl auf 230—250° F, bis die M. genügend fl. u. homogen geworden ist, läßt bis auf ca. 150—220° F abkühlen u. arbeitet das Polyisobutyl in die Mischung ein. Mit dieser Mischung werden Metallstreifen innen überzogen, die um elektr. Kabel gewickelt u. an den Überlappungen verlötet werden, wobei die Mischung als Flußmittel dient. (A. P. 2 473 606 vom 10/1. 1947, ausg. 21/6. 1949.) PANKOW. 5977

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: David Adams Fletcher, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Elektrische Isoliermittel*, bestehend aus festen chlorierten C₂H₄-Polymeren mit 20—35 (Gew.-%) Cl₂ u. 65—100 Ruß (Teilchengröße 50—300 μ). Weitere Stoffe, wie Füllstoffe, Antioxydantien (Menthylphenol), Metalldesaktivatoren, Schmiermittel, Plastifikatoren u. a. mehr können zugesetzt werden. (A. P. 2 480 009 vom 24/8. 1948, ausg. 23/8. 1949.) G. KÖNIG. 5977

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, Großbritannien, (Erfinder: E. G. Williams), *Herstellung von Stangen aus Polyäthylen oder Überzügen von Drähten oder Kabeln mit derartigen Stoffen*. Man verpreßt Polyäthylen gegebenenfalls mit einer oder mehreren Metallseelen unter Druck in Preßmündstücken. Hierbei wird das Preßgut nach dem Austreten aus dem Mundstück, aber noch unter Druck, gekühlt. Man wendet Drucke von 0,35 bis ca. 14 at an. Durch diese Behandlungsweise erhält man Preßstücke, die keine

Hohlräume enthalten: Das Verf. wird bes. für die Herst. von *elektr. Isolierstoffen* angewendet. — Beispiele. Zeichnung. (Schwed. P. 125 705 vom 3/11. 1942, ausg. 2/8. 1949. E. Prior. 3/11. 1941.) J. SCHMIDT. 5977

International General Electric Co., Inc., New York, N. Y., V. St. A., (Erfinder: H. C. Froelich und J. D. Hopperton), *Fluoreszenzröhre mit niedrigem Quecksilberdampfdruck*. Man verwendet als Fluoreszenzstoffe für die Innenbelegung der Röhre ein Gemisch aus ca. 1 (Teil) gelb fluoreszierenden Leuchtstoffen u. 2—3 rot fluoreszierendem Ca-Phosphat, das mit Ce- u. Mn-Verbb. aktiviert wurde. Zweckmäßig enthält das Gemisch außerdem noch unter 2%, besser unter 1%, blau fluoreszierende Stoffe, wie $MgWO_4$ oder $ZnWO_4$, $CaWO_4$, $CdWO_4$. Als gelb fluoreszierenden Stoff verwendet man Zn-Be-Silicat oder Zn-Silicat, das mit Mn-Verbb. aktiviert wurde. Das Licht entspricht gut den physiol. Erfordernissen u. überdeckt weitgehend die grünen Hg-Strahlen. Man kann auch als rot fluoreszierende M. ein mit Ca- u. Mn-Verbb. aktiviertes Ca-Phosphat verwenden. — Beispiele. (Schwed. P. 125 207 vom 12/4. 1947, ausg. 21/6. 1949. A. Prior. 2/5. 1946.) J. SCHMIDT. 5989

Cie. des Lampes, Frankreich, und Herman C. Froelich, V. St. A., *Herstellung lumineszierender Massen*. Mit Mn aktiviertes $Ca_3(PO_4)_2$ wird unter reduzierenden Bedingungen, d. h. in feuchter oder trockener H_2 -Atmosphäre erhitzt, gegebenenfalls nach vorhergehender Calcinierung an der Luft. Mit feuchtem H_2 behandelt, gibt das Prod. eine gleichmäßige gelbgrüne Fluoreszenz unter der Einw. von Kathodenstrahlen, während trockener H_2 eine karmesin- bis dunkelrote Fluoreszenz hervorruft. Enthält das Prod. außer Mn auch Ce, so wird es durch kurzwelliges UV anregbar u. emittiert lebhaft rot, außerdem langwelliges ultraviolettes Licht. Auch treten lang bzw. kurz anhaltende Reststrahlungen auf. — In ähnlicher Weise lassen sich die Phosphate von Mg, Sr u. Ba aktivieren. — Beispiel. (F. P. 947 305 vom 29/5. 1947, ausg. 29/6. 1949. A. Prior. 14/8. 1943.)

DONLE. 5989

L. Marton, *Advances in electronics*. Vol. 2. New York: Academic Press. 1950. (388 S. m. Abb.) § 7,60.

IV. Wasser. Abwasser.

L. Klein, *Vakuumfiltration von Abwasserschläm*. Die in halbtechn. Maßstäbe in der Davyhulme-Kläranlage in Manchester durchgeführten Verss. ergaben bei Klärschlamm 10—12% $FeCl_3$ -Bedarf u. ca. 73% Wassergeh. im Kuchen eines DORR-OLIVER-Filters, bei Belebtschlamm 8—22% $FeCl_3$ -Bedarf u. 87—90% Wasser. Älterer Belebtschlamm wird vorher zweckmäßig belüftet. Der Verbreitung von Vakuumfiltern in England war bisher der außergewöhnlich hohe Preis des $FeCl_3$ hinderlich, an dessen Stelle trotz geringerer Wrkg. das relativ billige Chloreisensulfat bevorzugt wird. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 124—26.) MANZ. 6048

V. H. Lewin, *Die Serienbestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs*. Vorschläge zur Vereinfachung der amtlichen engl. Vorschrift zur Best. des BSB₅ bei 18,3°. Der mit W. temperierte Thermostat soll mit Maximum- u. Minimum-Thermometer ausgestattet sein, um die Temperaturschwankungen während der Bebrütung aufzuzeigen. Glasstöpsel- flaschen von 130 cm³ Inhalt sparen Platz u. Verdünnungswasser u. sind im Verhältnis von Inhalt zu Oberfläche günstiger. Das beimpfte Verdünnungswasser (Leitungswasser) soll mindestens 24 Stdn. im Thermostaten aufbewahrt werden. Die Herst. der Verdünnungsmischung erfolgt in besonderer Flasche gemeinsam für alle Parallelproben, bei stark schwebstoffhaltigen Proben unter zweimaliger Verdünnung. Nach dem Ansetzen ist sofort die O-Best. nach dem ALSTERBERG-Azid-Verf. vorzunehmen. Die Zehrung soll mindestens 40, höchstens 80%, am besten ca. 50% betragen, wobei die Parallelproben auf 5 bis höchstens 10% übereinstimmen sollen. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 140—55. Dep. Borough of Slough, Sewage Purificat.) MANZ. 6068

Robert Eugène Saint-André, Haute-Vienne, Frankreich, *Sterilisieren von Wasser im Durchlaufverfahren*. Getrennt von der wasserdurchlässigen, sterilisierenden Schicht ist ein lediglich suspendiertes, feste Teilchen zurückhaltendes Filter vorgeschaltet. Dadurch wird ein vorzeitiges Nachlassen des Sterilisators durch Verstopfung der Poren vermieden. Die beiden Funktionen (mechan. Reinigung u. Sterilisierung) können leicht überwacht u. jeder Teil kann einzeln u. unabhängig vom anderen bei beginnendem Nachlassen seiner Funktion ausgetauscht, gereinigt, regeneriert oder reaktiviert werden. — Abb. von 3 geeigneten Ausführungsformen derartig kombinierter Vorrichtungen. (F. P. 953 228 vom 19/9. 1947, ausg. 2/12. 1949.) SCHREINER. 6019

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: James R. Dudley, Cos Cob, Conn., und Lennart A. Lundberg, Stamford, Conn., V. St. A., *Anionenaustauscher auf Kunstharzbasis*, bes. zur Wasserreinigung. 1 Mol eines eine unsubstituierte, prim. Aminogruppe enthaltenden Alkylpolyamins (I) wird mit 2—5 Mol (aber höchstens 1 Mol für

jede Aminogruppe des I) eines α -Chlor- β -y-epoxy-KW-stoffs (II) in Ggw. eines starken Alkalis (NaOH) umgesetzt, das Kondensationsprod. zwecks schnellerer Gel-Bldg. erwärmt, das Gel zerkleinert, durch Erhitzen auf 50—125 (95—105°) gehärtet u. granuliert. Der so erhaltene Anionenaustauscher wird aktiviert (oder nach Gebrauch regeneriert) durch Behandeln mit alkal. Lsgg., z. B. 0,1—10% ig. NaOH oder Na₂CO₃, 1000 Gewichtsteile des zu reinigenden W. lösen höchstens 1 Gewichtsteil dieser Austausch. Als I kommen vorzugsweise Polyäthylene in Frage, z. B. Äthylendiamin, Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, bes. des Tetraäthylpentamin (III), sowie deren Gemische u. höheren Homologe. Als II wird Epichlorhydrin (IV) empfohlen, z. B. 3 Mol IV auf 1 Mol III. Wird Di-(3-amino-propyl)-amin als I verwendet, dann wird es mit IV ohne Alkalizusatz umgesetzt. Als II können auch 1,75—4,5 Mol eines aliphat. Polyhalogenids, das eine OH-Gruppe in β -Stellung zu jedem Halogenatom aufweist, vorzugsweise Glycerindichlorhydrin (mit Alkalizusatz) oder 2—3 Mol einer organ. Verb., die eine Anzahl Äthylenoxydgruppen, aber keine löslichmachenden Substituenten aufweist, vorzugsweise Bis-(2,3-epoxypropyl)-sulfid oder Bis-(2,3-epoxypropyl)-äther (beide ohne Alkalizusatz) mit 1 Mol IV umgesetzt werden. (A. PP. 2 469 683 vom 15/9. 1945, 2 469 684 vom 16/3. 1946, 2 469 692 vom 15/9. 1945, 2 469 693 vom 25/10. 1945; sämtlich ausg. 10/5. 1949.) SCHREINER. 6025

Émile Beaudrey, Frankreich. *Vorrichtung zur Bestimmung des Verunreinigungsgrades von Fluß-, See-, Stauwasser usw.* u. für die Wahl u. Dosierung von KoagulierungsmitteIn, die optimale Filtrierung ermöglichen. — Zeichnungen, graph. Darstellungen. (F.P. 945 680 vom 25/4. 1947, ausg. 11/5. 1949. Marokkan. Prior. 10/4. 1942.) DONLE. 6069

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

Bernhard Siede, *Neuere Entwicklung der Thermometerherstellung.* Besprochen werden: Thermometerfüllungen mit organ. Fll. u. Metallen, Beständigkeit, künstliche Alterung, Vakuumfüllung, Thermometergläser, Verbesserung der Ablesbarkeit u. Sonderausführungen. (Glastechn. Ber. 22. 401—07. Nov. 1949. Ilmenau.) HENTSCHEL. 6200

R. P. Fraser, A. L. Cianchi und J. M. Connor, *Emailieren von Leichtmetalllegierungen.* Die zum Emaillieren von Al u. Al-Legierungen bekannten bleihaltigen u. bleifreien Emails werden einer krit. Betrachtung unterzogen. Durch Verss. wurde festgestellt, daß bei bleifreien Emails durch eine Erhöhung des Geh. an Li, bes. als Silicat, eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit erreicht wird. Bleifreie Emails lassen sich unmittelbar nur auf Rein-Al u. auf die Gußlegierung L 33 aufbringen. Als Vorbehandlung des zu emaillierenden Al genügt ein alkal. Entfetten oder Abrennen der Fettschicht. — Diagramme u. Abbildungen. (Sheet Metal Ind. 27. 451—59. Mai 1950. Amalgamated Res. and Development Co., Ltd.) MARKHOFF. 6212

Edward E. Marbaker, *Einfluß der Mahlzusätze auf die Eigenschaften von mit TiO₂-getriebenen Deckemaitlen.* Der leicht gelbliche Ton von TiO₂-Deckemaitlen beruht nicht auf Fe₂O₃-Verunreinigung, sondern eher auf Ggw. von etwas Cr₂O₃ in TiO₂. Untersucht wurde der Einfl. verschied. Tone. Resultate: Die Beschaffenheit der mit verwendeten Tonsubstanz beeinflußt Filmfestigkeit, Farbe u. Säureresistenz. (Better Enamel. 20. Nr. 12. 8—13. Dez. 1949; 21. Nr. 1. 6—7, 17—19, 22—23. Jan. 1950. Mellon Inst. of Ind. Res.) SCHEIFELE. 6212

Heinrich Van Thiel, *Feuerfeste Baustoffe in der Hüttenindustrie.* Durch die in dem Deutschen Normenwerk für feuerfeste Baustoffe für Hochöfen, Winderhitzer, S-M-Öfen u. Koksöfen angegebenen u. allg. anerkannten Gütenormen ist bei weitem nicht alles erfaßt, was zur Gewährleistung optimaler Haltbarkeiten angestrebt u. beachtet werden muß. Die bestehenden Lücken werden im einzelnen aufgezeigt u. die grundsätzlichen Gesichtspunkte über Verschlackungsbeständigkeit, Beständigkeit gegen die Zers. durch festen Kohlenstoff, von Magnesit-, Chrommagnesit- u. Dolomitsteinen behandelt. (Technik 4. 574—77. Dez. 1949. Leuna.) MEYER-WILDHAGEN. 6218

Hans KühI, *Zerkleinerungsprobleme der Zementindustrie.* (Vgl. C. 1950. II. 571.) Die Berechnung der inneren Oberfläche u. der zu ihrer Erzeugung notwendigen Mindestenergie als Prod. von erzeugter Oberfläche u. Oberflächenspannung ergibt, daß die von einer Tonne gemahlene Zementklinkers aufgenommene Oberflächenenergie 150 mal kleiner ist als die für techn. Vermahlung tatsächlich aufgewandte Energiemenge von 25 kWh, wobei 7% der Verluste auf Reibung, 91% auf Wärmeerzeugung u. mehr als 1% auf Schall u. Verschleiß der Zerkleinerungsvorr. entfallen. (Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. 73. 63—68. Dez. 1949.) STEINER. 6222

Hans KühI, *Ergänzungen zu: Zerkleinerungsprobleme der Zementindustrie.* (Vgl. vorst. Ref.) Einfügung einer fehlenden Formel, größerer Drucksatz der übrigen Formeln. (Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. 73. I. Dez. 1949.) STEINER. 6222

Emil Schröder, *Gesteinstechnische Beobachtungen und Untersuchungen über Zuschlagstoffe für Beton*. An 6 Beispielen aus der Praxis werden die den Zementkitt u. bes. die Zuschlagstoffe des Betons zerstörenden natürlichen Wirkungs-faktoren, vor allem physikal. u. chem. Verwitterung, Aggressivität des Baugrundes u. des Grund- u. Oberflächenwassers, mechan. Wrkg. des fließenden W., Denudations- u. äol. Wrkg. sowie die Rauchgasverwitterung u. die vom Menschen absichtlich oder unabsichtlich ausgelösten Zerstörungen durch Detonationen u. Brände dargelegt. (Tonind.-Ztg. keram. Rdsch. 73. 33—35. Nov. 1949.) STEINER. 6224

N. A. Artemjew, *Verfahren zur Herstellung von Isolierplatten aus Torf*. Beschrieben wird ein Verf. zur Herst. von Isolierplatten aus Torf, wobei als Konservierungsmittel NaF, als feuerfestes Imprägnierungsmittel H_3PO_4 , u. als wasserbeständiger Zusatz Bitumen Anwendung findet. (Торфяная Промышленность [Torfindustrie] 26. Nr. 12. 24—25. Dez. 1949.) HUENE. 6228

Comp. Générale de Télégraphie sans Fil, Paris, Frankreich, *Herstellung keramischer Körper im Gießverfahren*. Um beim Vergießen oxyd. keram. Massen in porige Gipsformen das Anhaften beim Trocknen an der Formwandung zu verhindern, wird die Gipsform vor dem Eingießen mit einem trockenen Pulver der zu vergießenden M. eingestäubt. Das Pulver bleibt beim Entformen auf dem Formling kleben, ändert aber nicht die chem. Zus. der Oberflächenschicht des Formlings. Keram. Körper für elektr. Kondensatoren aus Tonerde, Titanoxyd oder Magnesiumtitanaten werden so hergestellt. (Schwz. P. 262 734 vom 18/6. 1947, ausg. 17/10. 1949. F. Prior. 9/8. 1946.) REINHART. 6209

Ferro Enamel Corp., Cleveland, übert. von: Ernest H. Goda, East Cleveland, O., V. St. A., *Raffinieren von Rutil für Emaillierungszwecke*. Rutil wird fein gemahlen u. dann mit fein verteilten Alkalihydroxyden oder -carbonaten (60—100 Gew.-%) u. einer geringen Menge Alkalihalogenid (3—5%), z. B. Alkalifluorid oder Kryolith, gemischt. Das Gemisch wird bei einer unter dem F. der Alkaliverb. liegenden Temp. gesintert (2—5 Stunden). Die gesinterte M. wird mit W. zur Entfernung des hauptsächlich bei der Verwendung in Emails störenden Cr gewaschen. Das gewaschene Prod. besteht im wesentlichen aus $Na_2O \cdot 3TiO_2$, das in Emailfritten eine gute Weißbrüung hervorruft. Zus. einer Rohmischung für eine solche Fritte: 159 (Teile) wasserfreier Borax, 143 Feldspat, 164 $NaNO_3$, 195 Kryolith, 96 ZnO, 345 $B(OH)_3$, 400 Na-Titanat [18,25 (%) Na_2O , 73,40 TiO_2], 1204 pulverisierter Quarz. (A. P. 2 496 993 vom 2/12. —1946, ausg. 7/2. 1950.)

MARKHOFF. 6213

M. André Edel, Seine, Frankreich, *Zementwasserabdichtungsmittel in Pulverform* aus 80 (%) $AlNa(SO_4)_2 + 12H_2O$, 14 Na_2CO_3 , u. 6 $NaHCO_3$. Das Pulver wird dem Zement beigemischt u. bildet dann zwischen den Zementporen ein wasserdichtes Häutchen, das später vor äußerer Feuchtigkeit schützt. Man kann den so mit einem Abdichtungsmittel versehenen Zement als Anstrich- oder Überzugsmittel verwenden. Als Anstrichmittel löst man das Pulver im Anmachewasser für den Zement auf, bringt sodann so viel Zement hinein, daß eine cremartige M. erhalten wird (nicht das W. auf den Zement aufgießen!). Für eine Fläche von $10 m^2$ sind 5 Liter W. erforderlich, das 50 g Abdichtungsmittel gelöst enthält. Zum Gebrauch als Überzugsmasse werden auf 10 kg Zement 10 g Abdichtungsmittel benötigt. Trockener Zement wird mit Sand gut vermischt u. dieses Gemenge mit dem erforderlichen Anmachewasser, das das Abdichtungsmittel gelöst enthält, angerührt. Die Überzugsmasse muß genügend dick sein, sie wird aufgespritzt oder aufgeschleudert. Sie kann auch mittels eines Holzreibe-scheites aufgebracht werden, darf aber abschließend niemals mit der Kelle geglättet werden. Das Abdichtungspulver wird in Cellophanbeuteln geliefert, 50 g für $10 m^2$ Anstrich oder 50 g für 50 kg Zement für einen Überzug. Bes. Verwendung für Wasserbehälter, Bottiche, Zisternen u. Gruben. (F. P. 953 530 vom 26/9. 1947, ausg. 7/12. 1949.) BEWERSDORF. 6223

Jean Leutenegger, Balsthal, Schweiz, *Zementartiges Bindemittel* aus 80—81 (%) granulierter Hochofenschlacke, 10—11 gebranntem Kalk, 7—8 rohem Gips u. 2—3 $CaCl_2$. Die Hochofenschlacke erhält im wesentlichen 35,36 SiO_2 , 13,71 Al_2O_3 , 43,29 CaO u. 0,92 Mn. (Schwz. P. 263 595 vom 20/11. 1947, ausg. 1/12. 1949.) HANS HOFFMANN. 6227

Veitscher Magnesitwerke-Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Ungebrannter Magnesitstein*. Sintermagnesitkörner werden mit 3—5 (Gew.-%) Hartteer (Erweichungstemp. ca. 60°) in Mchlform u. 0,5—2,5 Weichteer (bei Zimmertemp. fl.) innig gemischt u. unter einem Druck von ca. $1000 kg/cm^2$ zu Ziegeln gepreßt. Die Steine sind sofort nach der Pressung verwendbar u. versandfähig; sie eignen sich für Elektro- u. SIEMENS-MARTIN-Öfen. (Schwz. P. 263 902 vom 21/12. 1946, ausg. 16/12. 1949. D. Prior. 26/1. 1945.)

REINHART. 6229

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

H. Riehm, *Der Nährstoffzustand der Böden der Westzonen Deutschlands im Vergleich mit der Höhe der Phosphat- und Kalidüngung sowie den Leistungswerten dieser Nährstoffe.* Die 1936—1948 durchgeführten Unterss. auf P_2O_5 machen ca. 24% u. die auf K_2O ca. 11% der Fläche in der Westzone aus. Die Ergebnisse zeigten eine schlechtere P-Versorgung bei den süddeutschen Böden als bei den Böden von Nordwest- u. Westdeutschland. Der umgekehrte Fall war beim Kalizustand zu verzeichnen. (Landw. Forschung 1. 141—47. 1950. Augustenberg.) RABIVS. 6304

W. H. MacIntire, W. M. Shaw, und B. Robinson, *Einfluß der Autoklavbehandlung auf die zehnjährige Verfügbarkeit von Nährstoffen aus Cumberland-Boden.* Cumberland silt loam wurde 1-, 2- u. 3mal jährlich mit Dampf im Autoklaven behandelt. Resultate: Sulfatausbeute wurde mindestens in den ersten 3 Jahren, Ca-Ausbeute in den ersten 2 Jahren erhöht, Mg-Ausbeute erniedrigt. Stark erhöht wurde K-Ausbeute. Günstige Wrkg. der Dämpfung auf Tabakboden dürfte auf Inaktivierung von Pilzen u. Abtötung von Unkräutern beruhen, weniger auf Steigerung der Nährmittelfzufuhr, mit der einzigen Ausnahme von K. (Soil Sci. 69. 185—91. März 1950. Univ. of Tennessee Agric. Expt. Stat.) SCHEIFELE. 6304

Werner Selke, *Die Auswertung der Ergebnisse von Bodenuntersuchungen im Einzelbetrieb.* Wenn auch der Düngerbedarf eines Schlages nach den Ergebnissen einer chem. Bodenunters. nicht genau zu errechnen ist, so lassen sich für den Einzelbetrieb doch wertvolle Hinweise über die Nährstoffdynamik u. Versorgung eines Bodens sowie über die Düngerverteilung ableiten. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 48. (93.) 234—49. 6/4. 1950. Landesversuchsanstalt Lauchstädt.) RABIVS. 6304

O. Lemmermann, *Ertragsgesetze und Bodenuntersuchungsmethoden nebst einigen sich daraus ergebenden Dünungsfragen.* Der nach dem „Wirkungsgesetz der Wachstumsfaktoren“ von MITSCHERLICH angegebene konstante Wirkungswert eines Wachstumsfaktors trifft nach Ansicht des Vf. für die prakt. Verhältnisse nicht zu. Durch Anlage einfacher Feldverss. läßt sich das Dünungsbedürfnis eines Bodens nur sehr ungenau feststellen, dagegen liefern die noch fehlerhaften, aber verbesserungsfähigen Laboratoriumsmethoden eine brauchbarere Unterlage für die Beurteilung, ob eine gute, mäßige oder schlechte Versorgung der Böden mit K_2O oder P_2O_5 vorliegt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 48. (93.) 205—33. 6/4. 1950. Berlin.) RABIVS. 6304

F. Scheffer und E. Welte, *Die Anwendung der Absorptionsspektrographie in der Humusforschung.* Durch Anwendung der UV-Absorptionsspektrographie konnten weitere Ergebnisse über die Konst. der Huminsäuren erzielt werden. Die im Boden vorhandenen Huminsäuren wurden als Gemisch von Grau- u. Braunhuminsäuren identifiziert. Der erstere Typ kommt hauptsächlich in Schwarzerden, der letztere überwiegend in podsolierten Böden vor. Die Übergangsstufen bei der Humifizierung von Lignin konnten als Lignohuminsäure oder als Humoligninsäure sichtbar gemacht werden. Ferner lassen sich die Huminsäuren der Torfe u. Braunkohlen von denen der Steinkohlen deutlich unterscheiden. Die Actinomycetenhuminsäure ist mit dem Typ der Grauhuminsäure sehr verwandt u. weist einen ähnlichen chinoiden Charakter auf wie die in einer NH_3 -Lsg. aus Hydrochinon bzw. p-Benzochinon künstlich erzeugte Chinonhuminsäure. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 48. (93.) 250—63. 6/4. 1950. Göttingen, Univ.) RABIVS. 6304

Frank M. Eaton, *Bedeutung der Carbonate in Berieselungswasser.* Untersucht wurden die Zusammenhänge zwischen der Bldg. von schwarzem Alkaliboden u. der Ggw. von Na-Carbonat u. Biarbonat in Berieselungswasser. Resultate: Berieselungswasser, das mehr als zweimal soviel Na wie Ca u. Mg enthält, dürfte die Permeabilität des Bodens beeinträchtigen. W. mit anfänglich wenig Na kann infolge Ca-Carbonatfällung eine Na-reiche Bodenlsg. ergeben, wogegen W. mit wenig $CO_3^{''}$ + HCO_3' den Na-Geh. während der Verdunstung kaum verändert. (Soil Sci. 69. 123—33. Febr. 1950. U. S. Dep. of Agric. and Texas Agric. Expt. Stat.) SCHEIFELE. 6304

W. Erteld, *Ein Beitrag zur Frage der Mineraldüngung auf armen Talsanden.* Die Dünungsverss. bei Kiefern u. Laubholz ergaben nach 10jähriger Versuchsdauer im Höchsfalle nur eine 17%ig. Wuchssteigerung gegenüber ungedüngten Pflanzen. Im Durchschnitt zeigte die Düngung mit Hochofenschlacke sowie mit Immendinger Basalt eine bessere Wrkg. als die mit anderen Mineraldüngern. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 4. 83—89. 15/3. 1950.) RABIVS. 6308

M. Gordienko, *Über den Einfluß der Chloride bzw. Chlorate auf den Boden und auf das Wachstum der Pflanzen.* Nach neuen Unterss. in der Sowjetunion sollen durch 2—3-malige Gaben von Na-, K- u. Ca-Chloraten zu Baumkulturen ($10-20\text{ g/m}^2$) im Herbst nicht nur mehrjährige Unkräuter, wie Quecken, vernichtet worden sein, sondern es

wurden auch bedeutende Steigerungen des Höhenwachstums u. eine Vergrößerung der Blätter, bes. bei Eichen, Ahorn, Esche u. gelber Akazie sowie eine Steigerung der Nitrat-bldg. im Boden festgestellt. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 4. 20—21. 15/1. 1950.)

RABIUS. 6308

A. Jacob, Chlornatrium als Düngemittel. Eine ertragssteigernde Wrkg. durch Na von 53,3 auf 73,5 g je Gefäß wurde nur mit anmoorigem Boden erzielt. Bei Feldvers. wurde durch Kainitdüngung eine ca. 50%ig. Ertragssteigerung bei Futterrüben (Trockensubstanz) erzielt. Auch ergab die statist. Auswertung der in den Jahren 1934—38 durchgeführten Kalidüngungsverss. einen deutlichen Mehrertrag durch Kainit bei Zuckerrüben, Futterrüben u. Wiesenheu. Auf Moorböden u. zu Rüben, sofern nicht die Gefahr der Dichtschlammung des Bodens gegeben ist, hat sich eine Düngung mit Steinsalz als günstig herausgestellt, zumal es im Kainit mit 50—60% sowieso zur Verfügung steht. Anwendung von Kainit auf Weiden u. Wiesen erhöht ferner den Salzgeh. des Futters. (Dtsch. Landwirtsch. 4. 16—18. Jan./Febr. 1950. Berlin.)

RABIUS. 6308

L. Danzel, Der Oleander. Kurze Übersicht über die Eigg. des Oleanders unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung als Ungeziefermittel. (Prod. pharmac. 5. 15—18. Jan. 1950.)

NEUWALD. 6312

S. Pradhan, Untersuchungen über die Toxizität von Insektizidfilmen. 3. Mitt. *Der Einfluß der relativen Feuchtigkeit auf die Toxizität der Filme.* (2. vgl. Bull. entomol. Res. 40. [1949.] 239.) Verss. mit DDT u. 3,5-Dinitro-o-kresol (I) an *Tribolium castaneum* u. den Larven von *Plutella maculipennis* ergaben, daß die Toxizität von DDT u. I mit zunehmender relativer Feuchtigkeit für *T. castaneum* ansteigt. Für die Larven von *P. maculipennis* nimmt die Toxizität des DDT mit zunehmender Feuchtigkeit ab, während sie bei I zunimmt. Ebenso wie diese Verss. zeigt auch die Auswertung der Literatur, daß es keine allg. Regeln gibt u. daß die Wirksamkeit der Insekticide von vielen Faktoren abhängt. (Bull. entomol. Res. 40. 431—44. Dez. 1949. Harpenden, Herts., Rothamsted Exper. Stat., Dep. of Insecticides and Fungicides.)

LAPP. 6312

T. W. Tyssul Jones, Versuche zur Bekämpfung von Moskitos in Burma durch Versprühen von DDT aus der Luft. Die Prüfung der Wirksamkeit von 5%ig. DDT-Lsgg., die aus der Luft versprüht wurden, ergab eine sehr große Abhängigkeit von der Vegetation. Bei dichtem Pflanzenwuchs erwies sich das Versprühen als völlig unwirksam. Aber auch bei offenen Flächen hielt die Wrkg. nur 6 Tage an. Vf. berichtet über eine Schnellmeth. zur Best. der Flächenkonz. des DDT. (Bull. entomol. Res. 40. 379—85. Dez. 1949.)

LAPP. 6312

Jancke, Beachtenswertes zur diesjährigen Schädlingsbekämpfung. Bes. zu berücksichtigen ist die Bekämpfung der Kräuselmilbe (mit Schwefelkalkbrühe oder Bariumpolysulfidmitteln oder koll. fl. Schwefel oder Netzschwefel), die Winterbehandlung der Amerikaner-Muttergärten gegen die Blattreblaus (mit Obstbaumkarbolinicum) u. die energ. Bekämpfung des Heu- u. Sauerwurms. Hierbei werden zweckmäßig die neuen Mittel auf DDT-Grundlage (Gesarol) sowie E 605 benutzt, da sich anscheinend gegenüber Nirosan resistente Rassen gebildet haben. (Weinbau 5. 119. Mitte März 1950.)

KIELHÖFER. 6312

F. Stellwaag, Fortschritte in der Bekämpfung der Rebschädlinge. Krit. Überblick über die zur Zeit für die Schädlingsbekämpfung im Weinbau amtlich zugelassenen Mittel. Besprechung der Neuerscheinungen: Netzschwefel, Mischpräpp. zur Bekämpfung von Oidium u. Peronospora, Gesarol, Mischpräpp. gegen Peronospora u. Heu- u. Sauerwurm, E 605-Präparate. Hinweise für die Durchführung der Schädlingsbekämpfung. (Weinbau 5. 138—40. 2/4. 1950. Geisenheim a. Rh.)

KIELHÖFER. 6312

R. Hasselbach, Schädlingsbekämpfung im Weinbau. Überblick über die derzeitigen Bekämpfungsmittel u. ihre Anwendung. Bei der Oidium-Bekämpfung ist die Wrkg. der fl. Schwefelpräpp. nicht befriedigend. Die Zukunft gehört den Netzschwefelpräparaten. Gegen den Botrytispilz hat sich die Anwendung der synthet. Schmierseife „Trytinit“ besser bewährt als Cottonöl-Schmierseife. Hexa-Präpp. sind vor allem wegen der Geschmacksbeeinträchtigung des Weines nicht geeignet. Dagegen wurden mit Gesarol gute Erfolge gegen den Heu- u. Sauerwurm u. auch die anderen Weinbauinsekten erzielt. (Weinbau 5. 122—24. Mitte März 1950. Oppenheim a. Rh.)

KIELHÖFER. 6312

—, „Schädlingsbekämpfung im Weinbau.“ *Zum gleichnamigen Aufsatz von Landwirtschaftsrat R. Hasselbach.* (Vgl. vorst. Ref.) Laut Mitt. der RIEDEL-DE HAËN A.G. ist gelegentliches Versagen des fl. Schwefels „Cosan“ in den letzten Jahren auf nicht sachgemäße Anwendung sowie auch auf zeitbedingte Mängel in der Herst. zurückzuführen. Nicht alle Netzschwefelpräpp. sind einwandfrei. (Weinbau 5. 124. Mitte März 1950.)

KIELHÖFER. 6312

Rodrian, „Schädlingsbekämpfung im Weinbau.“ *Zu den Ausführungen der Firma Riedel de Haën in Nr. 6 des Weinbaues.* (Vgl. vorst. Ref.) Fl. Schwefel ist bei starkem

Oidiumbefall allein nicht ausreichend, dagegen als zusätzliches Bekämpfungsmittel brauchbar. Demgegenüber weist der Netzschwefel verschied. Vorzüge auf. (Weinbau 5. 145. 2/4. 1950.) KIELHÖFER. 6312

H. Kordes, *Netzschwefel und seine Wirkung gegen Oidium*. Die Vorzüge der Netzschwefelpräpp. gegenüber den fl. koll. Schwefelpräpp. bestehen vor allem in ihrer besseren Haltbarkeit (bes. bei Frost) u. der bequemerem Herst. der Spritzbrühe; sie sind ebenso koll. verteilt u. schwebefähig wie letztere u. haben die gleiche abtötende Wrkg. selbst bei niedriger Temperatur. (Weinbau 5. 120—21. Mitte März 1950. Neustadt a. d. Haardt, Landesanstalt für Wein-, Obst- u. Gartenbau.) KIELHÖFER. 6312

James P. Martin, *Einfluß on Räucherung und anderen Behandlungsmethoden im Gewächshaus auf die Pilzpopulation von alten Citrusboden*. Citrusboden u. anderer Boden wurde mit Dampf sowie mit CS_2 , Chlorpikrin, Äthylendibromid, Äthylendichlorid, D-D- (Dichlorpropan + Dichlorpropylen), Dithan (Di-Na-Äthylenbisdithiocarbamat), Hexachlorcyclohexan usw. behandelt. Resultate: Die Pilze werden anfänglich ganz oder teilweise vernichtet u. stellen sich dann wieder ein. Um den Charakter der Pilzpopulation wirksam zu verändern, sind Wasserdampf, Räucherung mit Chlorpikrin oder D-D oder Auslaugung mit 2% Schwefelsäure oder mit 2% KOH wirksamer als Räucherung mit CS_2 , Äthylendichlorid oder Äthylendibromid, Dithane oder Hexachlorcyclohexan. (Soil Sci. 69. 107—22. Febr. 1950. Univ. of California, Citrus Expt. Sat.) SCHEIFELE. 6312

W. Hoffmann, *Zur Untersuchungsmethodik der Moorböden*. Die NEUBAUER- u. die Doppellactatmeth. können bei der Nährstoffbest. von Moorböden noch nicht angewendet werden, da die Grenzwerte noch unbekannt sind. Bei der Gesamt-K- u. P-Best. kann jedoch die Photo-Rex-Meth. eingeschaltet werden, wenn die Böden nicht mehr als 6% CaO enthalten u. die Auszüge frei von HNO_3 u. Nitraten sind. Eine ausreichende Versorgung von Wiesen mit P u. K ist gegeben, wenn das Heu 0,65% P_2O_5 u. 2% K_2O , auf einen Feuchtigkeitsgeh. von 15% berechnet, enthält. Bei der Best. von Spurenelementen wäre eine Meth. erwünscht, die den pflanzenlösl. Anteil an Cu erfassen würde. (Landw. Forschung 1. 162—70. 1950. Bremen, Staatl. Moor-Versuchsstat.) RABUS. 6324

John Richard Maudslay, Porthscatho, Charles John Maples, London, Lilian Ethel O'Keefe, genannt Patricia Shepherd, Portslade, und Arthur Howard Baker, Southwick, Großbritannien, *Vernichtung von Bakterienkeimen und Insekten*. Eine keim- oder insekten-tötende Verb. wird in geschlossenen Räumen durch einen mit elektr. Widerstandshheizung betriebenen App. verdampft. Der Durchmesser der hierbei entstehenden Aerosolteilchen beträgt 0,5—5 μ . Zur Insektenvernichtung wird DDT bei 100—130°, zur Keimvernichtung werden Resorcin oder Hezylresorcin bei 250—300° verdampft, wobei eine D. von 5 mg Substanz/m³ Raum zur Entwesung ausreicht. Die Luftfeuchtigkeit soll hierbei bes. 45% betragen. Die Verb. können zur Verdampfung auch mit Trägersubstanzen oder Parfüms gemischt werden. — Zeichnungen. Schwz. P. 262 438 vom 24/12. 1946. ausg. 1/10. 1949. E. Priorr. 18/1. 1944 u. 15/2. 1946.) LANGER. 6313

Société de Participation à l'Industrie cuprique, S. A., Schweiz, *Herstellung von Kupferoxychlorid*, bes. für Pflanzenschutz. Metall. Cu wird mit HCl-Lsg. umgesetzt, während Luft durchgeleitet wird, in Ggw. geringer Mengen Ionen eines Metalles (vorzugsweise des Pb), dessen Potential zwischen dem des Fe u. dem des Cu liegt. Beispiel: Ein Reaktions-turm (50 cm Durchmesser, 12 m hoch) wird gefüllt mit Cu- u. (1%) Pb-Spänen u. 100 kg 30% ig. HCl, gelöst in 500 kg Wasser. Nach 5 Stdn. Ruhe wird Luft (n. Temp. oder auf 40—50° erwärmt) durchgeleitet in Mengen von 50 m³/Stunde. Nach Beendigung der Umsetzung (24 Stdn.) werden 2 kg bas. Pb-Carbonat (Bleiweiß) zugesetzt, um die letzten Spuren lösl. Salze auszufällen. Nach Filtrieren (ohne Waschen) wird unter vermindertem Druck bei 60° getrocknet. (F. P. 955 053 vom 4/11. 1947, ausg. 5/1. 1950. Schwz. Priorr. 3/10. 1947.) SCHREINER. 6313

Donald E. H. Frear, *Agricultural Chemistry. A Reference Text. Vol. I. Principles of Agricultural Chemistry*. New York: D. van Nostrand. 1950. (812 S.) § 9, —.

Vladimir Ignatieff, *Efficient use of fertilizers*. New York: Columbia Univ. Press. 1949. (192 S. m. Abb.) § 2, —.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

E. L. Diamond, *Vorschläge zur Abänderung der Hochofengicht zwecks Erzeugung einer geregelten Beschickungsverteilung*. Die wünschenswerte Verteilung wird durch einen beweglichen Kegel unterhalb der Unterglocke erreicht. An Hand einer Konstruktionszeichnung wird die Anordnung besprochen. Eine Alternativzeichnung, bei der ein feststehender Kegel vorgesehen ist, gibt nicht ganz die gleiche Verteilungsmöglichkeit des

Möllers, ist jedoch in der Konstruktion einfacher. (J. Iron Steel Inst. 164. 173—81. Febr. 1950.) HOCHSTEIN. 6370

E. L. Diamond und A. M. Franbau, *Neuzeitliche Verfahren zum Chargieren von Siemens-Martin-Öfen*. Diskussion zu der C. 1950. I. 2406 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 163. 387—96. Dez. 1949.) HABBEL. 6370

M. W. Thring, *Der Einfluß der Wärmeübertragung auf die Chargiergeschwindigkeit von Siemens-Martin-Öfen*. Diskussion zu der C. 1950. I. 2406 referierten Arbeit. (J. Iron Steel Inst. 163. 387—96. Dez. 1949.) HABBEL. 6370

Henry Barret, *Fortschritte in einem Siemens-Martin-Werk; durch Verwendung von Chrom-Magnetit-Steinen*. Durch Umstellung einer n. sauren SIEMENS-MARTIN-Ofen-auskleidung auf Chrom-Magnetitsteine wird infolge der dann möglichen höheren Verbrennungstemp. eine Stahlproduktionssteigerung u. infolge der besseren Haltbarkeit der Steine eine Verminderung der Ausbesserungszeiten erzielt. (Rev. Metallurg. 47. 211—14. März 1950.) HOCHSTEIN. 6370

Edmund Pakulla, *Beiträge zur Leistungssteigerung der Lichtbogen-Elektrostahlöfen mit festem Einsatz*. Auf Grund von Erfahrungswerten wird versucht, Bestwerte für die einzelnen Einsatzzeiten sowie die Ofenleistung in Abhängigkeit vom Einsatzgewicht aufzustellen. Der Einfl. der Steigerung des Einsatzgewichtes auf die Schmelzdauerverlängerung u. der Einfl. der Verringerung der Haltbarkeit der Seitenwände auf die Rohstahlerzeugung werden eingehend erörtert. (Stahl u. Eisen 70. 445—52. 25/5. 1950. Krefeld.) HABBEL. 6370

Friedrich Badenheuer, *Leistungszahlen von Elektrostahlöfen mit Kesseldurchmessern über 3600 mm*. An Hand von Auswertungen über die kennzeichnenden Leistungszahlen von großen Lichtbogenöfen werden Richtwerte für die Größe der Einsatzgewichte in Abhängigkeit vom Kesseldurchmesser, die aufzuwendenden Zeiten für die Frischzeit, die Feinzeit u. a. ermittelt. Durch diese Auswertungen konnten zum Teil erhebliche Erzeugungssteigerungen, bes. in mit THOMAS-Vormetall arbeitenden Werken erzielt werden. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Cr-Einsatz u. der Wiedergewinnung von Cr aus der Schlacke gewidmet. In einem Diskussionsbeitrag führt H. SCHWEIGER aus, daß Mindesteinsatz- oder Einsatz-Sollkurven sich gut bewährt haben u. sowohl beim Betrieb als auch beim Bau von Lichtbogenöfen wertvolle Anhaltspunkte geben. (Stahl u. Eisen 70. 403—09. 11/5. 1950. Bochum.) HABBEL. 6370

Georg Volkert und Erich Schwarz v. Bergkamp, *Der Energieumsatz im Dreiphasen-Niederschachtofen bei der Ferrosiliciumerzeugung*. Je nach der Ausbildg. der Schmelzzone unter oder neben den Elektroden ergibt sich ein verschied. Ofengang u. damit spezif. Stromverbrauch. Es wird nachgewiesen, daß jeder Lichtbogenofen in Abhängigkeit von seiner Größe u. von den Eigg. des Möllers nur unter bestimmten Bedingungen (Spannung) wirtschaftlich arbeitet. (Stahl u. Eisen 70. 369—71. 27/4. 1950. Söllingen, Krs. Karlsruhe bzw. Leoben, Österreich.) HABBEL. 6370

G. Husson, *Die Verwendung von Sauerstoff in der Metallurgie. Gegenwärtiger Stand und Zukunftsaussichten*. Es wird der augenblickliche Stand der Verwendung von O₂ in Frankreich beim Arbeiten mit an O₂ angereicherter Luft im Hochofen u. THOMAS-Konverter sowie beim Einblasen von O₂ in den SIEMENS-MARTIN-Ofen besprochen. Die hierbei erzielten Ergebnisse hinsichtlich Erhöhung der Ofenleistungen, Verkürzung der Entkohlungs- u. Frischzeiten sowie Verbesserung der Stahlqualität durch Verringerung der N₂-Geh. der Thomasstähle unterscheiden sich nicht von den auf amerikan. Hüttenwerken gemachten Erfahrungen. (Rev. Metallurg. 47. 88—91. Jan. 1950.) HOCHSTEIN. 6380

Thomas A. Dickinson, *Keramische Formstoffe in der Gießerei*. Quarzglas als Werkstoff für offene, kleine Kokillen für Pb, Al, Mg, Zn u. ähnliche Gußwerkstoffe bricht leicht u. reißt bei therm. Stoßbeanspruchung. Um die Oberfläche von Stahlkokillen zu schützen, wurden Porzellan-Emailleüberzüge aufgebracht, wie sie für Bauteile in Düsentriebwerken benutzt werden; vergossen wurden Pb, Al, Mg, Zn, Cu u. einige Stähle. Die Emaille springt bei Stoßen leicht ab. Es laufen Vers., gepreßte Stahlteile zu verwenden, die innen emailliert u. außen mit einem anderen Werkstoff umgossen sind. Auf der Basis feuerfester Stoffe wurden Dauerformen hergestellt, bei denen die Oberfläche eine Glasur erhält; diese sind je nach Feuerbeständigkeit für alle Legierungen verwendbar. Niedrige mechan. Festigkeit, Empfindlichkeit gegen therm. Stoßbeanspruchung u. Bruchgefahr schränken ihre Verwendung ein. (Foundry 78. Nr. 3, 84—86. 144. März 1950.) KRÄMER. 6332

—, *Herstellung und Verwendung von Ton als Bindemittel in natürlichen Formsanden*. Natürliche Formsande, die Tone des Kaolinityps oder komplexe, hydratisierte Tone als Bindemittel enthalten (letztere bes. in roten Sanden), sind, wenn sie in ausreichender Menge vorkommen, als halbsynthet. Sande unter Zusatz kleiner Mengen von Bindeton

verwendet, auf lange Sicht den rein synthet. Sanden vorzuziehen, die mehr für Sonderzwecke Verwendung finden sollten. Verwendet wurde ein Ton mit 1,78(%) W., 7,12 gebundenem W., 0,47 Glühverlust, 10,03 freiem SiO₂, 45,07 gebundenem SiO₂, 31,03 Al₂O₃, 0,91 Fe₂O₃, 0,33 CaO, 0,61 MgO, 0,55 TiO₂, 0,06 SO₂, 1,83 Alkalien u. 0,21 Rest bei einer Feuerbeständigkeit von 1650—1670°. An Rezepturen werden genannt: Modellsand für emaillierten Guß: 26,4(%) roter Sand, 70,5 Altsand, 2 Kohlenstaub u. 1,1 Ton. Messingguß-Modellsand: 20—25(%) roter Sand, 2—6 Ton, Kohlenstaub u. W. nach Bedarf, Rest Altsand. Modellsand für Badewannenguß: 92—93(%) roter Sand, 4,5—5 Kohlenstaub, 3 Ton, 1 Kordekbinder. Temperguß-Einheitssand: 600 (kg) Altsand, 10 hochtonhaltiger Neusand, 30 Kohlenstaub, 8 Ton. Großguß-Füllsand: 600 kg Altsand, 5(%) Pech, 5 Ton u. Modellsand: 300 (kg) Altsand, 300 Neusand, Zusätze wie vorstehend. (Foundry Trade J. 88. 223—27. 2/3. 1950.) KRÄMER. 6382

Donald J. Reese, *Erwägungen bei der Herstellung von Gußeisen mit Kugelgraphit*. Vf. behandelt die Stellung von Mg-behandeltem Gußeisen zu hochwertigem Gußeisen, Temperguß u. Stahl, vergleicht die Herst. von Gußstücken unter Verwendung von Mg-behandelten Hochofeneisen, streift die Wahl der zweckmäßigsten Vorlegierung u. verweist auf die Eignung des bas. ausgekleideten Kupolofens für die Erschmelzung des Ausgangseisens: C-Geh. von 3,8—4%, S-Geh. um 0,02%. Für eine spätere Normung erscheinen folgende Mindestwerte geeignet: Güteklasse 63—45—02 (Zugfestigkeit—Streckgrenze—Dehnung in kg/mm² bzw. %) völlig perlit.; Güteklasse 56—42—05 perlit.-ferrit. oder 49—35—08 bei größerem Ferritanteil; Güteklasse 42—31—15 bei völlig ferrit. Grundmasse. Diese Werte gelten für P-Gehh. nicht über 0,1%. (Foundry 78. Nr. 5. 120—25. Mai 1950. New York, International Nickel Co.) KRÄMER. 6402

G. Vennerholm, H. Bogart und R. Melmoth, *Sphärolitisches Gußeisen*. Die Vff. behandeln den Einfl. der Graphitform auf die mechan. Eigg., den kugelförmig ausgeschiedenen Graphit u. die zu seiner Erzeugung verwendbaren Zusätze. Bei 0,03% S im Gußeisen sind bei einer Eisentemp. von 1480° folgende Zusätze verschied. Vorlegierungen pro t Eisen erforderlich: 6 Mg bis 10 Cu, Rest Fe—Si: 45 kg = 0,3% Mg; 13 Mg bis 10 Cu, Rest Fe—Si: 28 kg = 0,4 % Mg; 20 Mg bis 80 Cu: 23,5 kg = 0,53% Mg; 50 Mg bis 50 Cu: 13,5 kg = 0,7% Mg. Bei obigen Zusatzmengen verbleibt ein Rest-Mg-Geh. von 0,08% im Eisen, der mit einer Geschwindigkeit von 0,001% Mg/Min. abrennt, wenn die Temp. des Eisens absinkt; wird diese durch Beheizung hochgehalten, geht der Abbrand schneller vonstatten. Cu-Zusatz zu Mg—Fe—Si-Legierungen ergibt langsamen Reaktionsablauf u. eine gute Schlacke. Die Körnung für Zusatz in Rinne oder Pfanne steigt von 3 mm für Mengen von 9—22,5 kg auf 12—25 mm für 10—15 t. Für die erste oben erwähnte Legierung steigt die Ausbeute von 36 auf 45% Mg, wenn bei 1370° behandelt wird. Wegen des Temperaturabfalls durch die Behandlung mit nachfolgender Fe—Si-Impfung wird trotzdem bei 1480° behandelt. Die Laufeigg. sind gleich denen des unbehandelten Eisens, teils besser. Das Schwindmaß beträgt 1%. Unterhalb 4,5 mm Wandstärke fällt Sphärolithgußeisen weiß. Für höchste Festigkeit wird ein Eisen mit 3,4 (%) C, 2,5 Si, 0,7 Mn, 0,14 P, 0,015 S u. 0,06 Mg, für höchste Dehnung ein Eisen mit 3,5 C, 2,6 Si, 0,15 Mn, 0,025 P, 0,015 S u. 0,06 Mg genannt: Zugfestigkeit 66,9 (53,6) kg/mm², Streckgrenze 53,6 (36,25) kg/mm², Dehnung 1,5 (10)%, Einschnürung 1(8)%, Brinellhärte 255(190). Bei Kupolofeneisen mit 0,1% S erfolgt der Zusatz von 1,2% Vorlegierung bei 1480° zwecks guter Mischung in der Rinne (13 Mg bis 10 Cu, Rest Fe—Si). Nach der Behandlung wird in die Gießpfanne umgegossen u. mit 0,3% 75% ig. Fe—Si geimpft. Elektroofenschmelzen u. in den Elektroofen umgefülltes Hochofeneisen wurden ebenfalls mit Erfolg behandelt. Unzureichender Mg-Zusatz wird bei feuchter Luft am frischen Bruch durch H₂S-Geruch, richtiger Zusatz durch Geruch nach Acetylen erkannt. Gleichzeitig wird nach dem Bruchaussehen der Keilprobe geurteilt. Einfl. der Wärmebehandlung, Bearbeitbarkeit, Verschleißverh. u. Verwendungsgebiete werden gestreift. (Foundry Trade J. 88. 247—56. 9/3. 1950. Dearborn, Ford-Motor Co.) KRÄMER. 6404

Gabriel Joly, *Die Herstellung von Hartguß größter Härte*. Um die Brinellhärte der perlit. Grundmasse von 200—280 auf 700 (die Härte des Zementits) zu erhöhen, wird folgende Zus. angestrebt: 3,50—4(%) C, 0,80—1 Si, 0,50—0,8 Mn, 0,3 P, 0,1 S, 2—3 Ni u. 1,5—2 Cr. Gegenüber einem unlegierten, weißen Gußeisen selbst mit C-Gehh. von mindestens 3,5—3,6% u. mindestens 1,25% Mn zur Steigerung der Härte beträgt bei Ni—Cr-legiertem Guß die Verschleißfestigkeit das 2—4fache. Legierter Hartguß wird durch Umschmelzen von Massen hergestellt, die der angestrebten Zus. möglichst nahekommen. Für unlegierten Hartguß wird eine Gattierung aus 45(%) Stahlschrott, 15 Hämatit u. 40 Kreislaufmaterial genannt. Eine Füllkokshöhe von 1000 mm u. 4—15% Satzkokks sind entsprechend der notwendigen Aufkohlung niedrig. Für die Windmenge wird die Formel 5,7 mal Durchmesser² in dm mal Prozent Satzkokks genannt. (Fonderie 1950. 1916. Jan.) KRÄMER. 6404

Walter Jäniche und Günther Thiel, *Kriechen von Stahl unter statischer Beanspruchung bei Raumtemperatur*. Unterhalb der Streckgrenze wurde ein Kriechen beobachtet, wenn beim Zugvers. die 0,2-Grenze ermittelt werden mußte. Allerdings konnte auch bei einer ausgeprägten Streckgrenze im Dauervers. der Fließbeginn erst nach mehreren Stdn. bei einer Spannung beobachtet werden, die bei einem Stahl nur 28% der Streckgrenze betrug. In einigen Fällen wurden in der 25.—35. Stde. Kriechgeschwindigkeiten bei Belastungen in der Nähe der 0,2-Grenze beobachtet, die nur wenig unterhalb der in der Norm festgelegten Geschwindigkeit von 10×10^{-4} % je Stde. lagen. Alterungs- u. ausschheidungsfähige Stähle, z. B. N- u. Cu-haltige Stähle, sind in den hierfür günstigen Behandlungszuständen in der Lage, das Kriechen noch bei Belastungen zu unterbinden, bei denen schon im Zugvers. bleibende Dehnungen bis zu 0,13% auftreten. Liegt die Elastizitätsgrenze weit unter der 0,2-Grenze, so sind Dauervers. erforderlich. Als Kriechgrenze wird diejenige Spannung vorgeschlagen, bei welcher eine Zeitdehnung von 0,005% innerhalb 100 Stdn. nicht überschritten wird. An ihre Stelle tritt bei Werkstoffen, bei denen das Kriechen schnell zum Stillstand kommt, die Zeitdehnungsgrenze; sie ist diejenige Spannung, bei der 0,01% Dehnung während der Kriechdauer nicht überschritten wird. Als Ausschaidungen, die bei Stählen gleichhemmend wirken, sind u. a. C u. auch N anzusehen. Die Neigung des α -Eisenmischkristalls zum Gleiten wird deutlich, wenn durch äußere Einw. krit. Ausschaidungen in eine gröbere Form gebracht werden u., dies allerdings nur kurzzeitig, nach Wärmebehandlung oder aber auch nach Kaltverformung. Außerdem besteht noch die Möglichkeit der Anlagerung der Ausschaidungen an schon vorhandene nicht hemmend wirkende Kristallite gleicher oder anderer Art. — Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 105—08. März/April 1950. Rheinhausen.) HABEL. 6408

Eduard Houdremont und Hans Schrader, *Verspröden von phosphorreicherer Stählen beim Anlassen*. An unlegierten u. an Cr-Ni-Stählen wurde die Wrkg. erhöhter P-Gehh. auf die Zähigkeit im vergüteten Zustand untersucht. Dabei konnten Versprödungsvorgänge nicht nur im Temperaturgebiet der Anlaßsprödigkeit, sondern auch bei wesentlich tieferen Temp. bis herab zur Raumtemp. beobachtet werden. Ein kleiner Rückgang der Kerbzähigkeit, der bei allen Stählen eintrat, wurde als Folge einer Carbidausscheidung gedeutet. Davon abzutrennen war eine stärkere Versprödung, die mit zunehmendem P-Geh. zu tieferen Temp. verschoben wurde. Der bekannte Rückgang der Zähigkeit bei hohen P-Gehh. konnte auf eine kurzzeitig ablaufende Versprödung zurückgeführt werden, da eine weitgehende Angleichung gelang, wenn die Zeit zwischen Wärmebehandlung u. Prüfung auf ein Mindestmaß gedrückt wurde. Eine Senkung des C-Geh. brachte keine grundsätzliche Änderung, sondern nur eine Verminderung der Empfindlichkeit, da entweder längere Zeit oder erhöhte Anlaßtemp. zur Auslösung erforderlich wurden. Es scheint, daß Anlaßsprödigkeit u. P-Versprödung dasselbe sind u. daß es sich in beiden Fällen um eine in Kristalleigerungen sich abspielende Versprödung durch Ausschaidungen handelt. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 97—104. März/April 1950. Essen.) HABEL. 6410

Herwart Opitz und Karl Krümmel, *Die Bedeutung des Feinziehschleifens (Superfinish)*. Entw. u. Stand des Verf., das gegenüber dem Ziehschleifen u. Honen als ein beschleunigtes Einlaufverf. angesehen werden kann. — Schrifttum. (Z. Ver. dtsh. Ing. 91. 417—24. 1/9. 1949. Aachen bzw. Reydt.) HABEL. 6410

Marjorie E. Whitaker, *Die Rückgewinnung von Zusatzmetallen beim Schmelzen von Kupferlegierungsschrott*. Die BRITISH NON-FERROUS METALS RES. ASSOC. gibt einen Überblick über die veröffentlichten Methoden der Gewinnung von Zn, Sn, Pb, Ni u. Cd aus Cu-Abfällen, die in Deutschland, England u. Amerika angewendet werden. Die elektrolyt. Behandlung wird nicht berührt. Geschildert wird das Verblasen mit Luft u. anderen Gasen, das Verdampfen des Zn, die Gewinnung des Flugstaubes u. seine Verarbeitung. Die Angaben über deutsche Werke stützen sich auf die Berichte des BRITISH INTELLIGENCE OBJECTIVES SUB-COMMITTEE. (Metallurgia [Manchester] 40. 295—304. Okt. 1949.) STEIN. 6432

W. J. Kroll, *Industrielle Erzeugung von schmiedbarem Titan und Zirkon*. Schmiedbares metall. Ti wird industriell erzeugt durch Zers. von Ilmenit durch H_2SO_4 , der eine Hydrolyse der erhaltenen Lsgg. folgt. Das hierbei gewonnene Titanoxyd wird in Ggw. von zerkleinertem C bei 750° nach dem Verf. der I. G. FARBENINDUSTRIE chloriert. Das hierbei entstehende Tetrachlorid ($TiCl_4$) wird durch Mg in Ggw. eines neutralen Gases (He) reduziert. Die Red. wird in einem ölgefeuerten Sonderofen durchgeführt. Infolge der Abwesenheit von O_2 bei der Herst. ist das erhaltene Metall verformbar. Die Erzeugung von Zr verläuft auf dem Wege der Bldg. von Carbid, welches chloriert wird u. nach Reinigung durch Mg unter He-Gas red. wird. Die Trennung des metall. Zr von $MgCl_2$ erfolgt durch Verdampfung. Beschrieben werden im einzelnen die verschied. Vorrichtungen. Da das metall. Zr u. Ti bei seiner Weiterverarbeitung nicht mit O_2 u. N_2 in Berührung kommen

darf, werden die erhaltenen Metallblöcke mit einer dichten Eisenschutzhülle umgeben u. darauf verformt. — Schriftumsangaben. (Rev. Métallurg. 47. 1—18. Jan. 1950.)

HOCHSTEIN. 6436

W. B. Pearson, *Vanadin und seine Legierungen. Ein Überblick über vorhergegangene Arbeiten*. Es werden die chem. u. physikal. Eigg. des Metalls V, bes. in bezug auf die Verwendung von Schutzgasen u. hitzebeständigen Werkstoffen für die Erhaltung des Metalls bei hohen Temp. erörtert. V hat ein körperzentriertes kub. Gefüge u. die Bestimmungen der Gitterkonstanten wird besprochen. Beschrieben werden vier Verff. zur Herst. des Metalls: Die aluminotherm. Meth.; die Ca-Red. von Pentoxyd; die therm. Zers. von Di-Jodid u. die H_2 -Red. der Chloride. Verarbeitbares V kann durch die letzten drei Verff. erhalten werden. Die Legierungen von V werden in drei Klassen eingeteilt u. besprochen: 1. V-Legierungen mit O_2 , N_2 , C u. H_2 ; 2. Ferro-Vanadin-Legierungen u. 3. V-Legierungen mit verschied. anderen Elementen (Cu, Ag, Hg, Al, As, Se u. Mg). Besprochen werden experimentelle Verff. zur Aufstellung von Zustandsschaubildern der reinen V-Legierungen. — Schriftumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 164. 149—59. Febr. 1950. Oxford, Anorgan. Chem. Labor.)

HOCHSTEIN. 6440

J. Hérenguel, *Mikrographische Untersuchung der Erstarrungs-Texturen von Aluminium mit einem Reinheitsgrad von 99,5% (Heterogenitätstextur)*. Die mkr. Beobachtung von Heterogenitätstexturen auf unverarbeiteten Blöcken von erstarrtem Al mit einem Reinheitsgrad von 99,5% zeigt, daß die ausgeschiedenen Phasen sich nach einer Art lokalisieren, die mit der Orientierungstextur eng verbunden ist. Im Innern eines Kornes bilden sich die Ausscheidungen auf den Flächengruppen {100}. Zwischen diesen Flächengruppen können Metalllamellen in einer einzigen Phase beobachtet werden, die mitunter die Körner ganz durchsetzen. Auf den Blöcken lokalisiert sich ein Angriff zur Erzeugung von Korrosionsfiguren nach elektrolyt. oder mechan. Polierung bei seinem Auftreten ganz deutlich in bezug auf die Bestandteile in der ausgeschiedenen Phase. Man kann noch eine Lokalisierung in dem Falle beobachten, wo die Komponente nicht existiert. Diese Lokalisierung rührt von den Unterschieden in einer einzigen Phase her. Wenn eine Homogenisierung verwirklicht wird, wird der Angriff für Korrosionsfigurenbldg. gleichförmig. (Rev. Métallurg. 47. 29—38. Jan. 1950.)

HOCHSTEIN. 6442

H. F. James, *Hochfeste Aluminium-Magnesium-Gußlegierung*. Ausgehend von Rein-Al (99,7%) u. Mg soll zunächst ohne Kreislaufmaterial gattiert werden. Der elektr. Widerstandsofen mit Graphittiegel, sowie die neuerdings entwickelten Klein-Induktionsöfen, bei entsprechender Vorsicht auch der ölbeheizte Tiegelofen, sind geeignet. Es soll möglichst aus dem Ofen gegossen werden, da Umgießen in die Pfanne leicht Oxidhäute einbringt. Die Gießtemp. liegt bei $690 \pm 10^\circ$. Wenig Flußmittel (70% NaCl, 30% $CaCl_2$) wird zum Abdecken benutzt. Ein Formsand mit 6—8% Borsäure folgender Körnung ist geeignet: 0,3 mm (17%), 0,2 mm (58%), 0,1 mm (25%), wozu 75% Quarzsand der Körnung 0,3 mm (3%), 0,2 mm (17%), 0,1 mm (56%) u. 0,05 mm (11%) zugesetzt sind. Bezogen auf den Quarzsand werden 5% Binder zugesetzt; der Wassergeh. beträgt 5—7%, die Gasdurchlässigkeit soll 50—70 (AFA) betragen. Zum wirbelfreien Füllen wird die Form beim Gießen um 45° geneigt. Die Warmbehandlung umfaßt 15—20std. Salzbadglühen bei 425° mit Abschreckung in einem Mineralölbad von 150° . Um Warmrisse zu vermeiden, wird erst nach 2 Stdn. ausgeleert. Die Festigkeit beträgt 30 kg/mm bei 12% Dehnung. (Foundry 78. Nr. 3. 87. 196. März 1950.)

KRÄMER. 6442

H. Bernstorff und F. Moser, *Untersuchungen für die Bedeutung des Begriffes „Füll-dichte“ als Kenngröße für die Eigenschaften von Metallpulvern*. Das Füllvol. (Dimension $cm^3/100$ g) ist abhängig von Korngröße u. Pulverart. Der Streubereich dieser Abhängigkeit wurde an verschied. Pulvern ermittelt. Die kugelige Form eines kompakten Kornes ermöglicht hierbei die dichteste Packung. Die Streuung der Einzelmessungen läßt Schlüsse auf die Ungleichmäßigkeit der Pulver zu, so daß geringere Streuungen bei feinerem Pulver auf größere Gleichmäßigkeit deuten. Wichtig ist die Beachtung von Unregelmäßigkeiten bei Pulvern, die zu Preßkörpern verarbeitet werden sollen. Der Einfl. von Glühbehandlung u. Graphitzusatz wird studiert. Als Materialkennwert hat die Füllhöhe ihrer vielseitigen Beeinflussbarkeit wegen nur beschränkte Bedeutung. (Arch. Metallkunde 3. 317 bis 323. Sept. 1949.)

V. RITTBERG. 6474

R. Kieffer, *Über die Verwendbarkeit von Zirkoncarbide und Thoriumcarbide in gesinterten Hartmetallegerungen*. Zur Prüfung der Eignung von ZrC u. ThC_2 für Sinterhartmetalle werden die Carbide aus reinen Oxyden durch Karburieren mit Ruß hergestellt u. aus ihnen Mischkristalle von ZrC mit VC , NbC , TaC , Mo_2C u. WC bereitet. Vorzugsweise an mit Co gebundenen, druckgesinterten Körpern wurden Härtevergleiche u. Best. der Zerspannungsleistungen durchgeführt. Die Härte des ZrC liegt wenig unter der des TiC u. WC . Durch Zulegieren von TiC in Mengen von 4—16% zu WC -Co-Legierungen werden die genormten

Hartlegierungen *S 1*, *S 2* u. *S 3* erhalten. Wird das TiC in diesen Legierungen durch gleiche Mengen ZrC ersetzt, so werden wohl brauchbare, aber gegenüber den genormten Hartmetallen geringerwertige Legierungen erhalten. Wird der WC-Co-Legierung die 1,7—2fache Menge des üblichen TiC-Geh. an ZrC in Form von vorgebildeten Mischkristallen zugesetzt, so erhält man weitgehend gleichwertige Hartlegierungen mit fast übereinstimmender Zerspansungsleistung. Das ThC₂ hat nichtmetall., salzartige Eigenschaften. Sinterkörper aus 90% ThC₂ mit 10% Co zeigen erdigen Bruch u. sind für Zerspansungszwecke nicht geeignet. Hartmetallegerungen aus WC-ThC₂-Co mit 4—16% ThC₂ weisen ebenfalls erdigen Bruch auf u. sind ungenügend dicht gesintert. Die Verwendung von ThC₂ in Sinterhartmetallegerungen muß daher als aussichtslos angesehen werden. (Metall 4. 132—36. April 1950. Reutte in Tirol.) MEYER-WILDHAGEN. 6476

Maximilian Lang, *Schneidleistungsversuche mit in- und ausländischen Hartmetallen*. Mit den deutschen Hartmetallen *S 1*, *S 3*, *F 1*, *H 1* u. *H 2* u. mit 14 ausländ. Hartmetallen werden Zerspansungsverss. an Stahl St. 50.11, legiertem Stahl von 105 kg/mm² Festigkeit, Gußeisen mit 200 u. 440 Brinell sowie an Hartguß mit 100 Short durchgeführt, die sich auf Verschleiß-, Feindreh- u. Einzahnfräverss. zur Ermittlung der Zähigkeit erstrecken. Bei den Drehverss. erwies sich *S 1* hinsichtlich Verschleißfestigkeit den anderen Hartmetallen gegenüber als überlegen; *S 3* ist bei hohen u. mittleren Schnittgeschwindigkeiten ebenfalls überlegen. Bei Feindrehverss. auf Stahl mit 105 kg/mm² Festigkeit steht innerhalb der *S 1*-ähnlichen Legierungen das deutsche Hartmetall an der Spitze; *F 1* u. eine amerikan. Sorte sind gleichwertig. Die Spitzenqualität *F 2* war hier gar nicht eingesetzt. Bei Einzahnfräverss. hat *S 3* die größte Verschleißfestigkeit. Die Drehverss. an Gußeisen zeigen, daß *H 1* mit den ausländ. Hartmetallen leistungsgleich ist; *H 2* ist den ausländ. überlegen. Es ergibt sich somit, daß bei den vergleichbaren Sorten jeweils das deutsche Hartmetall zumindest gleiche Leistungen aufweist. Von einer Überlegenheit ausländ. Hartmetalle kann also nicht die Rede sein. (Werkstatt u. Betrieb 83. 41—47. Febr. 1950. München.) MEYER-WILDHAGEN. 6476

United States Gypsum Co., Chicago, Ill., übert. von: Brainard W. Nies, Loch Arbour, N. J., und Edward W. Duffy, Chicago, Ill., V. St. A., *Formmasse*. Eine Gipsmasse mit einem Zusatz von 1% Leim, 1% CaSO₄·2H₂O-Pulver u. 0,35% Al₂(SO₄), ergab eine Abbindezeit von 28 Min. u. eine Abbindeausdehnung von 1,2%. Durch diese Ausdehnung kann die Schwindung von Gußstücken ganz oder zum Teil ausgeglichen werden. — Diagramm. (A. P. 2 494 403 vom 19/9. 1945, ausg. 10/1. 1950.) BÜLTMANN. 6383

Austenal Laboratories, Inc., New-York, übert. von: Roy C. Feagin, Flushing, N. Y., V. St. A., *Gießformen*. Zum Herstellen einer feuerfesten Gießform mit einem hoch hitzebeständigen Überzug wird ein zerstörbares Modell, z. B. aus Wachs, mit bestimmten Stoffen überzogen. Dies geschieht z. B. durch Eintauchen in eine Mischung, bestehend aus W., Glycerin, Wasserglas, Salzsäure, Ammonalginatlg., Octylalkohol, Zirkon u. einem Netzmittel. Nachdem der Überzug getrocknet ist, wird das Modell in üblicher Weise eingeformt u. sodann zerstört. An der Wandung des entstandenen Formhohlraumes haftet nunmehr der hitzebeständige Überzug. — Abbildungen. (A. P. 2 491 096 vom 31/8. 1945, ausg. 13/12. 1949.) BÜLTMANN. 6383

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Charles E. Hemminger, Westfield, N. J., V. St. A., *Zweistufige Reduktion von Eisenerz im Staubfließverfahren*. In einer ersten Stufe wird das in einem Reaktionsbehälter auf einer durchlocherten Platte aus feuerfestem Material gelagerte, fein verteilte oxyd. Eisenerz (Fe₂O₃) bei Temp. von 1600 bis 1800° F (870—985° C) unter Einleiten von KW-stoffgas, bes. CH₄, im Staubfließverf. zu FeO reduziert. Das Reaktionsprod. wird schwebend in dem Gas in einen zweiten gleichen Reaktionsbehälter getragen u. dort wird in einer zweiten Stufe bei einer Temp. von 1100—1300° F (595—705° C) das FeO mit einem in der Hauptsache aus H₂ bestehendem Gase zu Fe weiterreduziert. Das metall. Fe fällt dabei als Pulver an. — Zeichnung. (A. P. 2 481 217 vom 3/6. 1947, ausg. 6/9. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 6391

Sulphide Ore Process Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: John R. Cain, South Strafford, V., V. St. A., *Elektrolytische Eisengewinnung*. Die Elektrolyse wird durchgeführt unter Verwendung einer unösl. Anode mit Diaphragma u. einem Anolyten, in dem das Verhältnis von FeCl₂ zu FeCl₃ wie 100 zu 2—30 beträgt u. dessen p_H-Wert unter 2 liegt, während das Verhältnis von FeCl₂ zu FeCl₃ im Katholyten wie 100 zu 0,1—2 ist. Der Anolyt wird kontinuierlich aus der Zelle abgeführt, sodann mit FeS in Form von Magnetkies enthaltendem Eisenerz in Berührung gebracht, wobei das Eisenerz immer im Überschuß vorhanden sein muß, damit sich das Fe als FeCl₂ löst, u. das FeCl₂ zu FeCl₃ red. wird, bis das Verhältnis von FeCl₂ zu FeCl₃ 100 zu 2—0,5 beträgt. Dann wird die Laugelsg. zum Sieden erhitzt, um evtl. in Lsg. befindliches Cu auszufällen u. filtriert,

um Cu, unlöslich. Rückstand u. ungelöstes FeS abzutrennen u. schließlich in den Katholyten, also im Kreislauf, in die Zelle zurückgeführt. Nach A. P. 2 503 235 kann das Verf. auch ohne Diaphragma, aber unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt werden. — Verfahrensschaubilder. (A. P. 2 503 234 u. 2 503 235 vom 13/3. 1946, ausg. 11/4. 1950.)

MEYER-WILDHAGEN. 6391

Carborundum Co., übert. von: Robert W. Stohr, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Metallurgisches Brikkett* besteht aus SiC, einem Bindemittel u. Teilchen aus Vermiculit, z. B. aus 83(%) SiC, 16 Portlandzement u. 1 Vermiculit. — Geeignet als Zusatz zur Gußeisenschmelze. — Zeichnung. (A. P. 2 497 745 vom 28/8. 1948, ausg. 14/2. 1950.)

HABELL. 6403

Waterbury Farrel Foundry & Machine Co., übert. von: Henry C. Griggs und Laurence J. Litalien, Waterbury, Conn., V. St. A., *Hersteller von grauem Gußeisen*. Der Schmelze wird eine F-Verb. in einer Kapsel zugesetzt, vorzugsweise eine F-Verb. mit Cu oder B, z. B. 0,25% Kupferfluorid (CuF₂·2H₂O) oder Kaliumfluorborat (KBF₄). — Verbesserung der Zugfestigkeit, D., Bearbeitbarkeit u. Verschleißfestigkeit. Schlibbilder. (A. P. 2 494 238 vom 26/5. 1948, ausg. 10/1. 1950.)

HABELL. 6403

Robert R. Campbell, Muskegon, Mich., V. St. A., *Wärmebehandlung von Gußeisen*. welches Primärcarbid oder freien Zementit enthält. Die Gußstücke werden von 1000° F (540° C) schnell auf 1900—2100° F (1040—1150° C) erhitzt, dort 2—20 Min. gehalten, schnell auf 900—1500° F (480—815° C) abgekühlt u. dort 10—60 Min. gehalten. — Das Gußeisen erhält durch diese kurze Behandlung gute Bearbeitbarkeits- u. hohe Festigkeitseigenschaften. — Zeichnung u. Diagramm. (A. P. 2 493 339 vom 17/7. 1946, ausg. 3/1. 1950.)

HABELL. 6403

Christian Kluijtmans, Boussieu, Bourgoin, Frankreich, *Herstellen von Schwarzkernguß*. Weißer Temperroßguß wird legiert mit bis zu je 0,3% Al + Ca + Ti. Der Rohguß wird schnell auf 900—950° erhitzt, dort bis zu 24 Stdn. gehalten, langsam bis auf 650° in ca. 15 Stdn. u. dann n. bis auf Raumtemp. abgekühlt. — Der fertige Temperguß besitzt sehr feines Graphit u. Ferrit u. ist leicht bearbeitbar u. duktil. (A. P. 2 501 059 vom 30/1. 1947, ausg. 21/3. 1950. F. Prior. 20/9. 1946.)

HABELL. 6407

Air Reduction Co., Inc., übert. von: George V. Slottman, New York, N. Y., V. St. A., *Entkohlen von Stahlschmelzen*. Der C-Geh. wird im SIEMENS-MARTIN-Ofen bis auf ca. 0,25% red., dann wird der fl. Stahl in einen schmalen, aber tiefen Durchflußbehälter gebracht, von dessen Boden aus ein Gas, welches mehr als 45% O₂ enthält, hochperlt, so daß eine weitere wesentliche Entkohlung erreicht wird. — Zeichnung. (A. P. 2 502 284 vom 22/11. 1947, ausg. 28/3. 1950.)

HABELL. 6409

General Electric Co., New York, übert. von: Lee E. Osman, Marblehead, Mass., V. St. A., *Eisenlegierung für hohe Temperaturen* enthält 0,25—0,35(%) C, 16—20 Cr, 12—36 Ni, 0,45—1,2 Be, 1—1,75 Mn, 1,75—2,25 Mo, 0,7—1,1 Nb, 0,4—0,6 Si u. 0,8 bis 1,2 W. Beispiele: 0,3 C, 17 Cr, 13 Ni, 0,8 Be, 1,5 Mn, 2 Mo, 0,8 Nb, 0,5 Si u. 1 W oder 0,3 C, 18 Cr, 30 Ni, 0,9 Be, 1,1 Mn, 2 Mo, 0,4 Si, 1 W. — Bes. geeignet für Turbinenlaufräder in Übertverdichtern. (A. P. 2 492 761 vom 7/11. 1947, ausg. 27/12. 1949.)

HABELL. 6411

United States Steel Corp., Delaware, übert. von: Rufus E. Zimmermann, Short Hills, N. J., V. St. A., *Stahl für erhöhte Temperaturen*. Zur Verhinderung der Graphitisierung in niedrig gekohlten Mo-Stählen mit 0,05—0,2(%) C, 0,5—1,5 Mo u. mindestens 0,02 Rest-Al wird dem Stahl Ti in einer Menge von mindestens dem 2fachen, jedoch unter dem 4fachen des C-Geh. zugesetzt, um die Hälfte bis 2 Drittel des C stabil als Carbid zu binden, ohne daß die Perlitbildung verhindert wird. (A. P. 2 491 021 vom 21/5. 1948, ausg. 13/12. 1949.)

HABELL. 6411

American Steel and Wire Co. of New Jersey, N. J., übert. von: James R. Thompson, Shaker Heights, O., V. St. A., *Stahl für Stahlwolle* besteht aus bis 0,25(%) C, 0,65 bis 0,95 Mn, bis 0,05 S, bis 0,11 P, 0,004—0,015 N u. 0,01—0,04 Bi u. ist vorzugsweise im bas. SIEMENS-MARTIN-Ofen erschmolzen. Beispiel: 0,13 C, 0,91 Mn, 0,086 P, 0,043 S, 0,007 N, 0,016 Bi, Rest Fe. (A. P. 2 492 019 vom 30/1. 1947, ausg. 20/12. 1949.)

HABELL. 6411

Paul Lecompte, Versailles, Frankreich, *Ternäre Legierungen* bestehen aus Zn, Sn u. Al, in denen das Verhältnis von Zn zu Sn 3,0384—3,75 betragen soll u. die 0,15—6,9% Al enthalten. Eine bevorzugte Zus. wird erhalten aus 71,1(%) Zn, 23,4 Sn u. 4,8 Al, wobei sämtliche Metalle techn. rein verwendet werden. Die Legierungen, die bei 304,6 bis 347,2° schm. u. die eine D. von 7,15 aufweisen, sind dünnfl., widerstandsfähig gegen H₂O, O₂, CO₂ u. S-haltige Gase, weisen amorphe Struktur auf, erstarren ohne Rückstand u. eignen sich bes. zur Herst. von Kinderspielzeug u. für kleine Gußstücke. (Schwz. P. 265 898 vom 27/2. 1947, ausg. 1/4. 1950. F. Prior. 18/5. 1946 u. 2/1. 1947.)

MEYER-WILDHAGEN. 6427

Imperial Chemical Industries Ltd., London, Kupferlegierungen enthalten 5–30 (%) Ni, 5–30 Mn, 0,05–5 Fe, Rest Cu. Man kann den Legierungen bis zu 5% eines der Elemente Mg, P, Cr, Ag, Ba, Ca, Cd oder Sn zusetzen; die Gesamtmenge dieser zusätzlichen Elemente soll 10% nicht übersteigen. Die Legierungen besitzen im weichen Zustande eine bes. hohe Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion, bes. gegen Korrosion durch Seewasser. Durch Wärmebehandlung wird eine Härte erhalten, die bei den bisher bekannten Legierungen dieser Art nicht erzielt werden kann; auch im gehärteten Zustande besitzen sie eine gute Beständigkeit gegen Korrosion. Zur Erzielung optimaler Korrosionsbeständigkeit werden die Legierungen einem Lösungsglühen unter ihrem F., bes. bei 950–750°, unterworfen u. hierauf abgeschreckt. Zur Erzielung harter Legierungen werden diese nach dem Lösungsglühen u. nach dem Abschrecken einer Ausscheidungshärtung durch Tempern bei 300–600° unterworfen. Die erreichte Härte kann noch durch Kaltbearbeitung verbessert werden. (Schw. P. 265 897 vom 22/1. 1946, ausg. 1/4. 1950. E. Prior. 17/10. 1941.)

MEYER-WILDHAGEN. 6433

Reinhard Stroumann, Waldenburg (Basel-Land), Schweiz, Für Uhrenfedern geeignete Legierungen enthalten als Hauptbestandteile Fe, Ni u. Co in Mengen von insgesamt höchstens 80%, mindestens ein Metall der Gruppe Cr, Mo u. W von höchstens 30% u. ferner als härtende Zusätze Be, Ti u. C von insgesamt höchstens 5%. Ferner können die Legierungen Mn, Si, V, Cu u./oder Al in Mengen von insgesamt bis zu 8% enthalten. Mit den Legierungen lassen sich in bezug auf Bearbeitbarkeit u. Elastizität der Federn befriedigende Ergebnisse erzielen, ferner sind sie rosticher u. antimagnetisch. Eine bevorzugte Legierung besteht z. B. aus 16(%) Fe, 36 Ni, 20 Co, 16 Cr, 7 Mo, 0,8 Be, 1,8 Ti, 0,15 C, 2,05 Mn u. 0,2 Si. (Schw. P. 265 255 vom 23/4. 1947, ausg. 1/3. 1950.)

MEYER-WILDHAGEN. 6435

W. Crafts and J. L. Lamont, Hardenability and Steel Selection. London: Isaac Pitman & Sons. 1950. (279 S.) s. 35,—.

O. H. Henry and G. E. Claussen, Welding Metallurgy. 2nd ed. New York: The American Welding Society. 1949. (505 S.) § 2,50.

E. C. Rollason, Metallurgy for Engineers. London: Edward Arnold & Co. 1949. (339 S.) s. 16,—.

IX. Organische Industrie.

Frederick F. Rust und William E. Vaughan, Oxydation von Kohlenwasserstoffen, katalysiert durch Bromwasserstoff. Übersicht. Die homogene Gasphasenoxydation niedriger KW-stoffe wird durch die Anwesenheit von Bromwasserstoff stark modifiziert. Bei Ggw. dieses Katalysators werden Äthan hauptsächlich zu Essigsäure, geradkettige Olefine zu Ketonen u. Verbb. mit verzweigten Ketten zum größten Teil zu stabilen Peroxyden umgesetzt. Der Charakter des Endprod. ist hauptsächlich bestimmt durch die am stärksten reaktionsfähige C—H-Bindung im Molekül. Durch die Zugabe von HBr wird die Reaktionstemp. erniedrigt; die reaktionsfähigen Peroxyde werden dadurch stabiler, u. der Oxydationsverlauf wird in der Weise verändert, daß die unerwünschten Abbau-Rkk. auf ein Minimum herabgedrückt werden. (Ind. Engng. Chem., 41. 2595–97. Nov. 1949.)

DIETL. 6600

E. R. Bell, F. H. Dickey, J. H. Raley, F. F. Rust und W. E. Vaughan, Oxydation von Verbindungen mit verzweigten Ketten. (Oxydation von Kohlenwasserstoffen, katalysiert durch Bromwasserstoff.) (Vgl. vorst. Ref.) Bei der durch HBr katalysierten Oxydation von Isobutan entstanden ein a. tert.-Butylhydroperoxyd, Di-tert.-butylperoxyd u. tert.-Butylalkohol. Die Umsätze bei 155–160° u. 2–4% HBr betragen je Durchgang durch die Versuchsaapp. 85–90%. Bei Abwesenheit des Katalysators tritt unter den gleichen Arbeitsbedingungen keine bemerkenswerte Oxydation ein. Untersucht wurde noch die Oxydation von Isopentan, 2,3-Dimethylbutan, Isobutylchlorid, Isobutylbromid u. Isopropylchlorid. (Ind. Engng. Chem. 41. 2597–2604. Nov. 1949.)

DIETL. 6600

P. J. Nawrocki, J. H. Raley, F. F. Rust und W. E. Vaughan, Oxydation von geradkettigen Verbindungen. (Oxydation von Kohlenwasserstoffen, katalysiert durch Bromwasserstoff.) (Vgl. die vorst. Ref.) Bei der durch HBr katalysierten Oxydation von Propan wird Aceton mit Ausbeuten von 75% u. mehr erhalten. Die Rk. ist wahrscheinlich auf die intermediäre Bldg. eines Peroxyds zurückzuführen. Trotz der Unterschiede in den Endprodd. verläuft also die Oxydation der verzweigt- u. der geradkettigen KW-stoffe anscheinend nach dem gleichen Reaktionsmechanismus. Der Unterschied liegt nur in dem verschied. Verh. der tert. u. sek. Alkylhydroperoxyde. Ferner wird über die Versuchsergebnisse bei der Oxydation von Propan, Butan, Neohexan, n-Propylbromid, n-Butylbromid u. Naphthenen berichtet. (Ind. Engng. Chem. 41. 2604–08. Nov. 1949.)

DIETL. 660

E. R. Bell, G. E. Irish, J. H. Raley, F. F. Rust und W. E. Vaughan, Oxydation von Äthan und analogen Verbindungen. (Oxydation von Kohlenwasserstoffen, katalysiert durch Bromwasserstoff.) (Vgl. die vorst. Reff.) Die durch HBr katalysierte Oxydation von Äthan gibt hohe Ausbeuten von Essigsäure. Diese wird anscheinend gebildet über eine als Zwischenprod. auftretende Peroxydverbindung. Nach dem gleichen Verf. können Äthylen u. Äthylbromid in Essigsäure bzw. Bromessigsäure u. Propan in Propionsäure umgewandelt werden. Methan hingegen ist so widerstandsfähig, daß selbst nach 6 Stdn. u. bei 306° nur kleine Mengen organ. Bromide die einzigen Prodd. zu sein scheinen. Die Ausbeuten an Essigsäure betragen ungefähr 75% bei 220°. Außerdem wurden hier aber auch organ. Bromide gebildet, als wichtigstes Äthylbromid. Diese Verb., die auch zu Essigsäure oxydiert werden kann, wirkt als Beschleuniger. (Ind. Engng. Chem. 41. 2609—12. Nov. 1949. Emeryville, Calif., Shell Dev. Comp.) DIETL. 6600

B. Barnett, E. R. Bell, F. H. Dickey, F. F. Rust und W. E. Vaughan, Oxydation aromatischer Verbindungen. (Oxydation von Kohlenwasserstoffen, katalysiert durch Bromwasserstoff.) (Vgl. die vorst. Reff.) Es wird gezeigt, daß sich die Oxydation arom. Verbb. in Ggw. von HBr in bezug auf den Reaktionsmechanismus nach den Regeln richtet, wie sie bei den aliph. Verbb. gefunden wurden. Die Verteilung der Prodd. ist jedoch hier komplizierter u. die Gleichförmigkeit der Rk. weniger auffällig. Es werden bei dieser Oxydation die erwarteten Säuren oder Ketone erhalten, wenn prim. oder sek. Wasserstoffatome an den Seitenketten angegriffen werden. Diese Rkk. werden jedoch modifiziert durch die Spaltung der angenommenen Peroxydzwischenprodd., um dann Phenole, aliph. Ketone oder Säuren zu liefern. Werden tert. Wasserstoffatome angegriffen, wie z. B. in Cumol, dann ist die Spaltungs-Rk. vorherrschend; Nebenprodd. entstehen bei der Oxydation arom. Verbb. ebenso wie bei den Paraffinen. So werden beispielsweise Halogenide durch direkte Bromierung gebildet. HBr ist schließlich auch als Katalysator zur Oxydation von Alkylbenzolen in fl. Phase geeignet. (Ind. Engng. Chem. 41. 2612—16. Nov. 1949.) DIETL. 6600

H. J. Hepp, F. P. Spessard und J. H. Randall, Äthan-Pyrolyse. Äthan wurde in einem mit Kupfer überzogenen Stahlrohr innerhalb eines Temperaturbereiches von 950 bis 1050° gerackt. Unter diesen Bedingungen waren Wasserstoff u. Äthylen die Hauptprodd., aber auch Acetylen u. Butadien bildeten sich in beträchtlichen Mengen. Die Konz. des Äthylens im Crackgas steigt mit fortschreitender Äthanerackung bei 1000° auf einen Maximalwert von 37% bei 83%ig. Zers. des Äthans. In gleichem Sinne steigt auch die Konz. von Acetylen. Sie erreicht unter drast. Bedingungen 3,4%. Außer der Aufklärung über die Zus. der erhaltenen Prodd. wurden noch einige Daten über die Geschwindigkeit der Crackung erhalten. Auf Grund dieser u. der Literaturdaten wird dann eine einfache Wechselbeziehung zwischen den Ausbeuten unter den Crackbedingungen für Temp. von 610° aufwärts entwickelt. (Ind. Engng. Chem. 41. 2531—35. Nov. 1949. Bartlesville, Okla., Phillips Petroleum Comp.) DIETL. 6600

Union Chimique Belge, S. A., Belgien, Herstellung von Vinylchlorid durch Überleiten eines Gasmisches von C_2H_2 u. HCl-Gas bei ca. 100° über einen Katalysator, welcher HgCl u. ein Metalloxyd der 4. Gruppe des period. Syst. enthält, z. B. Ti- oder Th-Oxyd. (F. P. 955 806 vom 18/11. 1947, ausg. 19/1. 1950. Belg. Prior. 19/11. 1946.)

F. MÜLLER. 520

Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny & Cirey, übert. von: Alfred Jean Denis Henri Marie de Vaissière, Paris, Frankreich, Herstellung von Vinylchlorid durch Überleiten von Acetylen u. HCl über einen Hg-Vanadat (I)-Katalysator. I kann Aktivkohle einverleibt sein. Die Herst. des Katalysators kann durch Imprägnieren eines porösen Trägers mit einer V-Verb. u. einem Hg-Salz erfolgen, die miteinander I zu bilden vermögen. (Can. P. 463 904 vom 6/8. 1945, ausg. 2/3. 1950. F. Prior. 7/12. 1942.)

GANZLIN. 520

Standard Oil Development Co., übert. von: Samuel W. Wilson, Baton Rouge, La., V. St. A., Extraktion von Diolefinen, z. B. von Butadien. Die das Olefin enthaltenden KW-stoffe werden mit einer ammoniakal. Lsg. von Cu-Acetat behandelt; dann wird die das Olefin enthaltende Cu-Lsg. abgetrennt. Man wäscht die nicht in Lsg. gegangenen KW-stoffe mit W., erhitzt zur Olefingewinnung die ammoniakal. Cu-Lsg., wäscht das Olefin mit W., vereinigt die beiden Waschwässer, die NH_3 - u. NH_4 -Acetat enthalten, fügt ihnen überschüssiges NaOH zu u. behandelt sie, zur Gewinnung des NH_3 , mit Dampf. — Vorrichtung. (A. P. 2 483 863 vom 6/7. 1945, ausg. 4/10. 1949.)

BRÖSAMLE. 520

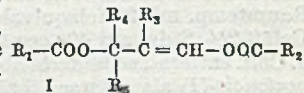
N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland, Herstellung von Sauerstoffverbindungen von Kohlenwasserstoffen, besonders von Alkoholen, aus Olefinkohlenwasserstoffen durch Behandlung mit CO und H_2 unter Druck in zwei Stufen. Dabei entstehen in der ersten

Stufe Oxoverbb., bes. Aldehydc, welche in der zweiten Stufe in Ggw. eines Hydrierungs-katalysators, z. B. eines Co-Katalysators, mit H₂, welcher frei von CO ist, bes. zu den entsprechenden Alkoholen red. werden. Beide Verfahrensstufen werden in einem Hochdruckbehälter mit getrennten Reaktionskammern durchgeführt. Die Arbeitstemp. in beiden Verfahrensstufen ist wenig unterschiedlich. Die Oxo-Rk. wird bei 50—300°, bes. bei 100—200°, u. die Hydrierung bei 100—350°, bes. bei 150—250°, durchgeführt. Der Druck ist im wesentlichen der gleiche. Er liegt bei 100—300 at. (F. P. 956 067 vom 28/11. 1947, ausg. 24/1. 1950. Holl. Prior. 15/1. 1947.) F. MÜLLER. 560

Canadian Industries Ltd., Montreal, Can., u. E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Willis F. Brondyke und Joseph A. Monier, V. St. A., *Katalytische Oxydation von Methanol zu Formaldehyd* mit einem Gemisch von O₂ mit einem indifferenten Gas, worin der O₂-Geh. unter 10,9 Vol.-% liegt. Das Gewichtsverhältnis des Methanols in dem Reaktionsgemisch beträgt mindestens 10 bzw. 14 zu 1. (Can. P. 462364 vom 15/4. 1944, ausg. 10/1. 1950.) F. MÜLLER. 660

Schering Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von β-Oxycarbonylverbindungen und von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen durch Umsetzung von Carbonylverbb., welche 2 C-Atome weniger enthalten als die gewünschten Verbb., mit Organometallallylverbb., z. B. mit einem Allylmagnesiumhalogenid, in Ggw. von überschüssigem Metall, z. B. Magnesium. — Allylmagnesiumbromid u. Butanol-1-on-3 werden in äther. Lsg. umgesetzt unter Bldg. von 3-Allylbutandiol-1.3. Dieses wird in Äthylacetat gelöst u. unter Kühlung mit Ozon behandelt. Anschließend wird mit Zn-Staub reduziert. Man erhält das 3-Methylpentandiol-3.5-al-1 [HO·CH₂·CH₂·C(CH₃)(OH)CH₂·CHO]. — 1 Mol 3-Allylbutandiol-1.3 wird mit 1,1 Mol Essigsäureanhydrid u. etwas Na-Acetat 1 Stde. bei 60° erwärmt. Nach Zusatz von Äthylacetat wird bei —60° ozonisiert u. danach wird das Ozonisierungsprod. in Ggw. von Pd als Katalysator bei 25° hydriert. Dabei bildet sich der β-Acetoxyäthylcrotonaldehyd. — 80 g Allyl-Mg-bromid werden mit 64 g 6-Methylheptanon-2 kondensiert. Dabei entsteht ein rohes Allylcarbinol, welches mit Ozon oxydiert wird. Das Oxydationsprod. wird fraktioniert. Als erste Fraktion erhält man 3.7-Dimethylocten-2-al-1 (5.6-Dihydrociträt), welches ein Semicarbazon (F. 140—143°) bildet. Die zweite Fraktion enthält das 3.7-Dimethyloctanol-3-al-1 (Semicarbazon F. 137—138°). Bei der Dest. in Ggw. von Al-Phosphat wird W. abgespalten unter Bldg. von 5.6-Dihydrociträt (Kp.₁₂ 97—98°). — Aus Allyl-Mg-bromid u. Butyraldehyd entsteht Propylallylcarbinol (Kp.₁₃ 68—72°). Dieses wird ozonisiert u. da ach mit Zn-Staub in Eisessigsig. reduziert. Bei fraktionierter Dest. erhält man als erste Fraktion Hexen-2-al-1 (Semicarbazon F. 173°) u. als zweite Fraktion Hexanol-3-al-1 (n_D²⁰ 1,4580), welches durch Wasserspaltung beim Erhitzen mit Al-Phosphat den ungesätt. Aldehyd, das Hexenal, bildet. Semicarbazon davon F. 172 bis 173°. (F. P. 956 240 vom 19/5. 1944, ausg. 26/1. 1950. D. Prior. 20/5. 1943.) F. MÜLLER. 690

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij. (Erfinder: Curtis W. Smith und Douglas G. Norton), Holland, Herstellung von ungesättigten Diestern von der allg. nebenst. Formel I, worin R₁ u. R₂ organ. Reste sind. R₃, R₄ u. R₅ sind H oder ein organ. Rest. Man geht aus von 1.1-Diacyloxy-2-alkenen, z. B. von 1.1-Diacetoxy-2-propen (II), u. isomerisiert diese in Ggw. von Isomerisierungskatalysatoren zu den 1.3-Diacyloxy-1-alkenen (III), z. B. 1.3-Diacetoxypropen (IV).



Durch katalyt. Hydrierung von III wird die Doppelbindung abgesätt. u. man erhält die entsprechenden Ester des 1.3-Glykols, also aus IV das Diacetat des Trimethylenglykols. — In gleicher Weise erhält man aus dem 1.1-Diacetoxy-2-methyl-2-propen das 1.3-Diacetoxy-2-methylpropen u. aus 1.1-Diacetoxy-2-buten das 1.3-Diacetoxy-1-buten. — Als Isomerisierungskatalysatoren kommen in Betracht z. B. H₂SO₄, H₃PO₄, HPO₃, HCl, p-Toluolsulfonsäure, Dichloressigsäure, ZnCl₂, MgCl₂ u. NaH₂PO₄. — Ein Gemisch aus 100 (Teilen) 1.1-Diacetoxy-2-methyl-2-propen, 5 Essigsäureanhydrid u. 1,4 einer 10%ig. Lsg. von H₂SO₄ in Ae. wird 2 Stdn. bei 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Na-Acetat die H₂SO₄ gebunden u. fraktioniert. Dabei erhält man das 1.3-Diacetoxy-2-methylpropen (Kp.₂ 75—78°). Bei der katalyt. Hydrierung mit RANEY-Nickel entsteht daraus das Diacetat des 2-Methyl-1.3-propandiols. — Die bei dem vorbeschriebenen Verf. als Ausgangsstoffe benutzten 1.1-Diacyloxy-2-alkene lassen sich weiterhin mit einer Carbonsäure in Ggw. eines sauren Katalysators, wie H₂SO₄ oder H₃PO₄, unter Bldg. eines Triesters der 1.1.3-Triacyloxyalkanreihe umsetzen, wobei die Carbonsäure sich an die olefin. Doppelbindung in 2-Stellung anlagert. — Ein Gemisch aus 100 (Gewichts-teilen) 1.1-Diacetoxy-2-propen, 38 Eisessig u. 1,4 einer 10 Vol.-%ig. H₂SO₄ in Ae. wird 18 Stdn. bei 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen u. nach Zusatz von 0,5 Na-Acetat erhält man durch fraktionierte Dest. das 1.1.3-Triacetoxypropan (Kp._{0,6} 90—98°). Bei nochmaliger Dest. Kp._{0,5} 100—101°. — In analoger Weise wird aus 1.1-Diacetoxy-2-

methyl-2-propen u. äquimol. Mengen Essigsäure das *2-Methyl-1.1.3-triacetoxypropan* erhalten. — Die Triester lassen sich durch katalyt. Hydrierung bei 50–350° unter Druck, z. B. in Ggw. eines Ni-, Fe- oder Co-Katalysators, in die Diester der Alkandiole überführen. — 1.1.3-Triacetoxypropan wird mit RANEY-Nickel bei 150° u. 105 at. bei hydriert. Dabei entsteht das *Diacetat* vom *1.3-Propandiol*. — Die als Ausgangsstoffe verwendeten 1.1.3-Diacyloxy-2-alkene werden hergestellt aus ungesätt. Aldehyden, welche in α,β -Stellung ungesätt. sind, durch Umsetzung mit einem Säureanhydrid in Ggw. eines sauren Katalysators, wie H₂SO₄, H₃PO₄, Oxalsäure, SnCl₂, ZnCl₂, FeCl₃. — Z. B. wird Acrolein in Ggw. von 0,1% H₂SO₄ mit Essigsäureanhydrid umgesetzt. Dabei entsteht das 1.1-Diacetoxy-2-propen, welches ohne isoliert zu werden, durch Zugabe von Eisessig u. Einw. 18 Stdn. bei 50° in das 1.1.3-Triacetoxypropan übergeht. (F. P. 955 470 u. 955 471 vom 12/11. 1947, ausg. 12/1. 1950. A. Prior. 12/11. 1946.) F. MÜLLER. 810

Ciba Soc. An., Schweiz, *Herstellung von Diaminodiphenylharnstoffen* durch Umsetzung von Diaminobenzolverbb., welche die Aminogruppen nicht in Orthostellung enthalten, mit Harnstoff in einem wss. Medium in Ggw. von H₂SO₄. — *m*-Phenylendiamin wird mit 38,5%ig. H₂SO₄ zusammengegeben, wobei die Temp. auf 65–70° steigt. Nach Zusatz von Harnstoff wird 32 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. dabei gerührt. Es entsteht das *3.3'-Diaminodiphenylharnstoffsulfat*. (F. P. 955 442 vom 10/11. 1947, ausg. 11/1. 1950. Schwz. Prior. 18/11. 1946.) F. MÜLLER. 880

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werke: *Badische Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigs-hafen a. Rh., *Herstellung von Xanthogen- und Trithiocarbonsäureestern*. Man stellt nach bekannter Meth. die Alkalisalze der genannten Säuren aus Ätzalkali, einem Alkohol bzw. Mercaptan u. CS₂ in einem Überschuß des entsprechenden Alkohols oder Mercaptans her, neutralisiert überschüssiges Alkali mit der berechneten Menge Benzoesäure oder einer analogen Säure u. läßt eine Polyhalogenverb. auf die Lsg. der Salze einwirken. Dabei soll die Temp. von 100° nicht überschritten werden. — In 500 (Teile) Isononylalkohol (I) werden zunächst 78 Ätzkali u. danach 106 CS₂ eingerührt (Temp. 35°), 3 Benzoesäure u. schließlich 68,5 Äthylchlorid zugesetzt, wobei die Temp. auf 80–90° ansteigt, dann wird 2–3 Stdn. bei dieser Temp. weitergerührt. Abgeschiedenes NaCl wird mit W. ausgewaschen, überschüssiger I unter vermindertem Druck abdestilliert. Man erhält 270 *Isononylester der Äthylenbisdithiocarbonsäure*. (F. P. 953 775 vom 27/5. 1946, ausg. 13/12. 1949.) GANZLIN. 880

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Herstellung der Chlorameisensäureester von Salzen der Aminoalkohole mit Aminomercaptanen*. Man erhält die neuen Verb. durch Einw. von Phosgen (I) im Überschuß, gegebenenfalls von Chlorameisensäureestern, auf Salze der genannten Aminoverbb. mit starken Säuren, wie HCl, Trichloressigsäure, Propan-, Heptan-, Dodecan-, Cyclohexan-, Xylol-, Cymol-, Tetrahydronaphthalinsulfonsäure, Butylphosphorsäure. — Wird z. B. 5-Aminopentanol-(1) mit 33%ig. wss. Butan-1-sulfonsäure neutralisiert, unter vermindertem Druck das W. entfernt, nach Zugabe von 4 Teilen Chlf. 1 Teil zur Beseitigung letzter Spuren von W. wieder abdest. u. bei Raumtemp. mit 2 Moläquivalenten I über Nacht stehen gelassen, dann im geschlossenen Gefäß 2½ Stdn. auf 40° erwärmt u. zuletzt unter vermindertem Druck überschüssiges I u. Chlf. entfernt, so hinterbleibt der *Chlorameisensäureester des butansulfonsauren 5-Aminopentanol-(1)* als schwach bräunlich gefärbter Sirup. Der Ester des entsprechend hergestellten *Hydrochlorids* ist farblos. Das mit Anilin sich bildende Phenylurethan dient zur Identifizierung. — Der auf ähnliche Weise erhältliche farblose Sirup des *Chlorameisensäureesters vom 5-Methylaminopentanol-(1)-hydrochlorid* erstarrt unter Vakuum langsam kristallin, ebenso der des *5-Aminopentanol-(1)-hydrochlorids*, im zugeschmolzenen Rohr F. 70–75°. (F. P. 958 279 vom 1/7. 1944, ausg. 27/1. 1950. D. Prior. 1/7. 1943.) GANZLIN. 920

Merck & Co., Inc. (Erfinder: Oscar H. Johnson), V. St. A., *Herstellung von α -Phenylacetamido- β,β -diäthoxypropionsäure* aus α -Amino- β,β -diäthoxypropionsäure u. Phenylacetylchlorid in wss. alkal. Lsg., bes. von NaHCO₃. — Die Säure wird auch als Erdalkalisalz, z. B. als Ba-Salz, aus dem Chlorhydrat des α -Amino- β,β -diäthoxypropionsäurenitrils (I) mit Ba(OH)₂ hergestellt, isoliert u. daraus mit CO₂ die freie Säure gewonnen. — Die Verb. I wird hergestellt aus α -Amino- β,β -diäthoxyäthanol u. HCN u. Nachbehandlung mit HCl-Gas in alkoh. Lösung. (F. P. 955 843 vom 19/11. 1947, ausg. 19/1. 1950. A. Prior. 19/11. 1946.) F. MÜLLER. 940

Comp. Francaise Thomson-Houston, Frankreich, und Charles P. Haber, V. St. A., *Herstellung von Cyclosilazanen* der allg. Formel [(CH₃)₂Si-NH]_n, wobei n = 3 oder 4 sein kann, durch Behandeln von Dimethyldichlorsilan (I) mit wasserfreiem NH₃ in fl. oder Gasform. — Zu 500 (Volumenteilen) wasserfreiem fl. NH₃ setzt man (in einem mittels Aceton-CO₂-Schneegemisch gekühltem Glasgefäß) langsam 140 I, läßt überschüssiges

NH₃ abdunsten, trennt die gebildeten Polysilazane vom NH₄Cl durch Benzolextraktion u. fraktioniert. Man erhält mit 60% Ausbeute *Hexamethylcyclotrisilazan*, [(CH₃)₂-Si-NH]₃, Kp.₇₅₅ 188°, F. 10°, n_D²⁰ 1,4448, D.₂₀ 0,9196, u. *Oktamethylcyclotetrasilazan*, [(CH₃)₂-Si-NH]₄, Kp.₇₅₅ 225°, F. 97°, n_D²⁰ 1,4448, D.₂₀ 0,9196, neben ca. 5% höher polymeren Silazanen mit 35% Ausbeute. — Zu den gleichen Prodd. u. Ausbeuten gelangt man bei Behandlung von I in wasserfreiem Bzl. mit NH₃-Gas. — In analoger Weise sollen sich auch die entsprechenden *Äthylpolysilazane* herstellen lassen. Die Prodd. sind wasserabweisend. (F. P. 954 567 vom 22/10. 1947, ausg. 28/12. 1949. A. Prior. 22/10. 1946.)

GANZLIN. 950

Comp. Française Thomson-Houston, Frankreich (Erfinder: Robert O. Sauer und Charles E. Reed, V. St. A.), *Trennung von Gemischen aus Tetrachlorsilan und Trimethylchlorstlan* durch azeotrope fraktionierte Dest. unter Zugabe von Aceto- oder Acrylonitril. — Mit Acetonitril dest. das Trimethylchlorstlan bei 56° azeotrop über, während mit Acrylonitril das Tetrachlorsilan bei 51,2° übergeht. (F. P. 955 351 vom 2/8. 1947, ausg. 11/1. 1950. A. Prior. 23/6. 1943.)

F. MÜLLER. 950

Comp. Française Thomson-Houston, Frankreich, Charles A. Burkhard und Winton S. Padnode, V. St. A., *Stabilisieren von flüssigen Methylpolysiloxanen*. Diese durch Hydrolyse von Dimethyldihalogenosilan erhältlichen Verb. neigen dazu, bei Temp. von 200 bis 300° in Ggw. von Luft in kurzer Zeit zu gelieren. Durch Zusatz kleiner Mengen von Keten (I) oder eines Polymeren in Mengen von 0,05—4 Gew.-%, meist 0,5—2 Gew.-%, gelingt es, diese Eig. zu beseitigen u. dadurch ihre Brauchbarkeit als *Schmiermittel* u. *Dielektrikum* wesentlich zu verbessern. — Wird z. B. in ein durch Hydrolyse von 1 Liter Dimethyldichlorsilan in 4 Liter W. erhaltenes fl. Dimethylpolysiloxan solange I eingeleitet, bis 0,6 Gew.-% absorbiert sind (nach ca. 4 Stdn.), so zeigt eine auf 200° erhitzte Probe noch nach 264 Stdn. keine Veränderung, während das nicht stabilisierte Öl bereits nach 48 Stdn. geliert. Durch Beseitigen aller bis 160° übergehenden Anteile läßt sich die Beständigkeit der Öle noch weiter erhöhen. (F. P. 953 471 vom 24/9. 1947, ausg. 7/12. 1949. A. Prior. 28/9. 1946.)

GANZLIN. 950

Frank J. Sowa, Cranford, N. J., V. St. A., *Reaktionsprodukte aus organischen Siliciumverbindungen und Estern von Oxyssäuren*. Neutrale Ester der Weinsäure u. Milchsäure werden im Mol-Verhältnis 1 : 0,3—3 mit siliciumorgan. Verb. der Formel R_ySiX_z umgesetzt (wobei R ein Alkylrest, X ein Halogenatom oder ein Alkoxyrest ist u. y = 1 oder 2 u. z = 2 oder 3, die 4. Si-Valenz mit R, X oder H besetzt ist). — 65 g Diamyldiäthoxysilan u. 51,5 g Diäthyltartrat werden 2 Stdn. erhitzt, wobei die Dampftemp. mittels Rückflußkühlers unterhalb 110° gehalten wird. 23 g A. dest. dabei ab. Das verbleibende heiße Reaktionsgemisch wird dann vermindertem Druck ausgesetzt; es hinterbleiben 95 g eines viscosen, homogenen Prod., das als Weichmacher für Nitrocellulose verwendet werden kann. — Weitere Beispiele: Umsetzung von Monoamyltrichlorsilan mit Äthyllactat u. von Diamyldiäthoxysilan mit Äthyllactat. (A. P. 2 486 993 vom 10/1. 1947, ausg. 1/11. 1949.)

BRÜSAMLE. 950

Solvay & Cie., Belgien, *Herstellung von Hexachlorcyclohexan* (I). Wird bei der Darst. von I (aus Bzl. u. Cl₂ im Licht) in Ggw. eines inerten Lösungsm. gearbeitet, bes. CCl₄, so läßt sich die Bldg. von Substitutionsprodd. u. damit HCl-Abscheidung völlig verhindern. Es sind Temp. zwischen dem E. für Bzl. u. dem des Gemisches aus Bzl. u. CCl₄ einzuhalten. Das eutekt. Gemisch enthält 15% Bzl., E. —47°. Man arbeitet zweckmäßig mit konz. Benzollsg., in der Benzolkristalle suspendiert sind, welche im Zuge der Bldg. von I in Lsg. gehen. — In 300 g eines Gemisches aus 70% CCl₄ u. 30% Bzl., im Reaktionsgefäß ohne katalyt. Eigg. unter CO₂-Zufuhr auf —20° gehalten, leitet man bei Hg-Dampflicht innerhalb von 40 Min. 84 g Cl₂-Gas ein, dem 10% CO₂ zugesetzt sind. HCl wird nicht gebildet, das Prod. ist neutral. Mittels Wasserdampf wird geruchfreies I erhalten, eine weitere Reinigung ist nicht erforderlich. — Weiteres Beispiel. (F. P. 953 635 vom 30/9. 1947, ausg. 9/12. 1949. Belg. Prior. 20/11. 1946.)

GANZLIN. 1810

Solvay & Cie., Belgien, *Herstellung von Hexachlorcyclohexan* durch Chlorieren von Bzl. in Ggw. von Kunstlicht bei Temp., welche unterhalb + 6°, der Kristalltemp. des reinen Bzl., liegen. (F. P. 955 979 vom 25/11. 1947, ausg. 23/1. 1950. Belg. Prior. 17/1. 1947.)

F. MÜLLER. 1810

Établissements Lambiotte Frères, Frankreich, *Herstellung von Methyl-1-cyclopentanon-2* aus Methyl-1-cyclopentan-2-on-3 (I) durch Einw. von Na-Amalgam in alkal. Medium, wobei das Amalgam im Entstehungszustande (durch Elektrolyse erhalten) verwendet wird. Für die Elektrolyse wird eine Hg-Kathode u. eine Na-Salzlsg., z. B. von Na₂SO₄, als Elektrolyt verwendet. — Zeichnung. (F. P. 956 392 vom 6/11. 1947, ausg. 30/1. 1950.)

F. MÜLLER. 1860

General Aniline & Film Corp. und Marvin Omar Shrader, V. St. A., *4-Acylamino-1,8-naphthalimide* verleihen Lacken, Harzen u. Lösungsmitteln im ultravioletten Licht

eine bläuliche Fluoreszenz. Ihre Herst. erfolgt nach an sich bekannter Meth. durch Kondensation von 4-Nitronaphthalsäureanhydrid (I) mit NH₃, prim. aliphat. oder aromat. Aminen, Alkanolaminen oder Aminosäuren, Red. der Nitro- zur Aminogruppe u. Amidierung mittels Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurechloriden. — Erhitzt man z. B. 50 (Teile) I, 50 n-Butylamin (II) u. 300 Essigsäure unter Rückfluß, bis alles in Lsg. gegangen ist, versetzt bei 100° in 1—2 Stdn. mit 25 Eisenpulver u. nach Zusatz von 100 Essigsäureanhydrid unter Rückfluß bis zur Beendigung der Rk., läßt erkalten, filtriert, wäscht mit Essigsäure u. übergießt mit W., so erhält man das 4-Acetylamino-N-n-butyl-1.8-naphthalimid als fast weißes Prod., in Eisessig umgelöst, F. 231—232°. — In analoger Weise unter Verwendung von n-Octylamin an Stelle von II: 4-Acetylamino-N-n-octyl-1.8-naphthalimid, aus Eisessig, F. 186—187°; bei Verwendung von n-Tetradecylamin: 4-Acetylamino-N-n-tetradecyl-1.8-naphthalimid, F. 165—166°; von n-Octadecylamin: 4-Acetylamino-N-n-octadecyl-1.8-naphthalimid, F. 154—156°; aus 4-Amino-N-n-butyl-1.8-naphthalimid u. Benzoylchlorid in Bzl. in Ggw. von Spuren Pyridin: 4-Benzoylamino-N-n-butyl-1.8-naphthalimid, aus Essigsäure, F. 226°. — 25 weitere Acylverb. werden ohne Angabe der FF. aufgeführt. (F. P. 958 523 vom 3/12. 1947, ausg. 1/2. 1950. A. Prior. 5/12. 1946.)

GANZLIN. 2700

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von 1.3-disubstituierten Thiohydantoinen. Die für die Synth. von Farbstoffen, bes. Sensibilisierungsfarbstoffen, wie Merocyaninen, wertvollen Verb. erhält man durch Kondensation von substituierten Senfölen mit N-monosubstituierten Aminoessigsäureamiden oder ihren Salzen in neutralem oder alkal. Milieu u. Verseifung der Säureamidgruppe mit Säure. — Man erwärmt z. B. ein Gemisch von 138 (g) Monoäthylaminoessigsäureamid, HCl u. 75 Methylsenfö (I) in 800 cm³ CH₃OH mit 62 KOH in 400 cm³ W. 2—3 Stdn. unter Rückfluß, verseift nach Zugabe von 170 cm³ konz. Salzsäure durch 2—3std. weitere Erwärmung, dest. CH₃OH ab, extrahiert mit Ae., trocknet den Extrakt, verjagt den Ae. u. fraktioniert das zurückgebliebene 1-Methyl-3-methylthiohydantoin, Kristallisationspunkt P_{c₀₋₇}: 151—153°. — Analog: 1-Propyl-3-äthylthiohydantoin, aus Propylaminoessigsäureamid, HCl u. Äthylsenfö (II), orangegelbes Öl, krist. nicht bei Raumtemp., Kristallisationspunkt P_{c₁}: 144 bis 146°; 1-n-Butyl-3-äthylthiohydantoin, aus n-Butylaminoessigsäureamid, HCl u. II, gelborangefarbenes Öl, krist. nicht bei Raumtemp., Kristallisationspunkt P_{c₁}: 155—157°; 1-Phenyl-3-äthylthiohydantoin, aus Phenylaminoessigsäureamid, HCl u. II, rosa Kristalle aus Methylheptan, F. 100°; 1-Benzyl-3-äthylthiohydantoin, aus Benzylaminoessigsäureamid, HCl u. II, schwach rosa Kristalle aus Bzl.-Methylheptan, F. 82°; 1-Benzyl-3-methylthiohydantoin, aus Benzylaminoessigsäureamid, HCl u. I, F. 74°; 1-Acetylpropyl-3-äthylthiohydantoin, aus Acetylpropylaminoessigsäureamid, HCl u. II, Kristallisationspunkt P_{c₁}: 188—192°; 1-Dimethylaminopropyl-3-methylthiohydantoin, aus Dimethylaminopropylaminoessigsäureamid, HCl u. I, Öl, das sich ohne weiteres zur Herst. von Sensibilisierungsfarbstoffen verwenden läßt; ebenso 1-Pyrrolidinopropyl-3-methylthiohydantoin, aus Pyrrolidinopropylaminoessigsäureamid, HCl u. I, orangefarbenes Öl. (F. P. 956 150 vom 2/2. 1944, ausg. 25/1. 1950.)

GANZLIN. 3102

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: John G. M. Brewner, David G. Jones und Arthur W. Ch. Taylor, Norton-on-Tees, England, Herstellung von Tetrahydropyran aus Dihydropyran durch katalyt. Hydrierung in der Dampfphase in Ggw. eines Nickelkatalysators bei 100—300°. Als Katalysatoren können auch andere Metalle aus der 8. Gruppe des period. Syst., z. B. Fe oder Co, verwendet werden. (Can. P. 463 193 vom 8/2. 1943, ausg. 14/2. 1950.)

F. MÜLLER. 3201

Roger Adams, Urbana, Ill., V. St. A., Herstellung von Tetrahydrodibenzopyranen durch Kondensation eines R₁-Cyclohexanon-2-carboxylates mit einem 1.3-Dioxy-5-R₂CH₂-benzols u. Überführen des gebildeten Pyrons mittels R-GRIGNARD-Reagens in das entsprechende Tetrahydro-6-dibenzopyran (R = niederer Alkylwert, R₁ = H oder niederer Alkylrest, R₂ = H oder Alkylrest mit 1—10 C-Atomen). — Aus 5-Methylcyclohexanon-2-carboxylat u. 1.3-Dioxy-5-amylobenzol u. Behandlung des Kondensationsprod. mit Methylmagnesiumhalogenid erhält man 1-Oxy-3-n-amy-6.6.9-trimethyl-7.8.9.10-tetrahydro-6-dibenzopyran. (Can. P. 463 366 vom 26/1. 1942, ausg. 28/2. 1950.)

GANZLIN. 3201

Wisconsin Alumni Research Foundation, übert. von: Mark A. Stakmann und Karl Paul Link, Madison, Wisc., V. St. A., Herstellung von 4-Oxycumarinen durch Kondensation von Acylsalicylsäureestern mittels Alkalimetall bei Temp. zwischen 220 bis 280° in einem inerten KW-stoff mit Kp. > 260°. Aus Acetylsalicylsäuremethylester erhält man so das unsubstituierte 4-Oxycumarin. (Can. P. 463 084 vom 28/9. 1942, ausg. 7/2. 1950.)

GANZLIN. 3201

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: John H. Fletcher, Greenwich, Conn., V. St. A., 2-Methyl-3-amino-4.5-di-(aminomethyl)-pyridin erhält man aus 2-Methyl-

3-nitro-4.5-di-(cyano)-6-chlor(brom)-pyridin (I) in einem Lösungsm., wie A., in Ggw. von $\frac{1}{2}$ —1 Gewichtsteil eines Pd-Katalysators (Pd-Kohle) durch Einw. von 2—10 Moll. H₂SO₄ u. ca. 8 Moll. H₂ pro Mol I. (Can. P. 463 817 vom 15/12. 1945, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 5/11. 1945.) GANZLIN. 3221

Allied Chemical & Dye Corp., New York, N. Y., übert. von: Wilber Teeters, Bergenfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Pyridincarbonsäuren* durch katalyt. Oxydation von Chinolin- oder Isochinolinverb., die am arom. Kern eine oxydierbare Gruppe enthalten, mit überschüssiger H₂SO₄ bei Temp. von mindestens 200° in Ggw. von freiem Halogen, Halogenwasserstoff bzw. Halogenverb., die diese mit H₂SO₄ bei 50° zu bilden vermögen. Isochinolin liefert *Cinchomeronsäure*, Chinolin die *Nicotinsäure* (bei Temp. zwischen 295—315°). Der H₂SO₄-Überschuß soll 33—100% betragen, der Katalysator-Zusatz 0,5—25% der Chinolinverbindung. Man kann das Chinolin auch mit einer kleineren Menge H₂SO₄ unter Zusatz von Gelen u. Alkalibromid nach u. nach dem auf 295—315° erhitzten Hauptanteil der H₂SO₄ zusetzen. — Vgl. auch A. P. 2 436 660; C. 1949. II. 1232. (Can. P. 463 812 vom 31/5. 1943, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 9/10. 1942.) GANZLIN. 3221

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Napoleon Arthur Laury und Victor L. King, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Herstellung von Nicotinsäure durch Oxydation von N-heterocyclischen Verbindungen*. Alkalihydroxyd wird mit mindestens einer Mn-Verb., wie Mn-Oxyden, -Hydroxyden oder -Salzen erhitzt, u. das Reaktionsprod. in wss. Aufschwemmung solange mit Cl behandelt, wie überschüssiges Alkali vorhanden ist. N-heterocycl., einen Pyridinkern mit oxydablem Substituenten enthaltende Verb., genannt wird der Rückstand aus der Nicotinoxydation mit HNO₃ u. 4-Nitro-(3-pyridyl)-pyrazol, werden mit der beschriebenen Aufschwemmung erhitzt, das Gemisch wird filtriert u. aus dem Filtrat Nicotinsäure gewonnen. (Can. P. 463 813 vom 28/6. 1943, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 9/7. 1942.) GANZLIN. 3221

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Moses L. Crossley und Theodore F. Scholz, Plainfield, N. J., Victor L. King und Elmore H. Northey, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Herstellung von Nicotinsäurenitril (I)*, Bei der Herst. von I aus 3-Brompyridin (II) u. CuCN (III) unter Rückfluß soll III allmählich u. derart zugesetzt werden, daß das Gemisch siedet. Das Reaktionsprod. wird mit W. überdeckt, die sich dabei bildenden kleinen Kugeln einer komplexen Cu-I-Verb. werden gesammelt, feucht zu einer dicken Paste zerdrückt u. in wss. Aufschwemmung zur Zers. der Komplexverb. mit H₂S, Alkalihydrosulfid, Sulfid, Cyaniden oder Hydroxyden behandelt. Nach Abscheiden der anorgan. Cu-Verb., z. B. durch Aussalzen, wird I durch Extraktion mit einem leicht sd. organ. Lösungsm. usw. isoliert. (Can. P. 463 816 vom 9/5. 1945, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 9/8. 1944.) GANZLIN. 3221

Paul W. Garbo, Chicago, Ill., V. St. A., *Amidieren von Pyridinmonocarbonsäuren* durch Einw. von 2 Moll. Harnstoff auf 1 Mol der Säure bzw. ihr Ammoniumsalz bei Temp. zwischen 150—280° in Ggw. eines Katalysators, der B oder ein Element der 5. oder 6. Gruppe des period. Syst. enthält. *Nicotinamid* erhält man so z. B. aus Nicotincarbonsäure oder ihrem Ammoniumsalz bei Temp. zwischen 170—230° in Ggw. von Borsäure. (Can. P. 463 777 vom 21/10. 1943, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 31/12. 1942.) GANZLIN. 3221

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

C. O. Clark, *Altes und Neues vom Walken und Waschen*. Vortrag über die Geschichte der Anwendung von Fullererde als Textilhilfsmittel beim Färben u. Ausrüsten von Wollwaren. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 187—90. März 1950.) ZAHN. 7006

A. H. Knight, *Die neuere Entwicklung von Azofarbstoffen*. 2. Mitt. *Farbstoffe für Acetatseide und Nylon*. (1. vgl. C. 1950. II. 341) Der Vortrag behandelt die Geschichte der Entw. neuer Farbstoffe (I) im Verlaufe der letzten 20 Jahre mit folgenden Überschriften: Farbstoffe für Acetatseiden (Ionamin-I; Dispergierte wasserunlös. I; Wasserlös. I für Acetatseide). Farbstoffe für Nylon u. Perlon. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 169—77. März 1950. Imp. Chemical Industries Ltd.) ZAHN. 7020

Philip Walter Smith, *Beobachtungen über anomale Lichtechnheiten einiger gefärbter Textilien*. Eine Diskussion der verschied. Verh. gewisser substantiver u. Küpenfarbstoffe bei der Belichtung auf verschied. Faserstoffen sowie der Wrkg. von Kunstharzeinlagerungen gegen das Knittern auf Färbungen mit substantiven, Küpen- u. Azofarbstoffen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 743—47. Dez. 1949. Lancashire, James Hardcastle & Co. Ltd.) ZAHN. 7026

B. Edwin Blaisdell, *Photochemie der aromatischen Azoverbindungen in organischen Lösungsmitteln*. Der photochem. Abbau von Azobenzol u. 4-Amino-4-nitroazobenzol in Isopropanol u. Isooctan wurde untersucht. Das Ausbleichen der Farbstoffe beruht auf

einer Rk. mit H (aus dem Lösungsm.), wobei die Azogruppen in ein substituiertes Hydrazin u. später substituiertes Anilin übergeht. In Ggw. von O₂ erfolgt eine photosensibilisierte Oxydation des Lösungsm., welche das Ausbleichen des Farbstoffs inhibiert, solange O₂ noch nicht verbraucht ist. Die Geschwindigkeit der O₂-Aufnahme nimmt während der Belichtung zu, auch wenn der Farbstoff abgebaut worden ist. In diesem Fall treten als Oxydationsprodd. Aceton, aliphatische Säuren u. CO₂ auf. Die chem. Vorgänge beim Ausbleichen sowie die Kinetik werden ausführlich diskutiert. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 618—28. Dez. 1949. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.) ZAHN. 7052

Carbide and Carbon Chemicals Corp. (Erfinder: Theophilus A. Feild jr. und Archie G. Schoonover), V. St. A., *Färben von Textilfasern*. Fasern, Fäden, Gewebe aus Vinylpolymeren, die durch Copolymerisation eines Vinylhalogenids mit Acrylnitril erhalten werden, ca. 45—80% Vinylchlorid enthalten u. eine spezif. Viscosität von 1,5—6 bei 20° haben, färbt man mit sauren, bas. u. direkten Farbstoffen, vorteilhaft unter Zusatz von geringen Mengen Seife u. Na-Metapyrophosphat bei 100° nicht wesentlich überschreitenden Temp. u. erhitzt hierauf feucht unter Druck, 1,4 kg/cm², auf 105—125°. Man erhält kräftige Färbungen von guter Echtheit. Beim Färben unter den üblichen Bedingungen werden diese Fasern nur schwach oder gar nicht angefärbt. (F. P. 954 752 vom 29/10. 1947, ausg. 30/12. 1949. A. Prior. 30/10. 1946.) FRANZ. 7021

Imperial Chemical Industries Ltd., Großbritannien. *Zeugdruckverfahren*. Man verwendet eine Druckpaste, die eine stabilisierte Diazoverb., eine Kupplungsverb., ein Amin mit Lösungsvermögen für beide Komponenten, z. B. β -Diäthylaminoäthanol (I) oder Morpholin, u. einen aliphat. Ester, z. B. Diäthyltartrat (II), Äthylactat, Diisopropyltartrat, Dimethylsuccinat, enthält. Auf diese Weise wird die Säurebehandlung vor oder nach dem Druck u. die nachträgliche Trocknung vermieden. Die Diazoverbb. können anti-Diazotate, Diazoamino- oder Diazoiminoverbb. sein, u. als Kupplungskomponenten kommen bes. die Arylamide der 2,3-Oxynaphthoesäure u. Acetessigsäure in Betracht. — Man löst z. B. 6 (Teile) einer Mischung aus Di-(acetoacet)-o-tolidid u. der Diazoiminoverb. aus 4-Chlor-2-toluidin u. Sarkosin in 12 I, 0,5 II u. 21,5 W. u. versetzt mit 60 Traganthverdünnung (8%ig.). Bedruckt man hiermit ein Baumwollgewebe, trocknet, behandelt 15 Min. mit Dampf, spült, seift, spült u. trocknet, so erhält man ein volles klares Gelb. — Weitere Beispiele. (F. P. 953 500 vom 25/9. 1947, ausg. 7/12. 1949. E. Prior. 25/9. 1946.)

HOPPE. 7023

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: William Henry von Glahn und Clemens Streck, Londonville, N. Y., V. St. A., *Stabilisieren von aromatischen Diazoverbindungen* durch Bldg. von Doppelsalzen mit einem Mg-, Cd- oder Zn-Salz u. einer freien Sulfonsäure, bes. einer Naphthalinmono- oder -polysulfonsäure oder Benzolsulfonsäure. — Um in Farbe- u. Druckverf. stabile Diazosalze zu erhalten, setzt man ihnen aliphat. Sulfonsäuren u. lösl. Salze derselben von der allg. Formel R·(CH₂)_n·SO₃H zu, in der n eine ganze Zahl bis 4, R = H, Halogen, SO₃H, COOH u. OH bedeuten kann; z. B. kann man ein stabiles Doppelsalz aus Diazo-2,5-dichloranilin, ZnCl₂ u. dem Dinatriumsalz der Äthandisulfonsäure erhalten. (Can. PP. 463 021 u. 463 022, beide vom 23/7. 1947, ausg. 7/2. 1950. A. Prior. 18/8. 1939, 20/9. 1940.) GANZLIN. 7023

Ciba Soc. An., Schweiz, *Monoazofarbstoffe*. Man kuppelt ein diazotiertes 1-Oxy-2-amino-4-nitro-6-acylaminobenzol mit einem Oxybenzol, das in o-Stellung zur OH-Gruppe kuppelt, oder man verwendet 4,6-Dinitro-2-amino-1-oxybenzol (I) als Diazo-komponente, red. nach der Kupplung eine Nitrogruppe u. acyliert die Aminogruppe. Die Farbstoffe können zum Färben u. Drucken bes. tier. Fasern, wie Wolle (W), Seide u. Leder verwendet werden. Bes. wertvolle Prodd. erhält man durch Behandlung der Farbstoffe in Substanz, im Färbebad oder auf der Faser mit metallabgebenden Mitteln. — Der Farbstoff 4-Nitro-6-acetyl-amino-2-amino-1-oxybenzol → p-Kresol (II) färbt W aus saurem Bade in braunroten Tönen, die beim Nachchromieren in ein tiefes echtes Braun übergehen. Einen Farbstoff mit gleichen Eig. erhält man durch partielle Red. des Farbstoffs I → II mit NaSH u. Acylierung mit Essigsäureanhydrid. (F. P. 953 642 vom 30/9. 1947, ausg. 9/12. 1949. Schw. Prior. 1/10. 1946.) HOPPE. 7053

Ciba Soc An., Schweiz, *Herstellung von metallhaltigen Azofarbstoffen*. Man behandelt o-Alkoxy-o'-oxyazosulfonsäuren, die mindestens 2 Azogruppen enthalten, mit Metall abgebenden Mitteln in Ggw. von aliphat., OH-Gruppen enthaltenden Aminen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolaminen, bis die Alkyle der Alkoxygruppen abgespalten sind. Die als Ausgangsmaterial dienenden Farbstoffe erhält man durch Kuppeln von tetrazotiertem 4,4'-Diamino-3,3'-dialkoxydiphenyl mit Kupplungskomponenten, die in o-Stellung zu einer OH-Gruppe kuppeln können. Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich durch ihre Reinheit aus, da sie keine grau färbenden Verunreinigungen enthalten, sie färben Cellulosefaser, wie Baumwolle, regenerierte Cellulose in sehr reinen lebhaften meist grünstichig

blauen Tönen an. — Man erhitzt das Na-Salz des aus tetrazotiertem 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminodiphenyl u. 2 Moll. 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfonsäure in sodaalkal. Lsg. erhältlichen Farbstoffes in W. mit Diäthanolamin, einer Lsg. von CuSO₄ in NH₃ 14 Stdn. auf 80—90° u. salzt aus; er färbt lichtecht grünstichig blau. Bei Verwendung anderer Aminonaphtholsulfonsäuren oder Oxynaphthalinsulfonsäuren erhält man ähnliche Farbstoffe. (F. P. 954 282 vom 15/10. 1947, ausg. 21/12. 1949. Schwz. Priorr. 17/10. 1946 u. 4/8. 1947.)

FRANZ. 7053

General Aniline & Film Corp., V. St. A., Herstellung von Cu-haltigen Disazofarbstoffen. Man kuppelt tetrazotiertes 4,4'-Diamino-3,3'-dimethoxydiphenyl mit 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphthalin-4,6-disulfonsäure teilweise in schwach alkal. Lsg. u. 1 Mol 1-Amino-8-oxynaphthalin-2,4-disulfonsäure in etwas stärker alkal. Lsg. u. erhitzt den erhaltenen Disazofarbstoff mit einer alkal. Lsg. Cu-abgebender Verbb., bis die CH₃-Gruppen abgespalten sind. Der Farbstoff färbt Baumwolle grünstichig blau mit sehr guter Lichtechtigkeit, die, im Gegensatz zu anderen Färbungen, auch erhalten bleibt, wenn die gefärbte Faser mit knitterfest machenden Stoffen, wie Harnstoff-Formaldehydharzes, nachbehandelt ist. (F. P. 954 319 vom 16/10. 1947, ausg. 22/12. 1949. A. Prior. 17/10. 1946.)

FRANZ. 7055

Ciba Soc An, Schweiz, Herstellung von Anthrachinonderivaten. Man läßt auf 1-Amino-2-halogen-4-oxyanthracinon alkoh. Lsgg. von Alkalihydroxyden einwirken. Die Konz. der Alkalilsg. soll 1—2%, der Überschuß an Alkali höchstens 50% sein. Man erhitzt z. B. 1-Amino-2-brom-4-oxyanthracinon in CH₃OH mit KOH 12 Stdn. bei 140° im Rührautoklaven. Das entstandene 1-Amino-2-methoxy-4-oxyanthracinon färbt aus wss. Suspension Acetatsäure gelblich-rosa. (F. P. 954 205 vom 13/10. 1947, ausg. 21/12. 1949. Schwz. Priorr. 15/10. 1946.)

FRANZ. 7059

XI a. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

N. F. Sarsfield, Grundlagen der Filmbildung. Polyvinylchloriddispersionen als filmbildendes Mittel. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1535 referierten Arbeit. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 32. 530—45. Nov. 1949.)

GRAU. 7088

E. Sunderland und C. W. Andrews, Der Film als aktive Reaktionsschicht und seine Anwendung für die fortlaufende Herstellung von Anstrichmitteln. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1535 referierten Arbeit. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 32. 511—29. Nov. 1949.)

GRAU. 7088

H. W. Rudd und L. A. Tysall, Der Verdampfungsprozeß in der Lackfilmbildung. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1535 referierten Arbeit. (J. Oil Chemists' Assoc. 32. 546—63. Nov. 1949.)

GRAU. 7088

Giorgi Balbi, Traubenkernöl zur Herstellung synthetischer Lacke. Verwendung des Traubenkernöles in der Farben- u. Lackindustrie, bes. zur Herst. von Phthalsäureharzen an Stelle von Sojaöl. (Ind. Vernice 3. 202—04. Okt. 1949.)

FIEDLER. 7096

Giorgio Balbi, Tabaksamenöl und Sonnenblumenkernöl für die Lackindustrie. An Hand des Schrifttums werden Kennzahlen u. Zus. der beiden Öle mitgeteilt u. ihre Eignung als Lackrohstoffe im Vgl. zu anderen Ölen diskutiert. (Ind. Vernice 4. 12—16. Jan. 1950.)

FIEDLER. 7096

Samuel S. Gutkin, Einige Eigenschaften und Anwendungsweisen von veredeltem Fischöl. Fischöl scheidet bei Behandlung mit Propan bei erhöhter Temp. u. Druck die ungesätt. Ölkomponente ab, die in vorliegender Unters. als „Falkidine“ (I) von der JZ. 210—220, Viskosität A (nach GARDNER), Farbe max. 6, SZ. max. 1, VZ. 190, D. 0,938 auf lacktechn. Eignung geprüft wurde. Zusatz von I zu Leinöl oder Sojaöl erhöht stark die Polymerisationsgeschwindigkeit der letzteren. Mischung aus 60% I u. 40% Sojaöl ist in Farbe u. Eindickungsgeschwindigkeit mit alkaliraffiniertem Leinöl vergleichbar. Mischung aus 60 I u. 40 Ricinöl ist hinsichtlich Viskosität, Trockenfähigkeit, Alkali- u. Wasserresistenz dem Leinöl überlegen. I eignet sich gut zur Herst. von Phenol- u. Maleinatharzlacken sowie von mit Ca(OH)₂ behandelten Sparölbindemitteln. I neigt kaum zum Abrinnen von senkrechten Flächen. (Amer. Paint J. 34. 78—96. 3/4. 1950. Pittsburgh, Falk & Co.)

SCHEIFELE. 7096

—, **Neuere synthetische Öle.** Besprochen werden u. a. folgende Methoden: 1. Veresterung der aus natürlichen Ölen erhältlichen Fettsäuregemische mit Pentaerythrit, Sorbit usw.; 2. Umsetzung partiell mit Fettsäuren veresteter mehrwertiger Alkohole mit Diisocyanaten; 3. Konjugierung fetter Öle durch Dehydratation von OH-haltigen ungesätt. Ölen oder durch Isomerisierung nichtkonjugierter Öle; 4. Copolymerisation von trocknenden Ölen mit Styrol oder α -Methylstyrol. (Farbe u. Lack 56. 157. April 1950.)

NOUVEL. 7096

C. P. A. Kappelmeier und J. H. van der Neut (unter experimenteller Mitarbeit von W. R. van Goor), **Maleinatöle. Modifikationen trocknender Öle mit Maleinsäurederivaten.**

Die Anlagerung von Maleinsäureanhydrid (I) an trocknende Öle vom Typ des Leinöls u. Sojaöls, deren Doppelbindungen nicht konjugiert sind, erfolgt nach Ansicht der Vff. durch Substitution an einer neben einer Doppelbindung des Öls befindlichen Methylen-gruppe unter Bldg. eines Bernstein säureanhydridrestes u. Verschiebung der Doppelbindung im Öl, wodurch ein konjugiertes Syst. entsteht. Die Rk. nimmt z. B. mit Leinöl bei 200° in Abwesenheit eines Katalysators mehrere Std. in Anspruch. Etwa noch vorhandenes freies I läßt sich mit Dimethylanilin (orangerote Färbung) nachweisen. Die Best. der Anhydridgruppe im Additionsprod. kann durch Titration der bei der Rk. mit Anilin gebildeten Anilsäure vorgenommen werden. Die Anlagerung ist von einem Anstieg der Refraktion u. von einer Abnahme der JZ. begleitet. Zweckmäßig wird anschließend an die Addition eine Veresterung mit mehrwertigen Alkoholen durchgeführt. Damit dabei keine vorzeitige Gelatinierung eintritt, soll die Menge des I höchstens 10% betragen. Die Maleinatöle zeichnen sich durch schnelles Eindicken beim Standölkochen sowie durch gutes Trockenvermögen u. gute Wasserbeständigkeit der Filme aus. (Kunststoffe 40. 81—87. März 1950. Sassenheim, Holland, Kunstharzfabrik Synthese N. V.)

NOUVEL. 7096

M. Bertaut, *Verwendung von Petroleumabkömmlingen in der Industrie der Anstriche und Lacke*. Als Lacklösungsmittel, die aus Petroleum gewonnen oder aus Petroleumbestandteilen synthet. hergestellt werden, kommen u. a. in Betracht: Lackbenzin, Solventnaphtha, Vaselineöl, Isopropylalkohol u. Methyläthylketon; ferner Glycerin, Naphthensäuren u. trocknende Öle, die bei dem EDELEANU-Verf. abfallen. Ebenso sind Paraffine, gechlorte Paraffine u. Fettsäuren, die bei der Oxydation der Paraffine entstehen, als Lackbestandteile brauchbar. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 376—78. Okt. 1949.) FRIEDEMANN. 7100

Germana Liotta Vandone, *Kontrolle der Lösungs- und Verdünnungsmittel*. Aufführung der bekannten Vorschriften zur Prüfung der Lösungsmittel: D., Siedeanalyse, Farbbest., Best. des Rückstandes, des Wassergeh., der EZ., des Säure- bzw. Alkaligeh., der Korrosionswrkg. auf Cu, der Verschnittmöglichkeit u. der Verdunstungszahl. (Ind. Vernice 3. 245 bis 249. Dez. 1949. Milano, Labor. Ricerche e Controlli della Ind. Vernici Italiane.)

FIEDLER. 7100

Felix Wilborn, *Die Farbe in der Anstrichtechnik. Wissenswertes über die Technik der Ausmusterung*. Vf. empfiehlt u. a., die visuelle Prüfung von Farben durch exakte physikal. Messungen vorzunehmen, z. B. mittels des LANGESCHEN Reflexionsmessers, mit dem der Schwarzgeh. u. der Glanz eines Anstrichs bestimmt werden kann. (Farbe u. Lack 56. 151 bis 152. April 1950.)

NOUVEL. 7106

Hans Friedrich Sarx, *Chlorkautschukfarben als Grubenschutzanstrich in Gerbereibetrieben*. Vf. behandelt den Chemismus der Kautschukchlorierung, den Chlorkautschuk, die dafür geeigneten Weichmacher, das Problem der richtigen Grundierung u. der Haftung bei Anstrichen u. die Verwendung im Gerbereibetrieb unter besonderer Berücksichtigung des Anstrichs der Grubenwände. Chlorkautschuk hat gegenüber n. Bitumenanstrichen die 2—3fache Haltbarkeit, nur Auskleidungen mit 1 mm starken Igelitfolien sind noch wesentlich haltbarer. (Leder 1. 65—69. 15/3. 1950.)

GIERTH. 7106

Deutsche Celluloid-Fabrik Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Lösungen, Pasten oder plastischen Massen aus sekundärer Acetylcellulose*. Als Lösungsm. dienen Mischungen aus aliphat. oder hydroaromat. Alkoholen u. teilweise oder ganz hydrierten Cyanpyran-verb. (2-Cyan-3-chlortetrahydroxyran (I), 2-Cyandihydroxyran). Man läßt z. B. 12 Teile Celluloseacetat mittlerer Viscosität eine Nacht bei Raumtemp. in einer Mischung aus 70 Volumenteilen Methanol oder 94%ig. A. u. 30 Volumenteilen I stehen u. erhält eine klare Lsg., die mit Weichmachern u./oder Harzen einen Firnis gibt. (F. P. 956 224 vom 8/5. 1944, ausg. 26/1. 1950. D. Prior. 22/2. 1943.)

PANKOW. 7097

Établissements Julien und Louis Marion, Frankreich, *Überzugsmittel für Metalle zum Schutz gegen das Rosten, die korrodierende Wrkg. von Salzwasser oder den Bewuchs durch Pflanzen (z. B. an Schiffsböden) werden mit fein zerteilten oxydfreien, bes. amalgamierten Metallen, wie Pb, Cu oder Zn hergestellt. Um wirklich oxydfreie Metallpulver zu erhalten, wird das Zerkleinern des Metalls in Ggw. sämtlicher Bestandteile des Anstrichmittels mit einem oder mehreren, als Schleifmittel wirkenden harten Pigmenten, z. B. Quarz, Carborund oder Glaspulver, auf mechan. Wege durchgeführt. Das Schleifmittel kann in dem Anstrichmittel belassen werden. — Eine Mischung aus 300 (kg) Pb-Kugeln von 20—30 mm Durchmesser, 50 Zn-Weiß, 10 Quarz (60—80 Sieb), 20 Leinöl, 4 Terpentinöl u. 1 Mn-Linoleat wird durch 48std. Behandlung in einer Farbenreibmaschine in ein Überzugsmittel übergeführt, das 15 feig zerteiltes Pb enthält. — Weitere Beispiele. (F. P. 955 211 vom 21/10. 1947, ausg. 9/1. 1950.)*

ASMUS. 7107

Shawinigan Products Corp., V. St. A., *Emulsionsanstrichfarben*. Man mischt ein oder mehrere Lösungs- oder Quellmittel für Polyvinylacetat (I) mit einem Plastifizierungs-

mittel für I u. einem Mittel, das die Haftfestigkeit der mit der herzustellenden Anstrichfarbe erzeugten Überzüge auf der Unterlage erhöht, z. B. einem Öl-, Polyterpen-, Cumarin- oder Esterharz, bes. Alkydharz [10—20 (Teile) auf 100 I] oder dem Abietinsäureester des Pentaerythrits, dispergiert in der Mischung ca. 5% W. u. erhält ein Prod. A. Durch Vermischen einer wss. I-Emulsion mit 3—25% des Prod. A, einem Benetzungsmittel (bis ca. 0,35% berechnet auf Gesamtmenge), bes. der Mischung aus einem Salz des Di-n-octylesters der Sulfobersteinsäure u. einem Kondensationsprod. der Ölsäure mit einem Polyäthylenoxyd, u. einer wss. Pigmentpaste wird eine gebrauchsfertige Emulsionsanstrichfarbe hergestellt. Mit dieser können auch auf allen Ölfarbanstrichen gut haftende Überzüge hergestellt werden. Die Werte für die mittlere Teilchengröße x ($0,05-5 \mu$) in der I-Emulsion u. die Menge y des Emulgierungsmittels in Gew.-% (berechnet auf I) sind kleiner oder gleich denen, wie sie durch die Gleichung $x(y - 0,5) = 9$ festgelegt sind. Die Pigmentpaste wird unter Verwendung von mindestens einem Teil des angewandten Benetzungsmittels hergestellt. — Aus 500 (Teilen) einer I-Emulsion mit 50% Feststoffgeh., einem Benetzungsmittel aus 1 Na-Salz des Di-n-octylesters der Sulfobersteinsäure (II), 1 Kondensationsprod. aus Ölsäure mit einem Polyäthylenoxyd (III) u. 18 W., einem die Haftfestigkeit erhöhenden Mittel aus 60 Äthylacetat, 25 Dibutylphthalat, 23 Abietinsäureester des Pentaerythrits u. 5 W. u. einer Pigmentpaste aus 275 TiO₂, 30 Glimmer (325 Maschen), 30 Glimmer, staubförmig, 30 Kaolin, 35 Diatomeerde, 1 II, 1 III u. 395 W. wird eine Anstrichfarbe hergestellt. (F. P. 954 989 vom 30/10. 1947, ausg. 4/1. 1950, A. Priorr. 1/11. 1946 u. 3/5. 1947.) ASMUS. 7107

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Edward O. Ohlmann, Ann Arbor, Mich., V. St. A., *Lack zum Überziehen von Gegenständen aus Polystyrol*. Hierfür eignet sich ein Lack, dessen filmbildende Körper aus einer Mischung von ca. gleichen Teilen Äthylcellulose u. Cyclohexanon-Formaldehyd-Harz besteht, u. dem noch Plastifizierungsmittel, Farbstoffe u. Pigmente zugesetzt sind. Als Lösungsmittel verwendet man solche, die Polystyrol nicht angreifen, z. B. A. oder Glykoläther. — Beispiel: 5 (Gewichtsteile) Äthylcellulose, 6 Cyclohexanon-Formaldehyd-Harz, 2,5 Triarylphosphat, 2,4 Pigment, gelöst in einer Mischung von 6 A. u. 4 Äthoxyäthanol. Um eine gute Haftung des Lackes auf dem Polystyrolkörper zu gewährleisten, besprüht man diesen vor dem Lackieren mit einer flüchtigen aliph. Halogenverb., wie CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂, C₂H₅Br. (A. P. 2 486 971 vom 8/8. 1946, ausg. 1/11. 1949.) BEIERSDORF. 7117

Aktiebolaget Hässle Apotekare Paul Nordströms Fabriker, Schweden, *Die Korrosion herabsetzende Zusätze in Lacken*. Die korrodierende Wrkg. von Firnissen u. Lacken auf Metalle wird herabgesetzt, wenn 0,2—2% eines Salzes aus NH₃, bes. aus einem Amin, wie Methylamin oder Diäthanolamin, u. einem Nitrophenol, -naphthol oder einer Verb. mit mehreren OH- u. NO₂-Gruppen darin gelöst oder dispergiert werden. (F. P. 954 300 vom 15/10. 1947, ausg. 21/12. 1949. Schwed. Prior. 21/6. 1946.) ASMUS. 7117

XI b. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

G. M. Kline, *Plastische Massen*. Hierzu vgl. C. 1949. II. 1342. Neueste Entw. der plast. Massen; bes. weist Vf. auf das Verh. bei verschied. Temp. u. ihre Beständigkeit gegen chem. Agentien hin. Behandelt werden: Polymethacrylate, Polyäthylene, wie Polytetrafluoräthylen (Teflon) u. Polymonochlortrifluoräthylen (Kel-F), Furanharze, Isobutylpolymere, plast. Massen mit niedriger D., Nylon, Silicone, Polystyrol, Polymere verschied. Vinylabkömmlinge. Zuletzt berichtet Vf. über techn. Anwendungen, bes. als Schutzüberzüge u. Auskleidungen. — 109 Literaturzitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 2132—37. Okt. 1949. Washington, National Bureau of Standards.) W. FABER. 7170

N. H. Lang, *Einfache Heizplatte für Härtingsprüfungen*. Zur Unters. der Härtingsgeschwindigkeit hitzehärtbarer Harze dient eine mittels Dampf einer unter Rückfluß sd. Fl. beheizte Metallplatte. (Austral. Plastics 5. 24—60. Nov. 1949.) GROHN. 7170

Saul Moses und R. K. Witt, *Die Bestimmung der Haftfestigkeit durch Ultraschallschwingungen*. Vf. beschreiben ein neues Gerät, mit dem die Haftfestigkeit von organ. Lacken u. Überzügen auf metall. u. nichtmetall. Substraten quantitativ bestimmt werden kann. Das Gerät erzeugt auf elektrodynam. Wege longitudinale Ultraschallschwingungen in einem Duraluminiumzylinder, dessen Ende eine mit dem Lack oder Überzug versehene Kappe aus dem jeweiligen Substrat trägt. Der organ. Film löst sich von der Unterlage, wenn die Beschleunigungskräfte an der Haftfläche größer als die Adhäsionskräfte werden. Die beim Ablösen des Films wirksame Beschleunigung ergibt sich aus Frequenz u. Amplitude der Schwingung. Aus einigen Messungen an Filmen aus Polystyrol u. einem Mischpolymerisat Vinylacetat-Vinylchlorid auf Duraluminium schließen Vf., daß die Meth. für die Unters. von Schutzüberzügen allg. anwendbar ist, während ihre Eignung für die

Unters. dünner Filme noch näher untersucht werden muß. (Ind. Engng. Chem. 41. 2334—38. Okt. 1949. Washington, D. C., Naval Res. Labor., und Baltimore, Md., John Hopkins Univ.) SCHNELL. 7172

Saul Moses, *Das Wesen der Adhäsion*. Vt. bestimmt die Haftfestigkeit auf Lsg. gegessener Filme aus Polystyrol, Polymethylmethacrylat u. einem Mischpolymerisat Vinylacetat-Vinylchlorid auf Duraluminium mit Hilfe der in einer früheren Arbeit (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen Methode. Es ergibt sich, daß die Haftfestigkeit bei einem bestimmten Polymeren abhängig ist von der Schichtdicke, der Oberfläche u. der Trocknungsdauer u. Temp. des Filmes. Aus den Verss. schließt Vt., daß die Adhäsion um so größer ist, je mehr Lösungsmittel- (oder Weichmacher-) Moll. sich an der Grenzfläche Film-Metall befinden u. ganz allg., daß die Adhäsion von einem fl. oder quasifl. oder beweglichen Zustand an dieser Grenzfläche abhängt. (Ind. Engng. Chem., 41. 2338—42. Okt. 1949. Washington, D. C., Naval Res. Labor.) SCHNELL. 7172

W. Bauer, *Schnellmethode zur Bestimmung der Vollständigkeit der Polymerisation von Methacrylharzen*. An der Oberfläche eines unvollständig polymerisierten Methacrylharzes zeigt sich beim Eintauchen in ein Glycerinbad von 120—175° innerhalb von 30 Sek. eine große Zahl kleiner Blasen. Bei vollständiger Polymerisation findet keine Blasenbildung statt. (Kunststoffe 40. 94. März 1950.) NOUVEL. 7172

Richard Müller, *Über Silicone*. 1. Mitt. *Zur angewandten Chemie der Silicone (Synthese)*. Ausführungen über Vorgeschichte, Herst. u. Nomenklatur der Silicone. — 103 Literaturangaben. (Chem. Technik 2. 41—50. Febr. 1950. Radebeul-Dresden.) NOUVEL. 7188

Siegmund Wintergerst, *Wärmetechnische Probleme bei der Aushärtung von Preßmassen*. Auf Grund von mathemat. Unters. kommt Vf. zu dem Schluß, daß in einer geheizten Form durch zusätzliche Hochfrequenzerwärmung eine wesentliche Abkürzung der Preßzeit erreicht werden kann. (Kunststoffe 40. 91—94. März 1950.) NOUVEL. 7204

André Tribot und Raymonde Simon, *Pyrolytisches Schnellverfahren zur Bestimmung des Chlors in Polyvinylchloriden*. Durch vorsichtiges Erhitzen von Polyvinylchlorid bis zu dunkler Rotglut wird das gesamte Chlor als HCl freigemacht u. kann, in W. aufgefangen, ohne Störung durch dabei entstandene KW-stoffe u. Verkohlungsprodd. mit Soda in Ggw. von Methylorange titriert werden. In einer einfachen Ausführungsform werden Werte erzielt, die vorzüglich mit der Theorie übereinstimmen. (Chim. analytique 32. 31—32. Febr. 1950. Paris, Labor. centr. Services chim. de l'Etat.) METZENER. 7210

W. Toelgte, *Löslichkeitsbestimmung zur Kennzeichnung hochmolekularer Stoffe*. Vortrag. Zur qualitativen Ermittlung der Löslichkeit von hochmol. Stoffen läßt sich die Geschwindigkeit der Auflsg. in Standardlösungsmitteln benutzen. Die quantitative Best. kann durch Fällungstitration erfolgen. (Chem. Technik 2. 54—55. Febr. 1950. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) NOUVEL. 7210

Phrix-Arbeitsgemeinschaft. Deutschland, *Herstellung von Polykondensationsprodukten aus Aminocarbonsäuren* (ω -Aminocaprinsäure, Aminoundecan- oder 12-Aminostearinsäure). Man erhitzt die Aminosäuren in Ggw. von Elementen der 2. oder 3. Gruppen des period. Syst. (4% Cu enthaltendes Al, Duraluminium, Elektron, Silumin, Magnalium) auf 150—300°, evtl. in Ggw. von Lösungsmitteln (Paraffinöl, Kresol, Benzylalkohol) bis zur Bldg. des gewünschten Polyamids. (F. P. 956 543 vom 23/4. 1943, ausg. 1/2. 1950.) PANKOW. 7181

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyestern oder Polyamiden*. Man erhitzt α,α' -Dialkoxydicarbonsäuren oder deren funktionelle Derivv. (α,α' -Dimethoxy-, α,α' -Diäthoxy-, α,α' -Ditetrahydrofurfuryloxy-, α,α' -Di-(methoxyäthoxy)-adipinsäure oder die entsprechenden Bernstein-, Glutar-, Pimelin- oder Sebacinäurederivv.) bei 150—300° zweckmäßig in Abwesenheit von O₂ mit 2-wertigen ester- oder amidbildenden Verb. (1,3-Propylen-, 1,6-Hexamethylen-, 1,8-Oktamethylenglykol, 1,4-Butylen-, 1,6-Hexamethylen-, 1,8-Oktamethylendiamin, Piperazin, 1,4-Hexahydrophenylendiamin) bis zur Bldg. Superpolymerer, evtl. in Ggw. von Lösungsmitteln (Tetrahydro-, Dekahydronaphtalin, Kresol Toluol). Man erhitzt z. B. äquimol. Mengen von α,α' -Dimethoxyadipinsäure u. Hexamethylendiamin unter CO₂ 2 Stdn. auf 230° u. einige Stdn. im N₂-Strom auf 270—275°. Nach 3 Stdn. kann man zu fast farblosen, kalt rekbaren Fäden verspinnen. (F. P. 956 545 vom 7/2. 1944, ausg. 1/2. 1950. D. Prior. 20/1. 1943.) PANKOW. 7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von Polyestern oder Polyamiden*. Durch Rk. von Amino-, Oxy- oder Mercapto-carbonsäuren oder ihren funktionellen Derivv. (Ester, Amide, Lactame, Lactone, Nitrile), evtl. in zeitweiser Ggw. von W. u./oder neutralen Lösungsmitteln mit relativ geringen Mengen harzartiger Polycarbon-

säuren oder deren funktionellen Derivaten. Als Reaktionskomponenten sind einerseits genannt: *ε*-Aminocapronsäure (I), *I*-Methylester, *ε*-Caprolactam, *Formyl*-, *γ*-Methyl-, *N*-Carbomethoxy-, *N,N*-Carbonylbis-, *7*-Aminoheptansäure, deren Lactam, *9*-Aminononansäure, deren Nitrit, *11*-Aminoundecansäure, *12*-Aminostearinsäure, *ω*-Aminoheptylthioundecansäure. *7*-Oxyheptan-, *10*-Oxydecan-, *11*-Oxyundecan-, *12*-Oxystearinsäure, *Ricinus*ölsäure, *δ*-Valerolacton, *ε*-Caprolacton, die entsprechenden Mercaptoheptan- u. -undecansäure u. das Amid der letzteren; andererseits: *Polyacryl*-, *Polyfumar*-, *Polyitacon*säure, *Mischpolymerisate der Acryl*-, *Croton*-, *Maleinsäure* (II), des *II*-*Monomethyl*esters mit anderen polymerisierbaren Verbb., wie *Styrol*, *Acrylsäuredimethylamid*, *Vinylbutyläther*, *Vinylsulfamid*, *Mischpolymerisate von II-Anhydrid* mit diesen Verbb., die Einwirkungsprodd. von *II-Anhydrid* auf *Kautschuk*, *Acrylsäureamid*-*Methylacrylatmischpolymer*e, *Novolake u. Resole*, die mit Halogenfettsäuren umgewandelt sind. Als Reaktionskatalysator dienen saure Stoffe, alkal. Alkoholysekatalysatoren, monofunktionelle Stoffe mit endständigen Aminen, wie *N*-Butylamin, *Dicyclohexylamin*, *6*-Pyrrolidinhexylamin-(1), oder einwertige Alkohole, wie *Dodecylalkohol*, *Dihydroabietinol*, oder beschränkte Mengen Diamine bzw. Glykole u. zweibas. Säuren. Überschüssiges Diamin führt zu Molekülvernetzungen. Um solche zu vermeiden, arbeitet man in Ggw. von *W*. oder gibt die vernetzend wirkenden Stoffe später zu, auch acylierte Polyamine, Urethane, mehrwertige Harnstoffverbb., Reaktionsprodd. aus *Diisocyanat* u. *Lactam* wirken verzögernd auf die Vernetzung. Die Amino-, Oxy- oder Mercapto-carbonsäuren können auch Ketten enthalten, die ein- oder mehrmals durch die Gruppe *NR* (*R* = vorzugsweise einwertiger, nicht substituierter *KW*-stoffrest) unterbrochen sind. Solche Säuren sind *N*-Äthyl-*N*-*γ*-oxypropylaminoundecansäure (aus Methyl-*ω*-bromundecanat u. Äthylamin, *Rk.* der freien Aminverb. mit 3-Brompropanol-1 u. Verseifen), *N*-Methyl-*N*-*ω*-oxamylaminocapronsäure (aus Oxyvaleraldehyd u. Methyl-*N*-methylaminocaproat durch Red. auf *RANEY-N* u. Verseifen), *N*-Methyl-*N*-aminopropylaminocapronsäure (Anlagerung von Acrylnitril an *ε*-Caprolactam in Ggw. von Alkali, Red. zu *N*-Aminopropyl-*ε*-caprolactam, Dissoziation zur Bldg. der Aminosäure, Formylierung des endständigen Amino-*N* u. Alkylierung mit Dimethylsulfat), *11*-Piperazinundecansäure (aus 11-Bromundecansäurenitril u. überschüssigem Piperazin unter folgender Verseifung). Man kondensiert bei ca. 180—280°, vielfach unter Druck, später bei Unterdruck, um flüchtige Nebenprodd. zu entfernen, wobei man z. B. Reaktionswasser zur Zers. über *CoS* leitet. Die erhaltenen Polyamide kann man auf *Fäden* verarbeiten. Steigende Anteile an Oxy-carbonsäuren führen zu brüchigen Stoffen mit wachsender Löslichkeit in wss. Alkoholen, solche Lsgg. bilden in der Kälte Gele. Mit den freien *COOH*-Gruppen kann man mehrwertige Isocyanate, 1,2-Alkylenimine, Carbodiimide, Carbaminsäurechloride, Alkylenoxyde, Epihalogenhydrine umsetzen. Man erhitzt z. B. 1 (Mol) *ε*-Caprolactam mit 1/25 Polyacrylsäuremethyl-ester u. 10% *W*. 4 Stdn. bei 220° u. 6 Stdn. bei 240°; *F.* 205—206°. Das Polyamid kann aus der Schmelze zu rekbaren Fäden versponnen werden. Man erhitzt z. B. 8 (Mol) *ε*-Caprolactam u. 2 12-Aminostearinsäure mit 1/25 Polyacrylsäure (bezogen auf jedes *g*-Atom in der Reaktionsmischung) u. 10% *W*. 4 Stdn. unter Druck auf 220° u. 3 Stdn. im *N*₂-Strom bei gewöhnlichem Druck auf 240°. Transparentes Polyamid, *F.* 174—175°, in heißem 85%ig. *A.* lösl., die 15%ig. Lsg. gelatiniert in der Kälte. Die aus der Schmelze gesponnenen Fäden können gereckt werden u. neigen zur Kräuselung. (*F. P.* 956 245 vom 27/5. 1944, ausg. 26/1. 1950. *D. Prior.* 23/12. 1942.) PANKOW. 7181

Soc. Rhodiaceta, Frankreich (Erfinder: *Guillaume-Charles-Edmond Lardy*), *Verfahren zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit lichtempfindlicher Materialien aus Linearpolymeren*. Um die Haltbarkeit von Fasern, Fäden, Geweben, Filmen, plat. Massen u. dgl. aus Linearpolymeren, wie *Polyamiden*-, -estern-, -äthern-, -acetalen oder ihren Gemischen zu erhöhen, setzt man den Polymeren in irgendeinem Stadium der Herst., vor, während, nach der Polymerisation oder bei der Weiterverarbeitung 1—5% eines *Mn*-Salzes, bes. *Mn*-Lactat, -Acetat, -Nitrat, -Formiat oder *Mn*-Salze anderer schwacher Säuren, wie *Wein*-, *Abietin*- u. anderer Harzsäuren. Um Verfärbungen durch Spuren von überschüssigem *Mn* zu vermeiden, können gleichzeitig kleine Mengen eines Reduktionsmittels zugegeben werden. (*F. P.* 955 259 vom 21/3. 1941, ausg. 9/1. 1950.) GANZLIX. 7181

Soc. Rhodiaceta, Frankreich, Seine (Erfinder: *Paul-César Joly*), *Färben von Superpolyamiden*. Man behandelt die Superpolyamide bei oder oberhalb 100° mit Farbstofflsgg. oder -dispersionen in organ. Fl. mit höherem *Kp.*, z. B. bei 200° mit einer 2%ig. Suspension von 1.4.5.8-Tetraminoanthrachinon in *Vaselinöl* oder bei 120° mit solcher 2%ig. Lsg. in Äthylenglykol. Man erhält intensive Färbungen. (*F. P.* 955 260 vom 28/8. 1941, ausg. 9/1. 1950.) PANKOW. 7181

Herbert Vohrer, Deutschland, *Formgebung von Polyamiden, Polyvinylalkohol und anderen plastischen Massen*. Fäden oder Folien der Massen werden sofort nach dem Verlassen der Spritzdüse um einen Dorn gewickelt u. so spiralförmig gedreht oder mittels

eines Stempels in eine Hohlform gepreßt, daß Hohlkörper wie Verschlüsse oder Dichtungen entstehen. — Abbildungen. (F. P. 956 151 vom 3/2. 1944, ausg. 25/1. 1950. D. Prior. 7/4. 1943.) PANKOW. 7181

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc (Erfinder: Emile-Clément Cottet), Frankreich, Seine, *Formen von Polyamiden durch Spritzguß*. Man formt Superpolyamide, wie man sie durch Mischkondensation von zweibas. Säuren, Diaminen u. Aminosäuren, bes. 10—20% Aminocaprinsäure u. 90—80% Adipinsäure u. Hexamethyldiamin, erhält. Man erhitzt z. B. 85 (Teile) Hexamethyldiammoniumadipat, 15 Aminocapronitril, 114 W. u. 0,13 Essigsäure 4 Stdn. unter N₂ auf 200° bis schließl. 250° u. gewöhnlichem Druck, hält dann 2 Stdn. bei 5 mm Druck. Man kann direkt formen oder zunächst zu Fäden spinnen, die zerkleinert u. in einer Spritzgußpresse bei ca. 225° u. 900 kg/cm² zu Verschlüssen, Toilette-, Haushaltgegenständen, orthopäd. oder chirurg. Instrumenten oder elektr. Isoliermaterial gespritzt werden. (F. P. 956 532 vom 31/3. 1941, ausg. 1/2. 1950.) PANKOW. 7181

Gladys Sandler, South Orange, N. J., übert. von: Jack Sandler, South Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von Preßpulver*. In einem geschlossenen, sich drehenden Kessel wird das pulverförmige Material umgewälzt u. in Abständen mittels Preßgas-Fl. auf die Pulveroberfläche gesprüht, so daß immer neue Pulverteilchen besprüht werden. Das trockene Material wird dann nach Ausbringen aus dem Kessel, z. B. in eine Spritzvorr., durch Hitze u. Druck geformt. — Abb. einer Mischvorrichtung. (Can. PP. 463 089 u. 463 090 vom 1/2. 1946, ausg. 7/2. 1950. A. Priorr. 15/2. 1945 u. 19/1. 1946.) PANKOW. 7205

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Robert Belmas, *Die Fraktionierung des Kautschuks*. Ermittlung des mol. Aufbaus des Kautschukmol. durch Fraktionierung mit Hilfe von Lösungsmitteln. Nach derzeitigen Erkenntnissen liegen die Mol.-Geww. z. B. von rohem Crepe zwischen 60000 u. 210000, während die höchsten gemessenen bzw. berechneten Mol.-Geww. der schwerstlös. Kautschukfraktionen bei 300000 liegen. (Rev. gén. Caoutchouc 27. 152—55. März 1950. Paris, Univ., Französ. Kautschuk-Inst.) OVERBECK. 7220

H. J. Stern, *Lösungsmittel in der Kautschukindustrie*. Übersicht. (Rubber Age Synthetics 31. 28—30. März 1950.) WUPPERMANN. 7220

J. M. Willis, *Kautschukdispersionen ohne Emulgator*. Es werden Polymerisationssysteme ohne Emulgator im Reaktionsgemisch untersucht, in denen nur das Monomere, W., K.-Persulfat als Katalysator u. Na-Metaphosphat als Stabilisator vorhanden waren. Die Enddispersion enthält Derivv. der polymeren Verbh., wie Sulfate, Alkohole, Glykole u. Sulfonsäuren, die die Stabilität bedingen. Wenn ein teilweise wasserlös. Monomeres verwendet wird, wie Acrylnitril oder Methylmethacrylat, kann ein Reduktionsmittel zugesetzt werden, das ein redoxartiges Syst. bildet u. sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit bedingt. Elektronenopt. Unterss. zeigten eine erhebliche Teilchengröße an. Ein typ. Wert ist 5600 Å gegenüber 800—900 Å bei n. GR-S. Die Teilchengröße ist umgekehrt proportional der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Fließvermögen dieser Dispersionen ist daher sehr groß. Die Dispersionen sind normalerweise sauer, können aber durch sorgfältige Neutralisation auf einen *p_H*-Wert von über 7 gebracht werden. Die erhaltenen Koagulate zeigen hervorragende Alterungseigenschaften. (Ind. Engng. Chem., 41. 2272—76. Okt. 1949. Akron, O., Firestone Tire & Rubber Co.) OVERBECK. 7220

Werner Esch, *Alttersprüfungen bei Kautschukvulkanisaten*. Ein Absinken der Alterungstemp. um 8° bewirkt eine Verdopplung der Alterungszeit. Das ist derselbe Temperaturkoeff. wie bei der Vulkanisation des Kautschuks. Bei der Best. der Reißfestigkeit sollte die Schrumpfung berücksichtigt werden. (Gummi u. Asbest 3. 91—92. April 1950.) MOLL. 7230

Louis R. Pollack, Robert E. McElwain und Paul T. Wagner, *Sauerstoffaufnahme von Vulkanisaten*. An 2 Naturkautschukmischungen u. 6 Mischungen mit synthet. Kautschuk wurde die O₂-Aufnahme gemessen. Ferner wurde die Alterung in der O₂-Bombe u. im Warmluftschrank durch die Messung der Reißfestigkeit u. der Bruchdehnung derselben Mischungen bestimmt. Die Übereinstimmung der O₂-Aufnahme mit der Verschlechterung der physikal. Eigg. ist so groß, daß man diese Meth. an Stelle von langdauernden Prüfungen für die Bewertung der Alterungseigg. von Kautschukmischungen setzen kann. (Ind. Engng. Chem., 41. 2280—86. Okt. 1949. Vallejo, Calif., Industrial Labor., Mare Island Naval Shipyard.) OVERBECK. 7230

Marcel Riou, *Synthetischer Kautschuk*. Eine Übersicht über die Kautschukstruktur, die Polymerisation u. die Eigg. der zur Zeit üblichen Polymerisate. (Ind. chimique 36. 269—75. Dez. 1949. Salindres, Gard, Service de Recherches à la Comp. Alais, Froges et Camargue, Labor. Central.) PANKOW. 7236

R. K. Beckwith, L. M. Welch, J. F. Nelson, A. L. Chaney und E. A. McCracken, *Die Klebrigkeit von Butylkautschuk und Naturkautschuk*. Es wird ein Vgl. angestellt zwischen der Klebrigkeit frischer Flächen von Butylkautschuk unter verschied. Zeit-, Temp.- u. Druckverhältnissen. Die Temp. des zum Schneiden benutzten Messers ist von großer Bedeutung. Die Klebrigkeit einer Mischung von Butylkautschuk mit 50 Teilen halbverstärkendem Ruß ohne Vulkanisiermittel nimmt mit zunehmender Messertemp. ab. Höherer u. längerer Anpreßdruck begünstigt eine bessere Verbindung. In Zahlen u. Diagrammen wird die Wrkg. verschied. Weichmacher u. Ruße auf die Klebrigkeit von Butylmischungen wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem. 41. 2247—51. Okt. 1949. Elizabeth, N. J., Standard Oil Development Co., u. Baton Rouge, La., Esso Standard Oil Co. Louisiana Div.)
OVERBECK. 7236

E. J. Glazer, C. R. Parks, J. O. Cole und J. D. D'Ianni, *Stabilität von rohem GR-S-Kautschuk*. Die Stabilität von rohem GR-S mit Spuren von Oxydationsverzögerern wurde durch die Best. der O₂-Absorption u. die physikal. Veränderung der Eigg. während der künstlichen Alterung gemessen. GR-S ohne Oxydationsverzögerer ist gegenüber O₂ sehr unbeständig. Die Schutzwrg. von Phenyl-β-naphthylamin ist bei einer Menge von nur 0,001% bereits feststellbar u. nennenswert bei einem Geh. von 0,1%. (Ind. Engng. Chem. 41. 2270—72. Okt. 1949. Akron, O., Goodyear Tire & Rubber Co.)
OVERBECK. 7236

B. F. Goodrich Co., V. St. A., übert. von: Harold Georges Cruikshank Fairweather, *Verminderung der Wasserabsorption von Rohkautschuk*. Man koaguliert frische Kautschukmilch (I), macht die N-haltigen Bestandteile (Proteine) durch Erhitzen des feuchten Koagulats auf wenigstens 75° wasserunlös. u. wäscht die wasserlös. Bestandteile aus dem Rohkautschuk aus, worauf er getrocknet wird. Zusätzlich kann das frische Koagulat noch mit Formalin, Tannin oder dgl. behandelt werden, die bei Verwendung von säurefreiem Formalin, das auch frei von flüchtigen Bestandteilen ist, auch nach der Extraktion der wasserlös. Anteile erfolgen kann. Auch Behandlung mit NH₃ oder flüchtigen Aminen hat manchmal eine gleiche Wirkung. I wird zweckmäßig stark verd. u. angesäuert, wobei ein flockenförmiges, leicht filtrierbares u. auswaschbares Koagulat entsteht. Soll I etwas gelagert werden, so stabilisiert man vorteilhaft mit Na₂S u. erhält hieraus leicht das flockige Koagulat. Der erhaltene Rohkautschuk schimmelt nicht, vulkanisiert n. u. zeigt stark herabgesetztes Wasseraufnahmevermögen, so wie es bei eiweißfreiem Kautschuk bekannt ist. Man kann ihn daher zur Isolierung von Kabeln oder Drähten, zur Herst. von Wasserschläuchen, Dichtungen, Hähnen verwenden. (F. P. 953 797 vom 10/7. 1947, ausg. 13/12. 1949. E. Priorr. 14/4. 1939 u. 27/3. 1940.)
PANKOW. 7225

B. F. Goodrich Co., V. St. A., übert. von: George L. Wheelock, *Plastizieren von Polyvinylchlorid oder Polyvinylidenchlorid* oder Mischpolymerisaten von Vinylchlorid u. Vinylidenchlorid miteinander oder mit anderen polymerisierbaren Verb. mit einem Polymerisat (I) von Butadien-(1,3) (II) mit Acrylnitril (III), Chlor-, Meth- oder Athacrylnitril mit einem Mol.-Gew. unter 80000. Solche I erhält man, wenn man die Polymerisation frühzeitig abbricht oder in Ggw. größerer Mengen Modifikator (aliphath. Mercaptane) polymerisiert, als sie zur Herst. von Kunstkautschuk üblich sind. Man polymerisiert z. B. eine Mischung aus 66,7 (Gewichtsteilen) II, 33,3 III, 5 Seifenflocken, 0,6 Diisopropylxanthogendisulfid, 0,3 H₂O₂ (30% ig. Lsg.), 0,1 einer Mischung aus 1,57 Na₂P₂O₇, 0,28 Fe₂(SO₄)₃ u. 0,0014 CoCl₂ u. 250 Wg. bei 30° u. unterbricht mit Hydrochinon, wenn 71% des Monomeren polymerisiert sind, mischt 50 (Teile) dieses I als Latex mit 50 Polyvinylchlorid, auch als Latex, u. koaguliert mit Säure, worauf mit Alkali ausgewaschen wird. Die M. wird gewalzt, ausgezogen u. in der Form kurz auf 173,8° geheizt. Bruchfestigkeit 224 kg/cm², Dehnung 345%, Modul bei 100% Dehnung 195 kg/cm². Bei der Herst. von I können kleine Mengen anderer Monomerer, wie Myrcen, Methylmethacrylat, Divinylbenzol, mitpolymerisiert werden. (F. P. 954 199 vom 11/10. 1947, ausg. 20/12. 1949. A. Prior. 14/11. 1946.)
PANKOW. 7237

R. Houwink, *Elastomers and plastomers; their chemistry, physics and technology*. Vol. 1. General theory. New York: Elsevier. 1950. (510 S. m. Abb.) § 7,—

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

L. Scupin, *Die Beeinflussung der Zuckerhältnisse in Zuckerrüben durch verschiedene Lagerungsbedingungen*. Beim Lagern der Zuckerrüben liegt die Temp. für die beste Saccharoseerhaltung u. geringste Invertzuckerbildung bei -2,5°. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 17—20. Jan. 1950.)
LIEBNER. 7408

K. Douwes Dekker, *Ein halbes Jahrhundert Melasseentzuckerung. Eine Betrachtung der Vergangenheit und ein Blick in die Zukunft.* Zur Beurteilung der erreichten Entzuckerung gibt es immer noch kein eindeutiges Merkmal. Heute wird die Melasse ca. 10 Punkte besser entzuckert als vor einem halben Jahrhundert. (Chem. Woekbl. **46**. 134—41. 4/3. 1950.) WESLY. 7418

Ottomar Wolff, *Beiträge zur Kenntnis der Kartoffelstärke. 2. Mitt. Die Ergiebigkeit der Stärke.* (1. vgl. C. 1950. I. 2425.) Darst. der Untersuchungsmethoden der Stärkeverkleisterung. — Tabellen. (Stärke **2**. 8—10. Jan. 1950.) SCHINDLER. 7448

Ottomar Wolff, *Beiträge zur Kenntnis der Kartoffelstärke. 3. Mitt. Die Abhängigkeit der Ergiebigkeit von der Natur der Kationen.* (2. vgl. vorst. Ref.) Aus im einzelnen näher beschriebenen u. mit Tabellen belegten Verff. geht hervor, daß der Einfl. der Absättigung des Phosphorsäurerestes in der Stärke auf die Ergiebigkeit der Stärke von wesentlicher Bedeutung ist. Bei zunehmender p_H -Zahl, also steigender Neutralität, fällt dagegen die Ergiebigkeit. Angaben über die Darst. von Ca- u. Na-Stärken. (Stärke **2**. 31—33. Febr. 1950. Berlin, Forschungsinst. für Stärkefabrikation.) SCHINDLER. 7448

P. F. Tschernyschew, *Lösliche Stärke.* Für Schlichtungszwecke geeignete lösl. Stärke läßt sich auf einfache Weise aus gewöhnlicher Stärke gewinnen, indem man dieselbe nach Einbringen in ein durch ein Wasserbad auf 80—90° gebrachtes Gefäß unter Umrühren mit einer Lsg. von NaHSO₄, die in dünnem Strahl zugegeben wird, ca. 4 Stdn. behandelt. Das gewonnene Präp. stellt ein weißes Pulver mit 15,4% Feuchtigkeit dar. Rk. sauer, Aschegeh. 0,25%, bezogen auf absol. trockenes Prod. freie Säure ist in der Stärkelsg. nur in geringer Menge vorhanden. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] **10**. Nr. 1. 38—39. Jan. 1950.) ULMANN. 7448

Aktieselskabet Volund, Kopenhagen, Dänemark, *Herstellung von Zuckerwerk.* Zucker (I)- u. wasserhaltige Prodd., die mindestens einen Stoff (II) enthalten, der bei längerem Erhitzen flüchtig ist oder zerstört wird, z. B. Aroma-, Farbstoffe oder Vitamine, werden — nach etwaiger Vorkonz. im Vakuum — in dünner Schicht derart kurz erhitzt, daß I mindestens teilweise karamellisiert u. das W. verflüchtigt wird, ohne daß wesentliche Einbuße an II eintritt, u. anschließend warm verformt. Das Verf. kann gleichzeitig mit einer Inversion vorhandener Polysaccharide, z. B. mit organ. Säuren, verbunden werden, wobei man ca. das 5—20fache der üblichen Säuremenge anwenden kann. Die Inversion verbessert Verdaulichkeit, Geschmack u. Konsistenz der Produkte. — Es läuft z. B. ein Gemisch aus 20 (kg) Rohrzucker, 15 Glucose u. 5,5 frischem Citronensaft in dünner Schicht über eine 125° heiße, sich 20 m/Min. bewegende Fläche, die von einem Luftstrom von 20° u. 25 m/Sek. bestrichen wird. Der entstehende, ca. 0,1 mm dicke Film trocknet u. karamellisiert innerhalb 8 Sek., wird in pastöser Form abgehoben u. verfestigt sich beim Abkühlen. Der Vitamin C-Geh. erleidet hierbei keinen Schaden. (Schwz. P. 258 831 vom 9/7. 1946, ausg. 16/5. 1949. Dän. Prior. 19/7. 1943.) O. MÜLLER. 7441

A. E. Staley Manufacturing Co., übert. von: David P. Langlois, Decatur, Ill., V. St. A., *Herstellung von Zucker.* Durch saure Hydrolyse einer wss. Stärkesuspension wird eine genießbare, nicht kristallisierende Fl. mit einem Dextrosegeh. von 40—60% erzeugt. Diese wird der verzuckernden Wrkg. eines gereinigten maltasehaltigen Pilzenzyms von diastat. Wirksamkeit unterworfen, wobei eine Fl. mit einem Dextrosegeh. von 80—95% erhalten wird, aus der Zucker auskrist., der die Nebenprodd. des Verf. einschließt. (Can. P. 462 709 vom 17/8. 1942, ausg. 24/1. 1950.) OVERBECK. 7443

Corn Products Refining Co., V. St. A., *Verbesserungen in der Fabrikation von Kristallstärke.* Der durch Filtration eines Stärkebreies erhaltene Filterkuchen wird durch Vibrationsbewegungen in einen zusammenhängenden Block übergeführt, aus dem beim Trocknen Kristallstärke entsteht. (F. P. 953 718 vom 3/10. 1947, ausg. 12/12. 1949.) OVERBECK. 7449

Spolák Pro Chemickou A Hutni Vyrobu Narodni Podnik (Manufactures Réunies de Produits Chimiques & Métallurgiques, Entreprise Nationale) und **Jiri Vacha**, Tschechoslowakei, *Mehl für Feingebäck aus Kartoffelstärke.* Ein vorgewärmter dünner Stärkebrei wird mit einer verd. Säure (HCl) vorsichtig auf höchstens 60° erwärmt u. 1 Stde. bei dieser Temp. gehalten. Dann bricht man die Hydrolyse durch Neutralisierung ab, wäscht u. trocknet die Stärke. — Beispiel. (F. P. 943 399 vom 18/3. 1947, ausg. 7/3. 1949. Tschech. Prior. 30/11. 1945.) DONLE. 7449

Aktiebolaget Separator, Schweden, *Gewinnung von Stärke aus Stärkemilch.* Bei der Stärkegewinnung aus Stärkemilch unter Trennung in eine an Beimengungen u. eine an Stärke reiche Fraktion durch Dekantieren, Zentrifugieren usw. wird die im 1. Arbeitsgang erhaltene Fraktion, die die Beimengungen u. wenig Stärke enthält, in einer Trennzentrifuge behandelt, um eine weitere Stärkefraktion zu erhalten, die wie die im 1. Arbeits-

gang erhaltene stärkereiche Fraktion weiterbehandelt wird. (F. P. 954 318 vom 16/10. 1947, ausg. 22/12. 1949. Schwed. Priorr. 1. vom 16/10. 1946, 2., 3. u. 4. vom 21/12. 1946.)

OVERBECK. 7449

Wilfried Freudl, Österreich, *Gewinnung von Inulin aus Pflanzenwurzeln und -knollen*, z. B. Zichorienwurzel, Knollen von Topinambur u. Dahlien, durch Ausziehen mit Wasser. Das zerkleinerte Ausgangsmaterial wird möglichst schnell auf 50–70° u. später auf 80° u. höher erhitzt u. dabei auf wenigstens 80% Trockengeh. gebracht. Dabei wird das Inulaseferment zerstört, welches bei der Aufarbeitung einen Teil des Inulins zersetzt. Nach dieser Wärmevorbehandlung wird das Gut mit W. bei 70–85° ausgelaugt. (F. P. 956 014 vom 26/11. 1947, ausg. 23/1. 1950. Öst. Prior. 29/11. 1946.) F. MÜLLER. 7449

XV. Gärungsindustrie.

Walter Deckenbrock, *Neuartige Methoden in der Gärungsindustrie*. Die Alkoholgewinnung aus stärkehaltigem Rohmaterial mittels der Verzuckerung durch Pilzdiastase (I) hat gegenüber der durch Malzdiastase den Vorteil der größeren A.-Ausbeute, der verkürzten Gärzeit u. der Verringerung der Schaumbildung. Besprochen werden das submerse Stufenverf. u. das Schimmelpilzkleiverfahren. I gibt eine tiefergehenden Abbau der Stärke bis zum Traubenzucker; auch andere Kohlenhydrate scheinen abgebaut zu werden. Die proteolyt. Fermente der Schimmelpilze bewirken einen vollständigeren Abbau der lösl. Eiweißstoffe. Der so gewonnene A. ist ohne fremdartigen Geruch u. Geschmack. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 26–28. Febr. 1950. Lüdinghausen, Westf., Fachlabor. für die Spiritusind.) GRAU. 7536

Willi Weiler, *Die Berechnung der Alkoholausbeute bei Hefelüftungsbrennereien (für Zwecke der Betriebsrechnung und Nachkalkulation)*. (Branntweinwirtschaft 4. 73–74. 1. Märzheft 1950. Karlsruhe-Grünwinkel, Sinner A.-G.) SALM. 7536

Bausch, *Das Gärverfahren Arroyo*. Zur Herst. von A. wird eine „konz. Würze“ von 55–56° Brix auf das Verhältnis N:P₂O₅ zwischen 1/6 u. 1/2 korr., das p_H mit konz. H₂SO₄ auf 4,5–5,2 gebracht, im Durchlauferhitzer auf 80° erwärmt u. mindestens 8 Stdn. bei 80° gehalten, wobei die Saccharose invertiert wird. Die Verunreinigungen werden dann abgezogen, die heiße „konz. Würze“ wird auf 40° gekühlt. Nach Verdünnen der Hälfte der „konz. Würze“ soll die Mischung im Gärbottich 20–23° Brix haben. Ein weiterer Teil der konz. Würze wird der vergorenen zugesetzt, wenn die Konz. auf die Hälfte gesunken ist. Nach Zusatz des letzten Teils der konz. Würze u. insgesamt 30–36 Stdn. Gärdauer beträgt der A.-Geh. 10–12,5 Vol.%. (Branntweinwirtschaft 4. 75–76. 1. Märzheft 1950.) SALM. 7536

J. W. Green, *Wasserbehandlung*. Besprechung der hauptsächlichsten Kationen u. Anionen des W. u. ihr Einfl. auf die Bierherst. in bezug auf p_H, chem. Rkk., z. B. die des Ca auf Proteine u. das Enzym Phytase, Korrosionen durch CO₂ u. geschmackliche Wirkung. (Brewers' Guild J. 36. 102–18. März 1950.) GRAU. 7544

Karl Heinze, *Anlagen zur Gewinnung und Verwendung von Gärungskohlensäure in Brauereien*. (Brauwelt, Ausg. B 1950. 249–53. 30/3.) NOUVEL. 7544

J. De Clerck, *Führung der Lagerung bei der Obergärung*. Beim schnellen Kühlen läßt man die Hefe während einiger Tage im Tank sich absetzen, worauf das Bier über Platten- oder Röhrenkühler geleitet u. während des weiteren Abkühlens mit CO₂ gesätt. wird. Beim langsamen Kühlen läßt man das Bier langsam in dem auf 0° gehaltenen Keller abkühlen; dabei ist eine schwache Nachgärung zweckmäßig. Dem vergorenen Bier setzt man im Faß oder im Tank rohen Hopfen von gutem Aroma zu, der eine Woche im Bier bleibt. (Brauerei, wiss. Beilage 3. 12–14. Febr. 1950.) SALM. 7550

E. Thomae und H. Waller, *Untersuchung von Bier*. Übersicht über Bieranalysen mit Angabe der Werte für D., Refraktion, A., wirklichen Extrakt, Stammwürze u. wirklichen Vergärungsgrad. Spektrometr. wurde auf Na, Ca, Mg, Fe, Al (aus dem W.), P (aus dem Malz), Cu, Zn, Pb (aus den Rohrleitungen) untersucht. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 28–30. Febr. 1950. Stuttgart, Chem. Untersuchungsamt.) GRAU. 7550

Herm. Lidy, *Verwendung von Weinhefe*. Filtration mit Schichtenfilter mit Trubkammern unter Benutzung eines Drucktanks mittels 3–4 atü Überdruck. Angaben über Ausbeuten an Wein bei verschied. Verss.; z. B. aus 1700 Liter n. Weinhefe wurden 1280 Liter klarer Wein gewonnen. (Weinbau 5. 53–54. 1/2. 1950.) KIELHÖFER. 7554

Franz Seiler, *Beziehungen zwischen Mostgewicht und Alkoholgehalt*. Diesbzgl. Angaben für die Weinjahrgänge 1940–1948 des Moselweinbaugebietes. Der A.-Geh. ist in säurereichen Jahrgängen überwiegend geringer als das dazugehörige Mostgewicht (in Grad Oechsle), in säurearmen Jahrgängen höher. (Dtsch. Wein-Ztg. 86. 114. 15/3. 1950. Trier.) KIELHÖFER. 7554

Fr. Sella, *Die 1949er Moste des Moselweingebietes*. Angaben über Mostgewichte u. Säuregehalte. (Dtsch. Wein-Ztg. 86. 90—92. 28/2. 1950. Trier.) KIELHÖFER. 7554

R. Franck und F. Langer, *Weingeistermittlung in Rohsprit*. Bei Rohsprit mit höherem Fuselölgeh. wird der wahre A.-Geh. am besten dadurch bestimmt, daß der Weingeistgeh. über die D. mit Hilfe eines Pyknometers ermittelt u. der gefundene Fuselölgeh. abgezogen wird. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 11—12. Jan. 1950.) LIEBNER. 7594

Ernst Kröller, *Eine Möglichkeit zur einfachen quantitativen Bestimmung aliphatischer Amine im Sprit*. Methyl-, Dimethyl-, Trimethylamin u. die entsprechenden Äthylverb. lassen sich im Sprit durch die (nicht lange haltbare) Rotfärbung mit diazotiertem p-Nitranilin bestimmen u. mit Standardlsgg. colorimetr. vergleichen. — Angaben über die Herst. des Reagenses, der Standardlsgg. u. der Ausführung des Verfahrens. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 38. Febr. 1950. Frankfurt/Main, Staatl. Chem. Untersuchungsanstalt.) GRAU. 7594

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

R. Heiss, *Bemerkenswerte ausländische Entwicklungen in der lebensmittelindustriellen Verfahrenstechnik*. (Chemie-Ing. Techn. 22. 121—27. 28/3. 1950. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.) LIEBNER. 7630

—, *Die chemische „Verbesserung“ von Nahrungsmitteln*. Angaben über die Wrkg. von Schönungsmitteln auf Tiere u. Menschen. (Chem. Age 62. 189. 4/2. 1950.) LIEBNER. 7630

H. Righi, *Grundlagen des Sterilisierens in Dosen*. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 35. 98—102. 6/4. 1950. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.) LIEBNER. 7634

M. von Schelhorn, *Über Hoch-Kurz-Sterilisation im flüssigen und breiigen Gut*. Erhöhung der Temp. um jeweils 10° entspricht $\frac{1}{10}$ der früher üblichen Sterilisierzeit, wobei die mikrobiol. Sicherheit viel besser als bei den älteren Erhitzungsverf. ist. Die Temp., die für Hoch-Kurz-Erhitzung angewendet werden, gehen bis 148°, die Zeit des Erhitzens ist der Bruchteil von Minuten. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 35. 108—10. 6/4. 1950. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.) LIEBNER. 7634

Elisabeth Tornow, *Farbe und Quellfähigkeit des Weizenklebers*. Beschaffenheit, bes. Farbe des Klebers, ist abhängig vom Geh. an verschied. Eiweißbaustoffen. In Milchsäure zeigen weiße Kleber ein hohes, gelbe Kleber weniger starkes, graue Kleber niedriges Quellvermögen. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90. 273—75. April 1950. München.) LIEBNER. 7670

—, *Chemikalien als Backhilfsmittel?* Als Backhilfsmittel sollten nur Stoffe aus landwirtschaftlichen Erzeugnissen, die backtechn. auf biol. Wege wirksam sind, bezeichnet werden, nicht aber Chemikalien, die Wirkungen auf das koll. Syst. Teig u. Gebäck u. auf den Verlauf der Gärung ausüben. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 12—14. Jan. 1950.) LIEBNER. 7674

Alfred Rotsch, *Untersuchungen von Trennemulsionen*. Ident. mit der C. 1950. I. 1796 referierten Arbeit. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 76. 15—16. 4/1.; 37—38. 18/1. 1950.) HAEVECKER. 7674

W. B. Adam, *p_H in Frucht- und Gemüsekonserven*. Besprechung der Bedeutung des p_H beim Konservieren u. der verschied. Einflüsse auf die Größe des p_H. Wiedergabe der Ergebnisse von p_H-Bestimmungen bei einer großen Anzahl von Fruchtkonserven (2,7 bis 4,7) u. Gemüsekonserven (4,6—6,4). (Food 19. 4—6. Jan. 1950. Campden, Fruit and Vegetable Preservation Res. Stat.) L. LORENZ. 7688

R. Heiss, *Entwicklung des Frischhaltungsverfahrens für Obst und Gemüse unter Anwendung von Gefriertemperaturen*. Vf. beschreibt das Schnellgefrieren, die Gefriertrocknung u. das Gefrierkonzentrieren. Beim Schnellgefrieren wird zur Vermeidung von Verfärbungen empfindlicher Obstsorten, bes. bei der Herst. von Apfelsaft, als Reduktionsmittel Ascorbinsäure (0,2%) zugesetzt. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 35. 110—12. 6/4. 1950. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.) LIEBNER. 7688

A. K. Brand, *Über den Wirkungswert von ascorbinsäureoxydations-begünstigenden und -hemmenden Faktoren im Frischgemüse*. Zu gemessener saurer u. neutraler Ascorbinsäurelsg. wird gemessene Oxydaselsg., die durch Ausziehen von Frischgemüse mit 30%ig. A. erhalten wird, zugesetzt u. nach Verweilen bei 37° die nicht oxydierte Ascorbinsäure titriert. Der Oxydationswert ist bei Kürbis, Gurke, Kopfsalat u. den Kohlarten höher als bei Tomaten, Rettich, Zwiebel. Wasserdampfdestillate aus Wirsing- u. Weißkohl hemmen die Ascorbinsäureoxydation. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 372—77. Nov. 1949. Kempten i. Allgäu.) SALM. 7690

Heinz Schwerdt, *Trockenblutplasma für Fleischwaren*. Durch Zusatz gerinnungshemmender oder -verhindernder Stoffe, wie Phosphat-Fibrisol, bleibt das Fibrin im Schlachtierblut gelöst. Beim nachfolgenden Zentrifugieren trennt sich das Blutplasma.

(Serum + Fibrinogen) von der Blutkörperchenmasse (Dickblut). Das Blutplasma wird nach dem Sprühverf. getrocknet; es ist keimarm u. leicht verdaulich. (Wiss. Prax. Schlachthofwes., Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 1. 278—79. Dez. 1949. Braunschweig.) SALM. 7750

H. Schwerdt, *Vitamingehalt in Fleisch und Fleischwaren einschließlich Dosenkonserven*. (Wiss. Prax. Schlachthofwes., Fleischwirtsch., Lebensmittelhyg., Konservier. 1. 228. Okt. 1949.) BALISCHMIETER. 7750

H. Inglesent und J. Anderson Storrow, *Milchfiltration*. Filtration von Milch durch in wss. Suspension teilweise gelatinierte Stärke hat die Verminderung der Zahl der Bakterien zur Folge. Bis zu Mengen von 0,5% Stärke wird kein Fettverlust beobachtet. Die Größe der Fetttropfchen in der Milch wird durch die Filtration herabgesetzt (von 3 auf 1 μ). Wenn auch diese Filtration nicht als Ersatz der Pasteurisierung angesehen werden kann, so erhöht sie doch den Effekt der therm. Behandlung. (Food 19. 25—26. Jan. 1950.) L. LORENZ. 7756

E. Mundinger, *Die Säure der Milch, ihre Bedeutung und Ermittlung*. Während der Verarbeitung der Milch zu verschied. Prodd. ist der Säuregrad von Bedeutung. Die Vorteile der Messung der pH-Werte gegenüber der Titration der Milch mit NaOH werden aufgezeigt. Für die pH-Messung wurde eine Tauchelektrode entwickelt, die das Messen mit der Glaselektrode direkt in der Milchkanne gestattet („Elektracis-Säuremesser“). (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 71. 37—40. 13/1. 72—74. 20/1. 1950. Versuchslabor. der Fa. H. Hauptner.) SALM. 7756

R. Heiss, *Zur Frage der chemisch-physikalischen Veränderungen getrockneter Milcherzeugnisse bei der Lagerung*. Vf. erklärt die irreversible Veränderung von Trockenmolke bei relativ niedrigen Feuchtigkeitsgraden dadurch, daß der Milchzucker sich im Zustand einer unterkühlten Schmelze befindet, aus der er als Monohydrat auskristallisiert. Sinngemäß lassen sich die Ergebnisse auch auf Milchpulver übertragen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 4—6. Jan. 1950.) LIEBNER. 7756

J. Wolf, *Bemerkungen zur Veröffentlichung von R. Heiss: Zur Frage der chemisch-physikalischen Veränderungen getrockneter Milcherzeugnisse bei der Lagerung*. Erläuterungen u. Berichtigungen zu der vorst. referierten Arbeit. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 65. März 1950. Karlsruhe.) LIEBNER. 7756

Lucius Nicholls, *Herstellung von Milchersatzmitteln*. Vf. bespricht die Möglichkeit, Milch durch andere, der Milch im Nährwert entsprechende Nahrungsmittelgemische zu ersetzen, bes. in trop. Gebieten. (Food Manufact. 25. 95—97. März 1950.) LIEBNER. 7756

J. Langlet und G. Comberg, *Die Wirkung der Verfütterung von Mohnextraktionsschrot und Rindermischfutter auf Menge und Fettgehalt der Milch von Kühen*. Mohnextraktionsschrot verhält sich gegenüber der Milchmenge neutral, in bezug auf den Fettgeh. höchstens schwach senkend; es kann daher (im Gegensatz zu Mohnkuchen) als Kraftfutter voll verwendet werden. (Tierzucht 3. 17—21. April 1950. Halle a. d. S., Univ., Inst. für Tierzucht u. Molkereiwesen.) LIEBNER. 7790

H. E. Hornby und J. Robson, *Cyanwasserstoffsäure in Weidepflanzen*. Fütterungsverss. mit Schafen zeigen, daß das Gras *Cynodon plectostachyum* trotz seines hohen HCN-Geh. von den Tieren gern genommen wird u. für diese unschädlich ist. (Veterin. Rec. 62. 1—2. 7/1. 1950. Mpwapwa, Tanganyika, Veterin. Res. Labor.) KEIL. 7790

Friedrich Kiermeier und Alfons Patschky, *Die Bestimmung des gebundenen Fettes in Lebensmitteln mit Hilfe von Zephirol*. Vf. benutzen die symplexlösende Wrkg. des Zephirols zur quantitativen schonenden Erfassung des Fettes in Lebensmitteln. So können ohne vorherigen Salzsäureaufschluß vor allem die infolge techn. Behandlung gebundenen Fette, wie z. B. in Gebäck, erfaßt werden. Bei chem. gebundenen Fetten, wie z. B. in der Trockenhefe, versagt diese Methode. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90. 98—100. Febr. 1950. München, Inst. für Lebensmitteltechn.) JÄGER. 7792

R. Strohecker und E. Sierp, *Über eine neue, einfache Methode zur Bestimmung der Ascorbinsäure durch Titration*. Die Meth. beruht darauf, daß Ascorbinsäure (I) Ferrisalze fast momentan zu Ferroionen red., wobei Ferroascorbinat entsteht. Gegenüber der sonst angewandten Dichlorphenolindophenol-Titration (TILLMANN'S „Blaulösung“) wird hierbei auch Dehydroascorbinsäure miterfaßt. 1 mg Fe entspricht 1,57 mg I. Die Titration ist auch bei gefärbtem Material möglich, wenn man das den Titrationsendpunkt anzeigende Ferrirhodanid mit peroxydfreiem Ae. oder reinstem Amylalkohol ausschüttelt. Vf. wenden die Meth. auf eine 0,1%ig. Lsg. reiner I, ferner auf Lsgg. von I-haltigen Präpp. u. natürlichem Material, wie Obst, Gemüse, Wildfrüchte, Birkenblätter usw., an. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90. 93—98. Febr. 1950. Gelsenkirchen, Städt. Lebensmitteluntersuchungsamt u. Inst. für Lebensmittelchemie.) JÄGER. 7792

National Distillers Products Corp., übert. von: **Gordon B. Nickel**, Cincinnati, O., V. St. A., *Kirschaftaufbereitung*. Der bei der Konservierung von Kirschen mit Ca-Bisulfitlsg. entstehende Saft (I) enthält wertvolle Aromen, Zuckerstoffe usw. Zur Entfernung des Ca wird der I zunächst mit einem Kationenaustauscher behandelt, anschließend ca. 10 Min. zwecks Ausreibung des SO₂ gekocht u. weiter zu Getränk oder Sirup verarbeitet. (A. P. 2 494 257 vom 14/7. 1948, ausg. 10/1. 1950.) KRANZ. 7707

Bastfaser Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Herstellung von Pektin*. Pflanzenstengel oder Rindenfasern, z. B. Hanfstroh oder Grünweg, werden vor der Extraktion des Pektins einer Behandlung mit schwach alkal. Lsgg., z. B. NaOH, Na₂CO₃, NH₄OH, unterworfen. Statt dessen oder außerdem können auch Salzlsgg., z. B. (NH₄)₂SO₄, verwendet werden. Vor- u./oder nachher kann eine Behandlung mit verd. Säuren oder sauren Salzen erfolgen. (F. P. 956 166 vom 24/2. 1944, ausg. 25/1. 1950. D. Prior. 16/7. 1942.) OVERBECK. 7707

United States of America, Secretary of Agriculture, übert. von: **Harry S. Owens, Roland M. McCreedy und William D. Maclay**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Isolierung von niedrig-methoxylierten Pektinen (I)*. Zu einem Liter einer in üblicher Weise gewonnenen 1%g. Lsg. von I mit einem p_H von 4,0 werden z. B. 50 g NaCl unter schwachem Rühren beigegeben. Nach 5 Min. wird der Pektin-Nd. abgetrennt, gepreßt, im Vakuum bei 70° getrocknet u. vermahlen. Ausbeute an trockenem Material 9 g. (A. P. 2 496 306 vom 9/8. 1946, ausg. 7/2. 1950.) KRANZ. 7707

Laboratories Medical Soc. An., übert. von: **Heinrich Cohen**, Genf, Schweiz, *Kaffee-Extrakt*. Zur Vermeidung des Ranzigwerdens des Kaffee-Extraktes wird den ungerösteten oder gerösteten Kaffeebohnen zunächst das Fett bei niedrigen Temp. mit einem Lösungsmittel, wie Pentan, Hexan, PAe. usw., u. dann die Extraktion in üblicher Weise weiter durchgeführt. (A. P. 2 494 928 vom 3/7. 1946, ausg. 17/1. 1950. Schwz. Prior. 11/7. 1945.) KRANZ. 7721

Julian S. Colyer und Jerome N. Wanschel, übert. von: **Barron S. Whittingham**, New York, N. Y., V. St. A., *Sirup für Schokoladengetränk*. Eine Mischung von z. B. 1 gal. W. u. 1 lb. Kakao mit 30 g Oxystearinsäure u. Citronensäure (I) wird bei einem p_H von 3—5 unter starkem Rühren zum Kochen gebracht. Nach dem Abkühlen auf eine zwischen 45 u. 70° liegende Temp. wird durch Zugabe von NaOH auf ein p_H von 8—9 eingestellt. Wenn die Mischung auf 30—45° abgekühlt ist, wird wieder I zugegeben, um das p_H auf 5,5—6,9 einzustellen, außerdem 30 g Pektin. Das Fertigprod. wird zur Bereitung eines Getränkes mit Zuckersirup u. W. vermischt. (A. P. 2 493 732 vom 2/11. 1946, ausg. 3/1. 1950.) KRANZ. 7727

Mentore Severi, Buenos Aires, Argentinien, *Entnicotinisieren von Tabak*. Tabak wird bei Raumtemp. mit abgekochtem u. period. erneuertem W. behandelt, bis er zum Nicotinentzug genügend aufgeschlossen ist. Dann wird der Tabak wiederholt mit einem Teeaufguß behandelt u. jeweils mehrmals gewaschen u. schließlich getrocknet. (Can. P. 463 290 vom 14/9. 1948, ausg. 21/5. 1950.) OVERBECK. 7735

Gerhard Häcker, Backpulver. Zusammensetzung, Herstellung, Untersuchung. München: Oldenbourg Verl. 1950. (73 S. m. 13 Abb.) gr. 8° = Technika. Bd. 1. DM 3,80.

Marjorie R. Mattice, Bridges' Food and Beverage Analyses. 3rd ed. London: Henry Kimpton. 1950 (412 S.) £ 1 s. 18 d. 6.

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

Richard L. Kenyon, D. V. Stingley und H. P. Young, *Chemikalien aus Fetten*. Nach einem einleitenden Bericht über die Geschichte der Fette, deren Vork. in der Natur u. einer Besprechung der Zus. der verschied. pflanzlichen u. tier. Fette u. Öle wird eingehend die Chemie der Fette, ihre Verarbeitung zu Fettsäuren u. ihre allfällige Trennung u. Reindarst. besprochen. (Ind. Engng. Chem. 42. 202—13. Febr. 1950. Chicago, Ill., Armour & Co.) DIETL. 7890

C. C. McInnes, *Lösungsmittel-Extraktion von Pflanzenölen*. Wirksame Lösungsmittel-Extraktion bei Soja-, Lein-, Baumwollsaamen-, Erdnußölen unter Verwendung engsd. KW-stoff-Fractionen, die, aus Natargasolin durch Superfractionierung gewonnen werden. Hexan zur Extraktion von Pflanzenölen, Heptan für tier. Fette. Enger Siedebereich ermöglicht leichte Regeneration, hoher Siedebereich geringe Verdunstungsverluste, niedriges Siedeende maximale Lösungsmittelentfernung aus Öl u. Saatrückstand. Eigg. eines idealen Extraktionsmittels: leichte Eindringfähigkeit in Zellstruktur des Materials, möglichst selektive Lsg., der gewünschten Komponente, leichte Regeneration, Stabilität, Ungiftigkeit, nicht zu niedriger u. nicht zu hoher Siedebeginn, Nichtentflammbarkeit. Extraktionsweise richtet sich nach Ölart; kontinuierliches Verf. erfordert mindestens 50 t Durchsatz/Tag. (Amer. Paint J. 34. 86—92. 17/4. 1950. Chicago, Ill., Solvent Extraction Div., Amer. Mineral Spirits Co.) SCHEIFELE. 7894

H. J. Lips, *Weitere Studien über kanadisches Schweinefett: Phosphorgehalt, Farbe und Haltbarkeit.* In Fortsetzung früherer Studien (Canad. J. Res., Sect. F 25. [1947.] 63) werden 33 Muster von Schweinefett aus verschied. kanad. Betrieben, teils trocken, teils naß ausgeschmolzen, auf Geh. an P (Phosphatiden) u. auf Farbe im Vgl. mit der Haltbarkeit untersucht. Der Geh. an P, ermittelt nach der Molybdänblau-Rk. (s. Original), liegt bei den meisten Proben unter 0,0001% u. erreicht in einem Falle maximal 0,0053%. Eine Beziehung zur Fabrikationsmeth. u. zur Lagerfestigkeit ist nicht erkennbar. Dies gilt auch für die Farbe des Schmalzes, deren Ermittlung mittels des Colorimeters nach LOVIBOND bzw. nach EVELYN (photoelektr.) krit. betrachtet wird. Zur Best. der Lagerfestigkeit wird die SWIFT-Meth. herangezogen, indem von dem bei 97,8° belüfteten Schmalz entweder die Peroxyzahl oder die Menge der gebildeten flüchtigen Säuren (mit Bromkresolgrün als Indicator) ermittelt werden; letzteres Verf. steht mit der organolept. Prüfung des bei 26,7° aufbewahrten Fettes besser im Einklang als ersteres. (Canad. J. Res., Sect. F 28. 21—30. Febr. 1950. Ottawa, Can., National Res. Labor., Div. of Applied Biology.)
TÄUFEL. 7896

J. M. Vallance, *Wagenpolituren in flüssiger Form. Analysen von G. V. James.* Es werden einige Analysen u. Zuss. fl. Wagenpolituren bekannt gegeben, die sowohl reinigend als auch polierend wirken. Die reinigende Wrkg. wird durch Zusatz geeigneter Reinigungsmittel erreicht, die zusammen mit einer Öl- oder Wachs-Wasser-Emulsion, Emulgierungsmitteln u. organ. Lösungsmitteln in den Handel kommen. (Soap, Perfum, Cosmet. 22. 865—66. Aug. 1949.)
GRAU. 7916

Léo Ivanovszky, *Die synthetischen Wachse.* Einteilung der Wachse u. allg. Charakterisierung. Vgl. mit natürlichen Wachsen. (Chim. et Ind. 63. 239—45. März 1950.)
ROSENDAHL. 7924

André Polgar und Jean-Claude Vierne, Frankreich, *Katalytische Hydrierung von ungesättigten Verbindungen, besonders Fettstoffen.* Das Ausgangsmaterial wird mit dem Katalysator gemischt u. in der Hitze bei ca. 10 kg H₂-Druck/cm² in einem geschlossenen App. derart umgepumpt, daß es in der Min. mehrmals einen vollständigen Umlauf vollführt. Der Ölstrahl kann dabei jeweils an einer bestimmten Stelle zerstäubt werden. — Vorrichtung. (F. P. 946 613 vom 23/4. 1947, ausg. 9/6. 1949.)
DONLE. 7881

Mathieson Chemical Corp., Virginia, übert. von: Eric R. Woodward, New York, N. Y., V. St. A., *Bleichen von Glyceridfetten und -ölen*, die höchstens 10% freie Fettsäuren enthalten, in fl. Zustände durch Einleiten eines trocknen Gemisches von ClO₂ mit einem inerten Gas, z. B. Luft, bei 180—200° F. — Nach diesem Verf. werden tier. u. pflanzliche Fette u. Öle in rohem oder teilweise raffiniertem Zustand, z. B. Talg, behandelt. (A. P. 2 473 930 vom 30/8. 1947, ausg. 21/6. 1949.)
F. MÜLLER. 7887

Best Foods, Inc., New York, N. Y., übert. von: Ralph H. Neal, Jersey City, N. J., Chester M. Gooding, Staten Island, N. Y., und Hans W. Vahlteich, Edgewater, N. J., V. St. A., *Stabilisieren von Sojaöl.* Als Antioxydants (I) setzt man hydriertem u. desodorisiertem Sojaöl u. den daraus hergestellten Prodd. Monoester der Citronensäure, bes. *Monoisopropylcitrat*, zu, wobei empfohlen wird, das I in einem Lösungsm. zu lösen, das auch gleichzeitig Lösungsm. für das zu stabilisierende Öl ist, z. B. Carbonsäuren mit mindestens 10 C-Atomen oder deren Monoglyceride. (A. P. 2 485 631 vom 31/7. 1945, anorg. 25/10. 1949.)
LÜTTGEN. 7895

H. Schou, Juelsminder, Dänemark, *Herstellung von Dispergatoren.* Man behandelt eine Lsg. von polymerisiertem u. gegebenenfalls oxydiertem Triglycerid, das Linol- oder Linolensäurereste enthält, in ölarartigen Stoffen in Form von nichtpolymerisiertem u. nichtoxydiertem Triglycerid mit Glycerin in der Wärme, wobei eine Umesterung erfolgt. Die Dispergatoren dienen zur Herst. von *Margarine* u. ähnlichen Nahrungsmitteldispersionen, die sich dann durch bes. guten Geschmack auszeichnen. Z. B. löst man 100 (Teile) eines Dispergators, der durch Oxydation u. Polymerisation von Sojabohnenöl nach Schwed. P. 57 017 erhalten wurde, in Sojaöl, mischt mit 30 wasserhaltigem Glycerin u. erhitzt in CO₂ auf 180—200° in Ggw. von granuliertem Sn. Das Erhitzen muß so lange fortgesetzt werden, bis sich die der OH-Zahl entsprechende Menge von Mono- u. Diglyceriden gebildet hat. (Schwed. P. 125 363 vom 12/1. 1938, ausg. 5/7. 1949. E. Prior. 19/1. 1937.)
J. SCHMIDT. 7901

Mathieson Alkali Works, Inc., New York, übert. von: Edward C. Soule, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Verhinderung der Abscheidung von Li-Seifen aus wäßrigen Lösungen, welche LiOCl u. eine Na- oder K-Seife enthalten*, durch Zusatz eines wasserlöslichen *Polymetaphosphats* (I) in einer Menge, daß das Verhältnis des I zu dem Hypochlorit ca. 8:2 bis 9,5:0,5 beträgt. Als Zusatzmittel sind z. B. Na-Hexametaphosphat u. Na₄P₂O₇ genannt. (Can. P. 462 693 vom 14/4. 1944, ausg. 24/1. 1950.)
F. MÜLLER. 7911

Jacques Fraysse, Seine, Frankreich, *Bohnermasse*. Eine pulverförmige Mischung von Sieb 300-Feinheit aus einer wachsaartigen Substanz, bes. Tetrachlornaphthalin (I), koll. Ton, Desinfektions- u. Geruchsverbrennungsmitteln wird als *Bohnermittel* für Parkett verwendet. — Geschmolzenes I wird mit 1—5% koll. Ton vermischt u. die Mischung in Formen gegossen. Nach dem Abkühlen auf 60° werden die erstarrten brotförmigen Formkörper aus der Form genommen u. durch Reiben gegen ein 200 Sieb pulverisiert. Das erhaltene Pulver wird nach dem Passieren eines 300 Siebes als *Bohnermittel* verwendet. (F. P. 953 402 vom 11/9. 1947, ausg. 6/12. 1949.) ASMUS. 7927

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

Wilhelm Kesting, *Die chemischen Grundlagen der Holzbeiztechnik*. Im Gegensatz zur „Wasserbeizung“, bei der Lsgg. von sauren, substantiven oder bas. Farbstoffen auf das Holz aufgetragen werden, besteht die chem. Beizung in der Rk. der Lsgg. von Metallsalzen (bes. Alkalichromat, -bichromat, Cu-Salz oder Ferrisalz) mit den im Holz vorhandenen Gerbstoffen, wobei eine Nachbehandlung mit NH₃ zweckmäßig ist. Da viele Hölzer zu wenig Gerbstoff enthalten, ist eine vorhergehende Imprägnierung mit Tannin, Brenzcatechin, Pyrogallol, aromat. Aminen, Diaminen, Aminosulfonsäuren oder Aminophenolen angebracht. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 82—84. März 1950. Wuppertal-Barmen, Arti-Werk Dr. Hans Jansen, Labor.) NOUVEL. 7952

Bruno Schulze und Gerda Theden, *Sind Salzlösungen zur Nachbehandlung von ursprünglich mit öligen Schutzmitteln gestrichenem Holz brauchbar?* Die Verträglichkeit eines ersten Anstrichs mit einem öligen Holzschutzmittel u. eines Nachschutzanstrichs mit einer wss. Schutzlsg. hängt von der Eigenart der beiden verwendeten Schutzstoffe ab. (Bauplan. u. Bautechn. 3. 191—92. Juni 1949. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.) THEDEN. 7952

Jean Chédin, *Topochemische Reaktionen der Cellulose; die Nitrierung*. Zusammenfassende Darstellung. (Chim. et Ind. 61. 571—79. Juni 1949.) ROTTER. 7954

E. Rupp, *Untersuchungen zum Farbdurchschlagen*. Es wird der Arbeitsbereich von Druckfarben mit Bitumen-Mineralöl als Bindemittel in graph. Darst. in Abhängigkeit von Farbauftrag u. Druckspannung angegeben. Während unterschiedliche Luftfeuchtigkeit ohne Einfl. blieb, beschleunigt Temperaturerhöhung das Durchschlagen u. es wird ein Schwärzungsgrad des Durchschlagens erreicht, der unter Umständen bei Zimmertemp. erst nach Monaten eintritt. Bei trocknenden Farben wird im Gegensatz zu nicht-trocknenden ein Endwert des Durchschlagens nach 3—4 Tagen erreicht. Mit zunehmender Druckspannung verringert sich die Farbmenge zur Erzielung ausreichender Deckung, während die Farbmenge, bei dem Durchschlagen auftritt, konstant u. unabhängig von der Druckspannung ist. Die Aussagen gelten jeweilig nur für das zur Prüfung verwendete Papier. (Polygraph 2. 262—63. 20/7. 288. 5/8. 313. 20/8. 1949. Leipzig, Inst. für graph. Technik.) J. ALBRECHT. 7988

Rudolph Bloch, Paul Goldschmidt und Isaac Schnerb, Jersuaem, und **Kurt Goldschmidt**, Tel Aviv, Palestina, *Bleichen von Cellulosematerial* unter Verwendung einer bromidhaltigen wss. Hypochloritlösung. (Can. P. 463 095 vom 19/12. 1946, ausg. 14/2. 1950. E. Prior. 1/1. 1946.) F. MÜLLER. 7955

American Cyanamid Co., New York, übert. von: **Herbert J. West**, Stamford, Conn., V. St. A., *Gewinnung von wasserunlöslicher Methylcellulose* aus wasserlösl. Methylcellulose durch Zusatz des Dimethyläthers oder Diäthyläthers vom Dimethylolharbstoff u. durch Zusatz von methyliertem Polymethylolmelamin. Anschließend erfolgt Behandlung mit einem sauren Katalysator mit härtender Wirkung. (Can. P. 464 282 vom 29/7. 1942, ausg. 11/4. 1950. A. Prior. 26/8. 1941.) F. MÜLLER. 7971

Kodak-Pathé, Frankreich, (Erfinder **Ch. R. Fordyce** und **J. G. Stampfli**) *Wiedergewinnung der Celluloseester von niedermolekularen Fettsäuren aus Filmabfällen*, bes. von Photofilmen, durch Behandlung des zerkleinerten Materials mit einer wss. Lsg. eines kationenakt. Reinigungsmittels, welches einen negativen Substituenten direkt an Stickstoff gebunden enthält u. in denen das Kation ein Alkylrest mit mindestens 8 C-Atomen ist. Solche Verbb. sind z. B. Trithäyllaurylammoniumbromid oder -perchlorat, Laurylpiperidinium-p-toluolsulfonat, Dimethylbenzylcetylammoniumchlorid (I). Man behandelt z. B. 30 (Teile) kleingeschnittene Filmabfälle aus Cellulosenitrat, -acetat, -acetopropionat oder -acetobutyrat mit 600 einer 5%ig. wss. Lsg. von I durch Kochen ca. 1 Stde. lang. Danach wird das von der Lsg. getrennte Prod. mehrmals (ca. 6—8mal) mit 600 dest. W. gekocht u. danach getrocknet. Das erhaltene Celluloseesterprod. gibt eine klare von Fremdstoffen freie Lösung. (F. P. 956 720 vom 25/7. 1947, ausg. 6/2. 1950. A. Prior. 10/3. 1939.) F. MÜLLER. 7971

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, *Verkleben imprägnierter Papiere*. Mit wasserabstoßenden Stoffen wie Paraffin, Öl oder Wachs imprägniertes oder überzogenes Papier wird mit einem üblichen Klebmittel aus z. B. Casein, Dextrin, Stärke usw. verklebt, das zusätzlich einen capillarakt. Stoff wie z. B. ein Sulfat oder das Salz eines Schwefelsäureesters in geringer Menge enthält. (F. P. 954 175 vom 10/10. 1947, ausg. 20/12. 1949.) OVERBECK. 7987

St. Regis Paper, V. St. A., *Schichtmaterial mit glänzender, von Rissen freier Oberfläche*. Das Auftreten von Rissen u. Sprüngen auf einer oder beiden Oberflächen von Schichtmaterial, das aus Faserstoffschichten, die mit einem hitzehärtbaren Harz imprägniert sind, in der üblichen Weise unter der Einw. von Druck u. Wärme hergestellt sind, kann vermieden werden, wenn auf eine bzw. beide Oberflächen des Stapels vor dem Verpressen ein Überzug aus der mit Glasfasern vermischten Lsg. eines hitzehärtbaren synthet. Harzes, bes. Melamin- oder Harnstoff-CH₂O-Harz, aufgebracht wird. Zur Herst. dieses Überzuges wird ein Lack verwendet, dessen Körper bes. aus ca. 50—55 (Teilen) Harz, ca. 35—47 Pigment u. ca. 2—12 (3—9) Glasfasern von ca. 1 μ Durchmesser u. bes. einer minimalen Länge des 100fachen Durchmessers besteht. — 115 (Teile) Melamin-CH₂O-Harz, 144 W., 144 Isopropanol, 85 ZnS u. 13,3 Glasfasern (Owens-Corning Crushed AA Fiber) werden 16 Std. in einer Kugelmühle gemischt. Die Mischung dient als *Überzugsmittel* für Papier, das als Deckschicht bei der Herst. von Schichtmaterial verwendet wird. (F. P. 953 056 vom 16/7. 1947, ausg. 30/11. 1949. A. Prior 22/6. 1945.) ASMUS. 7987

La Cellophane, Soc. An., Frankreich, *Verpackungsmaterial*. Eine Cellulosederivat- oder Kunstharzfolie (I) von 1— $\frac{6}{100}$ mm Dicke wird mittels eines geeigneten Klebstoffes (z. B. Gelatine oder Kunstharz) mit einer $\frac{1}{100}$ mm dicken Al-, Sn- oder Pb-Folie (II) beklebt. An Stelle von I kann auf II auch eine filmbildende Lsg. dieser Stoffe aufgetragen werden. Diese Erzeugnisse bilden infolge ihrer Undurchlässigkeit ein geeignetes Verpackungsmaterial (z. B. Faltschachteln) für Fl. aller Art. (F. P. 952 382 vom 27/12. 1941, ausg. 16/11. 1949.) KISTENMACHER. 7987

XVIII b. Textilfasern.

—, *Die Eigenschaften von Textilien. Griff, Faltenwurf und Knitterbeständigkeit*. Es wird ein kurzer Überblick über die Best. der obigen Eig. von Textilien gegeben u. dann auf die Erreichung dieser Effekte, bes. auf textiltechn. Wege näher eingegangen. (Text. Mercury 121. 371—72. 374—75. 377. 2/9. 1949.) P. ECKERT. 8032

K. Rachel Makinson, *Bemerkung zur Theorie des Lepidometers*. Das Lepidometer von SPEAKMAN, CHAMBERLAIN u. MENKART (J. Textile Inst. 36. [1945.] T 91) dient zur Messung der Reibungseigg. der Wollfase. Vi. zeigt, daß mit dem Lepidometer eine Größe erfaßt wird, welche zwischen der Differenz σ_{SS} zwischen den Koeffizienten der stat. Reibung mit bzw. gegen die Schuppen u. der Differenz σ_{SK} zwischen dem Koeff. der stat. Reibung gegen die Schuppen u. des Koeff. der dynam. Reibung mit den Schuppen liegt. Da im allg. $\sigma_{SK} > \sigma_{SS}$ ist, so ergibt das Instrument geringe Unterschiede hinsichtlich der Reibungswerte. (J. Textile Inst., Trans. 40. 809—12. Dez. 1949. Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organ., Div. of Physics, Australia.) ZAHN. 8040

—, *Das Chloren von Wollwaren. Ein Verfahren für viele Verwendungszwecke*. 1. Mitt. Durch das Chloren der Wolle (I) lassen sich folgende Effekte erzielen: Verbesserung der Schrumpf- u. Knitterbeständigkeit, Erhöhung des Glanzes, Steigerung der Farbstoffaffinität, sowie die Erzielung besonderer Farbwirkungen. Ein guter Warengriff wird durch Nachbehandlung der gechlorten I mit Seife erhalten. Zu einem seidenähnlichen Krachen gelangt man durch Nachbehandlung der geseiften I mit Mineralsäuren. An Stelle von Cl können auch andere Halogene, wie Br oder J verwendet werden. Kurze Hinweise hierüber werden gegeben. Behandelt werden ferner die Wrkg. der Halogene auf I sowie die Entfernung des überschüssigen Reaktionsmittels durch geeignete Chemikalien. (Wool Rec. Text. Wld. 76. 871—73. 22/9. 1949.) P. ECKERT. 8060

—, *Das Chloren von Wollwaren. Verhütung von Schäden*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Übersichtsarbeit. Es wird darauf hingewiesen, daß bei Verwendung von *Paraktivin* (p-Toluolsulfodichloramid) Schäden an Wolle, wie sie durch Alkali oder wss. Cl-Lsg. auftreten, sich vermeiden lassen (Arbeitsvorschrift). Einzelheiten hinsichtlich der entstehenden Faserschädigungen werden besprochen u. geeignete Maßnahmen zu deren Verhütung behandelt. Abschließend äußert sich Vf. über die Anwendung der Chlorung im Textildruck zur Steigerung der Farbstoffaffinität. An Stelle der Chlorung beim Druck können auch Verbbl., wie unsymm. *Diäthyläthylendiamin* oder dessen Monooleylderiv., verwendet werden. (Wool Rec. Text. Wld. 76. 940. 943. 945. 29/9. 1949.) P. ECKERT. 8060

—, *Neue Ausrüstung nichtschumpfender Wolltextilien durch Behandlung mit Harzen.* Ausrüstung mit Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodd. nach dem in den USA ausgeübten LANASET-Harzverfahren. (Text. Mercury Argus 122. 184. 187—89. 3/2. 1950.)

ANIKA. 8060

L. Rose, *Struktur der Textilfasern.* 9. Mitt. *Die Struktur der Viscoseseiden.* (8. vgl. TURNER, C. 1950. II. 599.) Der Aufsatz behandelt folgende Themen: Die Viscoselsg. — Der Spinnprozess — Orientierung der Fasern, Wrkg. der radialen Schrumpfung; Eigg. der Mantelschicht von Einzelfasern; Eigg., welche mit dem Verhältnis zwischen kristallinen u. amorphen Bereichen zusammenhängen; mechan. Eigg., die auf dem amorphen Anteil beruhen; ein mechan. Modell zur Deutung der Eigg. von Viscosefasern. (J. Textile Inst. 40. P 1036—47. Nov. 1949.)

ZAHN. 8072

K. Lauer, O. Bezner und O. Dobberstein, *Zur Kenntnis der Cellulosefasern.* 10. Mitt. *Über die Vorgänge beim Trocknen von Cellulosefasern.* (9. vgl. C. 1950. I. 471.) Es wird der Einfl. der Trocknungstemp. u. -dauer, der Spannung während des Trocknens, der Einfl. wiederholten Trocknens u. des Dämpfens auf die Quellung von Viscosefasern untersucht. Es konnten hierbei die folgenden Feststellungen gemacht werden: Mit steigender Trocknungstemp. werden Fasern mit niedrigerem Quellwert u. geringeren Farbstoffaufnahmevermögen erhalten. Diese Eigg. müssen als ein Maß für die Größe der inneren Oberflächen u. die Länge der Querbrücken im amorphen Celluloseanteil der Faser angesehen werden. Weiter hat sich gezeigt, daß die gefundenen Veränderungen der technolog. Fasereigg. teilweise reversibel sind u. daß die Trocknungsdauer, wiederholtes Trocknen u. Dämpfen der Fasern zu den gleichen Ergebnissen führt. Ferner wurde gefunden, daß der Trocknungsvorgang zur Ausbildg. neuer Querverbb. in den amorphen Faserbereichen führt, die aus räumlichen Gründen reversibel oder irreversibel sind. Die Bldg. dieser Querbrücken ist die Ursache für alle Eigg., die durch sie im Cellulosesege bedingt werden, z. B. Quellung, Sprödigkeit u. Schlingenfestigkeit. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 116. 28—31. Jan. 1950. Breslau, frühere TH, Inst. für chem. Technol. synthet. Fasern, z. Z. Alexandrien.)

P. ECKERT. 8072

K. Lauer, O. Bezner und O. Dobberstein, *Zur Kenntnis der Cellulosefasern.* 11. Mitt. *Die Wirkung saurer Katalysatoren beim Trocknen von Cellulosefasern.* (10. vgl. vorst. Ref.) Zweck der Unterss. war die Feststellung der Wrkg. saurer Katalysatoren bei der Quellfestausrüstung von Viscosefasern. Es hat sich gezeigt, daß sich beim Trocknen Querverbb. im amorphen Teil der Faser bilden, die reversibel sind. Vff. schließen aus der unveränderten Löslichkeit der Faser, daß es sich bei diesen Querbrücken um Nebenvalenz- bzw. H-Brücken zwischen benachbarten Cellulosemoll. handelt. Die irreversiblen unterscheiden sich von den reversiblen nur durch den Abstand der OH-Gruppen. In Ggw. saurer Katalysatoren ist eine neue Art Brückenbildg. feststellbar, die durch die abnehmende Cuoxamlöslichkeit der Faser erkennbar ist. Diese Brücken können keine OH-Brücken sein, da diese selbst im Cellulosekristall durch Cuoxam lösl. sind. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 116. 31—33. Jan. 1950.)

P. ECKERT. 8072

Camille Langer, Frankreich, *Kartoffelstärkeleim.* 5—20 (kg) Kartoffelstärke werden in 100 Liter W. verkleistert u. hierzu 2 gelbe Vaseline, 0,7 Wasserglas u. 0,5 Mirbanessenz zugesetzt. Diese Mischung wird in der *Textilindustrie* verwendet. (F. P. 953 676 vom 1/10. 1947, ausg. 12/12. 1949.)

KISTENMACHER. 8033

Trubenised Ltd., England, *Verbesserung der Verfahren zur Herstellung von waschbaren und halbschweren Leinengeweben oder -waren.* Man behandelt Gewebe, die aus Garnen aus organ. Cellulosederivv. (wie Celluloseacetat) u. aus Garnen aus nichtthermoplast. Stoffen (wie Baumwolle) hergestellt sind, durch Tränken mit der wss. Emulsion eines Plastizierungsmittels, die aus Formanilid (I), Form-o-toluidid (II) Casein (III), Kristallborax (IV) u. W. besteht. Man setzt z. B. 225 kg eines Gemisches aus 55 (Gew.-%) I u. 45 II bei ca. 95° unter Rühren einer Lsg. von 10,8 kg III in 211,5 Litern W. u. 5,4 kg IV zu, homogenisiert das Ganze u. kühlt die Emulsion so schnell wie möglich ab. Die kalte Emulsion ist beständig, enthält fast 50% ihres Gewichtes an Plastifizierungsmittelgemisch u. besitzt ein p_H von ca. 7,5. Mit dieser Emulsion tränkt man z. B. drei Gewebe obiger Zus. verschieden lange: in 5 Min. nehmen die Baumwolle sowie auch das Celluloseacetat je 50% Plastizierungsmittel auf, in 10 Min. die Baumwolle 50% u. das Celluloseacetat 75% u. in 20 Min. die Baumwolle 50% u. das Celluloseacetat 117% Plastizierungsmittel; man trocknet die drei imprägnierten Gewebe u. verwendet sie getrennt als Zwischenlagen zwischen zwei Baumwollpopelinbahnen zur Herst. eines mehrlagigen Gewebes durch 30 Sek. langes Bügeln bei 95%. (F. P. 952 821 vom 9/9. 1947, ausg. 24/11. 1949. E. Priorr. 23/5. 1944 u. 27/4. 1945.)

RAETZ. 8033

René Leboime, Frankreich, *Unverbrennbares Gewebe.* Die mineralisierten Fasern werden zusammen mit Asbestfasern versponnen. Auch kann auf ein Gewebe ein anderes

aus Asbest aufgebracht werden, woraus dann Ballonhüllen hergestellt werden. (F. P. 54 353 vom 5/1. 1939, ausg. 10/3. 1950. **Zus. zu F. P. 848 933; C. 1940. I. 3473**)

KISTENMACHER. 8037

Wolsey Ltd., übert. von: **Peter Alexander**, Leicester, England, *Behandeln von teilweise oder ganz aus Wolle oder ähnlichen Faserstoffen zusammengesetzter Textilgut*. Zum Schrupffestmachen von Wolle setzt man diese in einer wss., gegenüber Wolle chem. inakt. Fl., wie W., der Einw. von Schwingungen von 3000—3000000, vorzugsweise 8000—500000 Frequenzen in der Sek. aus; die Schwingungen sollen so stark sein, daß sie ausreichen, eine 1%ig. Eieralbuminsg. beim isoelekt. Punkt u. bei einer Temp. von unter 50° F in weniger als 5 Min. zu koagulieren. (Can. P. 463 461 vom 6/12. 1947, ausg. 28/2. 1950.)

RAETZ. 8061

Courtaulds Ltd., England, *Schmälzmittel für Alginatfäden*. An Stelle von Öl wird Laurylpyridinsulfat, Cetylpyridinchlorid (I) oder das Einwirkungsprod. von Äthylendioxyd auf einen aliph. Alkohol oder eine Carbonsäure mit mehr als 8 C-Atomen den Fäll- oder Nachbehandlungsbädern zugesetzt. Beispiel: Der Alginsäurefaden wird in einem neutralen Fällbad, das 2% CaCl₂, 0,2% Ca-Acetat u. 0,1% I enthält, gestreckt. Das nachfolgende Waschbad enthält 0,1% I. (F. P. 952 510 vom 27/8. 1947, ausg. 18/11. 1949. E. Prior. 1/9. 1942.)

KISTENMACHER. 8073

R. Hünlich, Textilien-Prüfung. Leitf. zur Prüfung u. Unterscheidung v. Textil-Rohstoffen, Geweben u. Textil-Waren. 1.—3. Tsd. Berlin: Schiele & Schön. 1950. (151 S. m. Abb.) 8° = Textil- u. Bekleidungs-gewerbe. Bd. 10. DM 4,80.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. C. Monkhouse, *Die Nebenbestandteile von Kohle im organischen Anteil und bei den Metallverbindungen*. Stickstoff, seine Abspaltung als NH₃ bei der Verkokung u. die Umwandlung in Ammonsulfat. Pyrite. Phosphor. Arsengeh. der Kohlenasche. Fluorreiche Kohlen. Gallium. — Literatur. (Chem. Age 62. 299—302. 25/2. 1950.)

F. SCHUSTER. 8126

John Roberts, *Koks als Haushaltbrennstoff*. Zusammenfassender Bericht über Ausführungen von R. A. MOTT betreffend die Herst. eines für häusliche Verwendung geeigneten Hochtemperaturkokses. Dieser Koks soll wenig Feuchtigkeit u. Asche enthalten u. reaktionsfähig sein. Um letzteres zu erreichen, wird empfohlen, jüngere Kohlen oder Kohlenmischungen mit jüngeren Kohlen als eine Komponente zu verkoken. (Coke and Gas 12. 136—39. 144. April 1950.)

F. SCHUSTER. 8144

M. A. Zwetkowa, *Über den Einfluß der Verdichtung lockerer Sandkollektoren auf ihre Filtrationseigenschaften*. (Vgl. AWDUSSIN, C. 1949. I. 152.) Körnige Proben von Sand- u. Aleuritgestein werden Drucken von 50—600 at unterworfen, um ihre Eig. unter den in Erdölkollektoren vorliegenden Bedingungen des stat. u. tekton. Drucks zu prüfen. Als Kriterium für die bewirkte Verdichtung werden die Durchlässigkeitskoeffizienten des Gesteins mitgeteilt. Bei Drucken von 350—400 at wird bei Quarzsanden eine Störung der Gesteinsstruktur durch Zerstörung der einzelnen Quarzkörner festgestellt; bei tonhaltigen Quarzsanden liegt die Grenze der Strukturänderung schon bei 200—250 at, bei einem Quarzaleuritsand um 300 atü. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 493—96. 21/1. 1950. Erdölinst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

R. K. MÜLLER. 8188

G. Fritz Berg, *Das Öl im hydraulischen Antrieb*. Überblick über die Anforderungen, die an Öle hinsichtlich Raffinationsgrad, Viscosität, Flammpunkt u. Stockpunkt u. hinsichtlich Verh. bei niedrigen u. hohen Temp. u. Beanspruchung bei niedrigen u. höheren Drucken gestellt werden. Die wichtigsten physikal. Daten von ca. 20 techn. Ölen für Flüssigkeitsgetriebe sind mitgeteilt. Maschinenölemulsionen für hydraul. Antriebe werden kurz besprochen. Für Flüssigkeitsgetriebe können an Stelle von Mineralölen Butylenglykol u. Trikresylphosphat verwendet werden; diese Stoffe haben sich in Laufzeiten bis zu 4 u. mehr Jahren ohne Beanstandungen bewährt. (Technik 4. 499—504. Nov. 545—48. Dez. 1949. Leipzig.)

MEYER-WILDHAGEN. 8220

Air Reduction Co., Inc., New York, übert. von: **Charles O. Hoover**, Houston, Tex., V. St. A., *Raffinieren von schwefelhaltigen Erdölen mit Kupferseifen von wasserunlöslichen organischen Säuren*, bes. *Cu-Naphthenat*, welche aus den entsprechenden Na-Salzen durch Umsetzung mit einem Cu-Salz, z. B. von Na-Naphthenat mit Cu-Sulfat erhalten werden. Das organ. Cu-Salz wird vor der Dest. dem Öl zugesetzt u. bindet darin bes. die Mercaptane u. Disulfide, wobei die Cu-Seife zers. u. die organ. Säure der Seife frei gemacht wird. Die Säure geht bei der Dest. mit den KW-stoffdämpfen über u. wird zunächst in das Na-Salz übergeführt u. als solches abgetrennt. Das Na-Salz wird in Ggw. von Erdöl

mit Cu-Sulfat umgesetzt, wobei eine Erdöllsg. des organ. Cu-Salzes entsteht. Diese wird zur Raffination des schwefelhaltigen Erdöls wieder verwendet. — Zeichnung. (A. P. 2471 153 vom 2/10. 1946, ausg. 24/5. 1949.) F. MÜLLER. 8195

Stanolind Oil and Gas Co., übert. von: Paul L. Menaul, Tulsa, Okla., V. St. A., *Verhinderung der Korrosion auf Metallen durch Flüssigkeiten*, bes. von H₂S oder sulfidhaltigen Fll., wie *Schmierölen*, durch Zusatz eines *aliphat. Aldehyds* mit 1—4 C-Atomen, welcher in der Fl. lösl. ist, z. B. *Formaldehyd*. (Can. P. 462 401 vom 19/12. 1945, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 30/12. 1944.) F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co. (Erfinder: L. O. Mikeska und Allen R. Kittleston), V. St. A., *Stabilisieren von Mineralschmierölen* durch Zusatz von *Thiophosphorsäurederivaten*. Diese werden z. B. hergestellt durch Rk. von 2-Chlormethyl-4-diisobutylphenol-(1), 2,5-Bis-(chlormethyl)-4-diisobutylphenol-(1) oder 2-Chlormethyl-4,4'-(bisdiisobutyl)-1,1'-oxyphenylmethan mit einer Thiophosphorsäure. Genannt ist z. B. das *Ca-Salz* der *Octyl-tert.-oxyphenylmethyldiisobutylthiophosphorsäure*, das man erhält z. B. aus Octyl-tert.-phenol u. Trioxymethylen unter Bldg. von Chlormethyloctyl-tert.-phenol u. Rk. desselben mit dem Na-Salz der Diocetylthiophosphorsäure; Überführung des Esters in das Ca-Salz. (F. P. 954 250 vom 14/10. 1947, ausg. 21/12. 1949. A. Prior. 24/12. 1946.) F. MÜLLER. 8221

N. V. De Bataafsche Petroleum Mij., Holland (Erfinder: Theodore W. Evans und Richard R. Whetstone), *Synthetisches Schmiermittel*, bestehend aus polymerisierten *Estern* von gesätt. *aliphat. Monocarbonsäuren* u. einwert. ungesätt. *Alkoholen* mit 2—20 C-Atomen, bes. Alkylalkohol. Es enthält außerdem Antikorrosions- u. Antioxydationsmittel, z. B. Alkylphosphite u. aromat. Amine. Für Hochdruckschmiermittel wird zur Erhöhung der Hochdruckfestigkeit das Additionsprod. von H₂S oder eines Mercaptans an eine olefin. Verb. zugesetzt. — Die als Ausgangsstoffe verwendeten Ester leiten sich her z. B. von folgenden aliphat. Säuren mit 4—20 C-Atomen: Valerian-, Capron-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Nonadecyl- u. Arachidinsäure. Als alkoh. Esterkomponente sind genannt z. B. α - β - oder γ -Allylalkohol, 2-Buten-1-ol, 3-Buten-3-ol, 3-Penten-2-ol, 5-Hexen-3-ol, 6-Octen-1-ol. — Es sind z. B. die polymeren Verbb. von folgenden Estern als Schmiermittel geeignet: Buttersäureallylester, Trimethylelessigsäureallylester, 2-Methylvaleriansäureallylester, β -Oxypropionsäureallylester, Phenoxyessigsäureallylester. — Als Antioxydations-Zusatzmittel sind z. B. folgende Amine genannt: 2-Oxy-5-nitroanilin, p-Anisidin, 2,4-Xylidin, N,N'-Dibutyl-p-phenylendiamin, 2,4-Diaminotoluol, p-Phenylendiamin, p-Phenylaminophenol, Di-(p-oxyphenyl)-amin, p-Butylaminophenol, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N-(4-Oxyphenyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin. Von den Aminen werden 0,1—5 Gew.-% dem Schmiermittel zugesetzt. — Das Polymerisationsprod. des *Caprylsäureallylesters*, erhalten durch Erhitzen 24 Stdn. bei 150°, hat den Viscositätsindex von 130. Gegebenenfalls wird je 1 Gew.-% *Tributylphosphit* u. *Phenyl- α -naphthylamin* zugesetzt. Der Viscositätsindex beträgt dann 137. (F. P. 953 948 vom 8/10. 1947, ausg. 15/12. 1949. A. Prior. 8/10. 1947.) F. MÜLLER. 8223

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Robert A. Macke und Herman J. Zoellner, V. St. A., *Raffinieren von Rohparaffin*, welches höchstens 50% ölige Anteile enthält. Nach einer Vorbehandlung mit 83—104%ig. H₂SO₄ bei 150—200° F wird das von Säureschlamm befreite Wachs in Ggw. von NaOH (34—38° Bé) in geringem Überschuß dest., bis noch ca. 5—7% Bodenprod. vorhanden sind. Das Destillat besitzt eine bessere Wärme- u. Lichtbeständigkeit. (Can. P. 462 711 vom 3/7. 1942, ausg. 24/1. 1950. A. Prior. 24/7. 1941.) F. MÜLLER. 8227

F. H. Garner and E. B. Evans, *Petroleum Technology* in 1946. London: Institute of Petroleum. 1949. (445 S.) s. 27 d. 6.

Georg Heinz Götner, *Über Kennzahlen für das Viscosität-Temperaturverhalten von Schmierstoffen*. Leipzig: S. Hirzel. 1949. (XI + 101 S. m. 23 Abb.) 8° DM 8,50.

XXIV. Photographie.

W. F. Berg, *Die Bildung des latenten Bildes in photographischen Gelatinehalogensilberemulsionen*. Eingehende Zusammenstellung der Veröffentlichungen über die Entstehung des latenten Bildes der letzten 15 Jahre, hauptsächlich aus engl.-amerikan. Quellen. (Vgl. Rep. Progr. Physics 11. [London 1948]). (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 18. 578—615. Sept./Okt. 1949.) OEHRN. 8594

A. Hautot, *Bemerkung zu der Abhandlung von J. M. Keller, K. Maetzig und F. Möglichen: Über die Kinetik des photographischen Entwicklungsprozesses unter besonderer Berücksichtigung rasch arbeitender kombinierter Fixierentwickler*. VI. widerspricht der von KELLER, MAETZIG u. MÖGLICH (C. 1948. I. 298) gemachten Bemerkung, die von der Lütticher Schule (HAUTOT, FALLA, DEPOT) vertretene Annahme der Existenz von zwei

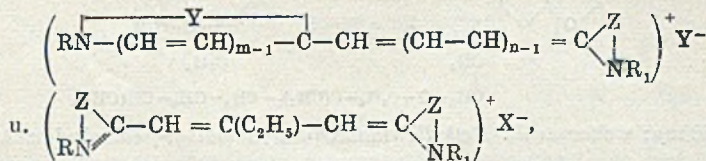
Arten latenter Bilder, eines externen u. eines internen latenten Bildes, sei zu verneinen. Es wird festgestellt, daß die deutschen Autoren mit einer Verspätung von mehreren Jahren im einzelnen zu denselben Schlußfolgerungen gekommen sind wie die Lütticher Forscher. Diese sehen darin eine Bestätigung ihrer Annahme. Möglich weist darauf hin, daß ihm die Abhandlungen von HAUTOT u. seiner Mitarbeiter nicht zugänglich gewesen waren. (Ann. Physik [6] 7. 110—12. 1950.) W. GÜNTHER. 8610

—, *Ordnung in die Bezeichnung photographischer Papiere: Zahlenmäßige Kennzeichnung photographischer Entwicklungspapiere unter Benutzung der charakteristischen Kurve.* (Foto-Kino-Techn. 4. 37—39. Febr. 1950.) W. GÜNTHER. 8614

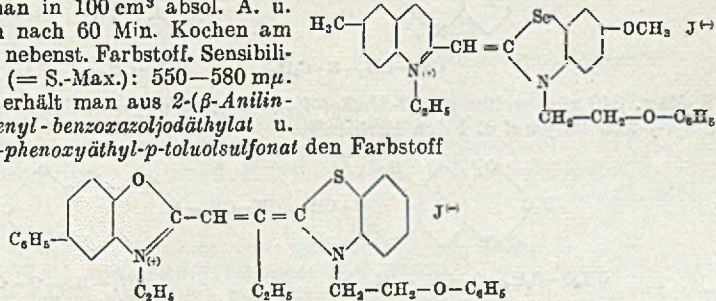
Eugène Calzavara, Frankreich, *Lichtempfindliche Schichten*, die prakt. panchromat. Schichten gleichwertig sind, mit guter Empfindlichkeit für das ganze oder einen Teil des äußersten Rot; des Infrarots u. eine oder mehrere unempfindliche Zonen im Grün werden unter Verwendung bekannter Sensibilisatoren, bes. asymm. Trimethincyanine, z. B. Derivv. aus Benzoselenazol, Benzothiazol, Benzoxazol u. Indolenin oder ihrer Homologen einerseits, Chinolin, Chinaldin, Lepidin oder ihrer Homologen andererseits, u. asymm. Monomethincyanine aus den oben genannten Verbb. hergestellt. — 1 Tafel mit Absorptionskurven. (F. P. 955 682 vom 30/10. 1947, ausg. 17/1. 1950.) ASMUS. 8605

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Alfred W. Anish, Vestal, N. Y., V. St. A., *Neue Cyaninsensibilisatoren* stellen Verbb. dar, die am N-Atom der Cyaningruppe durch Aryloxyalkyl-, Arylthioalkyl- oder Arylselenoalkylreste substituiert sind. Sie sind stark diffusionsfest u. verlieren nicht ihre sensibilisierende Wrkg., wenn die Alkylgruppe zur weiteren Erhöhung der Diffusionsfestigkeit halogeniert wird. Ein Heterocyclus darin soll ein 5- oder 6-gliedriger N-Ring (I) sein, der andere ein 5-gliedriger N-Ring

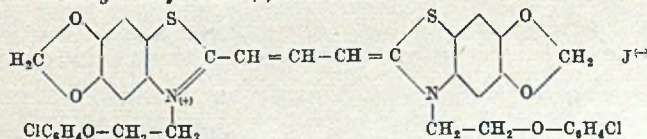
(II), die allg. Formel ist: $(R-N^{\overset{Y}{\curvearrowright}}-C-M = C-N^{\overset{Z}{\curvearrowright}}-R')^+ X^-$. Hierin bedeuten Y die nichtmetall. Atome zur Vervollständigung von I, Z die von II, M eine Methenylkette, X eine Säuregruppe, R u. R' Alkyl-, Aryl-, Aralkyl- oder cycloaliph. Reste u. mindestens ein R die Gruppe $-(CH_2)_m-A-Ar$, worin A ein O-S- oder Se-Atom u. Ar eine Phenyl- oder Naphthylgruppe darstellt; $n = 1, 3, 5, 7, 9, 11$. Y dient bes. zur Bldg. von Benzoxazol-, Naphthoxazol-, Benzthiazol-, Thiazolin-, Pyridin-, Chinolin-, Benzochinolin-, Benzoselenazol- u. Indoleninringen. Die Herst. dieser Cyanine erfolgt nach bekannten Verfahren. Bevorzugt werden Farbstoffe mit den Formeln:



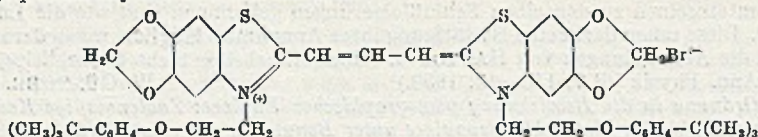
in denen $m = 1$ oder 2 u. $n = 1, 2, 3$ oder 4 ist. Beispiel: aus 2,5 g 2-Methyl-6-methoxybenzoselenazol-phenoxyäthyl-p-toluolsulfonat u. 1,7 g 2-Methylmercapto-6-methylchinolinjodäthylat erhält man in 100 cm³ absol. A. u. 2 cm³ Triäthylamin nach 60 Min. Kochen am Rückflußrohr einen nebenst. Farbstoff. Sensibilisierungs-Max.mum (= S.-Max.): 550—580 m μ . In analoger Weise erhält man aus 2-(β -Anilin- β -äthylvinyl)-6-phenyl-benzoxazoljodäthylat u. 2-Methylbenzthiazol-phenoxyäthyl-p-toluolsulfonat den Farbstoff



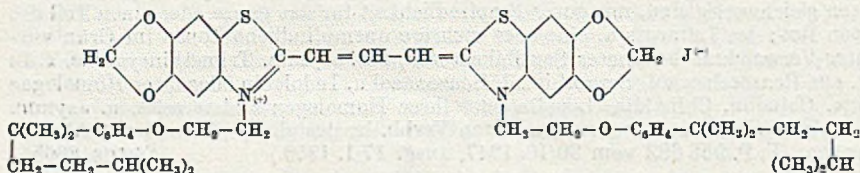
S.-Max. 570 m μ ; ferner aus 2-Methyl-5,6-methylenedioxy-benzthiazol-p-chlorphenoxyäthyl-p-toluolsulfonat u. Äthylorthoformiat (I) den Farbstoff



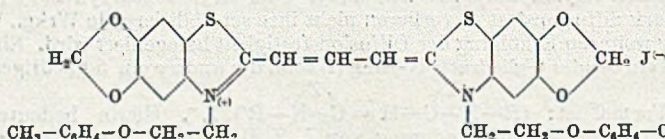
S.-Max. 640 μ ; weiterhin aus 2-Methyl-5.6-methylenedioxybenzthiazol-(*tert.* butyl)-phenoxyäthyl-*p*-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



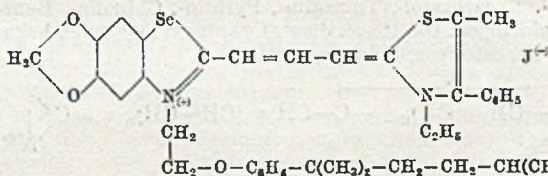
S.-Max. 640 μ ; weiterhin aus 2-Methyl-5.6-methylenedioxybenzthiazol-(*p*-diisobutyl)-phenoxyäthyl-*p*-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



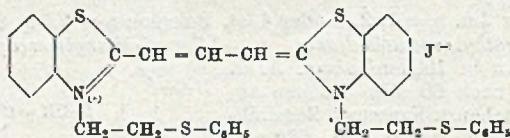
S.-Max. 640 μ ; weiter aus 2-Methyl-5.6-methylenedioxybenzthiazol-(*p*-methyl)-phenoxyäthyl-*p*-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



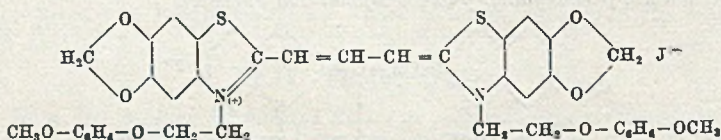
S.-Max. 640–680 μ ; weiter aus 2-(β -Anilino vinyl)-4-phenyl-5-methylthiazoljodäthylat u. 2-Methyl-5.6-methylenedioxy-benzselenazol-(*p*-diisobutyl)-phenoxyäthyl-*p*-toluolsulfonat. den Farbstoff



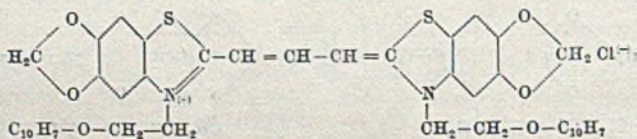
S.-Max. 630 μ ; weiter aus 2-Methylbenzthiazolphenylthioäthyl-*p*-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



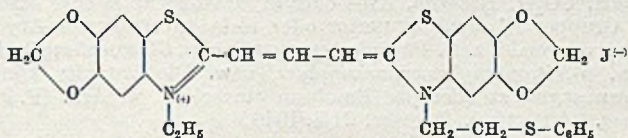
S.-Max. 640 μ ; weiter aus 2-Methyl-5.6-methylenedioxybenzthiazol-(*p*-methoxy)-phenoxyäthyl-*p*-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



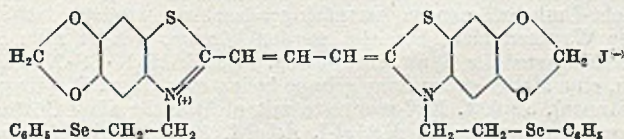
S.-Max. 640 μ ; weiter aus 2-Methyl-5.6-methylenedioxybenzthiazol-(β -naphthoxy)-äthyl-*p*-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



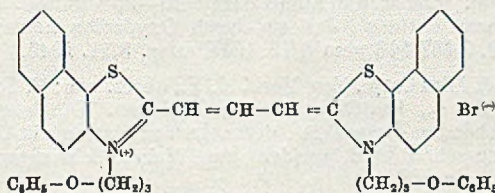
S.-Max. 640 m μ ; weiter aus 2-(β -Acetanilidovinyl)-5.6-methylendioxybenzthiazoljodäthylat u. 2-Methyl-5.6-methylendioxybenzthiazol-phenylthioäthyl-p-toluolsulfonat den Farbstoff



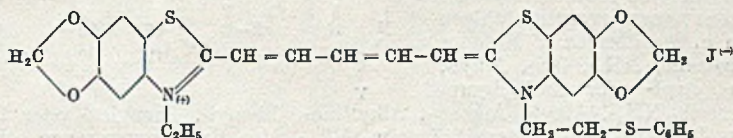
S.-Max. 640 m μ ; weiter aus 2-Methyl-5.6-methylendioxybenzthiazol-phenylselenoäthyl-p-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



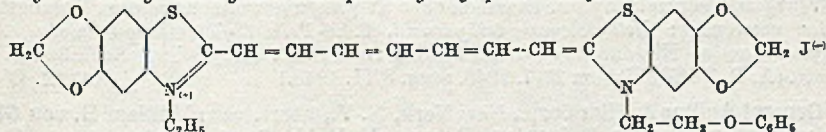
S.-Max. 640 m μ ; weiter aus 2-Methyl-6.7-benzobenzthiazolphenoxypropyl-p-toluolsulfonat u. I den Farbstoff



S.-Max. 640 m μ ; weiter aus 2-(4-Acetanilido-butadienyl)-5.6-methylendioxybenzthiazoljodäthylat u. 2-Methyl-5.6-methylendioxybenzthiazol-phenylthioäthyl-p-toluolsulfonat einen Farbstoff



u. schließlich aus 2-(6'-Acetanilidoheptatrienyl)-5.6-methylendioxybenzthiazoljodäthylat u. 2-Methyl-5.6-methylendioxybenzthiazolphenoxyäthyl-p-toluolsulfonat den Farbstoff



Die Farbstoffe werden der Emulsion in Mengen von 5—50 mg auf 1 Liter zugesetzt, sie können lichtempfindlichen Schichten auch im Badeverf. zugeführt werden. Sie sensibilisieren Halogensilberemulsionen jeder Zus. u. sind auch zusammen mit anderen Cyaninen als Supersensibilisatoren verwendbar. (A. P. 2 481 464 vom 29/12. 1945, ausg. 6/9. 1949.)

KALIX. 8605

Haloid Co., Rochester, N. Y., übert. von: Harold E. Copley, Columbus, O., V. St. A., Entfernung der Bildreste von elektrophotographischen Platten. Um elektrophotograph. Platten nach Übertragung der Bilder auf Papier noch möglichst oft verwendbar zu machen, darf man die danach verbliebenen Reste von elektrooskop. Pulver nicht durch Abblasen oder Abwischen entfernen, sondern es wird ein Salz aufgestreut, das eine entgegengesetzte elektr. Ladung u. größeres Korn als das Pulver hat. Dadurch wird jede Spur des Pulvers beseitigt, ohne daß die lichtempfindliche Schicht angegriffen wird. (A. P. 2 484 782 vom 27/2. 1948, ausg. 11/10. 1949.)

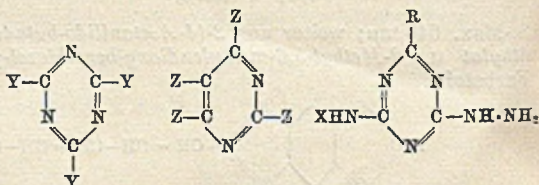
KALIX. 8615

Photo-Produits Gevaert S. A., Belgien, Erzeugung von Farbenphotographien. Man entwickelt die Bilder in einer Kupplers, der eine reaktionsfähige -CH₂- enthält die an beiden Seiten eine elektronegative Gruppe gebunden haben, von denen eine eine

Azo- oder Hydrazongruppe ist. Die Verbb. haben die allg. Formel $X-CHR-N=N-R'$ u. $X-CR=N-NH-R'$, $X =$ elektronogative Gruppe, wie $-CN$, $-CO$, $-NO_2$ oder $-CHOH$, $R=H$, CO_2H , Halogen, Azo- oder Hydrazongruppe oder eine andere leicht eliminierbare Gruppe, $R' =$ substituierter oder nicht substituierter Aryl- oder heterocycl. Kern. Man verwendet z. B. *Phenylazocyanessigsäure*, *Glucosephenylhydrazon*, *Phenylazonitromethan*, *p-Nitrophenylazocyanessigsäure*, usw. Die Kuppler können den Entwicklungsbädern zugesetzt oder der Emulsion einverleibt werden. (F. P. 952 230 vom 21/8. 1947, ausg. 14/11. 1949. E. Prior. 21/8. 1946.) FRANZ. 8617

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **Henry B. Kellogg**, Johnson City, N. Y., *Verhütung von Farbschleiern bei der chromogenen Entwicklung*. Zur Entfernung der letzten Spuren von nicht verbrauchtem farbgebenden Entwickler, die von Mehrschicht-Umkehrfilmen so hartnäckig adsorbiert werden, daß sie auch durch noch so langes Waschen nicht beseitigt werden können, wendet man eine Lsg. eines substituierten Thioharnstoffs (I) an, der die allg. Formel $RR_1N-CS-NHR_2$ besitzt, in der R ein H-Atom, eine Methyl- oder Äthylgruppe bedeutet u. R_1 u. R_2 (die gleich oder verschieden sein können), aliphatisch. KW-stoffreiche mit nicht mehr als 4 C-Atomen bedeuten. Vorzugsweise werden angewandt: *Methyl-I*, *Äthyl-I*, *Propyl-I*, *Butyl-I*, *Propenyl-I*, *Trimethyl-I*, symm. *Dimethyl-*, *Diäthyl-*, *Dipropyl-* u. *Dibutyl-I*, ferner asymm. *Dimethyl-* u. *Diäthyl-I*. Man benutzt davon 0,1–3% ig. wss. Lsgg., von unsubstituiertem I dagegen bis zu 9% ig. Lsgg. u. wäscht die Filme damit 15–20 Minuten. Dadurch werden die Entwicklerreste so weit entfernt, daß sie durch Oxydation keinen Farbschleier mehr bilden können. (A. P. 2 487 446 vom 8/12. 1945, ausg. 8/11. 1949.) KALIX. 8617

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **E. Scudder Mackey**,inghamton, N. Y., V. St. A., *Verhütung von Farbschleiern*. Die letzten Spuren von unverbrauchtem farbgebenden Entwickler, deren Luftoxydation als Ursache für die Bldg. von Farbschleier angesehen wird, werden aus Mehrschichtmaterial nach beendeter Entw. durch Einw. einer 0,5 bis 5% ig., vorzugsweise einer 2–4% ig. Lsg. von Verbb. mit den nebenst. allg. Formeln entfernt. Hierin bedeutet ein Y eine Aminogruppe mit mindestens einem reaktionsfähigen H-Atom u. die übrigen Y H- oder Halogenatome, NH_2 , OH-, Alkyl-, Alkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen. Z stellt NH_2 , Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Phenyl-, Phenylen- oder Hydrazinogruppen dar, wobei mindestens 2 Z prim. NH_2 - oder Hydrazinogruppen sein müssen. R ist ein Halogenatom, eine Hydrazino-, Phenyl-, Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxy- oder OH-Gruppe. Die Verbb. können nach A. PP. 2 197 397, 2 211 709 u. 2 211 710 (C. 1940. II. 3749*) aus Formaldehyd u. Diazinen oder Triazinen gewonnen werden. Vorzugsweise werden verwendet: *Methylolcyanurtrihydrazid*, *2,4,6-Trimethylolaminopyrimidin* u. *Trimethylolmelamin*. Hierdurch wird die oft bis zu 2 Stdn. ausgedehnte Schlußwässerung erspart. (A. P. 2 487 569 vom 21/7. 1948, ausg. 8/11. 1949.) KALIX. 8617



General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **William H. von Glahn**, Loudonville, und **Lester N. Stanley**, Delmar, N. Y., V. St. A., *Azokomponente für die Diazotypie*. Zur Herst. von Zweikomponenten-Diazotypieschichten, die in blauen Tönen entwickelbar sind, wird *2,8-Dioxy-naphthalin-6-sulfosäure* (I) als Azokomponente verwendet. Sie wird in gemeinsamer Lsg. zusammen mit den üblichen Diazoverbb., wie diazotierten Aminonaphtholsulfosäuren u. N-substituierten p-Phenyldiaminen, u. Zusatzstoffen auf Papier oder hydrophile Filme aufgetragen. Eine solche Lsg. enthält z. B.: 2,5 g I, 2,2 g N-Phenylanilin-p-diazoniumsulfat, 8 g Citronensäure, 5 g Thioharnstoff u. 5 g $ZnCl_2$ in 100 ccm Wasser. Ein damit präpariertes Papier ist in unbelichtetem Zustande ca. 1 Jahr haltbar (A. P. 2 487 034 vom 20/3. 1946, ausg. 1/11. 1949.) KALIX. 8625

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79; 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) 74 30, Fernsprecher: Weinheim 20 17). Bestell-u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/1216 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 190.

Keefer 629. Linz 617. Nelson 713. Rose, L. 722. Soc. Rhodiacta 711. United States Ste
 Keller 618. Lipmann 661. Neuert 821. Rose, M. E. 611. Solvey & Ciel. 703. Corp. 698.
 Kelly 611. Lips 719. Neumann 646. Rosenthal 684. Sowa 703. Unterzaucher 682.
 Kenyon 718. Longmire 613. Neut, van der 707. Ross 665. Spessard 700. Vacha 714.
 Kepner 620. Loosjes 617. Neuzil 663. Rosser 632. Spindler 828. Vaisman 663.
 Kerr 630. Lorber 671. Nicholls 717. Rotsch 716. Spiwak 616. Vallance 719.
 Kesting 720. Loring [661]. Nielsen 678. Rowlinson 621. Spolek Pro Che- Vandone 708.
 Kieffer 696. Louw 614. Niederl 677. Rudd 663. mickou A Hutni Varwig 617.
 Kiermeier 717. Lowry 612. Nielsen 657. Rudd 707. Vyrbou Narodni Vaughan 699. 700.
 Kieselbach 679. Lozac'h 648. Nowokresch- Rudenko 610. Podnik (Manufact- Veitscher Magnesit
 Klkoin 618. Luek [661]. tschenow 625. Rupp 720. ures R6udes de Werke Akt.-Ge
 King 653. Maassen 674. Noyce 681. Rust 699. 700. Produits Chim- 689.
 Kirk [685]. MacDonald 610. Nozaki 646. Saint-Andr6 637. iques & Metallur- Vennersholm 694.
 Kitaigorodski 633. MacInnes 620. Nyman 680 Saint-Andr6 637. giques, Entre- Vickers-Armstrong
 Kittel 619. MacIntire 690. Oakes 668. Samjatrin 624. prise Nationale) Ltd. 685.
 Klein 637. Mackinnay [661]. Oehlkers [661]. Sandell 628. 714. Vickery 627.
 Kliek 617. Maisus 629. O'Keefe 692. Sandler 712. Serebrjanaja 625. Vierne 717.
 Kline 709. Makinson 721. Olson 611. Sard 611. Ssyrain 609. Vink 610.
 Kluitjmans 608. Mann [659]. Opitz 695. Sarsfield 707. Stahly 679. Vohrer 711.
 Klyne 684. Maples 692. Orlowski 674. Sarx 708. Staley, A. E., Mfg. Volkert 693.
 Knight 705. Marbaker 688. Owen, G. E. 613. Sathe 616. Co. 714. Waal, van der 657.
 Koch 621. Marcus 663. Owen, B. B. [621]. Schawlow 611. Standard Oil Deve- Wagner, N. 611.
 Kodak-Path6 720. Marion 708. Oy, v. 674. Scheffer 690. lopment Co. 697. Wagner, P. T. 712.
 K6ster 624. Markowa 625. Padnode 703. Schelhorn, v. 716. 700. 724. Walstein 623.
 Kolp 610. Marquardt 659. Pakulla 693. Schering Akt.-Ges. Waller 715.
 Komarewsky [610]. Martin 692. Parkash 613. 701. Stapp 623. Walls Grove 633.
 Konnertz 621. Marton [687]. Parks 713. Schibalski 674. Stawitz 675. Wanschel 718.
 Korde 692. Martynoff 630. 631. Partington 626. Schl6pfer 628. 629. Stein 606. Wasserrab 616.
 Kornilow 624. Mathieson Alkali Passey 660. Schlach 680. Stellwaag 691. Waterbury Farrel
 Koski 625. Works, Inc. 719. Patschky 717. Schlesinger 686. Stern 712. Foundry & Ma-
 Kr6mer 685. Mathieson Chemical Pautrizel 663. Schmenger 669. Stettiner 620. chine Co. 698.
 Kramer [625]. Corp. 719. Pearson 696. Schmid 666. Stingley 715. Watson 610.
 Kraus 619. Matlce [718]. Perekalnia 619. Schneider 671. Stoddard 713. Webber 621.
 Kreusch 632. Maudslay 692. Perros 627. Schorr 720. Storror 617. Weldenbach, v. 665
 Kr6ller 716. Maurer 617. Perry [680]. Schoen 667. Strohecker 717. Weller 715.
 Kroll 695. Maxwell 619. Pery [680]. Schonfeld 670. Stroumann 699. Weit-Malherbe 682
 Kruckenber 682. Mayer 673. Photo-Produits Ge- Schotten 684. St6ucher 646. Weiss 610.
 683. McBain 658. vaert S. A. 728. Schou 719. Suchett-Kaye 671. Welch 713.
 Krummel 695. McCracken 714. Phrix-Arbeitsge- Schrader 695. Sugihara 658. Welte 690.
 Kruger 612. McDaniel 613. meinschaft 710. Schr6der 689. Sulphide Ore Pro- Werkin 619.
 Krumholz 620. 628. McElwain 712. Plnsker 623. Schubert 660. cess Co., Inc. 697. Western Electric
 K6hl 688. McInnes 718. Plant 633. Schuck 665. Surander 707, Co. Inc. 686.
 Kuemmerie 671. McKenna 653. Podolnikowa 680. Sch6mmelfeder Suratt 642. Whalley 641.
 Kuhn 675. McLaren 667. Pol 607. 660. Tasch 666. Whitaker 695.
 Kunok 623. McVey 627. Polgar 719. Schulz 657. Tatijewskaja 627. White, S. S., Dent
 Kunert 661. Meagher 612. Polifka 675. Schulze 720. Tayean 663. Manufacturing
 Kurdjumow 624. Meck 672. Pollack 712. Schumann 672. Taylor 668. Co. 676.
 Laboratories Medi- Meekbach 615. Polonovski [669]. Schwarz 609. Thakkar 643. Whitfield 653.
 cal Soc. An. 718. Meister 631. 632. Pool 613. Schwarz v. Berg- Theden 720. Whitney 615.
 La Cellophane, Soc. Meites 620. Pradhan 691. kampf 693. Thiel 695. Whittaker 666.
 An. 721. Melmoth 694. Price jr. 613. Schwerdt 716. 717. Thiel, van 688. Whynes 626.
 Lacombe 623. Merck & Co., Inc. Putnam 622. Schwiger 664. Thilo 626. Wiggins, L. F. 636
 Laidler 633. 702. Quy 654. Scott 680. Thoma 665. Wiggins, L. W. 635
 Lamb 623. Mertens 667. Racker 661. Seupin 713. Thomas 715. Wilborn 708.
 Lamont [699]. Merz 616. R6tz 626. Seiler 715. 716. Thomas, H. C. 610. Wildf6hr 662.
 Lane 621. Metzner 670. R6ffel [663]. Seegerer 675. Thomas, H. A. 614. Wilkins 686.
 Lang, M. 697. Meyer 623. Raison 651. Selke 690. Thomas, P. R. 679. Wilkinson 642.
 Lang, N. H. 709. Michejew 624. Raley 699. 700. Septodont 676. Thompson 674. Willcox 672.
 Langer, L. M. 613. Miescher, G. 664. Ram 684. Severi 718. Thring 693. Wills 712.
 Langer, F. 716. Miescher, K. 649. Ramart-Lucas 630. Shufrin 622. Thuman 658. Wilson 614.
 Langevin 678. Miller 666. 631. Shaw 690. Timofejewa 629. Wingfoot Corp.
 Langlet 717. Moffat 613. Randall, K. I. 663. Shawinglan Pro- Toeldte 716.
 Langer 722. Monkhouse 723. Randall, J. H. 700. ducts Corp. 708. Tornow 710.
 Lasarew 619. Moore, T. S. 633. Rauschi 670, 671. Shepherd 692. Townes 612. 613. Winternitz 654. 657.
 Latham 686. Moore, G. E. 617. Ray 620. Sherr 617. Trautwein 672. Wirth 670.
 Lauer 722. Moorhouse 660. Redel 654. Shibe 618. Tribillon 655. Wisconsin Alumni-
 Launay, De 618. Morrell 633. Reed 660. Short 652. Tribot 710. Research Founda-
 Laves 665. Moser 696. Reese 694. Shrader 703. tion 704.
 Leboime 722. Moses 709, 710. Regis (St) Paper 721. Siede 688. Trubensid Ltd. 722. Witt 709.
 Lecompte 698. Mousseron 654. 657. Rehbinder 625. Sierp 717. Tschernyschew 714. Wlassow 611.
 Lec 613. Movitt [677]. Reiner [623]. Simon 710. Tschisnikow 625. Wolf 717.
 Leinbrock 662. Muehlbause 612. Reynolds 614. Sisido 646. Tschutkow 658. Wolff 714.
 Leiter 612. M6ller, G. 638. Rich 627. Slonim 658. Tschufarow 627. Wolfram 658.
 Leman 664. M6ller, R. 710. Richards 658. Smith, J. C. 633. Tso 679. Wolsey Ltd. 723.
 Lembke 663. M6nster 657. Ridcl [610]. Smith, P. W. 705. Tuck 666. Wood, G. 685.
 Lemmermann 690. Mundinger 717. Riehm 690. Soc. An. des Manu- T6nnerhoff 668. Wood, D. J. C. 635.
 Lepore 610. Murray 633. Righi 716. factures des Glaces Turner 643. Wood, W. A. 625.
 Lester 642. N. V. De Bataafsche Righi 712. et Produits Chi- Tuttle 661. Wu 612. 613.
 Leutenegger 689. Petroleum Mij Roberts 723. miques de Saint- Tysall 707. Wyart 624.
 Levaditi 663. 700. 701. 721. 724. Robinson 690. Gobain, Chauny Ungley 666. Young 718.
 Levinger 610. Nacr-Roth 664. Robson 717. & Cirey 700. Union Chimique Zietlow 631.
 Levin 679. Nacser 627. Rodgers 612. Soci6t6 de Participa- Belge, S. A. 700. Ziomek 622. 633.
 Lewin 687. National Distillers Rodrian 691. a l'Industrie United States Gyp- Zisman 632.
 Lidy 715. Products Corp. R6mer 672. cuprique, S.A. 692. sum Co. 697. Z6llner 662.
 Liebermeister 670. 718. R6llason [699]. Soc. des Usines Chi- United States of Zulderweg 685.
 Lieser 639. Naud6 614. Roumelspacher 669. miques Rh6ne- America Secretary Zwetkowa 723.
 Lilly 627. Nawrocki 699. Roper jr. 678. Poulenc 712. of Agriculture 718.

Scientia Chimica

Monographien · Fortschrittsberichte
Lehrbücher aus dem Gesamtbereich der Chemie

Herausgegeben von: ERICH THILO, ARTHUR LÜTTRINGHAUS,
FRIEDRICH JAHR und MAXIMILIAN PFLÜCKE

Diese Schriftenreihe bringt Abhandlungen über aktuelle Forschungsthemen des In- und Auslandes mit möglichst vollständiger Zusammenstellung der in Frage kommenden Originalliteratur, insbesondere des ausländischen und schwer zugänglichen deutschen Schrifttums. Aufgabe dieser Schriftenreihe ist es, den Forschern und Praktikern Orientierung über den Stand der internationalen Literatur in Fortschrittsberichten und Monographien und den jungen Studierenden Lehrbücher zur Einführung in die chemische Wissenschaft zu geben.

Erschienen:

- WALTER BAUKLOH:** Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallurgie
XVI und 304 Seiten · 1949 · broschiert DM 20,—, in Ganzleinen DM 24,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/1)
- SERGEI TRAUSTEL:** Modellgesetze der Vergasung und Verhüttung
VIII und 88 Seiten · 1949 · broschiert DM 12,25, in Ganzleinen DM 14,50
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/4)
- HANS - G. BOIT:** Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933
XVI und 428 Seiten · 1950 · broschiert DM 49,—, in Ganzleinen DM 53,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/2)

Ende August erscheint:

- KARL FREDENHAGEN:** Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoff-Systeme
XL und 114 Seiten · 39 Textabbildungen · 37 Tabellen · 1950
brochert DM 32,—, in Ganzleinen DM 35,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/3)

In Vorbereitung:

- HANS UMSTÄTTER:** Rheologische Probleme der Chemie
- KURT WIECHERT:** Wasserfreier Fluorwasserstoff, seine Chemie und seine Verwendung
- J. GOUBEAU/H. J. BECHER:** Die Struktur von Borverbindungen
- R. KOHLHAAS/H. OTTO:** Röntgenpraktikum für Chemiker. Eine anschauliche Anleitung für die Kristallstrukturanalyse

Bestellungen an eine wissenschaftliche Buchhandlung oder an den Verlag erbeten.

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7