



# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

herausgegeben von

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

121. Jahrgang  
1950

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

## Inhalt

Geschichte der Chemie ..... 729

A. Allgemeine und physikalische Chemie.....	729	H. Angewandte Chemie .....	802
A <sub>1</sub> Atombausteine, Atome, Moleküle .....	731	I. Allgemeine chemische Technologie ..	—
A <sub>2</sub> Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie	736	II. Feuerschutz, Rettungswesen .....	802
A <sub>3</sub> Thermodynamik, Thermochemie .....	740	III. Elektrotechnik .....	—
A <sub>4</sub> Grenzschichtforschung, Kolloidchemie ..	741	IV. Wasser, Abwasser .....	803
A <sub>5</sub> Strukturforschung .....	742	V. Anorganische Industrie .....	804
B. Anorganische Chemie .....	744	VI. Siliciumchemie, Baustoffe .....	805
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	746	VII. Agrarkulturchemie, Schädlings-	
D. Organische Chemie .....	747	bekämpfung .....	807
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische		VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall-	
Chemie .....	747	verarbeitung .....	810
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe ..	752	IX. Organische Industrie .....	817
Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside ..	771	X. Färberei, Organische Farbstoffe ....	822
Alkaloide .....	772	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur-	
Terpene .....	—	harze .....	824
Natürliche Farbstoffe .....	—	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast-	
Gallensäuren, Sterine .....	—	massen) .....	826
Hormone, Vitamine, Antibiotica .....	773	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata ..	831
Andere Naturstoffe .....	774	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	—
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie .....	774	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke ..	—
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin ..	776	XV. Gärungsindustrie .....	—
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie ..	776	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	832
E <sub>2</sub> Enzymologie, Gärung .....	777	XVII. Fette, Seifen, Wasch- u. Reinigungsmittel, Wachse, Bohnermassen usw. .	834
E <sub>3</sub> Mikrobiol., Bakteriolog., Immunolog. ..	780	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier,	
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	783	Papierdruck, Celluloid, Linoleum ..	—
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	784	b) Textilfasern .....	836
E <sub>6</sub> Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, 788		XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle .....	840
Hygiene .....	—	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel	—
F. Pharmazie, Desinfektion .....	793	XXI. Leder, Gerbstoffe .....	842
G. Analyse, Laboratorium .....	796	XXII. Leim, Klebstoffe usw. ....	—
a) Elemente u. anorganische Verbindungen.	798	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a.	
b) Organische Verbindungen .....	800	Spezialpräparate .....	—
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—	XXIV. Photographie .....	845
d) Medizinische und toxiologische Analyse	—		

Bibliographien: 729. 731. 736. 740. 742. 747. 776. 777. 782. 784. 788. 793. 796. 802. 803. 807. 809. 817. 826. 834. 842.

## Namenregister

- Amodt 732.  
 Ackerman 769.  
 Adam 789.  
 Adelson 796.  
 Aebi 778.  
 Atinley 794.  
 Aitchison [817].  
 Allen 733.  
 Altenbach 780.  
 Amberg 806.  
 Amdur 732.  
 American Cyanamid  
 Co. 818. 821. 825.  
 826. 828.  
 American Meat In-  
 stitute Founda-  
 tion 834.  
 American Optical  
 Co. 826.  
 Anderson 784.  
 Andersson 833.  
 Angelino 825.  
 Anselm 806.  
 Arcus 755.  
 Armco Steel Corp.  
 815.  
 Armistead jr. 803.  
 Arndt 748. 765.  
 Arnold 762.  
 Asher 745.  
 Atherton 822.  
 Atlantic Refining  
 Co. 828.  
 Aurof 749.  
 Axrow 750.  
 Bailey, A. S. 772.  
 Bailey, P. S. 763.  
 Baisse 794.  
 Babli 824.  
 Banerjee 772.  
 Bannister 746.  
 Baranzini 824.  
 Barlow 808.  
 Barr, De 813.  
 Barry 833.  
 Barton-Wright 779.  
 Bastiansen 752.  
 Bauer 736.  
 Beaven 786.  
 Beck [847].  
 Becker, B. 771.  
 Becker, E. A. 824.  
 Becker, G. 809.  
 Bécélère [788].  
 Begg 787.  
 Bell, D. J. 775.  
 Bell, R. P. 750.  
 Benson 731.  
 Benton 760.  
 Berger 809.  
 Bernard 782.  
 Bernhauer 782.  
 Bernstorff 812.  
 Berton 801.  
 Bettley 792.  
 Bianco 751.  
 Bigelow [776].  
 Birch 752.  
 Birkett 790.  
 Bishop, G. R. 732.  
 Bishop, A. 790.  
 Bloch 831.  
 Bloem 806.  
 Blum-Emerique 781.  
 Blumenkranz 834.  
 Blumenthal 804.  
 Bogolopowa 809.  
 Bolgar 834.  
 Bomke 731.  
 Bonnemay 740.  
 Bor 747.  
 Bowkun 805.  
 Bralford 810.
- Brattain 797.  
 Braun 773.  
 Brede 792.  
 Breger 796.  
 Brintzinger 754. 827.  
 British Artificial  
 Resin Co., Ltd.  
 838.  
 Brochon 758. 759.  
 Bron 805.  
 Bronsted 740.  
 Brooke 835.  
 Brownlee 788.  
 Brügel 736.  
 Brumbaugh 804.  
 Brunswick 803.  
 Buchanan 741.  
 Buchman 776.  
 Burgoyne 802.  
 Burke 747.  
 Burkgig 734.  
 Butler 810.  
 Butterworth [807].  
 Buu Hol 749.  
 Buxtorf 809.  
 Buzas 760.  
 Calcium Carbonate  
 Co. 834.  
 California Research  
 Corp. 835.  
 Campbell, B. K.  
 769.  
 Campbell, K. N.  
 769.  
 Canadian Celanese  
 Ltd. 818.  
 Canadian General  
 Electric Co., Ltd.  
 819. 829.  
 Canadian Indus-  
 tries Ltd. 818.  
 820. 829. 832.  
 Capp 837.  
 Carmichael 790.  
 Carnegie-Illinois  
 Steel Corp. 814.  
 Carrie 835.  
 Carter 773.  
 Castaing 743.  
 Cayill 751.  
 Chambard 844.  
 Chayes 747.  
 Christensen 834.  
 Ciba Akt.-Ges. 795.  
 Ciba Pharmaceuti-  
 cal Products Inc.  
 821.  
 Clapperton 761.  
 Clarke 760.  
 Cohen 812. [817].  
 Cohen-Adad 751.  
 Colocate-Palmolive-  
 Peet Co. 818.  
 Collie 732.  
 Comp. de Produits  
 Chimiques et  
 Electrometallur-  
 giques Alais, Fro-  
 ges et Camargue  
 814.  
 Comp. Française  
 Thomson-Hous-  
 ton 818.  
 Co. Industrielle de  
 Crâdit 831.  
 Comstock [817].  
 Connor 824.  
 Consolidated Mi-  
 ning and Smel-  
 ting Co. of Cana-  
 da, Ltd. 804.  
 Consortium für  
 Elektrochemische
- Industrie  
 G. m. b. H. 829.  
 Cooley 744.  
 Cooper, E. A. 794.  
 Cooper, E. R. 798.  
 Copenhagen [776].  
 Cordasco 761.  
 Corning Glass  
 Works 819. 820.  
 Corson 817.  
 Court [842].  
 Crafts [784].  
 Crawford [817].  
 Crawshaw 801.  
 Crimora Research  
 and Development  
 Corp. 816.  
 Crowther, E. M. 808.  
 Crowther, J. A.  
 [736].  
 Croxall 755. 757.  
 Cubicciotti 745.  
 Curd 794.  
 Currier [784].  
 Cusie 762.  
 Cuthbertson 787.  
 Dalley 734.  
 Dalbert 751.  
 Daudel 749.  
 Davidson, L. P. S.  
 785.  
 Davidson, N. 745.  
 Davies, D. L. 809.  
 Davies W. C. 801.  
 Davis 735.  
 Davis jr. 733.  
 Derenbach 831.  
 Derichlan 781.  
 Destillation Pro-  
 ducts, Inc. 796.  
 Devores 847.  
 Dieckmann 780.  
 Diller 833.  
 Dittrich 780.  
 Dobson 735.  
 Dodd 750.  
 Dörnbrack 791.  
 Domenjot 809.  
 Donovick [793].  
 Dörner 788.  
 Douglas, D. L. 744.  
 Douglas, D. M. 791.  
 Dow Corning Corp.  
 830.  
 Dreyfus, C. 818.  
 Dreyfus, H. 818.  
 Ducommun 793.  
 Dufour 760.  
 du Pont de Nemours  
 (E. I.) & Co. 818.  
 826.  
 Eastman Kodak Co.  
 847.  
 Edwards 793.  
 Elden 789.  
 Elstert 754.  
 Elenbaas 797.  
 Elgabaly 807.  
 Elkins [793].  
 Ellerbroek 774.  
 Ellingson 770. 771.  
 Ellis 786. 787.  
 El-Sokkary 833.  
 Elwell 835.  
 Engelhard 780.  
 Engelhardt 780.  
 Engels 809.  
 Erdmann 844.  
 Escudie 836.  
 Eserman 833.  
 Etting 835.  
 Ewart 751.  
 Exolon Co. 806.
- Fairbairn [747].  
 Falkoff 733.  
 Fathallah 744.  
 Feld, B. T. 733.  
 Ferguson 788.  
 Ferrero 729.  
 Few 761.  
 Fey [796].  
 Fink 813.  
 Finkelstein 740.  
 Finland 782.  
 Fischer 784.  
 Fischer, v. 824.  
 Flowers 818.  
 Folkhard 812.  
 Fonkin 821.  
 Foss 741.  
 Fowler 733.  
 Francis [731].  
 Freeborn 803.  
 Friedman, B. S. 835.  
 Friedman, J. 824.  
 Friedrich 774.  
 Frobisher jr. [782].  
 Froemming 809.  
 Fry 803.  
 Fuest 792.  
 Fulbright 733.  
 Furness 801.  
 Ganter 809.  
 Gardner 732.  
 Garner, H. V. 808.  
 Garner, R. J. 793.  
 Gast 826.  
 Gauthier 831.  
 Gawrisch 805.  
 Geach 813.  
 Geering 787.  
 Geiger 777.  
 Geigy, I. R., Akt-  
 Ges. 822.  
 General Aniline &  
 Film Corp. 827.  
 847.  
 Gentry 799.  
 Gerbeaux 782.  
 Glaueg 738.  
 Gibson 751.  
 Gillod 824.  
 Gilmont 741.  
 Girfanowa 781.  
 Glzycki 729.  
 Glasner 745.  
 Glenn 840.  
 Glockler 745.  
 Gnamm [826].  
 Gobrecht 735.  
 Godard 783.  
 Goldberg, B. 826.  
 Goldstein, H. 758.  
 759.  
 Goldstein, J. H. 750.  
 Goldthorpe 803.  
 Gombel 813.  
 Goodrich (B. F.)  
 Co. 832.  
 Gorinow 749.  
 Goris, Albert [796].  
 Goris, André [796].  
 Gothan 841.  
 Grad 831.  
 Graham 785.  
 Grahame 738.  
 Grablow 790.  
 Grasselck 741.  
 Graves 735.  
 Gros 788.  
 Grosser 782.  
 Grunke 790.  
 Guinier 743.  
 Gunning 793.  
 Hackenschmid 834.  
 Hadaway 808.
- Hakki 763.  
 Halban 732.  
 Hambleton 803.  
 Hamilton 804.  
 Hans 739. 740.  
 Harding 731.  
 Harman 841.  
 Harrer 777.  
 Harrison 806.  
 Harrold 799.  
 Hartnagel 736.  
 Hartog, den 734.  
 Harvey 747.  
 Hashnall 741.  
 Haslam 801.  
 Hassan 833.  
 Hassel 752.  
 Haupt 800.  
 Haussam 842. 843.  
 Heer, de 747.  
 Hellmeyer 777.  
 Hein 780.  
 Heinzelmann 764.  
 Hellwege, A.-M.  
 735.  
 Hellwege, K.-H. 735.  
 Hellmeyer 777.  
 Hein 780.  
 Heinzelmann 764.  
 Helmke 784.  
 Henry 770. 771.  
 Herfeld 848. 844.  
 Hermann [747].  
 Herrmann 783.  
 Hervert 835.  
 Hess 731.  
 Heymann 741.  
 Hlginbotham 775.  
 776.  
 Hlginson 750.  
 Hildebrand 788.  
 Hinckley 817.  
 Hirsch 793.  
 Hirscher 776.  
 Hirtz 832.  
 Hitzig 746.  
 Hoff 814.  
 Hoffmann 813.  
 Holiday 786.  
 Holleman 729.  
 Hollingsworth 746.  
 Holmes [776].  
 Holt 736.  
 Hook, van 755. 757.  
 Hookway 758.  
 Hooykaas 729.  
 Hornstra 746.  
 Houtermans 780.  
 Howland 736.  
 Hoyer 758.  
 Hue 843.  
 Hübler 833.  
 Hüe 824.  
 Humphreys 843.  
 Hunter, G. J. E.  
 833.  
 Hunter, J. H. 7 4.  
 Huntington [842].  
 Hunzinger 784.  
 Huriburt 799.  
 Hutter 778.  
 Idler 742.  
 Ignatowa 805.  
 Illuminati 743.  
 Immedorfer 843.  
 Imperial Chemical  
 Industries Ltd.  
 794. 820. 823. 828.  
 829. 832. 838. 888.  
 Inghram 734.  
 I. G. Farbenindu-  
 strie Akt.-Ges.  
 827. 829. 830. 839.

## Geschichte der Chemie.

**A. Ferrero**, Prof. Dr. H. Mohler 50 Jahre alt. Kurze Lebensskizze anlässlich des 50. Geburtstages (2/3. 1950) von H. MOHLER, ao. Professor für physikal. Chemie an der Universität Basel. (Chimia [Zürich] 4. 34. 15/2. 1950.) BARZ. 1

**Günther Rienäcker** und **Arthur Meiner**, Rudolf Schenck zum achtzigsten Geburtstag. Glückwünsche für den Geh. Regierungsrat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. RUDOLF SCHENCK, den Leiter des Marburger Instituts für Metallchemie, anlässlich seines 80. Geburtstages am 11/3. 1950. — Lichtbild. (Z. anorg. Chem. 261. 133—34. März 1950.) BARZ. 1

**N. G. Schmahl**, Zum 80. Geburtstag von Rudolf Schenck. Die wissenschaftliche Tätigkeit von RUDOLF SCHENCK, seit seiner Emeritierung 1935 Leiter des Staatlichen Forschungsinstituts für Metallchemie in Marburg, wird gewürdigt. — Lichtbild. (Chemiker-Ztg. 74. 127. 9/3. 1950.) BARZ. 1

**A. F. Holleman**, Dr. J. J. Polak †. Nachruf auf den holländ. Organiker J. J. POLAK (geb. 31/8. 1884 in Rotterdam, gest. 3/8. 1949 in Asheville, N. C., USA), der seit 1940 als Kunstseidefachmann bei einem amerikanischen Tochterwerk der Algemeene Kunstzijde Unie tätig war. — Lichtbild. (Chem. Weekbl. 45. 755. 19/11. 1949. Bloemendaal.) BARZ. 1

**R. Hooykaas**, Van Marum und Haüy. Die Lebensläufe der beiden Naturforscher VAN MARUM (1750—1837) u. HAÜY (1743—1822) u. ihr Briefwechsel, der mineralog. Themen zum Gegenstand hatte, werden im einzelnen beschrieben. (Chem. Weekbl. 46. 105—09. 18/2. 1950. Amsterdam, Freie Univ.) WESLY. 1

—, **Alaun: Ein Leitfaden durch die Geschichte**. Auszug aus „The Earliest Chemical Industry“ von CHARLES SINGER (London 1948, The Folio Society). An Hand der Geschichte des Alauns vom alten Ägypten an werden interessante histor. Zusammenhänge aufgezeigt. (Endeavour 8. 97—98. Juli 1949.) BLUMRICH. 2

—, **100 Jahre Papaverin**. Kurzer Überblick über die pharmakolog. Wrkg. u. therapeut. Anwendung des Papaverins anlässlich der 100. Wiederkehr des Tages seiner Entdeckung in den Opiumrückständen durch G. MERCK. (Merek's Jber. 61/62. 5—7. 1947/1948. Aug. Sept. 1949.) SCHICKE. 2

**F. v. Gizycki**, Ausweich-Arzneien in alter Zeit. Vf. gibt einen kurzen Überblick über einige Rezeptformeln der von HUFELAND 1812 veröffentlichten Berliner Armenpharmakopoe (Ph. P.). (Pharmaz. Ztg. 86. 27—29. 18/1. 1950.) SCHMERSAHL. 2

Alfred Siggel, Union académique internationale. Katalog der arabischen alchemistischen Handschriften Deutschlands, Hss. der ehemals herzogl. Bibliothek zu Gotha. Im Auftr. d. Dt. Akad. d. Wiss. zu Berlin bearb. Berlin: Akademie-Verl. 1950. (118 S.) 4<sup>9</sup> (Best.- u. Verl.-Nr. 2013/U 2) = Veröffentlichung d. Inst. f. Orientforschung d. Dt. Akad. d. Wiss. zu Berlin. DM 34,50.

Wilhelm Vershofen, Die Anfänge der chemisch-pharmazeutischen Industrie, eine wirtschaftshistorische Studie. Berlin: Deutscher Betriebswirte-Vorlag. 1950. (151 S.) DM 13,50.

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**Ralph G. Pearson**, Berechnung der Ionenresonanzenergien. Um die Bindungsenergie zwischen zwei gleichen Atomen zu berechnen, wurden das Prinzip des geometr. Mittels, sowie experimentell gefundene Bindungsenergien zwischen gleichen Atomen verwendet. Außer dem Austauschintegral muß zur Berechnung die Differenz der potentiellen Energie eines äußeren Elektrons gegenüber den beiden Atomen bekannt sein. Die erhaltenen Energien stimmen sowohl für nichtpolare als auch für einige polare Bindungen gut mit experimentell gefundenen Daten überein. (J. chem. Physics 17. 969—71. Okt. 1949. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.) STAHL. 15

—, **Lösungsmittel. Mechanismus des Lösevorganges**. Verantwortlich für Löslich- bzw. Unlöslichkeit sind die elektr. Kräfte der Moll. (Polarität, Unpolarität) u. außerdem die Assoziation u. Solvatation der gelösten Stoffe u. des Lösungsmittels. Die Messung der latenten Verdampfungswärme als Maß für die Assoziation zeigt, daß Verb. mit OH u. COOH-Gruppen starke Kohäsion aufweisen. Da organ. Moll. meist polare u. unpolare Gruppen besitzen, so wird, wenn die polare Gruppe ster. überwiegt, im polaren Lösungsm.

Lsg. eintreten, bei Überwiegen der unpolaren Gruppe wird nur teilweise oder keine Lsg. erfolgen. Verb. mit gleichem Verhältnis polar:unpolar lassen sich mischen (Benzol-Toluol), mit ungleichem Verhältnis nicht ( $H_2O$ -Bzl.; Leinöl-A.). Das Dipolmoment der Molekülgruppen ist nahezu konstant innerhalb homologer Reihen. Es werden noch einige prakt. Beispiele wie Nitrocellulose, die je nach zunehmenden  $NO_2$ - oder OH-Gruppen in weniger polaren oder ganz polaren Lösungsmitteln, wie A., lösl. ist, Celluloseacetat (mono), lösl. in A., Triacetat, lösl. in  $CH_2Cl_2$ , Harze u. Lösungsmittel verschied. Polarität, aufgezählt. (Paint Oil Colour J. 117. 856—58. 24/3. 1950.)

DICKHAUT. 21

**Robert Kunin**, *Ionenaustausch*. Literaturübersicht über Theorie u. Anwendungsgebiete von Ionenaustauschreaktionen. (Ind. Engng. Chem. 42. 65—70. Jan. 1950. Philadelphia, Pa., Röhm u. Haas Co.)

JÄGER. 22

**Ja. I. Olsehanski**, *Experimentelle Bestimmung heterogener Gleichgewichte nach der Filtrationsmethode bei hohen Temperaturen*. Die zu untersuchende Schmelze wird durch eine feste Phase oder durch ein Gemisch einiger fester Phasen filtriert. Die in einen Tiegel eingefüllte Filterschicht besteht aus fein zerkleinertem Gemisch fester, am Gleichgewicht beteiligter Phasen. Der Tiegel ist aus einer am Gleichgewicht beteiligten Komponente hergestellt u. ist am Boden mit einer Öffnung von 1—2 mm versehen. Der Tiegel wird in einem elektr. geheizten Ofen in einem gasundurchlässigen Rohr aufgehängt. Das zu filtrierende Material wird durch ein Glasrohr in Form von 0,3—1,5 mm großer Tabletten bei der Versuchstemp. eingeführt. Es wurde das Gleichgewicht für das Syst.  $Fe-FeS-FeO$  mit der Zus. 5 Fe, 65 FeS, 30 FeO untersucht. Die Filtration erfolgte bei  $930^\circ$  in einem eisernen Tiegel, die Filterschicht bestand aus Fe-Pulver. Zus. des Filtrates: 6 Fe, 64,4 FeS, 29,6 FeO. Im Syst.  $Fe-FeS$  wurde das Gleichgewicht von metall. Fe mit der Schmelze bei  $1140^\circ - 28,7\%$  S u. bei  $1290^\circ - 22,4\%$  S bestimmt. In beiden Fällen wurde die Filtration unter von  $O_2$ -Spuren durch Waschen mit einem Gemisch von K + Na bei  $170^\circ$  gereinigtem  $N_2$  durchgeführt. Bei der Unters. des Syst.  $FeS-FeO-SiO_2$  bestand der Tiegel u. das Filter aus Quarzglas. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 47—50. 1/1. 1950.)

TROFIMOV. 22

**C. R. Masson** und **E. W. R. Steacie**, *Primärschritt beim durch Quecksilberphotosensibilisierten Zerfall von Propan und Wasserstoff*. Für den Primärschritt beim Hg-photosensibilisierten Zerfall von Propan stehen der Mechanismus  $Hg(^3P_1) + C_3H_8 = HgH + C_3H_7$  mit der Folge-Rk.  $HgH = Hg(^1S_0) + H$  oder der Mechanismus  $Hg(^3P_1) + C_3H_8 = Hg(^1S_0) + C_3H_7 + H$  zur Diskussion. Bei Belichtung von Propan-Hg-Mischungen mit der Wellenlänge 2537 Å ( $Hg$ -Ar- oder  $Hg-H_2$ -Entladung) kann keine Resonanzemission von  $HgH$ -Banden beobachtet werden. Eine eindeutige Entscheidung zugunsten des 2. Mechanismus ist hieraus aber nicht möglich; es kann vielmehr nur geschlossen werden, daß das  $HgH$ , falls es im Primärschritt beim photosensibilisierten Paraffinzerfall gebildet wird, Überschußenergie besitzen u. daher sofort weitgehend dissoziieren muß. — Bei Bestrahlung einer Mischung von  $Hg$ ,  $H_2$  u.  $N_2$  (vgl. auch OLSEN, C. 1938. II. 1898) wird die  $HgH$ -Resonanzlinie bei 3500 Å nur bei Verwendung der  $Hg$ -Argon-Entladung als Lichtquelle beobachtet, während sie bei der  $Hg-H_2$ -Lichtquelle ausbleibt. Dies kann auf die Temperaturerhöhung in der Resonanzzelle im letzteren Fall zurückgeführt u. hieraus auf eine sehr geringe Stabilität des  $HgH$  geschlossen werden. Die n.  $HgH$ -Moll. können durch das gewöhnliche therm. Gleichgewicht  $Hg(^1S_0) + H \rightleftharpoons HgH + 8,5$  kcal gebildet werden, während die Rk.  $Hg(^3P_1) + H_2 \rightarrow HgH + H$  mit 17,8 kcal exotherm ist u. infolgedessen  $HgH$  mit überschüssiger Energie liefern kann, das vor dem nächsten Zusammenstoß bereits weitgehend dissoziiert. Die Tatsache, daß bei Hg-photosensibilisierten Rkk. C—H-Bindungen leichter gebrochen werden als C—C-Bindungen, läßt vermuten, daß  $HgH$  vorübergehend existenzfähig ist, wenn seine Lebensdauer auch zu kurz ist, um es durch Resonanzemission zu entdecken. (J. chem. Physics 18. 210—12. Febr. 1950. Ottawa, Can., Nat. Res. Council, Div. of Chem.)

REITZ. 30

**Lucile S. Mathieu-Lévy**, *Beitrag zur Untersuchung der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds*. Während üblicherweise die Wirksamkeit der als *Hopcalit* bezeichneten u. aus  $MnO_2$  als Trägersubstanz u.  $CuO$  als Promotor bestehenden Adsorptionskatalysatoren durch die an ihrer Oberfläche erfolgende Verbrennung des  $CO$  u. dadurch verursachte Temperatursteigerung an einem von der M. ganz umhüllten Thermometer gemessen wird, wird in einer neuen Anordnung eine kleinere Menge des zu prüfenden Katalysators von  $\frac{1}{2} cm^3$  in einem Thermostaten gehalten, eine Luft- $CO$ -Mischung darüber geleitet u. der nicht verbrannte Anteil des  $CO$  an einem Katalysator der üblichen Anordnung, dem Analysator, mit einer größeren Menge Handelshopcalit von täglich zu prüfender Aktivität vollständig verbrannt u. aus der verursachten Temperaturerhöhung berechnet. Hierdurch wird vermieden, daß die am zu prüfenden Katalysator bewirkte Temperatursteigerung unter unkontrollierten Bedingungen verläuft, u. werden Unterschiede in der Wirksamkeit

der Katalysatoren schon erkannt, lange bevor sie infolge Alterung wesentlich nachlassen. Geprüft wurden zwei durch ein neues Verf. gewonnene Hopalite (Hydrolyse einer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{MnSO}_4$ - $\text{KMnO}_4$ -Lsg. durch Verdünnen mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. u. Erhöhung des Cu-Geh. der Fällung durch Waschen mit verschied. Mengen ammoniakal.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg.) mit 8,4 u. 31%  $\text{CuO}$  u. mit einem Handelsprod. des DRÄGERWERKS (durch gleichzeitige Fällung der Bestandteile gewonnen) verglichen. Die Wirksamkeit der Proben wurde teils unmittelbar nach ihrer Aktivierung (Erwärmen in trockener Luft oder Luft-CO-Mischung), stets aber nach verschied. Zeiten (Alterung) gegenüber Luft-CO-Gemischen mit 1—6,6%  $\text{CO}$  untersucht u. der Temperatureinfl. an unmittelbar aktivierten Proben u. an solchen, die bei 30° gehalten, 1—2 Tage danach eine stabile Phase erreicht hatten, bestimmt, wobei am DRÄGER-Präp. neben der Temp. des Thermostatenbades auch die mit Thermoelement gemessene Temp. des Katalysators festgestellt wurde. Dabei zeigte sich, daß die Temperaturerhöhung nicht allein durch die Verbrennung am  $\text{CO}$  verursacht sein kann, sondern auch auf Gasadsorption beruht, daß das adsorbierte Gas durch den Luftstrom auch desorbiert werden kann u. dann die Aktivität des Analysators erhöht u. daß bei bestimmter Temp. eine starke Aktivierung erfolgt, die zur Folge haben kann, daß bei bestimmten Versuchsbedingungen unterhalb dieser Temp. ein Gebiet liegt, in dem die Versuchswerte nicht reproduzierbar sind. Aus den Ergebnissen werden theoret. Schlüsse gezogen, indem aus der Wirksamkeit als Funktion der Temp. die mol. Aktivierungsenergie abgeleitet u. zwischen 0 u. 64° zu 2400 cal, zwischen 64 u. 92° zu 15220 cal, zwischen 92 u. 114° zu 840 cal geschätzt wird. Durch den Vgl. mit bekannten Adsorptionswärmen wird gefolgert, daß zwischen 0 u. 64° mol. Adsorption von  $\text{CO}$  oder  $\text{O}_2$ , zwischen 64 u. 92° solche von aktiviertem  $\text{O}$  vorliegt, während oberhalb von 92° unmittelbare Vereinigung von  $\text{CO}$  mit adsorbiertem akt.  $\text{O}$  stattfindet, die dabei freiwerdende Wärme aber durch einen noch unbekanntem Vorgang verbraucht werden dürfte. (Annales Mines 138. 23—39. 1949. Paris, Sorbonne, Labor. anal., mesures chim.)

METZENER. 31

Thomas W. Williams und James N. Benson, *Nachleuchten von Stickstoff und Argon in Ultraschallströmungen geringer Dichte*. Unterss. zur Sichtbarmachung von Ultraschallströmungen geringer Dichten von verschied. Gasen, wie  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Luft u. Ar, werden durchgeführt. Aufnahmen des Nachleuchtens in einer Strömung um einen Keil herum werden mit Schlierenaufnahmen verglichen von Dichten, die 1 mm Hg stat. Druck entsprechen. Das Nachleuchten ist bes. zur Sichtbarmachung von Stoßwellen in Strömen geringer D. geeignet. (Physic. Rev. [2] 76. 456. 1/8. 1949. Langley, NACA.)

LINDBERG. 60

Charlotte Anne Francels and Edna Curtis Morse, *Fundamentals of chemistry and applications*. 3rd ed. New York: Macmillan. 1950. (556 S. m. Diagr.) \$ 4,50.

P. W. Selwood, *General Chemistry*. New York: Henry Holt. 1950. (681 S.) \$ 4,60.

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

J. B. Harding, *Ein weiterer Beweis für die Existenz von  $\tau$ -Mesonen*. Vf. schildert seine Unterss. an Sternen u. Teilchenspuren in ILFORD-Kernforschungphotoemulsionen. Korndichte u. Verlauf der Spuren weisen u. a. auf den spontanen Zerfall eines  $\tau$ -Mesons mit 1000- oder 800facher Elektronenmasse in ein  $\pi$ - oder wahrscheinlich zwei  $\pi$ -Mesonen hin. Ihre außerordentliche Seltenheit kann nicht durch extrem kleine Lebensdauer allein erklärt werden, sondern muß an einer sehr geringen Bildungswahrscheinlichkeit für solche Teilchen liegen. (Philos. Mag. [7] 41. 405—09. April 1950. London, Imperial Coll.) SPEER. 85

Victor F. Hess und Roger P. Vancour, *Neue Methoden zur Messung der Höhenstrahlenintensität und der Restionisation in Ionisationskammern*. Vff. bestimmen nach einer graph. Meth. die Intensität der kosm. Strahlung in Meereshöhe u. die Restionisation in Ionisationskammern, hervorgerufen durch  $\alpha$ -Teilchen aus den Wänden. Verwendet wird das transportable GISH-SHERMAN-Ionisationsmeter in Verb. mit 4 geomet. ähnlichen Ionisationskammern. Bei der Messung der Höhenstrahlenintensität wird die Bodenstrahlung durch 10 cm-Fe-Platten abgeschirmt. Bei der 1. Meth. werden alle 4 Kammern nacheinander benutzt, nach der 2. Meth. wird der Gasdruck einer Kammer variiert. Extrapolation auf verschwindendes Kammervol. gibt jeweils den Anteil der sek. Wandstrahlung. (Physic. Rev. [2] 76. 1205—08. 15/10. 1949. New York, Fordham Univ.) SPEER. 85

Hans Bomke, *Aufbau und Spaltung von Atomkernen*. Der Verlauf der Neutronenbindungsenergie in Abhängigkeit von der Massenzahl der reagierenden Kernart wird diskutiert. Die Anlagerungsenergie ist bei leichten Kernen gering, sie steigt mit zunehmendem At.-Gew. schnell an, erreicht in der Gegend des At.-Gew. 50 einen maximalen Wert von 8,7 MeV u. fällt anschließend mit zunehmender Kernmasse auf ca. 8 MeV ab. Im Zuge dieser Betrachtungen wird auf die Einzelheiten der U-Kernspaltung eingegangen, wobei sich zeigt, daß mit Hilfe der von BOHR u. WHEELER entwickelten Theorie der Schwingungsformen eines Flüssigkeitstropfens alle Einzelheiten der bei der Kernspaltung

auftretenden Effekte berechnet werden können. Die aus der Theorie der schwingenden Kernflüssigkeitströpfchen errechneten charakterist. Spaltungsdaten für verschied., sich hinsichtlich ihrer Neutronen- u. Protonenzahl unterscheidende sehr schweren Kerne  $^{230}\text{Jo}$ ,  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  u.  $^{238}\text{U}$  werden tabellar. angegeben. Die Entstehung mehrerer Spaltneutronen bei jedem Spaltvorgang wird nach dieser Theorie als ein Verdampfungsvorgang an den unmittelbar nach vollzogener Spaltung noch stark angeregten u. einen großen Neutronenüberschuß enthaltenden Spaltprodd. gedeutet. (Elektron Wiss. Techn. 3. 273—78. Juli 1949. München.) G. SCHMIDT 90

**S. Podgor**, *Vorläufige Bemerkung über ein dreidimensionales periodisches Kernschema*. Vf. schildert ein übersichtliches Schema zur Erfassung des period. Aufbaus aller Kerne. Das Syst. besteht aus 7 unabhängigen Ebenen, die in zweidimensionalen (Kernladungs- u. Massenzahl) Darstellungen jeweils mit den zu den vollständigen Schalenkonfigurationen gehörenden Nucleonen beginnen u. bei der vollbesetzten nächsten Schale enden. Unterschiedliche Kennzeichnung verschied. Kernzustände, z. B. stabil, radioakt. usw. (Physic. Rev. [2] 76. 1271. 15/10. 1949. Oak Ridge, Tenn., NEPA Div., Fairchild Engine and Airplane Corp.) SPEER. 90

**H. C. Torrey**, *Übergangsnutationen bei der magnetischen Kernresonanz*. (Vgl. C. 1946. I. 840.) Durch plötzliche Magnetfeldimpulse, deren Frequenz in der Nähe der Frequenz der Kernresonanz liegt, erreicht man Nutationen des Vektors des resultierenden magnet. Kernmoments, die nach Beendigung der Impulse mit der Zeit wieder abgebaut werden. Die Anfangsamplitude dieser Nutationen, die vom Zustande der Magnetisierung u. von der Frequenzentfernung von der Resonanzstelle abhängt, wird durch Spin-Spin- u. Spin-Gitter-Wechselwirkungen gedämpft. Die zeitliche Abhängigkeit der Nutationen-Anfangsamplitude zwischen den Radiopulsen ergibt die therm. Relaxationszeit. Die Zeitkonstante  $T_2$  der Spin-Spin-Wechselwrkg. ergibt sich aus der Geschwindigkeit des Abbaues der Nutation sogar bei Vorhandensein störender Inhomogenitäten der Magnetfelder. (Physic. Rev. [2] 76. 1059—68. 15/10. 1949. New Brunswick, N. J., Rutgers Univ., Phys. Dep.) FAHLENBRACH. 90

**J. H. Gardner und E. M. Purcell**, *Eine genaue Bestimmung des magnetischen Moments des Protons in Bohrschen Magnetonen*. Das Verhältnis der Präzessionsfrequenz des Protons im Magnetfeld zu der Cyclotronfrequenz eines freien Elektrons gibt nach Abzug einer diamagnet. Korrektur für das Protonenfeld direkt das magnet. Moment  $\mu_P$  des Protons in BOHRschen Magnetonen. Durch sehr genaue Messungen der genannten Frequenzen erhält Vf.:  $\mu_P = (1,52100 \pm 0,00002) \cdot 10^{-3}$  (e h/2 mc). (Physic. Rev. [2] 76. 1262—63. 15/10. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Lyman Labor. of Phys.) FAHLENBRACH. 90

**C. H. Townes und L. C. Aamodt**, *Kernspin und Quadrupolmoment von Chlor 36*. Die Hyperfeinstruktur des Rotationsübergangs  $J=1 \rightarrow 2$  von  $^{36}\text{Cl}^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  konnte soweit aufgelöst werden, daß der Kernspin des  $^{36}\text{Cl}$  zu 2 bestimmt werden konnte. Aus dem Verhältnis der Hyperfeinstrukturaufspaltungen von  $^{36}\text{ClCN}$  u.  $^{36}\text{ClCN}$  wurde das Kernquadrupolmoment des  $^{36}\text{Cl}$  unter Benutzung des aus Atomstrahlresonanzen bekannten Wertes  $Q_{35\text{Cl}} = -0,0792 \cdot 10^{-24}$  zu  $Q_{36\text{Cl}} = (-0,0172 \pm 0,0004) \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup> bestimmt. (Physic. Rev. [2] 76. 691—92. 1/9. 1949. New York, N. Y., Columbia Univ., Pupin Physics Laborr.) W. MATER. 90

**Alfred Landé**, *Die Wechselwirkung zwischen Elementarteilchen*. 1. Mitt. Ausgehend von der Annahme punktförmiger Massen baut Vf. eine Theorie der Wechselwrkg. zwischen Elementarteilchen auf. Bei mehreren Teilchen gilt wie üblich das Superpositionsprinzip durch Addition der Einzelpotentiale. Die entsprechende Dynamik der Elementarteilchen führt auf eine variable Beschleunigungsmasse, die zur mechan. Ruhemasse additiv hinzutritt u. grundsätzlich experimentell bestimmt werden kann. (Physic. Rev. [2] 76. 1176—79. 15/10. 1949. Columbus, O., Univ., Mendenhall Labor.) SPEER. 100

**I. Amdur**, *Abstoßende Wechselwirkungspotentiale bei kleinen Wechselwirkungsabständen: He-He- und H-H<sub>2</sub>-Systeme*. Aus früheren Messungen der Streuung von He- bzw. H-Atomen hoher Geschwindigkeit (vgl. C. 1940. I. 2280; 1942. I. 170) werden unter Berücksichtigung der Änderung der Streuintensität mit dem Winkel korr. Ausdrücke für die Abstoßungspotentiale abgeleitet u. mit den früher angegebenen sowie von anderer Seite theoret. abgeleiteten Ausdrücken verglichen. Für He-He wird im Bereich von 0,52 bis 1,02 Å V(r) =  $3,14 e^{-4,2r^{1/2}} \cdot 10^{-10}$  erg u. für H-H<sub>2</sub> von 0,27—0,68 Å V(r) =  $(0,567e^{-24,9r^3} + 0,215re^{-2,4r^2}) \cdot 10^{-10}$  erg erhalten. (J. chem. Physics 17. 844—45. Sept. 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Chem.) REITZ. 100

**G. R. Bishop, C. H. Collie, H. Halban und R. Wilson**, *Eine untere Grenze für die Bindungsenergie des Deuterons*. Eine Zusammenstellung von STEVENS (Rev. mod. Physics 19. [1947.] 19) ergab einen Mittelwert für die Bindungsenergie des Deuterons von  $2,187 \pm 0,011$  MeV, während neuere Messungen einen solchen von  $2,237 \pm 0,005$  MeV er-

gaben. Um zwischen beiden Werten entscheiden zu können, wird untersucht, ob die 2,21 MeV- $\gamma$ -Strahlung aus  $^{72}\text{Ga}$  in der Lage ist, im  $(\gamma, n)$ -Prozeß Photoneutronen aus dem Deuteron zu befreien. Ist dies der Fall, dann ist die Bindungsenergie  $< 2,21$  MeV. Die experimentelle Meth. wird beschrieben u. abschließend festgestellt, daß die 2,21 MeV- $\gamma$ -Strahlung nicht in der Lage ist, Photoneutronen aus dem Deuteron zu befreien, u. die Bindungsenergie nicht  $< 2,207$  MeV sein kann. (Physic. Rev. [2] 76. 683—84. 1/9. 1949. Oxford, England, Clarendon Labor.) O. ECKERT. 100

Bernard T. Feld, *Winkelbeziehungen bei aufeinanderfolgender  $\alpha$ - $\gamma$ -Emission und der angeregte Zustand von Lithium 7*. Da die bisherigen Messungen der Anregungsenergie nicht das von INGLIS (C. 1949. II. 943) vermutete Dublett ausschließen, werden Überlegungen mitgeteilt, nach denen eine experimentelle Entscheidung möglich sein soll. (Physic. Rev. [2] 76. 168. 1/7. 1949. Massachusetts Inst. of Technol.) STEIL. 100

A. J. Allen und J. F. Nechaj, *Neutronenausbeute durch 15 MeV-Deuteronen*. Schnelle Neutronenströme von einer dicken Be-Schicht, die mit  $155 \mu\text{A}$  Deuteronen beschossen wurde, wurden unter verschied. Winkeln mit S durch  $^{32}\text{S}$  (n, p)  $^{32}\text{P}$ -Rk. u. einen Neutronenzähler mit Th u. U nachgewiesen. Beide Methoden ergaben  $4,4$  cm vor dem Schirm  $(5,1 \pm 1,0) \cdot 10^8$  Neutronen/cm<sup>2</sup>/sec/ $\mu\text{A}$ . (Physic. Rev. [2] 76. 188. 1/7. 1949. Univ. of Pittsburgh.) RAVE. 100

Mary Jane A. Linker und F. T. Rogers jr., *Streuung von  $^{35}\text{S}$ - $\beta$ -Teilchen in Glas*. Der Streukoeff. von  $^{35}\text{S}$ - $\beta$ -Teilchen in Glas von  $0,001$  cm Dicke wird zu  $4,4 \cdot 10^{-4}$  cm bestimmt. Es zeigt sich, daß auch hier, wie z. B. bei  $\alpha$ -Teilchen in Luft, die Verteilungsfunktion durch die Streuung nicht wesentlich beeinflußt wird u. GAUSSsche Form hat. (Physic. Rev. [2] 76. 428. 1/8. 1949. Raleigh, N. C., State Coll. of Eng., u. Inyokern, Calif., U. S. Naval Ordnance Test. Stat.) O. ECKERT. 100

H. Neuert, *Radioaktive Indicatoren*. Zusammenfassende Darst. der physikal. Grundlagen der radioakt. Indicatormeth., der Herst. radioakt. Isotope u. der Anwendung radioakt. Indicatoren in der Medizin, Biologie, Chemie, Landwirtschaft u. Metallurgie. — Schriftumsnachweis. (Elektrotechnik 4. 17—20. Jan. 1950. Weil/Rhld.) REUSSE. 103

H. W. Fulbright und J. C. D. Milton, *Das  $\beta$ -Spektrum von Beryllium 10*. Der  $\beta$ -Zerfall von  $^{10}\text{Be}$  besitzt wegen des mit einem Spinwechsel um 3 Einheiten verbundenen u. deshalb nach der FERMI'schen Theorie verbotenen Übergangs  $^{10}\text{Be} \rightarrow ^{10}\text{B}$  besonderes Interesse. Vff. untersuchen mit 2 Proportionalzählrohren bei Ar-Füllung parallel die Energiespektren von  $^{10}\text{Be}$  u.  $^{137}\text{Cs}$ , wobei letzteres zur Eichung dient. Die Ergebnisse stützen die FERMI'sche Theorie. (Physic. Rev. [2] 76. 1271—72. 15/10. 1949. Princeton, N. J., Princeton Univ., Palmer Phys. Labor.) SPEER. 103

A. V. Tollestrup, W. A. Fowler und C. C. Lauritsen, *Energieabgabe bei Reaktionen von Beryllium und Lithium mit Protonen*. Die Rkk.  $^9\text{Be}(p, \alpha)^8\text{Li} + Q_1$ ;  $^9\text{Be}(p, d)^8\text{Be} + Q_2$ ;  $^8\text{Be} \rightarrow 2\ ^4\text{He} + Q'_2$ ;  $^6\text{Li}(p, \alpha)^3\text{He} + Q_3$  werden hinsichtlich ihrer Energieabgabe untersucht, wobei folgende Q-Werte ermittelt werden:  $Q_1 = 2,121 \pm 0,012$  MeV;  $Q_2 = 0,558 \pm 0,003$  MeV;  $Q'_2 = 89 \pm 5$  keV;  $Q_3 = 4,017 \pm 0,022$  MeV. Durch Kombination dieser Q-Werte mit denen der Rkk.  $\text{D}(d, p)\text{T}$  u.  $\text{D}(d, n)^3\text{He}$  sowie der Bindungsenergie des Deuterons wird die Energieabgabe für die Rkk.  $^6\text{Li}(n, T)^4\text{He}$  u.  $^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$  zu  $4,788 \pm 0,023$  MeV bzw.  $-1,679 \pm 0,008$  MeV berechnet. Weiter werden für die Energie-Reichweitenbeziehung in Luft noch folgende Daten mitgeteilt:  $0,912$  MeV Protonen haben eine Reichweite von  $2,00 \pm 0,02$ ,  $2,058$  MeV,  $\alpha$ -Teilchen eine solche von  $1,04 \pm 0,02$  cm. (Physic. Rev. [2] 76. 428—30. 1/8. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol. Kellogg Radiation Labor.) O. ECKERT. 103

C. S. Wang Chang und D. L. Falkoff, *Die kontinuierliche  $\gamma$ -Strahlung beim  $\beta$ -Kernzerfall*. Die quantenmechan. Berechnungen von KNIPP, UHLENBECK u. BLOCH des mit einer plötzlichen Kernladungsänderung verbundenen kontinuierlichen  $\beta$ -Spektr. haben zu verbotenen  $\beta$ -Übergängen u. verschied. Arten eines  $\beta$ -Austausches geführt. Vff. zeigen, daß das  $\gamma$ -Spektr. prakt. das gleiche Verh. aufweist u. daß das Verhältnis von  $\gamma$ - zu  $\beta$ -Intensität bei erlaubten u. unerlaubten Übergängen ohne Rücksicht auf den  $\beta$ -Austausch annähernd konstant bleibt. Dies erklärt auch die Übereinstimmung zwischen der Theorie für erlaubte Übergänge u. den Messungen an dem „verbotenen“  $\beta$ -Strahler  $^{32}\text{P}$ . Vff. vertreten zur Erklärung die Annahme, daß die Wahrscheinlichkeiten für  $\gamma$ - u.  $\beta$ -Emission voneinander unabhängig sind. (Physic. Rev. [2] 76. 365—71. 1/8. 1949. Michigan, Univ., Ann. Arbor.) SPEER. 103

Luther Davis jr., Bernard T. Feld, Carrol W. Zabel und Jerrold R. Zacharias, *Die Hyperfeinstruktur und die Kernmomente der stabilen Chlor-Isotope*. Die Hyperfeinstruktur des  $^{35}\text{P}_{3/2}$ -Grundzustandes von  $^{35}\text{Cl}$  u.  $^{37}\text{Cl}$  wird nach der Atomstrahl-Resonanzmeth. untersucht. Die Konstanten a u. b der magnet. Dipolwechselwrg. u. des elektr. Quadrupolmoments sowie die Quadrupolmomente werden ermittelt für  $^{35}\text{Cl}$ : a =  $205,288 \pm$

0,010 Mc/Sek.,  $b = 55,347 \pm 0,020$  Mc/Sek.,  $Q = -(0,0795 \pm 0,0005) \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>; für <sup>37</sup>Cl:  $a = 170,686 \pm 0,010$  Mc/Sek.,  $b = 43,256 \pm 0,020$  Mc/Sek.,  $Q = -(0,0621 \pm 0,0005) \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. (Physic. Rev. [2] 76. 1076—85. 15/10. 1949. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep. of Phys. and Res. Labor. of Electr.) O. ECKERT. 103

**C. H. Townes, J. M. Mays und B. P. Dailey, Bestätigung der Kernmomente der stabilen Ge- und Si-Isotope durch Mikrowellenspektren.** Durch Aufnahme der Mikrowellenspektren von GeH<sub>4</sub>Cl u. SiH<sub>4</sub>Cl u. Unters. ihrer Hyperfeinstruktur wird festgestellt, daß 1. den geradzahigen Ge-Isotopen <sup>70</sup>Ge, <sup>72</sup>Ge, <sup>74</sup>Ge u. <sup>76</sup>Ge die Spinquantenzahl 0 u. ein Kernquadrupolmoment 0, 2. <sup>73</sup>Ge die Spinquantenzahl 9/2 u. ein Kernquadrupolmoment  $(-0,21 \pm 0,10) \cdot 10^{-24}$  cm<sup>2</sup>, 3. <sup>28</sup>Si u. <sup>30</sup>Si die Spinquantenzahl 0 u. 4. <sup>29</sup>Si die Spinquantenzahl 1/2 zuzuordnen ist. Aus experimentellen Gründen sind die Ergebnisse bei Si nicht absol. sicher. (Physic. Rev. [2] 76. 700. 1/9. 1949. New York, Columbia Univ.) O. ECKERT. 103

**J. S. Osoba, Der verbotene Übergang von Yttrium 91 und Caesium 137.** <sup>91</sup>Y zerfällt unter Emission eines einzelnen β-Teilchens mit maximal 1,54 MeV, während <sup>137</sup>Cs 1. über eine 0,518 MeV β-Emission zu <sup>137</sup>Ba mit anschließendem γ-Übergang in den Grundzustand u. 2. über eine 1,2 MeV β-Strahlung direkt in den Grundzustand zerfällt. Der letztere Zerfallsweg ist jedoch nur mit 5% vertreten. Wenn die GAMOW-TELLERSche Auswahlregel aufrechterhalten werden soll, muß die FERMI-Funktion für erlaubte Übergänge mit einem Faktor multipliziert werden, wodurch eine Spinänderung um 2 eintritt. Der innere K-Umwandlungskoeff. für die 0,663 MeV γ-Energie von <sup>137</sup>Cs beträgt 0,081. Das Verhältnis von K-Umwandlung zu L-Umwandlung ist ca. 5. Die γ-Strahlung besitzt nach Ansicht des Vf. den Charakter einer magnet. 2<sup>4</sup>- oder einer elektr. 2<sup>5</sup>-Polstrahlung. (Physic. Rev. [2] 76. 345—49. 1/8. 1949. St. Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Phys.) SPEER. 103

**Lawrence M. Langer und H. Clay Price jr., β-Spektren verbotener Übergänge.** Die β-Spektren der verbotenen Übergänge von <sup>91</sup>Y, <sup>90</sup>Y, <sup>89</sup>Sr, <sup>137</sup>Cs, RaE, <sup>198</sup>Au, <sup>186</sup>Re u. <sup>32</sup>P werden untersucht. Spektren für verbotene Übergänge werden für fünf der angegebenen Isotope festgestellt. Die Zulässigkeit des Kernschalenmodells wird erneut unter Beweis gestellt, die GAMOW-TELLERSchen Auswahlregeln werden bestätigt. Folgende Endpunktenergien werden erhalten: <sup>91</sup>Y:  $1,537 \pm 0,007$  MeV; <sup>90</sup>Y:  $2,180 \pm 0,007$  MeV; <sup>89</sup>Sr:  $1,463 \pm 0,005$  MeV; <sup>137</sup>Cs:  $0,51 \pm 0,01$  MeV; <sup>198</sup>Au:  $0,956 \pm 0,005$  MeV; <sup>186</sup>Re:  $1,063 \pm 0,006$  MeV u. <sup>32</sup>P:  $1,689 \pm 0,01$  MeV. (Physic. Rev. [2] 76. 641—46. 1/9. 1949. Bloomington, Ind., Univ. Dep. of Phys.) O. ECKERT. 103

**Mark G. Inghram und John H. Reynolds, Über den doppelten β-Prozess.** Vf. untersuchen die doppelten β-Übergänge <sup>128</sup>Te → <sup>128</sup>X u. <sup>130</sup>Te → <sup>130</sup>X an Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Erzen aus Mängfallberget (Schweden) mit einem roh geschätzten Alter von 1500 Millionen Jahren (Präkambrium). Das aus dem geschmolzenen Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> freiwerdende Gasgemisch wird gereinigt u. in einem Massenspektrographen untersucht. Es enthält X- u. Ar-Isotope im Verhältnis 10<sup>-3</sup>:1. Nur <sup>130</sup>X ist durch radioakt. Zerfall entstanden; die Halbwertszeit beträgt 6·10<sup>10</sup> Jahre. Diese Ergebnisse stützen die Antineutrinohypothese von DIBAC, ohne jedoch die Neutrinohypothese von MAJORANA entscheidend widerlegen zu können. (Physic. Rev. [2] 76. 1265—66. 15/10. 1949. Chicago, Ill., Univ. and Argonne Nat. Labor.) SPEER. 103

**J. W. Burkig und J. Reginald Richardson, Durch Protonen hervorgerufene Aktivitäten in Tantal.** Beim Beschuß von Ta mit 12-MeV-Protonen wurden eine oder vielleicht auch zwei Aktivitäten von 10—20 Min., eine solche von 8 Stdn. Halbwertszeit u. eine langperiod. Aktivität beobachtet. Bei einem Schwellenwert von 8 MeV nimmt die 8-Stdn.-Aktivität mit steigender Protonenenergie stark zu. Das entspricht der Rk. <sup>181</sup>Ta(p,pn)<sup>180</sup>Ta. Bei der langperiod. Aktivität verläuft die Anregungsfunktion weniger steil (Schwellenwert < 4 MeV), entsprechend der Rk. <sup>181</sup>Ta(p,n)<sup>181</sup>W. (Physic. Rev. [2] 76. 586. 15/8. 1949. Los Angeles, Univ. of California.) PETERS. 103

**C. P. Keim, Die elektromagnetische Trennung der Hg-Isotope.** Vf. gelingt die elektromagnet. Anreicherung des <sup>202</sup>Hg-Isotops aus natürlichem Hg auf 99,5%; auf diese Weise können die störenden Verschiebungen bes. der Linie 5461 Å beseitigt werden, da die Fremdentisitäten sehr klein sind. (Physic. Rev. [2] 76. 1270—71. 15/10. 1949. Oak Ridge, Tenn., Carbide and Carbon Chem. Corp.) SPEER. 103

**H. den Hartog und F. A. Muller, Sperrzeit-Theorie und Technik.** Es wird eine Theorie über den Mechanismus von GEIGER-MÜLLER-Zählrohren bei extrem hohen Zählgeschwindigkeiten entwickelt. Die Theorie wird auf einen speziellen Fall angewandt u. die Ergebnisse in Abb. dargestellt. Es wird ferner eine Schaltanordnung beschrieben, die die Schwierigkeiten, die bei hohen Zählgeschwindigkeiten auftreten, beseitigt bzw. umgeht. (Physica 16. 17—29. Jan. 1950. Amsterdam, Univ.) REICHARDT. 112

**R. H. Davis und J. D. Graves, Die Energieabhängigkeit verschiedener organischer und anorganischer Zählsubstanzen.** Kurzer Hinweis auf Messungen über die Abhängigkeit der Anzeige verschied. Zählsubstanzen von der eingestrahnten Röntgenintensität unter Bezug auf die  $\gamma$ -Strahlenempfindlichkeiten desselben Stoffes. — Mit Tl aktiviertes KJ zeigt für Röntgenstrahlen von 30—185 kV<sub>eff</sub> im Bereich von 85—175 kV<sub>eff</sub> ein breites Maximum von ca. 40facher  $\gamma$ -Strahlenempfindlichkeit. Bei KBr (mit Tl aktiviert) beträgt die Empfindlichkeit für Röntgenstrahlen von 45—190 kV<sub>eff</sub> ca. die 5fache  $\gamma$ -Strahlenempfindlichkeit. CaWO<sub>4</sub> ist zwischen 60—185 kV<sub>eff</sub> nahezu energieunabhängig, seine Empfindlichkeit ist ca. 16fach im Vgl. zu  $\gamma$ -Strahlen. Bei Anthracen steigt die auf  $\gamma$ -Strahlung bezogene Empfindlichkeit für Röntgenstrahlen von 30—160 kV<sub>eff</sub> von ca. 1 bis auf das 3fache, für Naphthalin im gleichen Bereich aber nur auf das 2fache u. für Stilben von ca. 2 auf 7fach. Der Photo-Vervielfacher 1P21 spricht — auf  $\gamma$ -Strahlung bezogen — bei 55 kV<sub>eff</sub>-Röntgenstrahlen mit ca. 42 an, seine Anzeige fällt aber bei 190 kV<sub>eff</sub>-Röntgenstrahlen auf das 5fache der für  $\gamma$ -Strahlung ab. (Physic. Rev. [2] 76. 590. 15/8. 1949. Naval Radiological Defense Labor.) MICHELSEN. 112

**G. E. Koch und J. D. Graves, Die Abhängigkeit der Scintillationszählung verschiedener organischer und anorganischer Phosphore von der Temperatur.** (Vgl. vorst. Ref.) Kurzer Hinweis auf Unters. über die Temperaturabhängigkeit der  $\gamma$ -Zählung mit Stilben, CaWO<sub>4</sub> u. mit Tl aktivierten KJ u. KBr zwischen —190° u. +50° unter Verwendung des Photo-Vervielfachers 1P21 u. Wiedergabe der Beobachtungen in einer Tabelle mit willkürlichen Einheiten. (Physic. Rev. [2] 76. 590. 15/8. 1949.) MICHELSEN. 112

**J. D. Graves und G. E. Koch, Der RCA-1 P 21-Photo-Vervielfacher als  $\gamma$ -Strahlungsanzeiger.** Die Wrkg. des Photo-Vervielfachers 1P21 zur Anzeige von  $\gamma$ -Strahlung wurde durch Messung des Ausgangsstromes bestimmt, u. zwar für Ra- $\gamma$ -Intensitäten von 0,001 r bis zu 100 r pro Stunde, die Röhre arbeitet linear. Änderung der Anzeige um 10% bei Vergrößerung der Betriebsspannung um 1%. (Physic. Rev. [2] 76. 590. 15/8. 1949. Naval Radiological Defense Labor.) MICHELSEN. 112

**G. M. B. Dobson, Physik und die Atmosphäre.** Zusammenfassung neuerer Arbeiten über 3 geophysikal. Probleme in der Atmosphäre. — Ausführlich besprochen wurde der geringe O<sub>3</sub>-Anteil (<10<sup>-6</sup> von O<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub>), seine UV-Absorption (für  $\lambda$  < 3200 Å) u. Einfl. auf die Stratosphärentemperatur. Die O<sub>2</sub>-D. hat bei ca. 25 km Höhe ein Maximum, der Anteil schwankt zeitlich, ist im Frühjahr am größten, zeigt im Herbst ein Minimum u. ist von der Wetterlage abhängig. — Eine Aufnahme des Sonnenspektr. mit V 2-Rakete wird wiedergegeben. — Besprochen werden auch Temperaturverteilung in der oberen Atmosphäre, Feuchtigkeitgeh., Gefrierpunkt usw. Bei ca. 9—11 km Höhe existiert „sehr trockene“ Luft. — Die Abhängigkeit der Kondensationskerne von Eis von der Temp. wird erörtert u. eine Deutung von Eis-, bzw. W.-Nebel bei Altocumuluswolken gegeben. (Proc. physic. Soc., Sect. B. 63. 252—66. 1/4. 1950. Oxford.) MICHELSEN. 113

**Luke C. L. Yuan, Verteilung langsamer Neutronen in der Atmosphäre bis zu 34 km Höhe.** Frühere Unters. langsamer Neutronen in der freien Atmosphäre bis zu 22 km Höhe wurden durch Messungen bis zu 34 km Höhe ergänzt. Die exponentielle Höhenabhängigkeit langsamer Neutronen u. das Maximum bei 8,5 cm Druck wurden bestätigt. Jenseits des Maximums wurde ein Intensitätsabfall auf 1/4 des maximalen Wertes beobachtet. (Physic. Rev. [2] 76. 165. 1/7. 1949. Princeton, Univ.) E. REUBER. 113

**H. Gobrecht, Das optische Absorptionsspektrum von Thuliumsulfat.** Das opt. Absorptionsspektr. des dreifach positiven Thuliums in Salzen u. Lsgg. ist von verschied. Autoren untersucht worden (PRANDTL u. SCHEINER 1934, GOBRECHT 1938, MEEHAN u. NUTTING 1939, SPEDDING 1940). Die Ergebnisse im UV sind widersprechend. Die vorliegende Arbeit stellt eine Unters. am reinsten Präp. dar (89,4% Tm, 4,9% Yb u. 5,7% Cp). Als Lichtquelle diente das Kontinuum einer Wasserstoffentladung. Das Kristallkonglomerat befand sich zunächst in einer von fl. Luft gekühlten Quarzküvette. Die Spektraufnahmen wurden für verschied. Kristalldicken u. bei Zimmertemp. wiederholt. Sie bewiesen das Vorhandensein der UV-Absorption des Tm. (Ann. Physik [6] 7. 88—92. 1950. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ., Phys. Inst.) LINDBERG. 118

**A.-M. Hellwege und K.-H. Hellwege, Spektroskopisch verfolgte Strukturumwandlung von Kristallen.** Bei einigen Bromaten der seltenen Erden (SE) der Formel SE(BrO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O verursacht Abkühlen eine auffällige Vergrößerung der Linienzahl, hervorgerufen durch innermol. STARK-Effekt. An Pr- u. Nd-Bromat wird an den Änderungen des Absorptionsspektr. eine Umwandlung der Kristallstruktur im Temperaturbereich von 85—55° K verfolgt: Aufnahme der ordentlichen u. außerordentlichen Absorptionsspektren photograph. mit einem 6-m-Konkavgitter. Die Beobachtungen werden mit anderen Unters. an Pr-, Sm- u. Eu-Bromat verglichen. Aus durch Aufspaltung entstehender Linienzahl u. Abbau der Polarisation beim Abkühlen wird auf Verringerung

der in der Umgebung der SE-Ionen 6zähligen Symmetrie auf höchstens Zweizähligkeit geschlossen. Ferner läßt das Linienbild noch vermuten, daß für die Absorption im Kristallgitter verschied. Sorten von SE-Ionen existieren, die sich bei tiefer Temp. erst durch ihre Umgebung unterscheiden. (Z. Physik 127. 334—43. Göttingen, II. Phys. Inst.)

E. G. HOFFMANN. 118

R. B. Holt, J. M. Richardson, B. Howland und B. T. McClure, *Rekombinationsspektrum und Elektronendichtemessungen in nachleuchtendem Neon*. Das Rekombinationsspektr. positiver Ionen u. Elektronen im Nachleuchten von Mikrowellenimpulsen durch Ne wurde als Funktion der Zeit untersucht. Die Elektronendichte wurde durch die Frequenzänderung eines Hohlraumresonators (nach S. C. BROWN) bestimmt. Die relativen Intensitäten einiger starker Linien ändern sich während des Nachleuchtens nicht, die einiger anderer zeigen systemat. Änderungen. Der Rekombinationskoeff. kann aus diesen Messungen berechnet werden, er ist von der Größenordnung  $10^{-7}$  cm<sup>3</sup>/Ion. sec., übereinstimmend mit den Messungen von BROWN u. Mitarbeitern nach der Mikrowellenmethode. So können indirekt sehr viel höhere Elektronendichten bestimmt werden als mit der Mikrowellenmethode. (Physic. Rev. [2] 76. 456. 1/8. 1949. Harvard Univ.)

LINDBERG. 118

Hubert Schröder und Rudolf Schläfer, *Verlustfreie optische Interferenz-Polarisatoren*. Ein Polarisationslichtensatz, bestehend aus ca. zehn  $\lambda/4$ -Schichten abwechselnd hoch- u. niedrigbrechenden Materials (ZnS u. Kryolith), liefert im durchgehenden Licht Polarisationsgrade bis zu 99,9%. Das mit 95—96% linear polarisierte reflektierte Licht wird mittels  $\lambda/2$ -Platte in dieselbe Schwingungsebene gedreht wie das durchgehende Licht u. mittels Spiegel in dessen Richtung gelenkt. Man erhält so ein nahezu vollständig linear polarisiertes Lichtbündel vom doppelten Querschnitt wie das ursprüngliche Bündel u. mit ca. 84% seiner Intensität. (Z. Naturforsch. 4a. 576—77. Nov. 1949. München, Steinheilwerke, Physik. Labor.)

W. MAIER. 122

Willy Hartnagel und Eugen Kappler, *Polarisationserscheinungen bei der Beugung am Spalt*. Es werden einige neue Beobachtungen über die Polarisation bei der Beugung am Einzelspalt mitgeteilt, auf Grund derer eine einfache Theorie der Beugung am Spalt entwickelt wird. Vff. gehen von der Vorstellung aus, daß das durch den Spalt hindurchgehende Licht aus zwei Anteilen besteht, wovon der erste, bei weiten Spalten weitaus überwiegende Anteil aus den zwischen den Spaltbacken liegenden Teilen des Spaltes kommt. Er ist ident. mit der aus der einfachen KIRCHHOFFSchen Beugungstheorie sich ergebenden Intensitätsverteilung. Der Polarisationszustand dieses Anteils ist gleich dem der einfallenden Welle. Der zweite Anteil geht von den Spaltbacken aus, er besitzt eine Phasenverschiebung gegenüber dem KIRCHHOFFSchen Anteil, die allg. für die verschied. Polarisationsrichtungen verschieden sein wird. Seine Intensität u. Phase hängen sehr wesentlich von der Form der Spaltbacken u. den opt. Konstanten des Spaltmaterials ab. (Z. Naturforsch. 4a. 498—506. Okt. 1949. München, Univ., Phys. Inst.)

LINDBERG. 122

W. Brügel, *Strahlungsmessungen an elektrisch geheizten SiC-Stäben*. Das Emissionsvermögen elektr. geheizter *Silit*- bzw. *Globar*-Stäbe (Ultrarotlichtquellen) wird im Bereich von 0,6—15  $\mu$  bei einer Temp. von 1243° K experimentell mit dem Emissionsvermögen eines schwarzen Körpers verglichen u. das Verhältnis beider gemessen. Aus experimentell gewonnenen Strahlungsisochromaten wird die Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses berechnet. (Z. Physik 127. 400—04. 13/3. 1950. Mainz, Univ., Phys. Inst.)

E. G. HOFFMANN. 122

J. A. Crowther, *Ions, Electrons and Ionizing Radiations*. 8th ed. London: Edward Arnold. 1949. (322 S.) s. 21, —.

Irving Langmuir, *Phenomena, atoms and molecules; an attempt to interpret phenomena in terms of mechanisms or atomic and molecular interactions*. New York: Philosophical Lib. 1950. (447 S. m. Diag.) § 10, —.

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

E. Bauer und M. Magat, *Beitrag zur Theorie der dielektrischen Dispersion in Flüssigkeiten*. 1. Mitt. (Vgl. C. 1950. II. 751.) Außer der Theorie von DEBYE über die dielektr. Dispersion in den Fl. ist gleichzeitig von KAUZMANN (Rev. mod. Physics 14. [1944.] 12) u. von BAUER (Cahiers de Physique 20. [1944.] 1; 21. [1944.] 21) eine Theorie, die eine Ausdehnung auf die Kristalle darstellt, aufgestellt worden. Sie beruht auf folgender Überlegung: In einem Kristallgitter kann das Mol. in Abwesenheit jedes äußeren Feldes mehrere verschied. Gleichgewichtsanordnungen, entsprechend den verschied. Mindestwerten der potentiellen Energie, besetzen. Die sich aus dieser Theorie ergebenden Folgerungen werden im einzelnen erörtert, bes.: 1. Da die Relaxationszeit der Fl. die Lebensdauer des intermol. Aufbaus mißt, ist die entsprechende Aktivierungswärme der Zerfallsenergie dieses Aufbaus gleich. Wenn man, statt einen solchen Aufbau zu errichten u. ihn zeitlich zu verfolgen, eine Momentaufnahme der Fl. anfertigt u. die in diesem Augen-

blick vorhandene Zahl „freier“ Moll. im Verhältnis zu der in den Komplexen gebundenen ermittelt, so wird die Änderung dieser Zahl mit der Temp. bestimmt durch die Aktivierungswärme, die die Überführungsvorgänge regelt. Die Best. der Anzahl freier Moll. ist möglich, wenn sie z. B. eine von der der an einem Aufbau gebundenen Moll. verschied. innere Schwingungsfrequenz aufweisen; das ist der Fall der untereinander durch H-Bindung verknüpften Moleküle. 2. Bei sehr hohen HERTZschen Frequenzen besteht eine Schwingungspolarisation, die, bes. im Falle von W. u. Eis, an eine bekannte Schwingungsfrequenz geknüpft ist. Man kann also ein neues Dispersionsgebiet in der Nähe dieser Frequenz erwarten. Im W. liegt dieses Gebiet etwa bei  $\lambda = 20 \mu$ . Die Lage dieses Dispersionsgebietes hängt nicht oder wenig von der Temp. ab u. befindet sich in W. u. Eis prakt. an der gleichen Stelle. (Bull. Soc. chim. France, Mém. Mises au point D. [5] 16. 341—44. Juli/Aug. 1949. Paris, Fac. des Sciences, Labor. de Chim. Physique.) WESLY. 131

B. N. Prasad, *Die Erzeugung des Joshi-Effektes in Quecksilberdampf*. Die Größe des relativen JOSHI-Effektes  $J = 100 \Delta i/i_D$  ( $i_D =$  Dunkelstrom,  $\Delta i =$  Stromabnahme durch Belichtung) von Hg-Dampf wurde mit einem SIEMENS-Ozonisator bestimmt zu 36,5% bei Belichtung mit einer 200 Wattlampe u. bei einer am Ozonisator liegenden Spannung  $V$  von 2,7 kV. Bei Verminderung von  $V$  steigt  $J$  an bis zu einem Maximum von 71% bei  $V = 0,54$  kV. Bei Erhöhung der Frequenz des durch den Ozonisator fließenden Stromes fällt  $J$  ab (z. B. für  $V = 1,1$  von 69 bei 50 Hz auf 27,5 bei 500 Hz; dagegen war  $\Delta i$  selbst wegen der erhöhten Leitfähigkeit bei 500 Hz größer als bei 50 Hz). Bei  $V = 1,9$  kV u. 22,5<sup>0</sup> betragen  $i_D$ ,  $\Delta i$  u.  $J$  1,53 bzw. 0,69 bzw. 43,7, dagegen bei 50<sup>0</sup> 2,10 bzw. 0,09 bzw. 4,3.  $\Delta i$  u.  $J$  nehmen bei Erhöhung der Lichtintensität zu (z. B. um das 16fache bei Zunahme der Intensität um das 256fache). Bei Änderung der Wellenlänge nimmt  $\Delta i$  in folgender Reihenfolge ab: UV (2378—4248 Å) > ungefiltertes Weiß (4000—8000) > gefiltertes Blau (4240—4912) > Grün (4912—5750) > Rot (6470—7000). (Nature [London] 164. 69—70. 9/7. 1949. Benares, Hindu Univ., Dep. of Chem.) FUCHS. 133

J. C. Slater, *Elektronen in gestörten periodischen Gittern*. Theoret. Arbeit. Behandelt wird die Bewegung eines Elektrons in einem period. Potentialfeld, das durch ein überlagertes variables schwaches Potentialfeld gestört wird. Die SCHRÖDINGER-Gleichung wird aufgestellt. Die Gleichungen werden speziell für den Einfl. von geringen Verunreinigungen auf die Energiezustände in Halbleitern diskutiert. Schließlich wird die FERMI-DIRAC-Statistik für die Anwesenheit von Verunreinigungen in Metallen u. in Halbleitern, sowie für die Gleichrichterschranken angegeben. (Physic. Rev. [2] 76. 1592—1601. 1/12. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Techn., Res. Labor. Electronics.) FUCHS. 135

L. G. Tschenzowa und N. Je. Wedenejewa, *Über den Zustand von Beimengungen im Gitter von Rauchquarz*. An Rauchquarzplatten werden bei 300<sup>0</sup> Messungen des elektr. Widerstands durchgeführt. Der durch die Ionenleitfähigkeit verursachte Strom wird in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Durch Unters. der Aufhellungsschicht an der Anode zeigt sich, daß die Ionenwanderung längs der Achse erfolgt. Auch Li-Ionen wandern längs der Strukturkanäle. Das Li verursacht nicht die Zahl der Aktivatoren für Rauchfärbung. Die Anionen wandern nicht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 305—08. 11/9. 1949. Inst. für Kristallogr. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) SCHUBERT. 135

Louis Liboutry, *Die Änderungen der Magnetisierung durch Stoß*. Vf. berechnet mit der Theorie von W. F. BROWN (Physic. Rev. [2] 75. [1949.] 147) den Einfl. mechan. Stöße auf die Magnetisierungskurve quantitativ, wobei er die Ggw. eines schwachen konstanten Magnetfeldes annimmt u. den mit dem Stoß verbundenen Entmagnetisierungsvorgängen u. den auftretenden Induktionsströmen Rechnung trägt. Die Rechnung wird durch  $V_e$  ss. an zylindr. Stahlstäben (3 cm Durchmesser, 90 cm lang) ( $H_0 = 5,3$  Oe,  $\chi_0 = 7$ ) geprüft. Für eine Stoßgeschwindigkeit von 25 cm/sec stimmen Theorie u. Vers. nur bei sehr schwachen Feldern von 0,17 Oe. ausgezeichnet überein. Mit zunehmender Feldstärke unterhalb der Koerzitivkraft nehmen die Abweichungen zwar zu, behalten aber eine tragbare Größe. Die Ergebnisse zeigen die Möglichkeit einer prakt. Auswertbarkeit zur magnet. Messung der Intensitätsmaxima mechan. Stoßbeanspruchungen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1307—90. 14/12. 1949.) FAHLENBRACH. 137

E. P. Wohlfarth, *Magnetische Eigenschaften von Nickel-Kobalt- und verwandten Legierungen*. Vf. stellt aus der Literatur die experimentellen Ergebnisse über die Konzentrationsabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierungen u. der CURIE-Punkte u. die Temperaturabhängigkeiten der Suszeptibilität oberhalb des CURIE-Punktes u. der spontanen Magnetisierung von Legierungen des Ni mit Elementen der Eisenreihe, bes. mit Co, zusammen. Vf. vergleicht diese Ergebnisse mit den Resultaten der STONERSchen Elektronentheorie des Ferromagnetismus (Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 165. [1938.] 372). Die Konzentrationsabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung wird dabei theoret. im allg. richtig erfaßt mit einer starken Abweichung im Syst. Ni-Fe. Die reduzierten Temperaturmagne-

tisierungskurven von Ni-Co bestätigen die Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände. Im Syst. Ni-Cu ist dieses nicht der Fall. Die Unterschiede zwischen Vers. u. Theorie werden zu erklären versucht, wobei für Ni-Cu besondere Annahmen für die Austauschwechselwirkung erforderlich sind. Die Unterschiede der theoret. erwarteten u. gemessenen CURIE-Temp. werden durch Unterschiede im Energieband erklärt. Die Ergebnisse an Ni-Cr-Legierungen lassen sich theoret. recht einfach deuten (Auffüllen des 3 d-Bandes von Ni). Dagegen sind die magnet. Eigg. von Ni-Mn-Legierungen so außergewöhnlich, daß eine volle theoret. Erklärung noch nicht gelungen ist. (Philos. Mag. [7] 40. 1095—1111. Nov. 1949. Leeds, Univ., Dep. of Phys.) FAHLENBRACH. 137

**Jules Wucher**, *Magnetische Eigenschaften von Legierungen auf Palladium-Basis*. Da Pd die gleiche Elektronenkonfiguration wie Ni besitzt, war zu erwarten, daß bei Legierungen, bei denen die den Magnetismus bestimmende Elektronenschale aufgefüllt wird, der Magnetismus sich ähnlich wie bei Ni-Legierungen verhält. Das ist nicht der Fall, wie Unters. an Legierungen des Pd mit Cu, Ag, Au, Al, Sn, Pb u. Sb gezeigt haben. Die CURIE-Konstante, die das Atommoment bestimmt, bleibt im Gegensatz zu Ni, wo eine lineare Abnahme mit der Atom-Konz. der Legierungspartner  $\times$  Wertigkeit (Elektronenkonz.) festgestellt wurde, bei Pd-Legierungen bis zu einer Elektronenkonz. von 20% ungeändert gleich der des reinen Pd. Oberhalb dieser Konz. findet auch hier eine Abnahme des Atommomentes statt, die unabhängig von der Art des Legierungspartners ist, vorausgesetzt, daß eine metall. Löslichkeit gewährleistet ist. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1309 bis 1310. 14/12. 1949.) FAHLENBRACH. 137

**C. G. Shull und J. Samuel Smart**, *Feststellung von Antiferromagnetismus durch Neutronenbeugung*. Bei antiferromagnet. Stoffen, die sich von den ferromagnet. nur durch ein negatives Austauschintegral unterscheiden, im übrigen aber wie die Ferromagnetika Elementarbereiche u. CURIE-Punkte besitzen, gelingt eine Kennzeichnung durch Neutronenbeugungsversuche. Es werden Neutronenbeugungsvers. bei verschied. Temp. beschrieben, u. zwar an  $MnF_2$  u.  $MnSO_4$ , die paramagnet. ohne Kopplung der Atommomente sind, an  $MnO$ , das unterhalb von 122° K antiferromagnet. ist u. an  $\alpha-Fe_2O_3$ , das antiferromagnet. mit einem CURIE-Punkt von 950° K ist. Das verschied. Streuverh. der Neutronen gibt die Möglichkeit, die Antiferromagnetika klar zu klassifizieren u. die verschied. Austauschwechselwrkg. zu untersuchen. (Physic. Rev. [2] 76. 1256—57. 15/10. 1949. Oak Ridge, Tenn., National Labor., White Oak, Silver Spring, Md., Naval Ordnance Labor.) FAHLENBRACH. 137

**W. F. Giauque und J. W. Stout**, *Eine statische Tieftemperaturmethode zur genauen Bestimmung geringer Restfelder bei magnetischen Untersuchungen*. Bei der Erzeugung tiefster Temp. durch adiab. Entmagnetisierung stören magnet. Restfelder in starkem Maße, sogar in der Größenordnung des Erdfeldes. Zu ihrer Erfassung beschreiben Vff. eine stat. Meßmethode, die mit einer Genauigkeit von 0,001 Oe arbeitet u. die starke Änderung des elektr. Widerstandes in magnet. Feldern bei Temp. des fl. He ausnutzt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3486—87. Okt. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California, Chem. Labor.) FAHLENBRACH. 137

**Allen B. Scott**, *Magnetische Untersuchung von Schwefeldampf*. Das magnet. Moment des S-Dampfes wird zwischen 550 u. 850° zu  $\chi_M \cdot T = 0,91 \pm 0,09$  bestimmt. Der Wert ist mit dem berechneten Wert für  $S_2$  im Triplet-Zustand in genügender Übereinstimmung. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3145—47. Sept. 1949. Corvallis, Ore., Oregon State Coll., Dep. of Chem.) W. ALBRECHT. 137

**David C. Grahame**, *Messungen der Kapazität der elektrischen Doppelschicht an einer Quecksilberelektrode*. Zu der bereits in einer früheren Mitt. (vgl. C. 1948. I. 978) veröffentlichten App. zur Messung der Kapazität der elektr. Doppelschicht an einer Hg-Oberfläche in Kontakt mit wss. Salzlgg. werden einige Änderungen beschrieben. Aus den mit dieser geänderten App. erhaltenen Meßwerten werden die Differentialkapazität der elektr. Doppelschicht, die Oberflächenladungsdichte u. die Elektrocapillarkurve von Hg in n/10 KCl-Lsg. in einer Tabelle dargestellt. Auf Grund der geringen Unterschiede zwischen den früher (l. c.) aufgezeigten Werten für n/10 NaCl-Lsg. u. den jetzt erzielten Ergebnissen für n/10 KCl folgert Vf., daß das Na- u. K-Ion in der Doppelschicht hydratisiert ist. Die Verschiedenheit ihrer Ionenradien müßte sich sonst in ihren Kapazitäten zeigen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2975—78. Sept. 1949. Amherst, Mass., Amherst Coll., Moore Labor. of Chem.) ENDRASS. 140

**David C. Grahame, Robert P. Larsen und Marilyn A. Poth**, *Das Potential des elektrocapillaren Maximums von Quecksilber*. Es werden 3 Verf. für die Best. von Potentials gleicher Spannung, Potentialpaaren an den 2 Ästen der Elektrocapillarkurve, ein Verf. für die Best. des Potentials des elektrocapillaren Maximums durch Verb. der Potentialwerte gleicher Spannung mit Meßwerten der Kapazitäten der elektr. Doppelschicht beschrieben. Die nach 5 Verf. erhaltenen Werte des elektrocapillaren Maximums in

n/10 KCl gegen eine n/10 Kalomel-Elektrode bei 25° ergaben den Wert 0,5590 V, für n/10 NaCl im wesentlichen den gleichen Wert. Der Temperaturkoeff. wurde zu 0,0705 mV/Grad ermittelt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2978—83. Sept. 1949.) ENDBASS. 140

H. Strehlow und M. von Stackelberg, *Zur Theorie der polarographischen Kurve*. Die

von ILKOVIČ abgeleitete Gleichung für den Diffusionsstrom  $i = 607 n D^{\frac{1}{2}} C m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} = ICK$  ( $i$  = Stromstärke in Mikroampere,  $n$  = elektrochem. Wertigkeit des Depolarisators,  $D$  = Diffusionskoeff. in  $\text{cm}^2 \text{sec}$ ,  $C$  = Konz. in Millimol/Liter,  $m$  = Ausfließgeschwindigkeit des Hg in mg/sec,  $t$  = Tropfzeit in Sek.,  $I = 607 n D^{\frac{1}{2}}$  = Diffusionsstromkonstante,

$K = m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}}$  = Capillarenfaktor) ist nicht in allen Fällen korrekt. Die Abweichungen sind hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß die bei der Ableitung der Gleichung zugrunde gelegten Annahmen, daß der gesamte Transport des Depolarisators an die Hg-Tropfenoberfläche durch Diffusion erfolgt u. daß die Diffusionssschichtdicke gegen den Radius des Tropfens sehr klein ist, nicht zutreffen. Die zweite Annahme setzt voraus, daß die Diffusion an eine ungekrümmte Oberfläche erfolgt, u. berücksichtigt nur einen zylinderförmigen Diffusionsraum. Es wird gezeigt, daß der Depolarisator aber auch aus den angrenzenden keilförmigen Gebieten an die Hg-Oberfläche diffundiert. Unter Berücksichtigung der Krümmung des Hg-Tropfens u. des damit verbundenen „Keileffektes“ wird

eine zweite Näherung der Gleichung in der Form  $i = 607 n D^{\frac{1}{2}} C m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} (1 + 17 D^{\frac{1}{2}} m^{-\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{6}})$  gefunden. Für die Amalgamtropfelektrode lautet die durch eine entsprechende Ableitung

verbesserte Gleichung:  $i = 607 n D^{\frac{1}{2}} C m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} (1 - 28,5 D^{\frac{1}{2}} m^{-\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{6}})$ . Die Gültigkeit dieser beiden Gleichungen wurde durch Messungen an  $Tl^+$ - u.  $Cd^{++}$ -Lsgg. u. an  $Cd$ -Amalgam geprüft. Der Diffusionskoeff. von  $Tl^+$  in 0,1 n. KCl-Lsg. wurde zu  $1,80 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$  berechnet. Der Diffusionskoeff. von  $Cd^{++}$  beträgt in 0,1 n. KCl-Lsg.  $0,728 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ .

Für  $Cd$  in Hg berechnet sich bei 25° ein Diffusionskoeff. von  $1,52 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ . — Eine sehr starke Überhöhung der Stromstärke tritt bei der  $Cd$ -Amalgampolarographie dadurch ein, daß bei dem schnellen Einströmen des Amalgams  $Cd$  durch Konvektion an die Hg-Oberfläche befördert wird. Diese Erscheinung, die unterhalb einer gewissen Tropfzeit eintritt, wird als „Spüleffekt“ bezeichnet. In schwächerem Maße macht sich der Spüleffekt auch bei der gewöhnlichen Polarographie mit dem Depolarisator in der Lsg. bemerkbar u. bildet eine Erklärung für die von BUCKLEY u. TAYLOR (J. Res. nat. Bur. Standards 34. [1945.] 97) beobachtete „krit. Tropfzeit“. Der Spüleffekt ist um so stärker ausgeprägt, je höher die Leitsalzkonz. ist, je näher das Elektrodenpotential an dem elektrocapillaren Nullpunkt liegt u. je größer die Tropfgeschwindigkeit ist. Durch Zusatz von Gelatine wird der Spüleffekt gedämpft. — Das Halbstufenpotential ist entgegen früherer Ansicht von den Capillareneigg. abhängig. Schnell tropfende Capillaren führen infolge des Spüleffektes zu einem positiveren, langsam tropfende Capillaren infolge des Keileffektes zu einem negativeren Halbstufenpotential. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54. 51—62. Jan. 1950. Bonn, Univ., Chem. Inst., Physik.-chem. Abt.) FORCHE. 140

W. Hans und M. von Stackelberg, *Untersuchung polarographischer Maxima*. 1. Mitt. *Tellurit-Maximum*. Die polarograph. Red. des Tellurit-Ions in ammoniakal. Lsg. führt in einer Stufe mit dem Halbstufenpotential  $-0,82 \text{ V}$  gegen die gesätt. Kalomelektrode ohne Maximum zu elementarem Te. Erst bei  $-1,29 \text{ V}$  tritt ein spitzes Maximum auf, nach dessen Abbruch die Stromstärke wieder auf den ursprünglichen Diffusionsstromwert abfällt. Während des Maximums sind an dem Hg-Tropfen dunkelbraune Nebel zu beobachten. Durch Gelatine wird das Maximum gedämpft, u. die Nebel verschwinden. Die Entstehung dieses eigenartigen Maximums wird dadurch erklärt, daß bei dem Maximum eine Red. zu  $Te''$  ( $TeH_2$ ) einsetzt u. die von der Kathode fort-diffundierenden  $Te''$ -Ionen mit den herandiffundierenden  $TeO_3''$ -Ionen gemäß  $TeO_3'' + 2 Te'' + 3 H_2O = 3 Te + 6 OH'$  reagieren. Das auf diese Weise in der Lsg. entstandene elementare Te bildet die beobachteten braunen Nebel. Die Nebel sind nur solange sichtbar, wie sie von der Maximaströmung von der Elektrodenoberfläche abgelöst werden. Nach Abbruch des Maximums verbleiben sie in der Diffusionschicht an der Kathodenoberfläche. — In alkal. Lsg. erfolgt die Red. bei  $-1,0 \text{ V}$ . Bei  $-1,21 \text{ V}$  beginnt ein kleines u. abgerundetes Maximum, das bei  $-1,30 \text{ V}$  seinen höchsten Wert erreicht. Die Nebel sind hier infolge der schwachen Maximaströmung schlecht zu erkennen. — In saurer Lsg. beginnt die Red. des Tellurits bei  $-0,04 \text{ V}$  u. ist erst bei  $-0,44 \text{ V}$  beendet. Das Maximum ist zu positiveren Werten verschoben, u. die Stromstärke sinkt nach dem Abbruch des Maximums nicht wieder auf die ursprüngliche Höhe ab. Braune Nebel sind hier nicht zu beobachten, so daß anscheinend keine Rk. zwischen positiv vierwertigem u. negativ zweiwertigem Te stattfindet. — Bei der Red. von *Tellurat* treten ebenfalls braune Nebel auf, nicht jedoch in alkal. u.

sauren Lsgg. von Selenit, As<sup>+++</sup> u. Sb<sup>+++</sup>. Im p<sub>H</sub>-Bereich 4—8 sind bei Selenit schwache rote Nebel zu bemerken, die auf die Rk.  $\text{HSeO}_3 + 2\text{H}_2\text{Se} + \text{H}^+ = 3\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$  (vgl. LINGANE u. NIEDRACH, C. 1950. I. 673) zurückzuführen sind. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54. 62—64. Jan. 1950. Bonn, Univ., Chem. Inst., Physik.-chem. Abt.) FORCHE. 140

W. Hans und M. von Stackelberg, *Untersuchung polarographischer Maxima*. 2. Mitt. *Untersuchung der „Wasserwelle“*. (1. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die bei polarograph. Aufnahmen in Ggw. hoher Leitsalzkonz. zu beobachtende Überhöhung des Diffusionsstromes wird von KOLTHOFF u. ORLEMANN (J. Amer. chem. Soc. 64. [1942.] 833) auf eine anomale elektrolyt. Red. der Wassermol. unter Bldg. von OH-Ionen zurückgeführt. Vff. untersuchten diese sogenannte „Wasserwelle“ bei der polarograph. Red. von 0,001 n.  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$  in 4 mol. KCl-Lsg. u. schließen aus ihrer Form, ihrer Dämpfbarkeit durch Gelatine u. der Beobachtung der Te-Nebel, daß es sich um ein durch Strömungen an der Oberfläche des Hg-Tropfens hervorgerufenes negatives Maximum handelt. Ebenso stellt der von KRJUKOVA (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 12. [1946.] 699) beobachtete „Zusatzstrom“ eine Zunahme der Stromstärke infolge der Red. einer durch Strömungen zusätzlich herangeführten Depolarisatormenge dar. Die Strömungen werden durch den „Spüleffekt“ des aus der Capillare in den Tropfen einströmenden Hg verursacht. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54. 65—67. Jan. 1950.) FORCHE. 140

Maurice Bonnemay und A. Finkelstein, *Untersuchung von Temperaturdifferenzpotentialen*. Je 2 gleiche Lsgg. von Säuren, wie HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , sowie Pufferlsgg. dieser Säuren mit Neutralsalzen, ferner Lsgg. von  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  u.  $\text{CdCl}_2$  u. mit den entsprechenden freien Säuren versetzte Lsgg. dieser Salze, die sich jeweils lediglich durch ihre Temp. unterscheiden, werden auf die dadurch hervorgerufene Potentialdifferenz untersucht. In den reinen  $\text{CdCl}_2$ -Lsgg. erweist sich das Potential als fast unabhängig von der Ionenkonz.; in den  $\text{CdSO}_4$ -Lsgg. wird eine lineare Abhängigkeit vom Logarithmus der  $\text{Cd}^{++}$ -Konz. beobachtet. Aus den mit Nitratlsgg. erhaltenen Ergebnissen läßt sich kein eindeutiger Schluß ziehen. Alle Mischungen von Salzen mit Säuren weisen für eine gewisse Konz. des zugesetzten Stoffes einen Mindestwert der Potentialdifferenz auf. Die Ergebnisse lassen noch keine theoret. Deutung zu. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 46. 459—65. Sept./Okt. 1949.) WESLY. 140

Fr. Müller und H. Kuss, *Die Beeinflussung der elektrolytischen Metallabscheidung durch Verwendung schwingender Kathoden verschiedener Frequenz, besonders im Ultraschallgebiet*. Unter Verwendung einer Kathode, die während der Elektrolyse mit einem Magnetostriktionssender von 16 kHz in Schwingungen senkrecht zur Anode versetzt wurde, untersuchten Vff. den Einfl. solcher Schwingungen auf die Eigg. des abgeschiedenen Metallniederschlags. Die Verss. wurden mit Cu, Ni, Cr u. Messing ausgeführt; die Temp. betrug 28—40°. Bei Cu wurde so ein wesentlich feinkörniger u. besser haftender Nd. als ohne Beschallung erhalten, ferner lag die Härte der beschalteten Ndd. um 40% höher als bei den unbeschalteten. Die Zerreißfestigkeit, die bei wachsender Stromdichte durch ein Maximum geht, lag bei Schalleinw. durchweg um etwa 20% höher, die Lage des Maximums (etwa 33 Å/dm<sup>2</sup>) blieb unverändert. Bei Ni wurde ein glänzender Nd. mit geringerer Porenldg. erhalten (ohne Schall dagegen mattes Aussehen des Nd.); die Unterschiede in der Zerreißfestigkeit waren z. T. noch größer als bei Cu. Ähnliche Ergebnisse wurden mit Cr-Ndd. erhalten; bemerkenswert war hier noch die Erhöhung der Stromausbeute bei Beschallung. Der Zn-Geh. der elektrolyt. erzeugten Messingschicht war bei Beschallung größer als ohne diese, ebenso die Stromausbeute. Bei der anod. Oxydation des Al trat durch die Schallschwingungen eine Verzögerung des Oxydationsvorganges ein. — Schwingt die Kathode parallel zur Anode, so treten keine derartigen Effekte auf; auch nicht, wenn der Elektrolyt zwischen Kathode u. Anode direkt beschallt wird. Bei Verwendung von hochfrequenten Schwingungen (320 kHz, piezoelekt. Sender) wurde ebenfalls eine Verbesserung der Eigg., der Ndd. beobachtet, aber in geringerem Maße als vorher. Mit niederfrequenten Schwingungen (100 Hz, Verwendung eines „SIEMENS-Rüttlers“ bzw. einer „Elektro-Kleinsäge“ der AEG.) wurden nur orientierende Verss. mit Cu ausgeführt, die Ergebnisse sind etwa die gleichen wie vorher. (Helv. chim. Acta 33. 217—28. 1/2. 1950. Domat/Ems, Holzverzuckerungs-A.G., u. Barcelona.) FUCHS. 141

David Schoenberg, *Magnetism*. New York: British Ek. Centre. 1950. (225 S. m. Abb. u. Diagr.) § 2,50.

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

J. N. Bronsted, *Gleichgewicht und thermodynamische Funktionen im Gravitationsfeld*. Für die Energie wird der Ausdruck  $E = TS - pv + \mu n + \Phi m$  abgeleitet, wobei  $\mu$  n u. m das chem. Potential, Molzahl u. M. bedeuten u.  $\Phi$  das Gravitationspotential ist. Die übrigen thermodynam. Potentiale F, G u. H enthalten als zusätzliches Glied ebenfalls  $\Phi m$ . Für das Gleichgewicht unter Berücksichtigung des Gravitationsfeldes wird eine

Anzahl Gleichungen abgeleitet, von denen jede zwei verschied. Energiearten enthält, deren Summe in Übereinstimmung mit dem Energieprinzip gleich Null ist. (Acta chem. scand. 3. 1208—14. 1949. København, Univ., Fisisk-Kemiske Inst.) SCHÜTZA. 146

Thomas Rosenberg, *Einige Bemerkungen zu Brønstedts energetischer Theorie*. Die letzten Arbeiten BRØNSTEDTS befassen sich mit der Thermodynamik stationärer Systeme, d. h. solchen Systemen, in denen ein Strömen von Materie, Entropie oder anderer energet. Größen von höherem zu niederem Potential stattfindet u. durch entsprechende Einw. von außen aufrecht erhalten wird. Nur erste Anfänge der Unt. in dieser Richtung sind möglich gewesen, geplant war die Anwendung auf galvan. Elemente, Thermoelemente, SOBET-Effekt, Thermoosmose, Rektifiziersäulen u. stationäre biolog. Systeme. Die Abhandlung über Gleichgewicht u. thermodynam. Funktionen im Gravitationsfeld (vgl. vorst. Ref.) gehört zu diesem Untersuchungsprogramm. (Acta chem. scand. 3. 1215—19. 1949. København, Univ., Fisisk-Kemiske Inst.) SCHÜTZA. 146

Victor K. La Mer, Olav Foss und Howard Reiss, *Einige neue Wege in der Thermodynamik auf Grund der Arbeiten J. N. Brønstedts*. Während der letzten Jahre hat BRØNSTED ein neues thermodynam. Syst. aufgestellt, das er Energetik nannte. An Stelle des ersten u. zweiten Hauptsatzes schlägt er zwei neue Prinzipien vor, nämlich das „Arbeitsprinzip“, das der erschöpfenden Behandlung aller reversiblen Prozesse genügt, sowie das „Äquivalenzprinzip“, das der Behandlung der irreversiblen Prozesse dient. Diese Prinzipien können in geschlossener analyt. Form durch eine Gleichung ausgedrückt werden. Sie werden als allg. Postulate eingeführt, die auf Erfahrung beruhen, entsprechend dem Vorgehen bei den beiden Hauptsätzen. Mit Hilfe des „Arbeitsprinzips“ gelingt in einfacher u. eleganter Weise eine gleichmäßige Behandlung aller reversiblen Prozesse durch den Begriff des extensiven u. intensiven Energiefaktors u. der „Arbeit“ ohne Einführung des Wärmebegriffs. Bes. können alle reversiblen therm. Prozesse vollständig durch Entropie u. Temp. beschrieben werden. Nur wenn man zu irreversiblen Prozessen übergeht, wird der Begriff der „Wärme“ notwendig, der aber nicht alle die Charakteristika umfaßt, die der gleichlautende Begriff der beiden klass. Hauptsätze enthält. Die Knappheit u. Eleganz der BRØNSTEDSchen Formulierungen werden an einfachen Beispielen erläutert u. ihre Vorzüge zusammengefaßt. (Acta chem. scand. 3. 1238—62. 1949. New York, N. Y., Columbia Univ., Dep. of Chem.) SCHÜTZA. 146

Roger Gilmont, Eugene A. Weinman, Franklin Kramer, Eugene Miller, Frank Hashmall und Donald F. Othmer, *Thermodynamische Beziehungen bei Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten. Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten aus relativen Flüchtigkeiten*. Es wird eine neue Meth. zur Beschreibung der Dampf-Fl.-Gleichgewichte entwickelt. Durch Best. der Aktivitätskoeff. aus den relativen Flüchtigkeiten können die Dampf-Fl.-Gleichgewichte durch eine einzige Gleichung dargestellt werden ohne Kenntnis des Gesamtdruckes bei konstanter Temp. bzw. des Kp. bei konstantem Druck. Die relativen Flüchtigkeiten werden in einer Potenzreihe als Funktion einer symm., die Zus. wiedergebenden Variablen dargestellt. Die Koeff. dieser Reihe werden auf graph. Wege aus den Versuchsdaten mit einer diesen Werten entsprechenden Genauigkeit bestimmt. Daraus sind dann die Koeff. für die Reihe zu erhalten, die die Aktivitätskoeff. wiedergibt, ferner wird die Berechnung der Aktivitätskoeff. der zweiten Komponente des bin. Syst. erläutert. Aus der Beziehung zwischen der idealen relativen Flüchtigkeit u. den Koeff. der Potenzreihe für die relative Flüchtigkeit wird ein Kriterium für die thermodynam. Richtigkeit der Werte für das Dampf-Fl.-Gleichgewicht erhalten. Diese Beziehung gibt auch die Möglichkeit zu unterscheiden, ob Assoziation oder Dissoziation der Moll. vorliegt. (Ind Engng. Chem. 42. 120—26. Jan. 1950. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) SCHÜTZA. 150

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

A. S. Buchanan und E. Heymann, *Elektrokinetisches Potential von Bariumsulfat*. (Vgl. C. 1949. II. 393.) Sowohl gefälltes als auch rekrist. BaSO<sub>4</sub> zeigt gegen seine gesätt. wss. oder wss. alkoh. Lsg. bes. nach vorhergehendem Glühen bei 600—700° ein gut reproduzierbares positives Potential.—Oberflächenakt. Stoffe können die Ladung schwächen u. ihr Vorzeichen umkehren. Durch Glühen oder Behandeln mit konz. Salpetersäure kann BaSO<sub>4</sub> regeneriert werden.—Ähnliche Beobachtungen wurden an Blei- u. Strontiumsulfat gemacht. (Nature [London] 164. 29. 2/7. 1949. Melbourne, Univ. of Melbourne, Chem. Dep.) KNAUEL. 168

Robert Juza und Fritz Grasenick, *Über die magnetische Suszeptibilität von Sauerstoff, der an Kohle, Kieselsäure und Platinmohr bei -183° C sorbiert ist*. 6. Mitt. über „Sorptionvorgänge“. (5. vgl. C. 1950. I. 500.) In Fortsetzung früherer Unterss. bestimmen Vff. die magnet. Suszeptibilität  $\chi$  von Sauerstoff (I), der bei -183° an Aktivkohle, akt. Kieselsäure u. Pt-Mohr sorbiert ist. Dabei zeigt sich, daß  $\chi$  von der Belegungsdichte abhängig ist, was Vff. mit einer Verschiebung des Gleichgewichts  $2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_4$  in Zusammenhang

bringen. An Aktivkohle ist nach der tensimetr. Unters. im wesentlichen nur eine monomol. Belegung anzunehmen. Der I wird hier zunächst mit dem  $\chi$  des O<sub>2</sub>-Mol. gebunden, die partiellen  $\chi$ -Werte sinken dann über die des fl. I zu noch niedrigeren Werten. Der integrale Wert von  $\chi$  nach Sättigung der Kohle stimmt mit dem  $\chi$  des fl. I überein. An Kieselsäure wird I anfangs mit dem  $\chi$  des O<sub>2</sub>-Mol., die Hauptmenge I, in dem Gebiet der mehrmol. Belegung, wird dagegen mit dem  $\chi$  des fl. I gebunden. Diese beiden Sorten von I scheinen an der mit I gesätt. Kieselsäure unabhängig von einander vorzuliegen. An Pt-Mohr werden bei kleinen Konz. in dem Gebiet der einmol. Sorption nach dem magnet. Befund isolierte O<sub>2</sub>-Moll. gebunden. In der Nähe der Sättigungskonz. ist das Präp. von großen Mengen von fl. I umgeben, dessen Tension etwas erniedrigt ist. Die isolierte Lagerung der ersten O<sub>2</sub>-Moll. ist anscheinend verlorengegangen. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54. 145–52. März 1950. Heidelberg, Univ., Chem. Inst., Abt. für anorg. Chem.)

B. REUTER. 176

David R. Idler, *Verwendung von p<sub>H</sub>-Indicatoren bei Ionenaustauschharzen*. Wird die bas. Form von Amberlite IRA-400 mit Phenolphthalein behandelt, so wird der Indicator quantitativ aus der Lsg. entfernt u. das Harz bekommt die charakterist. tiefrote Farbe, die durch Säure zum Verschwinden gebracht u. durch Alkali wieder hervorgerufen wird. Durch starke Säuren oder Basen kann der Indicator nicht eluiert werden. Dagegen wird durch mehrtägiges Aufbewahren des Harzes in neutraler Lsg. die Farbe zerstört u. anschließend durch Basen nicht wiederhergestellt. Methylorange zeigt das gleiche Verh., nur daß hier die charakterist. Farbe mit H-Ionen entsteht. Die Anwendung derartiger Indicatoren wird an Hand der Best. der Austauschkapazität von IRA-400 gegenüber Asparaginsäurelsg. beschrieben. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3854. Nov. 1949. Vancouver, B. C., Can.)

CORTE. 177

Kurt A. Kraus und George E. Moore, *Trennung von Zirkonium und Hafnium mit Anionenaustauschharzen*. Im Verlauf von Unters. über das Verh. von negativ geladenen Metallkomplexen gegenüber Anionenaustauschharzen wurde versucht Zr u. Hf voneinander zu trennen, von denen allg. angenommen wird, daß sie bes. mit Fluorid- u. Oxalationen negativ geladene, echt gelöste Komplexe bilden. Die Verss. wurden mit Spurenkonz. von Zr u. 0,2 mg Hf unter Verwendung von <sup>90</sup>Zr u. <sup>181</sup>Hf durchgeführt. Es wurde eine 107 cm lange Kolonne von Dowex-1 (einem quaternären Aminanionenaustauscher) u. zum Eluieren ein Gemisch von 0,5 mol. HF u. 1,0 mol. HCl verwendet. Die Verss. zeigen, daß eine Trennung von Zr (IV) u. Hf (IV) durch Anionenaustausch möglich ist, doch ist die erreichte Trennung keineswegs optimal. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3263. Sept. 1949. Oak Ridge, Tenn., National Labor.)

CORTE. 177

Kurt A. Kraus und George E. Moore, *Trennung von Niob und Tantal mit Anionenaustauschharzen*. Während bei Zr u. Hf mit Hilfe eines Anionenaustauschers nur eine teilweise Trennung erreicht werden konnte (vgl. vorst. Ref.), war die Trennung von Nb u. Ta nach der gleichen Meth. unter ähnlichen Bedingungen sehr wirksam. Die Verss. wurden mit einer 12,5 cm langen Kolonne von Dowex-1 unter Verwendung von <sup>95</sup>Nb u. <sup>182</sup>Ta durchgeführt. Das Nb war trägerfreies Spaltprod. u. das Ta wurde durch Neutronenbombardement von metall. Ta hergestellt. Als Lösungs- u. Eluierungsmittel diente ein Gemisch von 9 mol. HCl u. 0,05 mol. HF. Nb wird relativ schnell u. konz. eluiert, sehr viel langsamer u. verwaschener das Ta. Die Trennung scheint vollständig zu sein u. dürfte auch bei Verwendung wesentlich kürzerer Kolonnen zu Fraktionen mit mehr als 99% Reinheit führen. Die Verss. zeigen, daß Nb u. Ta in dem verwendeten Medium doppelt oder höher negativ geladene Komplexe bilden können. Aus der geringeren Elutionsgeschwindigkeit des Ta läßt sich schließen, daß die mittlere negative Ladung bei diesem Element größer ist als beim Nb. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3855. Nov. 1949. Oake Ridge, Tenn., National Labor.)

CORTE. 177

William Henry Twenhofel, *Principles of sedimentation*, 2nd ed. New York: McGraw-Hill. 1950. (685 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 6,50.

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

Gerald W. Johnson, *Einige Beobachtungen über die Epitaxie von Natriumchlorid auf Silber*. Beim Behandeln eines nach der Meth. von BRÜCK (Ann. Physik 26. [1936.] 233) erzeugten orientierten Ag-Films mit gesätt. NaCl-Lsg. tritt vollständige Orientierung ein, u. zwar liegen die Würfelkanten des NaCl parallel der 110-Richtung des Ag. Bei einer polykristallinen, bei 700° rekrist., elektrolierten u. angeätzten Ag-Schicht hoher Reinheit werden beim Behandeln mit gesätt. NaCl-Lsg. an einigen, bes. günstig orientierten Ag-Kristallen starke Orientierungseffekte beobachtet. Auch ist die Belegung der Kristalle mit der größten Epitaxie ganz bes. dicht. Dies ist verständlich, da die Anziehungskräfte zwischen dem Substrat u. Kristallen im Falle der Orientierung am größten sein müssen.

Während sich NaCl auf frisch gespaltenem Glimmer nicht orientiert abscheidet, ist Ag bei Abscheidung im Vakuum auf Glimmer mit der 111-Ebene auf den Glimmer aufgewachsen. Auf einem solchen Ag-Film niedergeschlagenes NaCl ist ebenfalls mit der 111-Ebene zur Ag-Oberfläche orientiert. — Diese Verss. eröffnen die Möglichkeit, die Orientierung dünner Ag-Filme ohne Zuhilfenahme von Elektronenbeugung zu bestimmen. (J. chem. Physics 18. 154—55. Jan. 1950. Upton, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) B. REUTER. 190

A. F. Schuch und J. H. Sturdivant, *Die Struktur von Cer bei der Temperatur der flüssigen Luft*. Von TROMBE u. FOEX (Ann. Chimie 19. [1944.] 417) ist bei 109° K eine Umwandlung von metall. Ce beobachtet worden, die mit einer 10%ig. Volumenabnahme u. einer Abnahme der magnet. Suszeptibilität verbunden ist. Vff. untersuchen reines Ce bei der Temp. der fl. Luft röntgenographisch. Dabei tritt im allg. die flächenzentrierte Struktur mit  $a_0 = 5,140 \text{ \AA}$  auf. Für eine hexagonal dichteste Struktur werden keine Anzeichen beobachtet. Lediglich bei Proben, die im Luftstrom von mindestens 300° auf Zimmertemp. abgeschreckt worden sind, tritt eine Umwandlung bei der Temp. der fl. Luft ein, wobei neben der n., bei Zimmertemp. beständige Form, noch eine zweite, ebenfalls kub.-flächenzentrierte Phase auftritt, die mit einer Kantenlänge von 4,82 Å eine 16,5%ig. Volumenabnahme gegenüber der n. Struktur aufweist. Die neue Struktur wird öfter erhalten, doch wird ihr Anteil bei mehrfachem Abkühlen der gleichen Probe zunehmend geringer. Offenbar spielen mechan. Spannungen für die Umwandlung eine Rolle. (J. chem Physics 18. 145. Jan. 1950. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr.) B. REUTER. 195

Gabriello Illuminati und R. E. Rundle, *Verbindungen mit Elektronendefizit*. 4. Mitt. *Die Struktur von Hexamethylplatin*. (3. vgl. C. 1948. I. 1270.)  $(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$  krist. monoklin (Raumgruppe P 2<sub>1</sub>/c) mit  $a_0 = 17,35$ ,  $b_0 = 18,99$ ,  $c_0 = 17,79 \text{ kX}$ ,  $\beta = 116^\circ$ ,  $D_{\text{pykn.}} = 3,65$ ,  $Z = 48 \text{ Pt}(\text{CH}_3)_3$ . Da die Zelle nur 2 oder 4 kristallograph. äquivalente Atomaggregate enthalten kann, ergibt sich eine Mindestmolekülgröße von  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]_{12}$ . Kontinuierliche Ketten sind nicht ausgeschlossen. Mit Hilfe von PATTERSON-Funktionen  $P(x, z)$  werden 16 Pt-Lagen erhalten, u. zwar in einer pseudoachszähligen Punktfolge:  $x, z$ ;  $\bar{x}, \bar{z}$ ;  $x, \frac{1}{2} + z$ ;  $\bar{x}, \frac{1}{2} - z$ ;  $\frac{1}{2} + x, z$ ;  $\frac{1}{2} - x, z$ ;  $\frac{1}{2} + \bar{x}, \frac{1}{2} + z$ ;  $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z$ . Hiervon existieren 2 Sätze mit  $x_1 = 0,313$ ,  $z_1 = 0,125$  u.  $x_2 = 0,138$ ,  $z_2 = 0,008$ . Diese Parameter führen zu befriedigenden  $(h0l)$ -Intensitäten. Die 16 Pt-Lagen bilden in der Projektion auf (010) vier streng getrennte Quadrate mit Pt—Pt = 2,84 kX, wobei jeder Punkt 3 Pt-Atome darstellen muß. Die Projektion der Quadrate auf  $P(x, z)$  läßt vermuten, daß Pt oktaedr. ist, was zu erwarten war. —  $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]_{12}$  ist in Bzl. gut, in nichtaromat. KW-stoffen sehr wenig löslich. Der auffallende Unterschied läßt vermuten, daß Bzl. das Mol. depolymerisiert, doch ist bemerkenswert, daß das tetramere Tetramethylplatin durch Bzl. nicht verändert wird. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3575—76. Okt. 1949. Ames, Io., Iowa State Coll., Dep. of Chem.) B. REUTER. 195

Raymond Castaing und André Guinier, *Elektronenmikroskopische Untersuchung von Alterungserscheinungen an Aluminium-Magnesium-Silicium-Legierungen*. Die Unters. der Alterungserscheinungen an Al-Mg-Si-Legierungen ergab 3 Alterungsstufen: 1. Bei Temp. unterhalb 200° bilden sich lange u. feine Nadeln bei geringem Geh. an Mg u. Si. Bei höherem Geh. (ab 1,2%) sind die Nadeln kurz u. kräftiger. 2. Zwischen 200 u. 250° entstehen lange Fasern, die sich parallel den Kanten des Elementarkubus des Al anlagern. 3. Bei noch höherer Temp. bilden sich aus den Fasern kleine Plättchen, die parallel den  $[100]$ -Ebenen der Al-Kristalle liegen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1146—48. 28/11. 1949.) REUSSE. 197

Je. Ss. Makarow, *Kristallstruktur von In<sub>2</sub>Bi*. Aus Aufnahmen von Pulverdiagrammen mit filtrierter Cu-Strahlung wird festgestellt, daß In<sub>2</sub>Bi hexagonale Struktur mit einem Achsenverhältnis  $c/a = 0,598$  besitzt. Die Gitterkonstanten sind:  $a = 5,487 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,284 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Die pyknometr. bestimmte D. beträgt 8,25 g/cm<sup>3</sup>, woraus sich 3 Atome je Elementarzelle ergeben. Die In- u. Bi-Atome sind statist. auf folgende Punkte der Elementarzelle verteilt: 000,  $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{3}$   $\frac{1}{2}$ . Die Raumgruppe ist  $D_{6h}^2 = C_6/\text{mmm}$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 509—10. 21/9. 1949. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) REINBACH. 197

C. Wert und C. Zener, *Zwischenatomare Diffusionskoeffizienten*. Vff. berechnen durch Vgl. mit Beobachtungsergebnissen die zwischenatomaren Diffusionskonstanten von Metallatomen in fester Lösung. Die der gebräuchlichen Theorie anhaftende Unsicherheit ist durch den Entropiefaktor exp. ( $\Delta S/R$ ) bedingt. Vff. führen einen zusätzlichen Spannungszustand des Atomgitters ein, dessen potentielle Energie mit zunehmender Entropie wächst. Man kann auf diese Weise einen Wertebereich angeben, innerhalb dessen die gesuchten Faktoren liegen müssen. Außer für die Lsgg. von C u. N in  $\alpha$ -Fe stimmt dieser rechner.

gewonnene Bereich mit der Erfahrung überein. Die beiden ausgenommenen Systeme werden experimentell mittels Fe-Drähten in erhitzten Gasbehältern genauer als bisher untersucht u. ergeben etwa 10mal so große Diffusionskonstanten wie die früher von SNOEK bestimmten. Die entsprechenden Entropiefaktoren liegen daher auch hier im theoret. Bereich. (Physic. Rev. [2] 76. 1169—75. 15/10. 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Study of Metals.)  
SPEER. 197

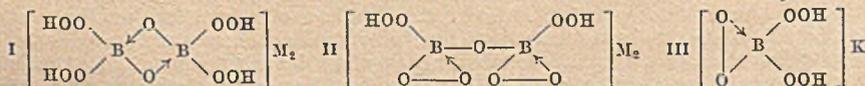
Erich Scheil, *Zur Thermodynamik der Aushärtung von Systemen mit negativer Mischungswärme*. Vf. präzisiert den Begriff der einphasigen Aushärtung so, daß der übersättigte Mischkristall eine stetige Folge von Zuständen zunehmender Stabilität durchschreitet. Bei positiver Mischungswärme des homogenen Mischkristalles, d. h. wenn die Anziehungskräfte zwischen gleichen Atomen die zwischen ungleichen übertreffen, besteht eine Tendenz zur „Entmischung“ in Bereichen, in denen die eine oder die andere Atomart angereichert ist. Bei negativer Mischungswärme besteht die umgekehrte Tendenz, nämlich zur „Ordnung“. Die einphasige Aushärtung ist durch die Theorie der regulären Mischphasen zu erklären, nicht aber von Mischkristallen mit negativer Mischungswärme. In Analogie zur Erweiterung der idealen Theorie der Mischkristalle durch Zufügung von Gliedern für die Mischungswärme zur Theorie der regulären Mischkristalle wurde die ideale Fehlordnungstheorie von WAGNER u. SCHOTKY (Z. physik. Chem., Abt. B 11. [1930.] 163) durch Zufügung von Mischungsgliedern zu einer regulären erweitert, welche die einphasige Entmischung von Mischkristallen mit negativer Mischungswärme erklärt. (Z. Metallkunde 41. 41—45. Febr. 1950. Stuttgart, Max Planck-Inst. für Metallforschung.)  
HILGERS. 197

## B. Anorganische Chemie.

David L. Douglas, Robert A. Cooley und Don M. Yost, *Nichtaustausch von Schwefel zwischen Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in Benzol-Lösung*. Vff. zeigen, daß kein Austausch von  $^{32}\text{S}$  zwischen  $\text{CS}_2$  u.  $\text{H}_2^{32}\text{S}$  in Benzollsg. stattfindet, der größer als der experimentelle Fehler (1%) wäre. Die  $\text{CS}_2\text{-C}_6\text{H}_6$ -Lsg. wurde durch Einwiegen des  $\text{CS}_2$  u. Auffüllen mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  in einem Meßkolben hergestellt. Die  $\text{H}_2^{32}\text{S}$ -Lsg. in  $\text{C}_6\text{H}_6$  wurde nach Standardmethoden hergestellt u. analysiert. 1 ml von jeder der Lsgg. wurden gemischt u. im zugeschmolzenen Glaskölbchen eine bestimmte Zeit erwärmt. Dann wurde  $\text{H}_2\text{S}$  in 1 n NaOH aufgefangen u. als  $\text{Ag}_2\text{S}$  gefällt;  $\text{CS}_2$  wurde als Kupferxanthogenat gefällt, dann wurden die Aktivitäten der Niederschläge gemessen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3237—38. Sept. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)  
GRÜTTNER. 238

David L. Douglas, Robert A. Cooley und Don M. Yost, *Der Austausch zwischen  $\text{Br}_2^*$  und  $\text{HgBr}_2$  in Schwefelkohlenstofflösung*. Vff. finden, daß der Austausch von  $^{82}\text{Br}$  zwischen  $\text{Br}_2^*$  u.  $\text{HgBr}_2$  in  $\text{CS}_2$ -Lsg. innerhalb von  $2\frac{1}{2}$  Min. bei  $0^\circ$  vollständig ist. Das radioakt. Brom wurde durch Bestrahlung von n-Butylbromid mit Neutronen einer Ru-Be-Quelle hergestellt, eine Lsg. des Broms in  $\text{CS}_2$  nach Standardmethoden präpariert u. analysiert; die Lsg. des  $\text{HgBr}_2$  in  $\text{CS}_2$  wurde durch Einwiegen bereitet. Je 5 ml der auf  $0^\circ$  abgekühlten Lsg. wurde in einen Destillierkolben pipettiert, der in einem Eisbad stand. Sofort nach dem Vermischen wurden das  $\text{Br}_2$  u.  $\text{CS}_2$  im Vakuum abdest. u. in einer Falle bei  $-78^\circ$  aufgefangen. Das Brom wurde red. u. als  $\text{AgBr}$  gefällt, der Rückstand des  $\text{HgBr}_2^*$  wurde in  $\text{HNO}_3$  gelöst u. als  $\text{AgBr}^*$  gefällt, worauf die Aktivitäten der Ndd. gemessen wurden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3238. Sept. 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)  
GRÜTTNER. 250

J. R. Partington und A. H. Fathallah, *Anorganische Persäuren*. 1. Mitt. *Die Alkali-perborate*. (Vgl. CARPÉNI, C. 1950. I. 2329.) Vff. stellen ein Lithiumperborat her, das sich von dem von MENZEL (Z. anorg. Chem. 167. [1927.] 193) erhaltenen unterscheidet u. 2 Atome akt. O pro Atom B enthält. Es wird als  $\text{LiBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  formuliert. Der akt. O-Geh. von Kaliumperborat kann 3 Atome pro Atom B erreichen, entsprechend einer Zus. des unbeständigen Prod. von  $\text{KBO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Weiter werden Rubidium- u. Cäsiumperborat der Zus.  $\text{RbBO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CsBO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  mit 2 Atomen akt. O pro Atom B dargestellt. Daneben wird die Existenz unbeständiger Rb- u. Cs-Perborate mit noch höherem akt. O-Geh. festgestellt. Für die Li- u. die analoge Na-Verb. nehmen Vff. die Strukturformel I. für die Rb- u. Cs-Verb. die Strukturformel II an, während das unbeständige  $\text{KBO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  die Strukturformel III hat u. leicht unter Dimerisierung u. Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  u.  $\text{O}_2$  in die Form II zerfällt. Vff. schließen aus den Gehh. an W. u. akt. O, daß die Perborate, die mehr als 1 Atom akt. O pro Atom B enthalten, offenbar nicht Additionsverb. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an sauerstoffärmere Perborate oder Methylperborate, sondern echte Persalze sind.



Versuche:  $\text{LiBO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{LiBO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  wird in wechselnden Mengen 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelöst. Die Lsg. wird gekühlt, wobei sich eine viskose M. ausscheidet, die bei wiederholter Behandlung mit absol. A. das feste Salz ausscheidet, das über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum getrocknet wird. Statt durch Fällung mit A. kann das Salz auch durch Eindampfen der Lsg. im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei Zimmertemp. u. Waschen der erhaltenen viskosen M. mit A. u. Ac. erhalten werden. —  $\text{NaBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : Eine 33%ig.  $\text{NaBO}_2$ -Lsg. wird mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{NaBO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ ) versetzt. Nach Abkühlen unter  $0^\circ$  fällt das Salz kristallin aus u. wird über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum getrocknet. Bei höherem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Geh. (1 : 5) fällt beim Kühlen kein fester Körper mehr. Die Fällung muß dann durch wiederholte Behandlung mit A. wie beim  $\text{LiBO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hervorgerufen werden. Beim Eindampfen einer Lsg. von  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (TANATARS Perborat) mit überschüssigem 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei Zimmertemp. entsteht ein O-reicherer Prod. etwa der Zus.  $\text{NaBO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz verliert leicht W. u. bei  $45^\circ$  im Vakuum auch akt. O. — *Kaliumperborat*: Bei der direkten Fällung aus einer wss.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -haltigen  $\text{KBO}_2$ -Lsg. durch Abkühlen entsteht ein Prod. mit 2 Atomen akt. O, beim Eindampfen im Vakuum bei Zimmertemp. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Ggw. eines Überschusses an 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  fällt dagegen  $\text{KBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{RbBO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch direkte Fällung aus  $\text{RbBO}_2$ -Lsg. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder durch Eindampfen im Vakuum in Ggw. von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . In letzterem Falle gelangt man zu Prodd. mit etwas höherem Geh. an akt. O. —  $\text{CsBO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  wird analog durch direkte Fällung aus einer wss. Lsg., durch Fällung mit A. oder durch Eindampfen im Vakuum in Ggw. von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhalten. Nähere Einzelheiten im Original. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3420—24. Dez. London, Univ., Queen Mary Coll.) B. REUTER. 271

Ernst Jänecke, *Die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  beim Erhitzen*. Als Entgegnung auf eine Mitt. von LOCKEMANN (vgl. C. 1950. I. 589), die über eine Verb.  $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$  berichtet, die bei der therm. Zers. von  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  entstehen soll, diskutiert Vf. die Rk.  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$  nach phasentheoret. Gesichtspunkten. Da das Syst. monovariant ist, u.  $\lg p_{\text{CO}_2}$  sich bis zum F. von  $\text{CaCO}_3$  linear mit  $1/T$  verändert, wird das Prod.  $\text{CaO} \cdot \text{CaCO}_3$  als ein Gemisch erklärt, entstanden durch nicht vollständige Zersetzung. (Z. analyt. Chem. 130. 314—17. 1950.) WEITBRECHT. 297

J. D. Nesterenko, *Die Erzeugung und die Anwendungen des Radiums*. Zusammenfassende Übersicht der industriellen Reindarst. von metall. Ra u. seine wichtigsten außermedizin. Anwendungen. (Radiography 16. 58—61. März 1950. Toronto, X-Ray and Radium Industr.) REUSSE. 300

Harden McConnell und Norman Davidson, *Untersuchung über eine mögliche Wechselwirkung zwischen Thallium(I) und Thallium(III) in Lösung und in den kristallinen Thalliumsesequihalogeniden*. Durch radiochem. Methoden finden Vff., daß bei den  $\text{Ti}_2\text{X}_3$ -Verbb. im festen Zustand kein wesentlicher Austausch zwischen  $\text{Ti(I)}$ - u.  $\text{Ti(III)}$ -Ionen stattfindet. Aus Absorptionmessungen an  $\text{Ti(I)}$ - u.  $\text{Ti(III)}$ -Perchlorat u. deren Mischungen in wss. Lsgg. ergibt sich, daß  $\text{Ti(III)}$  stärker gefärbt ist als  $\text{Ti(I)}$ , daß aber die Absorption der gemischten Lsgg. additiv ist; auch die Absorption der Lsg. von  $\text{TiCl}_3$  in einer wss. Lsg. von  $\text{TiCl}_3$  ergab keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung (J. Amer. chem. Soc. 71. 3845—47. Nov. 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. of Chem.) W. FABER. 305

Daniel Cubicciotti, *Metall-Salz-Wechselwirkungen bei hohen Temperaturen: Das System Cer-Cerchlorid*. Vf. bestimmt das Zustandsdiagramm für die Gleichgewichte fl.-fest im Syst.  $\text{Ce}-\text{CeCl}_3$ . Dabei zeigt sich, daß in der Schmelze 33 Mol-% in  $\text{CeCl}_3$  lösl. sind. Das Zustandsdiagramm ist ähnlich denen von Systemen aus Erdalkalimetallen u. ihren Halogeniden (vgl. C. 1950. I. 1330.) (J. Amer. chem. Soc. 71. 4119—21. Dez. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California, Chem. Labor.) B. REUTER. 314

Alexander I. Popov und Geo. Glockler, *Über die Existenz höherer Neodymoxyle*. Vff. versuchen, höhere Nd-Oxyde durch Erhitzen von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  mit  $\text{O}_2$  auf  $500-1000^\circ$ , durch Verbrennen von Nd-Oxalat im  $\text{O}_2$ -Strom bei Temp. zwischen  $550$  u.  $950^\circ$ , durch Schmelzen von Nd-Oxalat,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  u.  $\text{NdF}_3$  mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  u. durch Schmelzen von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  mit einem großen Überschuß an  $\text{NaClO}_3$  herzustellen. In allen Fällen können nur geringe Spuren von akt. G festgestellt werden, die auf Verunreinigungen an Pr zurückzuführen sind. Der dreiwertige Zustand ist also offenbar die höchste bisher beobachtete Oxydationsstufe des Nd. Ein früher in der Literatur beschriebenes angebliches  $\text{NdO}_2$  kann als  $\text{NdO(OH)}$  identifiziert werden, das erst in der Nähe von  $1000^\circ$  sein W. verliert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4114—15. Dez. 1949. Iowa City, I., State Univ. of Iowa, Dep. of Chem. and Chem. Engng.) B. REUTER. 315

Abraham Glasner und K. R. Simon Asher, *Ein violettes wasserlösliches Kupfercyanid*. Vff. untersuchen die Bildungsbedingungen u. einige Rkk. einer violetten  $\text{Cu}$ -Cyanidlsg.: Bei allmählicher Zugabe von KCN zu einer neutralen  $\text{Cu}$ -Salzlsg. entsteht zunächst ein

grüner Nd., der später braun wird. Nach Zugabe von 4 Mol KCN zu der Lsg. entsteht eine schwach violette Färbung. Nach weiterer geringer KCN-Zugabe verschwindet die violette Färbung wieder unter Bldg. einer klaren farblosen oder, bei großem KCN-Überschuß, gelben bis orangeroten Lsg. mit dem Ion  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ . In alkal. Lsg. entsteht die violette Lsg. nur bei sehr geringer Alkalinität. In einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuerten Lsg. entsteht die violette Färbung, wenn zusätzlich zu den für die Bldg. in neutraler Lsg. erforderlichen 4 Mol KCN 2 weitere Mol für jedes Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt werden. Bei konstantem Molverhältnis  $\text{CuSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{KCN} = 1:x:(4+2x)$  bewirkt eine Erhöhung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Menge eine Intensitätszunahme der violetten Färbung bis zu  $x = 0,5$ . Darüber hinaus findet keine Änderung mehr statt. Colorimetr. u. photometr. Messungen im sichtbaren Gebiet zeigen, daß das Extinktionsmaximum bei ca. 500  $\mu\mu$  liegt u. daß die opt. D. linear mit  $x$  bis zu  $x = 0,5$  ansteigt u. dann konstant bleibt. Vff. schreiben dem violetten Komplex die Zus.  $[\text{Cu}(\text{CN})_4 \cdot \text{HCN}]^-$  mit koordinativ fünfwertigem Cu zu. In neutraler Lsg. kann dieser Komplex dadurch entstehen, daß  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  teilweise hydrolysiert wird nach  $2\text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuCN} + \text{HCN} + \text{HCNO}$ . Bei Zugabe von 1 Mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu der violetten Lsg. fällt alles Cu als weißer, stark nach Cyan riechender Nd. der Zus.  $[\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot (\text{HCN})_2]$ , der sich innerhalb kurzer Zeit unter Rückbldg. der violetten Lsg. in KCN löst. 10–15 Min. nach der Fällung entsteht dagegen nur eine farblose Lsg., da sich das  $[\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot (\text{HCN})_2]$  inzwischen in CuCN umgewandelt hat. An der Luft zers. sich die violette Lsg. in wenigen Stdn. unter Bldg. einer gelben Lsg., A. wirkt nicht stabilisierend.  $\text{H}_2\text{O}_2$  wird durch die violette Lsg. unter Bldg. eines braunen Nd. zersetzt. Alle Versuchsergebnisse sind von der absol. Konz. der Lsgg. im Bereich zwischen 0,025 u. 0,125 mol.  $\text{CuSO}_4$  unabhängig. Mit  $\text{CuCl}_2$  u.  $\text{HCl}$  werden ähnliche Ergebnisse erzielt. Die violette Färbung ist möglicherweise charakterist. für alle koordinativ fünfwertigen Cu(II)-Verbindungen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3296–99. Dez. Jerusalem, Hebrew Univ., Dep. of Inorganic and Analyt. Chem.) B. REUTER. 358

### C. Mineralogische und geologische Chemie.

F. Hitzig, *Die Kuhn-Rittmannsche Theorie über den Aufbau des Erdinneren*. Kurze Darst. der KUHN-RITTMANNschen Theorie u. der älteren WIECHERTSchen Eisenkerntheorie. Vf. geht dabei auch auf die Einwendungen EUCKENS gegen die KUHN-RITTMANNsche Theorie ein u. führt EUCKENS Vorstellung von der möglichen Gravitationsabsonderung des Eisenkerns aus. (Physikal. Bl. 5. 544–50. 1949.) HILLER. 378

S. E. Hollingworth und F. A. Bannister, *Basaluminit und Hydrobasaluminit, zwei neue Mineralien von Northamptonshire*. (Vgl. C. 1950. I. 168.) Ein weißes Mineral als Überkrustung von Klufflächen in den Eisensteinabbauen von Northampton wurde lange Zeit als Allophan angesehen. In der großen Lodge-Grube (südlich von Wellingborough) wurde dieses weiße Mineral in größerer Menge gefunden. In den dortigen Schichten des Lias-Tons treten Klüfte zutage, die oben aus eisencarbonathaltigem Gestein, weiter unten aus Bruchstücken von zum Teil limonisiertem Carbonateisenerz u. oolith. *Chamosit* bestehen. Diese Bruchstücke sind in eine weiße M. von *Allophan* u. den beiden neuen Mineralien eingebettet. Die Wand zum Nebengestein der Klüfte ist mit gebändertem *Goethit* mit *Allophan* ausgekleidet. Begleitmineralien sind ferner *Gips*, *Aragonit*, *Halloysit* u. ein schwarzes Manganoxydgel. Die weiße Kluffüllung besteht aus einem festen Mineral mit muschligem Bruch u. einem weißen plast., tonartigen Mineral. Letzteres verliert an der Luft schnell sein W. u. zerkrümelt zu weißem Pulver. Es wird beim Befeuchten nicht wieder plastisch. Das abgetrocknete, plast. Material bricht auf u. zeigt einen Geh. von gelbem *Allophan*. Es selbst besteht aus Plättchen oder Nadeln geringer Doppelbrechung u. Lichtbrechung  $n_1 = 1,517$ ,  $n_2 = 1,521$ ,  $D = 2,12$ . Die lufttrockenen Proben ergaben ein linienreiches Pulverdiagramm, manchmal mit *Allophanhöfen*. Das Diagramm der feuchtgehaltenen Substanz zeichnete sich bes. durch eine scharfe, innere Linie  $d = 12,6 \text{ \AA}$  aus, die beim Trocknen verschwindet. Die Analyse des lufttrockenen Materials ergab nach Abzug des *Allophananteils*  $\text{SO}_3$  17,4%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  43,5%,  $\text{H}_2\text{O}$  39,1%. Es wurde mit der Formel  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  *Basaluminit* genannt nach Analogie des *Aluminits*,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Das feuchte Ausgangsmaterial erhielt die Bezeichnung *Hydrobasaluminit*. Es verliert bei  $16^\circ$  in 10 Tagen die Hälfte seines Gewichts u. dürfte ungefähr der Formel  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 41\text{H}_2\text{O}$  entsprechen. Die ersten 12 Linien des Röntgendiagramms vom *Basaluminit* ließen sich hexagonal indizieren, danach wäre eine hexagonale Zelle mit  $a = 22,56$ ,  $c = 18,72 \text{ \AA}$  u.  $Z = 24$  bei einer theoret. D. von 2,23 möglich. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 29. 1–17. März 1950. London, Univ. Coll. u. Brit. Museum, Mineral Dep.) HILLER. 380

• J. Hornstra und P. Terpstra, *Eine Bemerkung zur Kristallographie des Epidots*. Bei Unters. eines bes. schönen Epidotkristalls ( $47 \times 7 \times 2 \text{ mm}$ ) aus dem Sulzbachtal (Salzburg) wurden außer 20 auch sonst bekannten Flächen noch  $\{301\}$ ,  $\{012\}$  u.  $\{304\}$  be-

obachtet. Es zeigt sich, daß dieser u. andere Epidotkristalle als nach (100) verzwillingt zu betrachten sind, wodurch sich für viele Flächen einfachere Indices ergeben:  $(\bar{1}04) \rightarrow (\bar{1}02)$ ,  $(\bar{7}04) \rightarrow (101)$ ,  $(144) \rightarrow (\bar{1}11)$ ,  $(\bar{3}44) \rightarrow (011)$ ,  $(\bar{7}44) \rightarrow (111)$ . Ebenso entspricht  $(304) \rightarrow (001)$ . (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 29. 68—71. März 1950. Groningen, Kristallogr. Inst. d. Rijks-Univ.) HILLER. 380

S. R. Noekolds, *Über das Vorkommen von Neptunit und Eudialyt in quarzführenden Syeniten von Barnavave, Carlingford, Irland*. Auf der Ostseite von Barnavave treten quarzführende Syenite mit Kontakt zu Kalkstein auf. Im Gegensatz zu seiner früheren Ansicht hält Vf. diese nicht mehr für magmat. Differentiate, sondern für unter dem Einfl. des Kalkes entkieselten Granit. Der Vorgang wird näher beschrieben. Analysen des quarzführenden Syenits (I) u. des hololeukokraten quarzführenden Syenits (II) werden gegeben. SiO<sub>2</sub> I 62,90%, II 68,50%; TiO<sub>2</sub> 0,56%, 0,09%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,62%, 16,73%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,94%, 0,05%; FeO 2,50%, 0,26%; MnO 0,3%, —; MgO 0,53%, 0,17%; CaO 3,08%, 0,37%; Na<sub>2</sub>O 4,17%, 1,67%; K<sub>2</sub>O 8,65%, 12,12%; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> 0,25%, 0,13%; H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> 0,25%, 0,09%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,08%, 0,04%. In I wurde sporad. eingesprengt, teilweise den Titanit verdrängend. Neptunit beobachtet, der den charakterist. Pleochroismus u. das übliche opt. Verh. zeigt. II ist im Handstück weiß, öfters mit rötlichen Flecken. Letztere von einem Geh. an Eudialyt herrührend. Das Mineral wurde durch die opt. Eigg. u. DEBYE-SCHNEER-Aufnahmen identifiziert. Bemerkenswert ist das Zusammenvork. von Eudialyt mit Quarz. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 29. 27—33. März 1950. Cambridge, Univ., Dep. of Mineral. and Petrology.) HILLER. 380

Leslie Bor, *Pisanit von Parys Mountain, Anglesey*. Bei Parys Mountain im Nordwesten von Anglesey wurde Pisanit als schwammartige Bildungen in Klüften u. Höhlungen silur. Tonschiefers gefunden. Er ist sek. aus Pyrit u. Kupferkies entstanden, die in Quarzadern den Schieferthon durchsetzen. Er ist ein fahlblaues Mineral, gestreckt nach der c-Achse u. tafelig nach (010). Analyse: SO<sub>3</sub> 28,89, FeO 16,83, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,05, CuO 9,72(%), H<sub>2</sub>O 42,69.  $\beta = 75^{\circ}12'$ ,  $n_{\alpha} = 1,471$ ,  $n_{\gamma} = 1,487$ , opt.-positiv,  $2V = 87^{\circ}$ , opt. Achsenebene (010), Spaltbarkeit (001) gut, D. 1,90. Stellenweise ist der Pisanit von einem gelben, nicht näher identifizierbaren Mineral durchsetzt, das vielleicht Hydrolockerit, 2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SO<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O ist. Ferner fand sich ein ebenfalls nicht bestimmbares kastanienbraunes Mineral, möglicherweise Römerit, FeSO<sub>4</sub>·Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·14H<sub>2</sub>O. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 29. 63—67. März 1950. Manchester, Univ., Dep. of Geology.) HILLER. 380

J. H. Taylor unter Mitarbeit von C. O. Harvey, *Baryt enthaltende Konkretionen aus dem mittleren Lias von English East Midlands*. Vf. untersucht die Konkretionen, die im blaugrauen Ton der Margaritatus-Schichten des mittleren Lias von Rutland gefunden werden. Es sind ellipsoidartige Körper, der größte beobachtete von der Dimension 40:10 cm, die teils einzeln, teils in Lagen angeordnet, vorkommen. Die einen bestehen vorwiegend aus Kalkspat (cementstone), die anderen aus Eisenspat (clay-ironston). Die Septarienrisse haben Durchmesser von 15—6 mm u. sind mit Calcit, Baryt, Pyrit u. Zinkblende gefüllt. Es wird angenommen, daß die Konkretionen im Frühstadium der Tonablagerung koll. gebildet wurden u. bei Kristallisation, die von außen nach innen fortschritt, die Septarienrisse entstanden. Diese wurden später mit Material ausgefüllt, das durch Zirkulationswasser aus dem Sediment ausgelaugt wurde. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 29. 18—26. März 1950. London, Univ., King's Coll.) HILLER. 382

J. J. Nolan und T. Burke, *Gleichgewicht in der unteren Atmosphäre*. Vff. berichten über Unters. in Dublin über den Geh. der Atmosphäre an Ra A u. an AITKEN-Kernen, um das Verhältnis von Ionenzahl zur Zahl der genannten Kernteilchen u. die Ionen-erzeugung in Erdbodennähe zu bestimmen. Mit wachsendem Kerngeh. nimmt auch der Ra A-Anteil zu u. nach HESS muß etwa die Hälfte der natürlichen Ionisierung radioakt. Substanzen zugesprochen werden. Jedenfalls ist die Ionen-erzeugung bei Anwesenheit von AITKEN-Kernen nicht konstant, sondern wächst mit deren Anzahl. Nach Ansicht der Vff. ist nicht zu erwarten, daß die bisherige einfache Form der Gleichgewichtsbeziehung zwischen Ionen u. Kernen aufrechterhalten werden kann. (Nature [London] 164. 454. 10/9. 1949. Dublin, Univ. Coll.) SPEER. 396

Félix Hermann, *Les Richesses minérales du monde*. . . Paris: Payot. 1950. (247 S.) fr. 600.—.

## D. Organische Chemie.

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

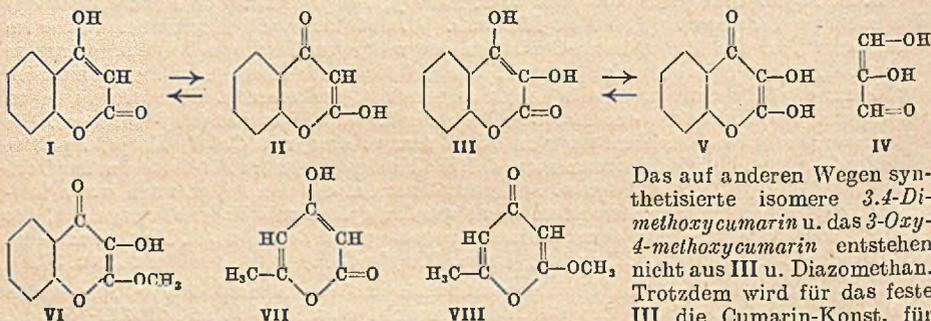
J. de Heer, *Der Einfluß des Überdeckungsintegrals in Molekülberechnungen für Kohlenwasserstoffe mit alternierenden Doppelbindungen*. Vf. untersucht theoret. den Einfl. der Einbeziehung des Überdeckungsintegrals S zwischen benachbarten Atomen auf die Mol.-Berechnungen an den von COULSON definierten (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 191

[1947.] 39) KW-stoffen mit alternierenden Doppelbindungen. Nach bisherigen Betrachtungen ergibt sich bei der Einbeziehung von S kein wesentlicher Unterschied. Vf. dehnt die Unters. auf die Berechnung der totalen  $\pi$ -Elektronenenergie u. die verschied. Polarisierbarkeiten solcher KW-stoffe aus. Die Resonanzenergien werden in Beziehung zur totalen  $\pi$ -Elektronenenergie gesetzt, wobei letztere eine größere Geschlossenheit aufweist als die Resonanzenergie. Die Erklärungen werden durch Einführung von konjugierten Kräften der KW-stoffradikale erleichtert. (Philos. Mag. [7] 41. 370—81. April 1950. London, King's Coll., Wheatstone Phys. Dep.) SPEER, 400

R. J. W. Le Fèvre und J. Northcott, *Die Wirkung von Lösungsmitteln auf die thermische Umwandlung von Piperonaloximen*. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Isomerisation von Piperonaloxim, F. 144°, zu dem mit F. 112°, wurde bei 25° u. 42,5° in Cyclohexanon, Pyridin, Chlorbenzol, Chlf., Bzl., CCl<sub>4</sub> u. Cyclohexan als Lösungsm. bestimmt u. die dazugehörigen Konstanten der ARRHENIUSschen Gleichung  $E = 26,6, 26,3, 25,9, 25,7, 22,6$  bzw.  $22,8$  (kcal/Mol) u. A berechnet. Die empir. Formel  $E_{\text{beob.}} = 24,5 + 2,7 \log \mu_{\text{Lsg.}}$  gibt die gefundenen Werte befriedigend wieder. Mit analogen Daten  $-C=C-$  u.  $-N=N-$ enthaltender Systeme wurden Vgl. angestellt. Die Dipolmomente der beiden Oxime in Bzl. als Lösungsm. betragen bei 25° 1,5<sub>8</sub> bzw. 1,7, Debye. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2235—39. Sept. Sydney, Australien, Univ.)

STELL, 400

F. Arndt, *En-Diole und Cumarin-Chromon-Tautomerie*. (Vgl. C. 1950. II. 765.) Vorläufige Mitt. ohne ausführliche experimentelle Angaben. — Das 4-Oxycumarin (I) steht in Lsg. in Gleichgewicht mit der tautomeren Form 2-Oxychromon (II); letztere läßt sich, als saure Form, mit langsam zugesetztem Diazomethan als Methyläther abfangen. Dieser läßt sich auf Grund seiner bas. Eig. vom 4-Methoxycumarin abtrennen, wird dabei aber teilweise verseift. — Das auf 2 Wegen neu hergestellte 3,4-Dioxycumarin (III) gleicht weitgehend seinem Thia-Analogen (vgl. ARNDT u. EISTERT, C. 1929. I. 1001; 1935. II. 3754), ist aber sehr oxydabel u. wird z. B. schon beim Berühren des eisessigfeuchten Rohprod. mit einem Ni-Spatel in braune, huminartige Massen verwandelt. Es entfällt, ebenso wie das Reduktion (IV) von EULER u. MARTIUS (C. 1933. II. 2553) sofort TLLMANS-Reagens u. Jodlösung. — Die mit FeCl<sub>3</sub> in A. entstehende tiefblaue Färbung ist beständiger als bei IV. Mit Diazomethan bildet sich unter allen Umständen zuerst 2-Methoxychromonol (VI) u. dann 2,3-Dimethoxychromon. Letzteres ist schwächer bas. als das Thia-Analogue (s. ARNDT u. EISTERT, l. c.) u. erst mit 90%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verseifbar zu III.



Das auf anderen Wegen synthetisierte isomere 3,4-Dimethoxycumarin u. das 3-Oxy-4-methoxycumarin entstehen nicht aus III u. Diazomethan. Trotzdem wird für das feste III die Cumarin-Konst. für zutreffend gehalten u. nur in Lsg. „ $\alpha,\gamma$ -Pyron-Tautomerie“ (III  $\rightleftharpoons$  V) angenommen. — Analoge Tautomerieverhältnisse wurden auch beim sogenannten „Triacetsäurelacton“ (TAMBURELLO, C. 1905. I. 348) nachgewiesen: Es ist in freiem Zustande das  $\alpha$ -Pyronderiv. VII; mit Diazomethan in Ae. aber erhält man einen Methyläther, der in W. leichter lösl. ist als VII, ein festes Hydrochlorid bildet u. daher das  $\gamma$ -Pyronderiv. VIII ist. Ähnliche Fälle von „ $\alpha,\gamma$ -Pyron-Tautomerie“ wurden u. a. beim 3-Brom-, 3-Chlor- u. 3-Acetamino-4-oxycumarin festgestellt. — Von den erwähnten neuen Verb. sind nur die FF. mitgeteilt: 2-Methoxychromon, F. 108°. 4-Methoxycumarin, F. 125°. 3,4-Dioxycumarin (III), F. 235°. 2-Methoxy-3-oxychromon (VI), F. 150°. 2,3-Dimethoxychromon, F. 85°. 3,4-Dimethoxycumarin, F. 80°. 4-Methoxy-3-oxycumarin, F. 114°. (Bull. Fac. Méd. Istanbul 12. Nr. 3. 31—34. 1949.) EISTERT, 400

Jean-Charles Pariaud, *Physikalische Eigenschaften von Campher-Lösungen*. Auf Grund polarimetr. Messungen (C. 1950. I. 511) hatte Vf. die Existenz von Verb. von Campher (I) mit polaren Lösungsmitteln (Alkoholen) durch H-Brückenbindung oder durch polare Anziehung angenommen. Bei I-Lsgg. in CCl<sub>4</sub> ergibt der Verlauf der Dichte-Konzentrations- u. der Brechungsindex-Konzentrationskurven keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen von Verbindungen. Die Schmelzdiagramme von I-Lsgg. in verschied. Lösungs-

mitteln zeigen nun auch Verbb. mit symm., unpolaren Moll. auf. Folgende Verbb. werden nachgewiesen: I-2 CCl<sub>4</sub>, I-2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, I-2 CHCl<sub>3</sub>, I-CHCl<sub>3</sub> u. I-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17, 103—08. Jan./Febr. 1950. Lyon, Fac. Catholique des Sci., Labor. de Chim. phys.)  
L. LORENZ. 400

A. F. Lukownikow, W. P. Medwedew, M. B. Neiman, N. Nessmejanow und I. Ss. Schawerdina, *Isotopenaustausch des Phosphors zwischen Phosphat-Ionen und Phosphorsäureestern*. Bei Anwendung von radioakt. <sup>32</sup>P als Indicator wurden folgende Systeme im absol. Dioxan untersucht: *Trikesylphosphat-Phosphorsäure, Tributylphosphat-Dinatriumphosphat, Triisobutylphosphat-Dinatriumphosphat, Trihexylphosphat-Dinatriumphosphat u. Triäthylphosphat-Dinatriumphosphat*. Das erste Syst. war homogen, in den anderen Systemen waren in der Lsg. bis 0,1 g/Liter Na-Salz enthalten. <sup>32</sup>P wurde in allen Fällen in das Phosphation eingeführt. Die Verss. wurden im Temperaturbereich von 100—300° durchgeführt. P-äquivalente Gemische mit PO<sub>4</sub><sup>'''</sup>-Geh. von 0,02—0,03 g in jeder Komponente wurden in Quarzampullen in einer Stahlbombe 20—30 Stdn. erhitzt u. danach im Reaktionsgemisch organ. u. anorgan. Phosphate getrennt. Zur Trennung des ersten Syst. wurde Dioxan zum Teil abdest. u. das Gemisch mit 10 ml W. u. 10 ml Ae. geschüttelt. Der Ae.-Auszug wurde noch 3 mal mit W. gewaschen u. in den wss. Auszügen PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> bestimmt. Der Rückstand des äther. Auszuges wurde mit gesätt. alkohol. Lauge durch Erwärmen hydrolysiert, Kresol abgetrieben u. aus der Lsg. nach Ansäuern mit HCl PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> gefällt. Die Trennung anderer Ester vom Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> erfolgte durch Filtration. Die Lsg. wurde fast eingedampft, mit HCl hydrolysiert u. PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> gefällt. In allen untersuchten Fällen fand kein Isotopenaustausch des P zwischen PO<sub>4</sub><sup>'''</sup> u. Phosphorsäureestern statt. Die Bindung O—R ist bis 290°, der Zersetzungstemp. der Ester, beständig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70, 43—45. 1/1. 1950. Moskau, Lomonossow-Univ., u. Gorki, Univ.)  
TROFIMOW. 400

N. P. Buu Hoï und R. Daudel, *Anwendung des Verfahrens der Moleküldiagramme auf die Erforschung der Reaktionen organischer Moleküle*. 4. Mitt. *Beobachtungen über die Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Kerne*. (3. vgl. C. 1950, I, 29.) Die Unters. der Reaktionsfähigkeit dieser Moll. zeigt, daß die freie Wertigkeit in manchen Fällen bei der Best. des Anlagerungsortes gewisser ionisierter Reagenzien an die genannten Moll. in Wettbewerb mit der Ladung tritt. Im einzelnen werden die Diagramme der Ladungen u. der freien Wertigkeiten für *Pyridin, Chinolin, Acridin u. 5.β-Benzochinolin* berechnet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16, 801—03. Nov./Dez. 1949.)  
WESLY. 400

W. A. Schuschunow und A. P. Aurow, *Kinetik der Reaktion von Lithium mit dampfförmigem Äthylchlorid*. Unterhalb 30° verläuft die Rk. von Li mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl nach 2Li + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl = LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> + LiCl, oberhalb 30° bis ca. 100° treten Komplikationen ein durch die WURTZsche Rk. u. die therm. Zers. von LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Die Kinetik der Rk. wurde daher unterhalb 30° bei 6 u. 10 mm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl-Druck untersucht. Das Fortschreiten der Rk. wurde an der Druckabnahme verfolgt. Die Induktionsperiode wächst mit der Erniedrigung der Temp. (247—293° K) u. Verminderung des Druckes; da ihre Abhängigkeit von der Temp. dem ARRHENIUSschen Exponentialgesetz folgt, konnte die Aktivierungsenergie zu 19800 cal/Mol errechnet werden. Ein Geh. von 3 Vol.-% O<sub>2</sub> des C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl hat wenig Einfl. auf die Reaktionsgeschwindigkeit, bei 10 Vol.-% wird sie sehr gering. Die Rk. von Li mit C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl ist topochemisch. Das in der Gleichung topochem. Rkk.,  $-\Delta p = a t^n$  ( $\Delta p$  = Druckabnahme,  $t$  = Zeit,  $a$ ,  $n$  = Konstanten), auftretende  $n$  erniedrigt sich im vorliegenden Falle mit Erhöhung der Temp., was so erklärt werden kann, daß die Reaktionsgeschwindigkeit auf den Kristallflächen im Vgl. zu derjenigen an den Kanten u. an den Ecken wächst. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23, 1197—1202. Okt. 1949. Gorki, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Chemie.)  
KNOBLOCH. 400

W. A. Schuschunow, A. P. Aurow und W. A. Gorinow, *Einfluß der Äther auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Magnesium und Halogenalkyldämpfen*. Die Kinetik der Rk. von im Vakuum niedergeschlagenen Mg-Filmen mit CH<sub>3</sub>Br- u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br-Dämpfen wurde in Ggw. von *Methyläthyl-, Diäthyl- u. Diisopropyläther* untersucht. Die Geschwindigkeit der Rk. wurde durch den Abfall des Dampfdrucks des Halogenalkyls angezeigt. Die Ggw. organ. Mg-Verbb. im Endprod. wurde mit MICHLERS Keton nachgewiesen. — Die Geschwindigkeit der Bldg. von Organo-Mg-Verbb. wuchs bei Ätherzusatz ungeheuer an: bei 1,5 Mol.-% CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br ( $p$  = 10 mm,  $T$  = 20°) um das > 100fache, bei 6,1 Mol.-% um das > 107fache; letztere Mol.-Konz. an (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O oder (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O beschleunigt die C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + Mg-Rk. um das 40fache, 12 Mol.-% um das 10<sup>6</sup>fache. Die Konzentrationsgrenze, bei der keine Selbstbeschleunigung mehr zu beobachten war, ist ~ 12 Mol.-% (für Diäthyl) u. 2,5 Mol.-% (für CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Bei hohem Ae.-Geh. ist der therm. Geschwindigkeitskoeff. sehr gering: die Geschwindigkeit der C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br + Mg-Rk. stieg (bei 18 Mol.-% Ae. u. Temperatursteigerung von —40 auf +40°) nur auf das 4fache. Den Abschluß bilden

Betrachtungen über die Aktivierungsenergie  $E$  u. die Anwendbarkeit des ARRHENIUS-Gesetzes ( $\omega = A \cdot e^{-E/RT}$ ) auf topochem. Prozesse. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 875—77. 11/10. 1949. Gorki, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Chemie.) V. WILPERT. 400

R. E. Dodd, *Der Photozerfall von Acetaldehyd: Individuelle Geschwindigkeitskonstanten nach der Sektormethode.* (Vgl. auch HADEN u. RICE, C. 1946. I. 1193.) Der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten für Kettenfortführung u. Kettenabbruch wird beim Acetaldehydzerfall nach der Sektormeth. in einem größeren Temperaturbereich u. bei höheren Lichtintensitäten, bei denen das Quadratwurzelgesetz gilt, ermittelt. Die Aktivierungsenergien ergeben sich zu  $10,4 \pm 1,0$  kcal für die Fortführung u.  $0 \pm 0,2$  für den Abbruch in guter Übereinstimmung mit den früheren Messungen von HADEN u. RICE. Unter Verwendung der von ROLLEFSON u. GRAHAME (J. chem. Physics 8. [1940.] 98) gefundenen Werte für die absol. Quantenausbeute errechnet sich für die Abbruchs-Rk. ein n. Frequenzfaktor von ca.  $10^{13}$  Mol<sup>-1</sup> cm<sup>3</sup> sec<sup>-1</sup>, wonach von den beiden konkurrierenden Abbruchs-Rkk. CH<sub>3</sub> + CH<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> u. CH<sub>3</sub> + CHO → CH<sub>4</sub> + CO die 2., in der 2. Prodd. gebildet werden, wahrscheinlicher sein dürfte. Der n. Wert des Frequenzfaktors steht im Gegensatz zu der von STEACIE, DARWENT u. TROST (Trans. Faraday Soc. 2. [1947.] 80) geäußerten Vermutung, daß Radikal-Rkk. mit verschwindender oder geringer Aktivierungsenergie sehr niedrige Stoßausbeuten von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-6</sup> haben sollten. (J. chem. Physics 18. 234—35. Febr. 1950. Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham, King's Coll., Chem. Dep.) REITZ. 400

R. P. Bell und W. C. E. Higginson, *Die katalytische Dehydratisierung von Acetaldehydhydrat, und der Einfluß der Struktur auf die Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen.* Auf Grund von dilatometr. Messungen wurde die Kinetik der Rk. CH<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>CHO + H<sub>2</sub>O in wss. Acetonlsg. untersucht. Die Rk. wird sowohl durch Säuren als auch durch Basen katalysiert. Für den Reaktionsmechanismus werden folgende Gleichungen aufgestellt: CH<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub> + HB = CH<sub>3</sub>CH(OH)(OH<sub>2</sub>) + B = CH<sub>3</sub>CHO + H<sub>2</sub>O + HB (säurekatalysiert) u. CH<sub>3</sub>CH(OH)<sub>2</sub> + B = CH<sub>3</sub>CH(OH)O + BH = CH<sub>3</sub>CHO + H<sub>2</sub>O + B (basenkatalysiert). Beide Rkk. sind erster Ordnung. Es wurden mit 63 verschied. Säuren quantitative Messungen durchgeführt. Für 47 Säuren ergibt sich eine einfache Abhängigkeit zwischen der katalyt. Wirksamkeit u. der Dissoziationskonstanten in Wasser. Für 16 Säuren werden Abweichungen von diesem Befund gefunden. Es wird gezeigt, daß diese Abweichungen strukturell bedingt sind. Kurven u. Tabellen veranschaulichen die Ergebnisse. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 197. 141—59. 7/6. 1949. Oxford, Univ., Phys. Chem. Labor.) NOWOTNY. 400

D. H. Rank, E. R. Shull und D. W. E. Axford, *Ultraschallgeschwindigkeit in Aceton bei tiefen Temperaturen.* Aus der Lichtstreuung ( $\lambda = 4078$  Å, Streuwinkel 90°) wurde die Ultraschallgeschwindigkeit (10<sup>9</sup> Hz) in Aceton bestimmt zu  $1126 \pm 12$  m/Sek. bei 30° u.  $1727 \pm 30$  bei —78°. Da die berechnete Ultraschallgeschwindigkeit etwa ebenso groß ist, muß Aceton auch bei —78° als eine vollkommene Fl. angesehen werden. (Nature [London] 164. 67—68. 9/7. 1949. State Coll., Pa., School of Chem. and Phys.) FUCHS. 400

C. C. J. Roothaan und Robert G. Parr, *Berechnung der niedrigen Anregungsniveaus von Benzol.* Richtigstellung einer früheren Berechnung der tieferen Elektronenniveaus des Benzolmol. durch GOEPPERT-MAYER u. SKLAR (J. chem. Physics 6. [1938.] 645), bei der einerseits zahlreiche niedrigliegende Terme vernachlässigt u. andererseits falsche Integralwerte benutzt worden sind. (J. chem. Physics 17. 1001. Okt. 1949. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Dep. of Chem.) STAHL. 400

D. H. Rank, E. R. Shull und D. W. E. Axford, *Die Raman-Spektren von flüssigem Äthylen und Methan.* Zur Vervollständigung werden mit bes. lichtstarken Spektrographen die RAMAN-Spektren von Methan u. Äthylen, dies mit Depolarisationsfaktoren, im fl. Zustand neu aufgenommen. Im Methan wird die fehlende Frequenz  $\nu_2$  bei 1529 cm<sup>-1</sup> mit Rotationsflügeln beobachtet, während  $\nu_4$  nur als Oberton  $2\nu_4$  bei 2570 cm<sup>-1</sup> vermessen wird. Im Äthylen wird die einzige noch fehlende Frequenz  $\omega_6$  bei 1236 cm<sup>-1</sup> gemessen. (J. chem. Physics 18. 116—17. Jan. 1950. Pa., State Coll., School of Chem. and Phys., Spectroscop. Labor.) GOUBEAU. 400

A. A. Westenberg, J. H. Goldstein und E. B. Wilson jr., *Das Mikrowellenspektrum von Chloracetylen und Deuteriochloracetylen.* Kurzer Sitzungsbericht. Aus dem STARK-Effekt im Ultrakurzwellenbereich wurden die durch  $J = 1 \rightarrow 2$  gekennzeichneten Rotationsübergänge der Moll. HC≡C—<sup>35</sup>Cl, HC≡C—<sup>37</sup>Cl, DC≡C—<sup>35</sup>Cl u. DC≡C—<sup>37</sup>Cl beobachtet u. die Frequenzen der Hauptkomponenten sowie eine Reihe von Kernquadrupolmomenten abgeleitet. Der beobachtete STARK-Effekt steht in guter Übereinstimmung mit dem für ein lineares Mol. mit einfachem Quadrupolkern berechneten Wert  $0,44 \pm$

0,01 Debye. Die Abstände H—C, C—Cu, C—Cl sind (ca.) 1,052, 1,211 bzw. 1,632 Å, in guter Übereinstimmung mit elektronograph. gefundenen Werten. Aus diesen Abständen u. dem Wert des Quadrupolkopplungskoeff. wird auf Resonanzstellen in den Moll. geschlossen. (Physic. Rev. [2] 76. 472. 1/8. 1949.) STAHL. 400

D. Bianco, G. Matlack und A. Roberts, *Isotopenfrequenzen im Ultrakurzwellenspektrum von OCS und CH<sub>3</sub>Cl*. Kurzer Sitzungsbericht. Im Mikrowellenspekt. von OCS u. CH<sub>3</sub>Cl wurden mehrere, bisher nicht bekannte Isotopenlinien beobachtet u. die Frequenzen der 1 → 2-Übergänge von <sup>18</sup>O<sup>12</sup>C<sup>32</sup>S, <sup>18</sup>O<sup>13</sup>C<sup>32</sup>S u. <sup>18</sup>O<sup>12</sup>C<sup>34</sup>S, sowie die Quadrupolkopplung der <sup>17</sup>O-Linie angegeben. Im Spekt. von CH<sub>3</sub>Cl wurden Triplets beobachtet, entsprechend der Quadrupol-0 → 1-Übergänge in <sup>13</sup>CH<sub>3</sub><sup>35</sup>, <sup>37</sup>Cl, <sup>12</sup>CH<sub>2</sub>D<sup>35</sup>, <sup>37</sup>Cl u. <sup>12</sup>CHD<sub>2</sub><sup>35</sup>, <sup>37</sup>Cl. (Physic. Rev. [2] 76. 473. 1/8. 1949. State Univ. of Iowa.) STAHL. 400

B. A. Pjatnizki und T. P. Winokurova, *Einfluß der Temperatur auf die Phosphoreszenz von Diphenyl*. Es wird gezeigt, daß der Mechanismus der Phosphoreszenz des Diphenyls im Temperaturintervall von 90—130° K in seinen Grundzügen durch einen spontanen Übergang der Elektronen vom metastabilen Term nach dem Grundzustand, begleitet von strahlungslosen Übergängen, beschrieben werden kann. Die Wahrscheinlichkeit der strahlungslosen Übergänge nimmt mit der Temp. zu. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 483—85. 21/9. 1949. Gorki, Staatl. Pädagog. Inst.) REINBACH. 400

Dalbert, M. Magat und A. Surdut, *Dielektrische Dispersion in den normalen Alkoholen*. 2. Mitt. (i. vgl. C. 1950. II. 736.) Die von verschied. Forschern veröffentlichten Werte der DEE., der freien Energien, der Aktivierungswärmen u. -entropien u. der Dispersionsgebiete von W., d. h. einem „Alkohol mit 0 Atomen C“, CH<sub>3</sub>OH, A., n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH u. n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH werden zusammengestellt u. erörtert. (Bull. Soc. chim. France, Mém. Mises au point D. [5] 16. 345—52. Juli/Aug. 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chim. Phys.) WESLY. 400

A. V. Few und J. W. Smith, *Der Lösungsmiteleinfluß auf das Dipolmoment des Anilins*. Bei 25° wurde die Molekularpolarisation von Anilin in n-Hexan, CCl<sub>4</sub> u. CS<sub>2</sub> als Lösungsm. gemessen u. die dazugehörigen Momente zu 1,477, 1,458 u. 1,420 berechnet. Im Vgl. zu dem im Dampfzustand gemessenen Wert von 1,48 hat Anilin anscheinend einen schwach negativen Lösungsmiteleffekt. Der bisher angenommene leicht positive Effekt beruhte auf Messungen in Bzl., aus denen ein zu hohes Moment berechnet wurde. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3057—60. Nov. London SW 11, Battersea Polytechnic.) STEIL. 400

R. J. W. LeFèvre und Jean Northcott, *Die Dipolmomente von Piperonal und Piperonylidenanilin*. (Vgl. C. 1950. II. 748.) Bei 25° wurden die Dipolmomente zu 3,4<sub>3</sub> bzw. 1,8<sub>3</sub> gemessen u. kurz diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2374—75. Sept. Sidney. Australien, Univ.) STEIL. 400

G. W. K. Cavill, N. A. Gibson und R. S. Nyholm, *Die Dissoziationskonstanten einiger p-Alkoxybenzoesäuren*. Die Best. der Dissoziationskonstanten K schwacher, in W. schwerlösl. organ. Säuren kann durch p<sub>H</sub>-Messungen an Gemischen aus W. u. geeigneten organ. Lösungsmitteln, in denen die Säuren leichter lösl. sind, erfolgen. Zur Best. des am besten geeigneten Lösungsm. machten Vff. zunächst p<sub>H</sub>-Messungen an solchen Lsgg. von Säuren, deren K-Werte (aus Leitfähigkeitsmessungen) genügend genau bekannt sind, nämlich Benzoesäure u. p-Oxybenzoesäure. Als bestes Lösungsm. erwies sich Aceton. An Lsgg. von p-Methoxy- bis p-Amyloxybenzoesäure in W.-Aceton-Gemischen, gepuffert durch Zusatz ihrer Na-Salze, wurden p<sub>H</sub>-Messungen mittels einer Glaselektrode vorgenommen. Durch Extrapolation auf reines W. als Lösungsm. konnten die K-Werte berechnet werden, deren Übereinstimmung mit nach anderen Methoden erhaltenen recht gut ist. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2466—70. Okt. Sydney, Australien, Univ. and Technical Coll.) NIEMITZ. 400

H. Irving, J. A. D. Ewart und J. T. Wilson, *Die Dissoziationskonstanten des 8-Oxychinolins*. Vff. bestimmten die Dissoziationskonstanten für die bas. u. die saure Dissoziation wss. Lsgg. von 8-Oxychinolin durch spektrophotometr. Messungen nach der Meth. von STONE u. FRIEDMAN (C. 1948. I. 313) u. durch Löslichkeitsmessungen. Die Werte stehen in guter Übereinstimmung miteinander u. werden verglichen mit früher erhaltenen. Als wahrscheinlichste Werte werden angesehen: pK<sub>bas.</sub> = 5,00 ± 0,10 u. pK<sub>sauer</sub> = 9,85 ± 0,05 (negative Logarithmen von K). (J. chem. Soc. [London] 1949. 2672—74. Okt. Oxford, South Parks Road, Inorganic Chem. Labor.) NIEMITZ. 400

Antoine-Pierre Rollet und Roger Cohen-Adad, *Wärmeeinwirkung auf Harnstoff-Biuret-Gemische*. Das Schmelz- u. Erstarrungsdiagramm verschied. Harnstoff-Biuret-Gemische wird untersucht. Harnstoffreiche Gemische zeigen im allg. bei langsamer bzw. schneller Abkühlung je einen eutekt. Punkt bei 111° bzw. 106°, wobei letzterer metastabil ist. u.

aus den festen Phasen Harnstoff u. Biuret besteht. Bei 114,5° befindet sich ein Umwandlungspunkt, ferner tritt eine Verb. von zwei Moll. Harnstoff mit einem Mol. Biuret auf. Die Zersetzungerscheinungen im ganzen Gemischbereich hängen von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. Reines Biuret zeigt bei 179° einen Haltepunkt, wobei gasförmige Zersetzungsprodd. auftreten. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 199—201. 1/7. 1949.)

SCHÜTZA. 400

O. Bastiansen und O. Hassel, *Elektronenbeugung an Cyclooctatetraen-Dampf*. Zur Best. der Struktur des Cyclooctatetraens ermittelten Vff. die  $\sigma(r)/r$ -Kurve durch Elektronenbeugung. Sie berechnen für den C—C—C-Winkel aus verschied. Verss. einen Mittelwert von 121,5°, wonach ein ebener Molekülbau nicht möglich ist. Aus den Versuchsergebnissen, die aus dem ersten Maximum einen r-Wert von 1,42 Å ergeben, ist nicht zu entscheiden, ob alle C—C-Abstände gleichwertig sind, oder ob zwei verschied. C—C-Abstände alternieren. Vff. halten das „Kronen“-Modell als einzig möglich u. nehmen den C—H-Abstand kleiner an als den analogen im Benzol. (Acta chem. scand. 3. 209—10. 1949. Blindern, Oslo, Univ. Kjemiske Inst.)

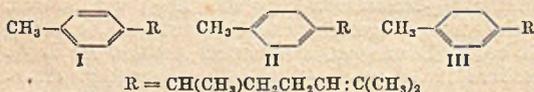
SCHIRKE. 400

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

H. Lieb und W. Schöniger, *Über Methoden zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen*. Das hauptsächlich durch den in der Nachkriegszeit aufgetretenen Chemikalienmangel hervorgerufene Bestreben, die Mengen der zu präparativen Arbeiten nach GÄTTERMANN-WIELAND („Die Praxis des organ. Chemikers“) benötigten Ausgangsstoffe auf den 40. Teil herabzusetzen, hat die Schaffung neuer, entsprechend kleinerer Arbeitsgeräte zur Folge gehabt. Die zum Einwiegen, Lösen, Kondensieren, Kristallisieren, Destillieren, Ausschütteln, Extrahieren u. Sublimieren erforderlichen Glasgeräte, sowie einige Geräte, die zum Extrahieren, Destillieren im Vakuum u. Zentrifugieren dienen, werden beschrieben. Eine große Zahl von Präpp., die mit Ausgangsstoffen in Mengen von  $\frac{1}{40}$  Mol hergestellt worden sind, werden aufgeführt. Die Mikroarbeitsvorschriften für die Herst. von *Methylamin* aus Acetamid, *Phthalocyanin* u. *Chinolin* werden angegeben. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 336—46. 15/6. 1949. Graz, Univ., Medizin.-chem. Inst.)

WESI.Y. 450

A. J. Birch und S. M. Mukherji, *Reduktion durch Lösen von Metallen*. 6. Mitt. *Finige Anwendungen bei Synthesen*. (5. vgl. C. 1948. II. 833.) Vff. besprechen Vor- u. Nachteile bei Redd. mit Alkalimetall-Alkohol-fl.  $\text{NH}_3$ -Lsgg. u. weisen auf deren Nutzen hin, wenn es bes. auf großes Reduktionsvermögen u. Spezifität ankommt. Mit Na-A.-fl.  $\text{NH}_3$  werden opt.-inakt.  $\alpha$ -,  $\beta$ - u.  $\gamma$ -*Curcumen* (I), (II) u. (III), sowie *Piperiton* (IV) u. *Carvenon* (V) dargestellt, ferner 3,4-Di-[4'-*ketocyclohexen*-(1')-yl]-hexan (VI) aus *Hexöstroid*-[2-*oxyäthyl*]-äther (VII) u. *Östren*-[5(10)]-ol-(17- $\beta$ )-on-(3) (VIII) aus  $\alpha$ -*Östradiol*-3-[1'-*glyceryl*]-äther (IX) oder *Östren* (X). Da die OH-Gruppe beim 2-*p-Tolyl*-6-*methylhepten*-(5)-ol-(2) (XI) schneller als der arom. Ring red. wird, ist es möglich, I zu isolieren; bei großem Überschuss an Reduktionsmittel bildet sich daraus II, das mit  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  leicht wieder zu I oxydiert werden kann. Beim 2-*p-Methoxyphenyl*-6-*methylhepten*-(5)-ol-(2) würde unter gleichen Bedingungen, infolge der starken elektronenliefernden Gruppe in p-Stellung,



nur der arom. Ring hydriert werden; es wird daher zunächst durch Wasserabspaltung in das 2-*p-Methoxyphenyl*-6-*methylheptadien*-(2,5) (XII) übergeführt, dessen

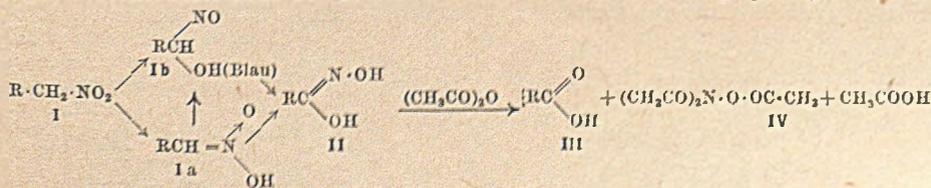
neugeschaffene Doppelbindung leicht red. wird u. bei weiterer Red. schließlich 6-[4'-*Ketocyclohexenyl*]-2-*methylhepten*-(2) (XIII) gibt. Hexöstroidimethyläther ist infolge seiner Unlöslichkeit nicht reduzierbar, wohl aber VII, der leicht zu VI red. wird; ebenso wird IX oder X über seinen Glyceryläther leicht zu VIII reduziert. *Thymyl*-2-*oxyäthyläther* (XIV) sowie *Thymyl*-1-*glyceryläther* (XV) werden zu IV, *Carvacryl*-2-*oxyäthyläther* (XVI) zu V red.; eine weitere Synth. von V, ausgehend von 3-*Methoxybenzoesäureäthylester*, wird ausgeführt.

Versuche: 2-*p-Tolyl*-6-*methylhepten*-(5)-ol-(2) (XI),  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ , aus p-Tolyl-MgBr u. *Methylheptenon* (XVIII) (aus Citral) in Ae., Öl,  $\text{Kp}_{0,35}$  110°. — ( $\pm$ )- $\alpha$ -*Curcumen* (I),  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ , durch Einrühren einer äther.-alkoh. Lsg. von XI in eine Lsg. von Na in fl.  $\text{NH}_3$  u. Zers. mit W.,  $\text{Kp}_{19}$  140°,  $n_D^{21}$  1,5014. *Nitrosat*, Nadeln aus Chlf.-A., F. 115—116°. *Nitropiperidin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ON}_2$ , Nadeln aus A., F. 129—130°. *Nitrobenzylamin*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ON}_2$ , Nadeln aus A., F. 75°. — ( $\pm$ )- $\beta$ -*Curcumen* (II),  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , aus I durch weitere Red. wie vorst.,  $\text{Kp}_{18}$  142—143°,  $n_D^{21}$  1,4937. *Trihydrochlorid*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{Cl}_3$ , Prismen aus PAe., F. 66—67°. — 2-*p-Methoxyphenyl*-6-*methylheptadien*-(2,5) (XII),  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ , beim 2std. Kochen von p-Anisyl-MgBr u. XVIII in Ae. u. Dest. über wenig J<sub>2</sub>, Öl,  $\text{Kp}_{13}$  160—161°. —

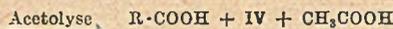
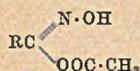
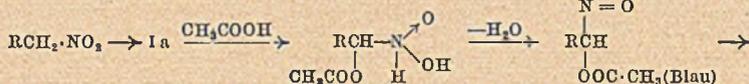
6-[4'-Ketocyclohexenyl]-2-methylhepten-(2) (XIII),  $C_{14}H_{22}O$ , bei Red. von XII wie vorst., Dest., 30 Min. Kochen der Fraktion Kp.<sub>13</sub> 148—155° mit verd.  $H_2SO_4$  u. Reinigung über die Bisulfidverb., Kp.<sub>13</sub> 150—152°. Semicarbazon,  $C_{15}H_{25}ON_3$ , Prismen aus  $CH_3OH$ , F. 114°. Die Fraktion Kp.<sub>13</sub> 125—135° ist vermutlich 6-Cyclohexenyl-2-methylhepten-(2),  $C_{14}H_{24}$ , Kp.<sub>13</sub> 120—122°. — 6-[4'-Oxy-4'-methylcyclohexenyl]-2-methylhepten-(2) (XIX),  $C_{15}H_{26}O$ , durch 30 Min. Kochen von XIII mit  $CH_3MgJ$  in Ae., Öl, Kp.<sub>10</sub> 147—148°. — (±)- $\gamma$ -Curcumen (III),  $C_{15}H_{24}$ , beim 8std. Stehen von XIX mit  $SOCl_2$  in Pyridin, Zers. mit  $Eis +$  verd.  $HCl$ , oder durch 15 Min. Erhitzen von XIX mit Phthalsäureanhydrid auf 175—185°, Öl, Kp.<sub>15</sub> 135°,  $n_D^{20}$  1,4956. — Hexöstrol-[2-oxyäthyl]-äther (VII),  $C_{22}H_{30}O_4$ , bei 1std. Erhitzen von Hexöstrol mit 5% ig.  $NaOH$  u. Äthylenchlorhydrin auf 80° u. Chlf.-Extraktion, Plättchen aus Bzl., F. 90—91°. — 3,4-Di-[4'-ketocyclohexen-(1-yl)-hexan (VI),  $C_{18}H_{26}O_2$ , bei Red. von VII wie vorst., Aufnehmen mit Chlf., 30 Min. Kochen mit 5% ig.  $H_2SO_4$ , nach Entfernen des Lösungsm., Aufnehmen mit Essigester, Chromatographie an  $Al_2O_3$  u. Eluieren der zuletzt adsorbierten Schicht mit Pae. + Ae., Prismen, F. 132—133°, geht beim 8std. Stehen in 3% ig.  $C_2H_5ONa$ -Lsg. in einer  $N_2$ -Atmosphäre in das entsprechende  $\alpha,\beta$ -ungesätt. Keton über. —  $\alpha$ -Östradiol-3-[1'-glyceryl]-äther (IX),  $C_{21}H_{30}O_4$ , beim Lösen von alkoh.  $\alpha$ -Östradiol in Natronlauge u. 45 Min. Erhitzen mit  $\alpha$ -Chlorhydrin (XX), Nadeln aus Essigester-Pae., F. 184—185°. — Östren-[5(10)-ol-(17 $\beta$ )-on-(3) (VIII),  $C_{18}H_{26}O_2$ , bei Red. von IX wie vorst. u. chromatograph. Reinigung, Prismen aus Essigester-Pae., F. 181—182°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, orangefarbene Plättchen, F. 162—163°; wird beim Kochen mit alkoh.  $H_2SO_4$  dunkelrot, F. 180—188°. VIII wird auch bei Rk. von Östron (X) mit XX u. Red. des entstehenden krist. Nd., neben wenig IX, erhalten. — Thymyl-2-oxyäthyläther (XIV),  $C_{12}H_{18}O_2$ , aus Thymol (XXI) u.  $ClCH_2CH_2OH$  in 10% ig.  $NaOH$  bei 80°, Öl, Kp.<sub>0,7</sub> 154—158°. — Thymyl-1-glyceryläther (XV),  $C_{13}H_{20}O_3$ , aus XXI u. XX wie vorst., Kp.<sub>20</sub> 198—202°, Nadeln aus Pae., F. 56°. — Carvacryl-2-oxyäthyläther (XVI),  $C_{12}H_{18}O_2$ , aus Carvacrol wie vorst., Öl, Kp.<sub>12</sub> 153—155°, F. 50°. — 2-[2'-Oxyäthoxy]-4-methyl-1-isopropylcyclohexadien-(1,4) (XXII),  $C_{12}H_{20}O_2$ , bei Red. von XIV wie oben, Öl, Kp.<sub>10</sub> 150—152°. — Piperiton (IV),  $C_{10}H_{16}O$ , bei 20 Min. Erhitzen von XXII mit 5% ig.  $HCl$ , Kp.<sub>20</sub> 116°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, orangefarbene Nadeln aus Bzl.-A., F. 116°. IV wird auch aus XV durch Red. erhalten. — Carvenon (V),  $C_{10}H_{16}O$ , aus XVI bei Red. wie vorst., Kp.<sub>20</sub> 112—114°; 67% Ausbeute. 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{16}H_{20}O_4N_4$ , hellrote Nadeln aus Essigester-A., F. 165°. Semicarbazon, F. 198—200°. — 3-Methoxyphenyl-dimethylcarbinol,  $C_{10}H_{14}O_2$ , aus  $CH_3MgJ$  u. 3-Methoxybenzoesäureäthylester, Kp.<sub>12</sub> 130—132°. — 3-Methoxyisopropylbenzol,  $C_{10}H_{14}O$ , durch Red. vorst. Verb. mit  $Na + A.$  in fl.  $NH_3$ , Kp.<sub>12</sub> 93°. — 1-Methoxy-5-isopropylcyclohexadien-(1,4),  $C_{10}H_{16}O$ , aus vorst. Verb. bei Red. mit  $Na + A.$  u.  $NH_3$ , Kp.<sub>14</sub> 93—94°. — 3-Isopropylcyclohexen-(2)-on (XVII),  $C_9H_{14}O$ , bei 30 Min. Kochen vorst. Verb. mit 5% ig.  $HCl$ , Kp.<sub>20</sub> 102—104°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon,  $C_{15}H_{18}O_4N_4$ , dunkelrote Nadeln aus Essigester, F. 155°. — 3-Isopropyl-6-oxymethylcyclohexen-(2)-on, beim Hinzufügen von XVII zu einem Gemisch von  $C_2H_5ONa$  u. Ameisensäureäthylester, hellgelbes Öl, Kp.<sub>17</sub> 136°; gibt bei Einw. von  $Na$  u.  $CH_3J$  in A., 1std. Stehen u. 3std. Kochen, Versetzen mit  $NaOH$  u. Gießen auf W. ebenfalls V. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2531—36. Okt. Oxford, Dyson Perrins Labor., u. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

REISNER. 450

T. Urbanski, Reaktionen der Nitroparaffine. 3. Mitt. Die Reaktion primärer Nitroparaffine mit Essigsäureanhydrid. (2. vgl. JONES u. URBANSKI, C. 1950. I. 37.) BAMBERGER u. BRÜST (vgl. Ber. dtseh. chem. Ges. 35. [1902.] 45) erklären den hydrolyt. Zerfall prim. Nitroparaffine (I) in Fettsäuren u. Hydroxylamin durch Isomerisierung zu Hydroxamsäuren; sie nehmen aber auch eine Isomerisation zu sek. Oxynitroso-Verb. (Ib) an, die sich durch ihre blaue Farbe beim Ansäuern alkal. Lsgg. von I zu erkennen geben. — Vf. hat nun die Isomerisation u. Spaltung von I durch Einw. von Essigsäureanhydrid untersucht u. gefunden, daß eine Rk. erst in Ggw. von wasserfreiem Na-Acetat stattfindet, wobei die Nitroparaffine mit verschied. Geschwindigkeit reagieren; Nitromethan < Nitroäthan < 1-Nitropropan < Phenylnitromethan. — Die Rk. ist von einem plötzlichen Farbumschlag nach Blau begleitet. Das gefärbte Prod. ist mit Essigsäure flüchtig, außer dem bei der Umsetzung von Phenylnitromethan erhaltenen. Die Farbe verschwindet nach 20—30 Min. Erhitzen u. es wird Triacetylhydroxylamin (IV)



neben der Carbonsäure gebildet, wofür Vf. zunächst folgenden Reaktionsverlauf vorschlägt (s. vorst. Formel), wobei die Rk. wahrscheinlich bevorzugt über die aci-Form Ia verläuft. Der Übergang von I in Ib u. von Ia in Ib bzw. II findet durch Wanderung



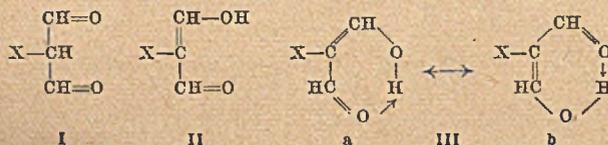
eines Sauerstoffatoms der Nitrogruppe statt, wie sie auch bei der Umlagerung von Nitrobenzaldehyd zu o-Nitrosobenzoesäure

eintritt. — Oder aber es kann Essigsäure an die Doppelbindung der aci-Form Ia angelagert werden, entsprechend obenst. Formelschema. IV wird leicht durch Alkali hydrolysiert u. liefert bei längerem Stehen an der Luft *Acetylacetoxyhydroxamsäure*, F. 87–88°.

Versuche: *Triacetylhydroxylamin* (IV), C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N, aus 1-Nitropropan mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat bei schwachem Erwärmen. Nach Verschwinden der blauen Farbe wird der Anhydridüberschuß u. gebildete Essigsäure im Vakuum abdest., der Rückstand mit W. aufgenommen u. ausgeäthert. Nach Neutralisieren u. Trocknen der äther. Lsg. im Vakuum Dest., Kp.<sub>12</sub> 98°. Öl, in den meisten organ. Lösungsmitteln lösl., ebenso in heißem W.; D.<sup>20</sup> 1,168, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,441. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3374–76. Dez. Warschau, Inst. of Technol.) KÜHNEL. 510

Herbert Brintzinger, Karl Pfannstiel, Hubert Koddebusch und Karl-Erich Kling, *Über Alkylschwefelchloride und Halogenalkylschwefelverbindungen*. Dargestellt wurden: *Methylschwefelchlorid* (I), CH<sub>3</sub>ClS, durch Einleiten von trockenem Chlor in *Dimethyldisulfid* (III) bei –15 bis –20° u. Dest. bei 50–60 Torr, oder durch Zutropfen von Sulfurylchlorid zu III bei –15 bis –20° in 1.1.2.2-Tetrachloräthanlsg. u. allmähliches Erwärmen auf Zimmertemp.; leicht flüchtige, an der Luft rauchende, orangefarbene Fl., Kp.<sub>53–60</sub> 27–28°, färbt sich beim Stehen, bes. bei Dest., rot unter Umlagerung in höhersd. Produkte. — *Chlormethylschwefelchlorid* (II), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, a) durch Einleiten eines trockenen Chlorstromes in III bei –15 bis –20° unter allmählicher Steigerung auf 0°, Stehenlassen bei Zimmertemp. u. Dest.; b) durch Zutropfen von Sulfurylchlorid zu einer Lsg. von III in CCl<sub>4</sub> oder Chlf. bei –15 bis –20° entsteht zunächst I u. durch weiteres Zutropfen bei –10° unter allmählicher Steigerung auf Zimmertemp. II; c) durch Einleiten von Chlor in Bischloromethyldisulfid unter Wasserkühlung; das Reaktionsprod. färbt sich tiefrot. Orangefarbene Fl. von an PH<sub>3</sub> erinnerndem, aber scharfem Geruch, Kp.<sub>40</sub> 50°, Kp.<sub>750</sub> 123°, D.<sup>20</sup> 1,526; langsame Zers. mit W., an feuchter Luft schwach rauchend. — *Bischlormethyldisulfid*, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, entsteht als Nebenprod. bei der Darst. von *Bischlormethylsulfid* aus Schwefelchlorür, Thionylechlorid oder Sulfurylchlorid auf Trithioformaldehyd bzw. aus Chlor u. einer Suspension von Trithioformaldehyd in Chlf., farbloses, lauchartig riechendes Öl, Kp.<sub>10</sub> 90°, D.<sup>20</sup> 1,499. — *Chlormethyl-β-chloräthyl-sulfid*, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>S, durch Einleiten von Äthylen bei höchstens 50° in II bis zum Farbloswerden des Reaktionsgemisches, Kp.<sub>10</sub> 77°, Kp.<sub>750</sub> 193°, D.<sup>20</sup> 1,3553; unlösl. in Wasser. — *S-Acetyl-β-chloräthyl-mercaptan*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OClS, durch 3std. Erhitzen einer wss.-alkoh. Lsg. des K-Salzes der Thioessigsäure mit α-Chlor-β-bromäthan Öl, Kp.<sub>4</sub> 51°, D.<sup>20</sup> 1,204. — *Trichlormethylrhodanid*, C<sub>2</sub>NCl<sub>3</sub>S: Durch Chlorierung von Thiophosgen wurde Perchlormethylmercaptan hergestellt u. dieses in Chlf. mit KCN gerührt, wobei Erwärnung auftritt. Die Rk. kann durch Zugabe von 1–5 Tropfen W. in Gang gebracht werden. Nach 20 Min. Sieden ist die Rk. beendet; blaßgelbes, lauchartig, bei hoher Verdünnung nach Thiophosgen riechendes Öl, Kp.<sub>15</sub> 55°, Kp.<sub>30</sub> 79°, D.<sup>20</sup> 1,585; unlösl. in W., stark insekticide Wrkg., greift aber auch Warmblütler an. (Chem. Ber. 83. 87–90. Febr. 1950. Jena, Univ., Inst. für Techn. Chem.) POMMER. 600

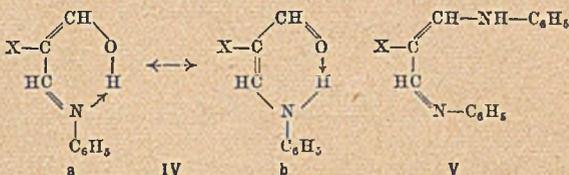
Bernd Eistert, *Beiträge zum Reduktion-Problem*. Das chem. Verh. des aus Glucose u. verd. NaOH erhältlichen *Reduktions*, das die Konst. des *Oxymalondialdehyds* (I) (X = OH) bzw. der *Enolform* (II) (X = OH) hat (vgl. EULER u. MARTIUS, C. 1933. II. 2553), wird unter dem Gesichtspunkt der *Chelat-Formel* (III) diskutiert, in der zwischen enol. u. Ketogruppe kein Unterschied besteht (vgl. nebenst. Formel). Mit Anilin bzw. Anilin-



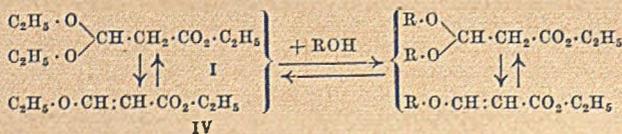
hydrochlorid entsteht aus III unter den verschiedensten Bedingungen entgegen den Angaben von FORREST u. WALKER (J. chem. Soc. [London] 1949. 79 u. 202) nur ein *Monoanil*, das als

Chelat IV (X = OH) formuliert wird. An Hand von Literaturangaben wird gezeigt, daß das Redukton hierin keine Sonderstellung einnimmt, da auch bei X = CH<sub>3</sub>-CO-NH nur Monoanile bekannt sind. Dies wird mit dem „+E-Effekt“, den diese Gruppe ebenso wie OH hat, in Zusammenhang gesetzt; bei X = H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>OOC oder H bilden sich *Dianil V* bzw. deren als „vinylhomologe Amidoniumsalze“ aufgefaßte Monohydrochloride, während bei X = Halogen reversibel IV u. V gebildet werden (s. untenst. Formel).

Während Redukton (III, X = OH) mit alkoh. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. die nur kurze Zeit beobachtbare blaugrüne Farb-Rk. gibt, wird mit NH<sub>3</sub> versetztes Redukton mit FeCl<sub>3</sub> für längere Dauer rotviolett gefärbt; da IV (X = OH) eine ähnliche Farb-Rk. gibt, wird in der mit NH<sub>3</sub> versetzten Reduktonlsg. ein chelatisiertes *Imid* (IV, H statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = OH) angenommen. *Acetylaceton* wird von absol. äther. Diazomethan nur sehr langsam in stereomere Enolmethyläther verwandelt, was auf die Fixierung des Protons im Chelating zurückgeführt wird. Zusatz von Methanol „aktiviert“ die Reaktion. Da III (X = OH) bereits die „aktivierende“ OH-Gruppe enthält, wird es auch von absol.-äther. Diazomethanlsg. ziemlich rasch methyliert; Methanolzusatz beschleunigt. Ebenso wird *Brommalondialdehydmonoanil* (IV, X = Br) von Diazomethan erst nach Methanolzusatz rasch, das *Reduktonmonoanil* (IV, X = OH) dagegen auch ohne Zusatz zu Monomethyläthern methyliert. *Brommalondialdehydmonoanil* (IV, X = Br) nach DIECKMANN u. PLATZ (Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 4645) zeigte statt des dort angegebenen F. 184° (Zers.) den F. 164°. — *1-Methoxy-2-brompropen-(1)-al-(3)-anil*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ONBr, aus vorst. mit äther. Diazomethanlsg. nach Zusatz von Methanol, Blättchen, F. 154°; als Nebenprod. entsteht ein Öl (stereomere Methyläther?), das sich am Licht rot färbt. — *1-Methoxy-2-oxypropen-(1)-al-(3)-anil*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus IV (X = OH) mit äther. Diazomethan allmählich, rascher nach Methanolzusatz, Blättchen, F. 118–119°; auch hier reichliche Mengen öli ger Nebenprodukte. (Arkiv för Kemi 2. 129–34. 1950.)

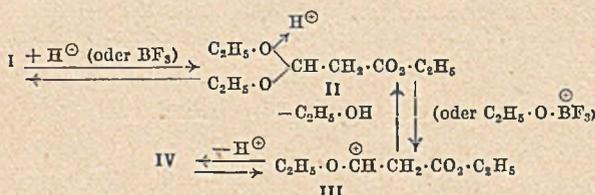


W. J. Croxall, J. O. van Hook und R. Luckenbaugh, *Umätherungsreaktionen. Alkohole mit einigen β-Alkoxyestern*. In einer früheren Arbeit (CROXALL u. SCHNEIDER, C. 1950. I. 1086) war gezeigt worden, daß ein Gemisch von β-Äthoxyacrylsäureäthylester (IV) u. β,β-Diäthoxypropionsäureäthylester (I) beim Behandeln mit A. u. einer katalyt. Menge Na-Äthylat vollständig in I übergeführt wird. In vorliegender Mitt. berichten Vff. darüber, daß Gemische von A. u. IV in Ggw. von NaHSO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenfalls I liefern. Ähnlich verhält sich ein Gemisch von *Butanol-(1)* u. IV, bei dem als Hauptprod. β-Äthoxy-β-butyloxypropionsäureäthylester resultiert. Wenn I mit einem Alkohol von höherem Kp. als A. in Ggw. einer katalyt. Menge NaHSO<sub>4</sub> fraktioniert wird, erfolgt Umätherung; erhalten wird A. u. ein β-Alkoxyacrylsäureäthylester, dessen Alkoxygruppe dem angewandten Alkohol entspricht. Wenn jedoch die Fraktionierung nach Verbrauch der theoret. Menge Alkohol unterbrochen u. der NaHSO<sub>4</sub>-Katalysator vor der Enddest. zerstört wird, erhält man in überwiegender Menge den entsprechenden β,β-Dialkoxypropionsäureäthylester. Obwohl die Äthylester als Hauptprodd. anfallen, wurden auch geringe Mengen Umesterung-Umätherungs-Prod. (β-Alkoxyacrylsäureäthylester u. β,β-Dialkoxypropionsäureäthylester) gebildet. Daß Umätherung u. nicht Umesterung erfolgt, geht daraus hervor, daß das aus Butanol-(1) u. I entstandene Prod. β-Butyloxyacrylsäureäthylester ist. Hydrierung des letztgenannten Esters ergab β-Butyloxypropionsäureäthylester, der bei der Verseifung A. u. β-Butyloxypropionsäure ergibt. β,β-Dibutyloxypropionsäureäthylester liefert bei der Verseifung A. u. eine ölige Säure, die beim Erhitzen CO<sub>2</sub> abspaltet u. in *Dibutylacetal* übergeht. Für den Reaktionsablauf gilt untenst. Schema. Als ausgezeichneter Katalysator für Umätherungs-Rkk. von IV, I, Äthoxymaleinsäurediäthylester u. α,α-Diäthoxybernsteinsäurediäthylester erwies sich (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>, da damit



nur die Äthylester von β,β-Dialkoxypropionsäure u. α,α-Dialkoxybernsteinsäure entstehen. Die Bestätigung einer Umätherungs-Rk. in der Bernsteinsäureserie wurde für α,α-Dialkoxybernsteinsäurediäthylester erbracht, der bei der Verseifung A. u. eine nicht isolierte Säure liefert. Mit stark sauren Katalysatoren, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wurde sowohl Umätherung als auch Umesterung bewirkt. Aus IV u. I wurden geringe Mengen von β-Alkoxy-

acrylsäurealkylestern erhalten, während die Maleinsäure- u. Bernsteinsäureester in guter Ausbeute Alkoxyaleinsäurealkylester liefern. Bas. Katalysatoren, wie Na- u. Mg-Alkylate, bewirken Umätherung u. Umesterung, so daß, wenn die Katalysatoren bis zur Schlußfraktionierung einwirken können,  $\beta$ -Alkoxyacrylalkylate oder Alkoxyaleinsäurealkylate entstehen, während in Ggw. von überschüssigem A. u. bei Zerstörung des Katalysators vor der Fraktionierung  $\beta$ - $\beta$ -Dialkoxypropionsäurealkylester u.  $\alpha$ - $\alpha$ -Dialkoxybernsteinsäurealkylester anfallen. Von den untersuchten Alkoholen sind die tert. weder



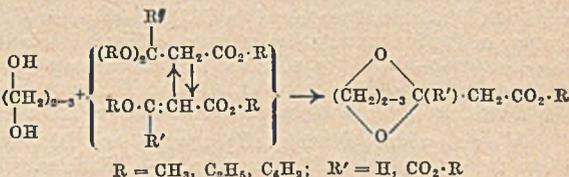
zu Umätherungs- noch zu Umesterungs-Rkk. befähigt. Mercaptane dagegen reagieren wie die Alkohole. Die Umätherungs-Rk. mit sauren Katalysatoren (NaHSO<sub>4</sub> oder BF<sub>3</sub>) läßt die Ausbildung obenst. Gleichgewichte vermuten.

Versuche:  $\beta$ -Äthoxy- $\beta$ -butyloxypropionsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, beim Aufbewahren äquimol. Mengen  $\beta$ -Äthoxyacrylsäureäthylester u. Butanol-(1) bei Ggw. von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,45</sub> 80–85°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4200; 79% (Ausbeute). —  $\beta$ - $\beta$ -Diäthoxypropionsäureäthylester, analog vorst. Verb. mit A. bei Ggw. von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub> (72%), bei Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (41%) oder bei Ggw. von NaHSO<sub>4</sub> bei 80–90° (84%). —  $\beta$ -Butyloxyacrylsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, bei der Fraktionierung von  $\beta$ - $\beta$ -Diäthoxypropionsäureäthylester oder  $\beta$ -Äthoxyacrylsäureäthylester u. Butanol-(1) in Ggw. von NaHSO<sub>4</sub>, Kp.<sub>3</sub> 87°, Kp.<sub>30</sub> 136°; D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9715, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4489; 65% bzw. 72%. —  $\beta$ -Butyloxyacrylsäurebutylester, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, als Nebenprod. bei vorst. Rk. oder, neben höhersd. Prodd., bei Ggw. von konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (8%), Kp.<sub>2</sub> 92–100°, Kp.<sub>1</sub> 113–115°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9465, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4505. —  $\beta$ -Butyloxypropionsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, bei der Hydrierung von vorst. Ester in Ggw. von RANEY-Ni + A., Kp.<sub>1</sub> 45°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4147; 79%. —  $\beta$ -Butyloxypropionsäure, aus dem Ester durch Verseifung mit sd. wss. NaOH, Kp.<sub>2</sub> 93,5–95°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4264. — In analoger Weise wurden folgende Ester dargestellt:  $\beta$ -sek.-Butyloxyacrylsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>3</sub> 99°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9780, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4420; 73%. —  $\beta$ -[ $\beta$ -Äthylhexyloxy]-acrylsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>1</sub> 93°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9357, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4513; 53%. —  $\beta$ -Cyclohexyloxyacrylsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 93–98°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,018, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4810; 80%. —  $\beta$ -[ $\beta$ -Äthoxyäthoxy]-acrylsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>1</sub> 71–74°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,043, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4542; 72%. —  $\beta$ -[ $\beta$ -Chloräthoxy]-acrylsäureäthylester, C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>Cl, Kp.<sub>1</sub> 81–84°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,212, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4740; 76%. —  $\beta$ -[ $\beta$ - $\gamma$ -Dichlorpropyloxy]-acrylsäureäthylester, C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Kp.<sub>5</sub> 61–64°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,022, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4621; 24%. —  $\beta$ -sek.-Butyloxyacrylsäure- $\beta$ -butylester, C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>1</sub> 67–69°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9390, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4476; 39%. —  $\beta$ -[ $\beta$ -Äthylhexyloxy]-acrylsäure- $\beta$ -äthylester, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>1</sub> 140 bis 143°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,908, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4569; 53%. —  $\beta$ -n-Decyloxyacrylsäure- $\beta$ -n-decylester, C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>O<sub>3</sub>, F. 28–29°, Kp.<sub>1</sub> 200°; 79%. —  $\beta$ -[ $\beta$ -Dimethylaminoäthoxy]-acrylsäure- $\beta$ -dimethylaminoäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 138–139°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9950, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4717; 62%. —  $\beta$ -Benzoyloxyacrylsäurebenzylester, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 168–178°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,139, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5679; 67%. —  $\beta$ -[ $\beta$ -n-Butyloxyäthoxy]-acrylsäure- $\beta$ -n-butyläthylester, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, Kp.<sub>1</sub> 147–153°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,990, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4560; 55%. —  $\beta$ - $\beta$ -Di-n-butylxypropionsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, bei der Dest. von  $\beta$ - $\beta$ -Diäthoxypropionsäureäthylester (1 Mol) mit Butanol-(1) (4 Mol) u. 0,2 g NaHSO<sub>4</sub> in 89 g A. neben einem Gemisch von  $\beta$ -n-Butyloxyacrylsäurebutylester u.  $\beta$ - $\beta$ -Di-n-butylxypropionsäurebutylester (62%); entsteht auch bei Ggw. von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub> (73%) oder aus  $\beta$ -Äthoxyacrylsäureäthylester, Kp.<sub>0,3</sub> 92–94°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9297, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4230. Liefert bei der Verseifung mit 10%ig. wss. NaOH A. u. eine ölige Säure, die bei der Dest. in CO<sub>2</sub> u. Dibutylacetal (Kp. 186–188°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4087) zerfällt. —  $\beta$ - $\beta$ -Di-n-amyloxypropionsäureäthylester, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 107–109°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9322, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4337 (68%). —  $\beta$ - $\beta$ -Di-n-butylxypropionsäure-n-butylester, C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, aus  $\beta$ - $\beta$ -Diäthoxypropionsäureäthylester (1 Mol) u. Butanol-(1) (4 Mol) bei Ggw. von 5 g Mg(O·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> in 135 g A., Kp.<sub>0,6</sub> 121–125°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9268, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4282; 66%. —  $\beta$ -n-Decyloxyacrylsäurebutylester, als Nebenprod. bei vorst. Rk. oder bei Nichtentfernung des alkal. Katalysators. —  $\beta$ - $\beta$ -Dicyclohexyloxypropionsäurecyclohexylester, C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,7</sub> 158–173°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,038, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4810; 69%. —  $\beta$ - $\beta$ -Bis-[ $\beta$ -äthylhexyloxy]-propionsäure-[ $\beta$ -äthylhexylester], C<sub>27</sub>H<sub>54</sub>O<sub>1</sub>, Kp.<sub>0,03</sub> 160–174°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,899, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4460; 86%. —  $\beta$ - $\beta$ -Diallyloxypropionsäureäthylester, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>1</sub> 60–66°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,996, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4410; 63%. —  $\beta$ -[Butylmercapto]-acrylsäureäthylester, C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S, Kp.<sub>2</sub> 100–107°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,001, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4990; 51%. —  $\beta$ -[ $\beta$ -Äthylhexylmercapto]-acrylsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S, Kp.<sub>0,2</sub> 130–132°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9568, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4941; 75%. —  $\beta$ -[tert.-Dodecylmercapto]-acrylsäureäthylester, C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>S, Kp.<sub>0,6</sub> 138 bis 148°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9653, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5005; 63%. —  $\beta$ - $\beta$ -Bis-[n-butylmercapto]-propionsäureäthylester, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Kp.<sub>1</sub> 138–143°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,003, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4866; 79%. —  $\alpha$ - $\alpha$ -Di-n-butylxy-

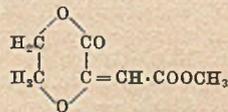
bernsteinsäuredibutylester, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, aus α,α-Diäthoxybernsteinsäurediäthylester oder Äthoxymaleinsäurediäthylester u. Butanol-(1) bei Ggw. von Mg(O·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> in A., Kp.<sub>1</sub> 159°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,986, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4400; 88%. — α,α-Bis-[β-äthylhexyloxy]-bernsteinsäuredi-[β-äthylhexylester], C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0,02</sub> 148°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9024, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4551; 79%. — α,α-Diallyloxybernsteinsäurediäthylester, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0,4</sub> 107—112°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,060, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4501; 71%. — α,α-Bis-[β-äthylbutyloxy]-bernsteinsäurediäthylester, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 125—128°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,001, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4410; 11%. — n-Butyloxymaleinsäuredibutylester, C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>, aus α,α-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester (0,5 Mol), Butanol-(1) (2,0 Mol) u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5 Mol), Kp.<sub>0,3</sub> 138—145°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9961, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4570; 79%. — [β-Äthylbutyloxy]-maleinsäuredi-[β-äthylbutylester], Kp.<sub>0,15</sub> 163—169°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4630. — [β-Äthylhexyloxy]-maleinsäuredi-[β-äthylhexylester], C<sub>28</sub>H<sub>52</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>0,05</sub> 150—164°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,9373, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4621; 54%. — [β-tert.-Butyloxyäthylloxy]-maleinsäuredi-[β-tert.-butyloxyäthylester], C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>2,0</sub> 187 bis 195°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,023, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4540; 83%. — [β-n-Butyloxyäthylloxy]-maleinsäuredi-[β-n-butyloxyäthylester], C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub>, Kp.<sub>1,0</sub> 190—205°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,020, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4550; 63%. (J. Amer. chem. Soc. 71, 2736—40, Aug. 1949. Philadelphia, Pa., Röhm & Haas Co.) HILGEB. 850

W. J. Croxall, J. O. van Hook und R. Luckenbaugh, Umätherungsreaktionen. Glykole mit einigen β-Alkoxyestern. (Vgl. auch vorst. Ref.) β-Äthoxyacrylsäureäthylester u. β,β-Diäthoxypropionsäureäthylester liefern mit 1.2- u. 1.3-Glykolen 2-Carbäthoxymethyl-dioxolane-(1.3) u. 2-Carbäthoxymethyl-dioxane-(1.3); in analoger Rk. erhält man mit α,α-Diäthoxybernsteinsäurediäthyl-

ester 2-Carbäthoxy-2-carbäthoxy-methyl-dioxolan-(1.3) u. 2-Carbäthoxy-2-carbäthoxymethyl-dioxan-(1.3). Bei der Verseifung von 2-Carbäthoxymethyl-dioxolan-(1.3) u. 2-Carbäthoxymethyl-dioxan-(1.3) entstehen A. u. die entsprechenden Säuren, die bei der



Pyrolyse 2-Methyl-dioxolan-(1.3) u. 2-Methyl-dioxan-(1.3) liefern. In ähnlicher Weise ergibt die Verseifung von 2-Carbäthoxy-2-carbäthoxymethyl-dioxan-(1.3) 1.3-Dioxo-2.6.10-trioxaspiro-[5.4]-decan. Pentaerythrit liefert bei der Rk. in guter Ausbeute 3.9-Dicarbäthoxymethyl-2.4.8.10-tetraoxaspiro-[5.5]-hendecan. Als Katalysatoren wurden NaHSO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> u. AlCl<sub>3</sub> verwendet. Bei der Umsetzung von α,α-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester mit Äthylenglykol wurde ein Additionsprod. nebenst. Struktur erhalten.



Versuche: Die nachst. beschriebenen Dioxolane u. Dioxane wurden dargestellt durch Fraktionierung äquimol. Mengen Glykol u. β-Äthoxyacrylsäureäthylester oder β,β-Diäthoxypropionsäureäthylester bei Ggw. von 0,1 g NaHSO<sub>4</sub>, 1 cm<sup>3</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub> oder 1 g AlCl<sub>3</sub>: 2-Carbomethoxymethyl-dioxolan-(1.3), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,15</sub> 58—62°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,180, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4337; 95% (Ausbeute). — 2-Carbäthoxymethyl-dioxolan-(1.3), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>3,0</sub> 72 bis 74°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,127, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4331; 65—87%. — 2-Carboxymethyl-dioxolan-(1.3), aus vorst. Ester beim Kochen mit wss. NaOH, F. 42—45°, Kp.<sub>2</sub> 115—120°. — 2-Methyl-dioxolan-(1.3), aus vorst. Säure beim Erhitzen auf 200°, Kp. 80,3, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,3976. — 2-Carbobutoxymethyl-dioxolan-(1.3), C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 88—90°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,061, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4360; 98%. — 2-Carbäthoxymethyl-4-methyl-dioxolan-(1.3), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 70—73°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,079, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4304; 71%. — 2-Carbäthoxymethyl-4-chlor-methyl-dioxolan-(1.3), C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>Cl, Kp.<sub>0,2</sub> 85—90°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,196, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4550; 81%. — 2-Carbäthoxymethyl-4-oxymethyl-dioxolan-(1.3) bzw. 5-Oxy-2-carbäthoxymethyl-dioxan-(1.3), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 116—119°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,188, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4550; 83%. — 2-Carbäthoxymethylthioxolan-(1.3), C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S, Kp.<sub>0,1</sub> 78—81°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,181, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4838; 43%. — 2-Carbäthoxymethyl-4.5-tetramethylendioxolan-(1.3), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,2</sub> 98°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,105, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4625; 54%. — 2-Carbäthoxymethyl-dioxan-(1.3), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 72—78°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,096, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4400; 85%. — 2-Carboxymethyl-dioxan-(1.3), C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, Kristalle, F. 60,5 bis 62,5°. — 2-Methyl-dioxan-(1.3), aus vorst. Säure bei der Dest. unter Atmosphärendruck, Kp. 105—111°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4130. — 2-Carbäthoxymethyl-4.4.6-trimethyl-dioxan-(1.3), C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,14</sub> 74—76°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 1,006, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4370; 79%. — 2-Carbäthoxymethyl-5-äthyl-5-butyl-dioxan-(1.3), C<sub>11</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,4</sub> 126—129°, D.<sub>20</sub><sup>20</sup> 0,999, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4500; 94%. — 3.9-Dicarbäthoxymethyl-2.4.8.10-tetraoxaspiro-[5.5]-hendecan, C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, Kristalle aus PaE., F. 79°, 96%. — 2-Carbäthoxy-2-carbäthoxymethyl-dioxolan-(1.3), C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, bei der Dest. äquimol. Mengen α,α-Diäthoxybernsteinsäurediäthylester u. Äthylenglykol bei Ggw. von CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H + BF<sub>3</sub> bzw. AlCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,3</sub> 110—116°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4441; 36% bzw. 85%. — 2-Carbomethoxy-2-carbomethyl-dioxolan-(1.3), C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>, aus α,α-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester u. Trimethylenglykol bei Ggw. von NaHSO<sub>4</sub>, Kp.<sub>0,5</sub> 109—110°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4550; 33%. — 2-Carbäthoxy-2-carbäthoxymethyl-dioxan-(1.3), C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, analog vorst. Verb. bei Ggw. von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>, Kp.<sub>0,1</sub> 116—125°, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4570; 65%. Liefert bei der Verseifung

1.3-Dioxo-2.6.10-trioxaspiro-[5.4]-decan, Kp.<sub>1</sub> 88—110°; 23%. — 3-Carbomethoxymethylen-2-oxodioxan-(1.4) (I), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>, bei der Dest. von α,α-Dimethoxybernsteinsäuredimethylester (1 Mol) mit Äthylenglykol (1 Mol) u. NaHSO<sub>4</sub>, Kristalle aus Bzl., F. 105,5—106,5°, Kp.<sub>3</sub> 178—186°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2741—42. Aug. 1949.) HILLGER. 850

G. H. Wagner und A. N. Pines, *Dichlorvinyltrichlorsilane*. Die Struktur der von AGRE (C.1950. I. 1345) als α,β-Dichlorvinyltrichlorsilan bezeichneten Verb. wird in Frage gestellt, da Vff. zwei Dichlorvinyltrichlorsilane darstellen, deren eines (I) innerhalb der Verstandsfehler die gleichen physikal. Eigg. wie die von AGRE dargestellte Verb. besitzt; bei kurzem Kochen mit Kalilauge bildet I 1.1-Dichloräthylen, Kp. 30,5, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,168, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4253, neben einem explosiblen Gas, vermutlich Chloracetylen, was nach folgendem Reaktionsmechanismus erklärbar ist: 1. OH<sup>-</sup> + SiCH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> → HO<sup>-</sup>Si<sup>-</sup> + (-)CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>; 2. (-)CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → CH<sub>2</sub>:CCl<sub>2</sub> + OH<sup>-</sup>; 3. (-)CH<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub> → CH<sub>2</sub>:CCl + Cl<sup>-</sup>. Die Verb. muß daher die Struktur eines β,β-Dichlorvinyltrichlorsilans, Kp.<sub>750</sub> 162,5—163°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,54, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4942, haben. Die zweite Verb. gibt bei gleicher Behandlung mit Kalilauge 1.2-Dichloräthylen, Kp. 56°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,245, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4501, neben dem explosiblen Gas (Chloracetylen?) u. muß daher das eigentliche α,β-Dichlorvinyltrichlorsilan, Kp.<sub>750</sub> 163,5 bis 164°, D.<sub>4</sub><sup>25</sup> 1,56, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4958, sein. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3567—68. Okt. 1949. Tonawanda, N. Y., Linde Air Prod. Co., Labor.) REISNER. 950

Herbert Hoyer, *Synthese des pan-Deutero-o-nitrophenols*. pan-Deuteroenzol (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) wird mit Distickstoffpentoxyd in CCl<sub>4</sub> zu schwerem Nitrobenzol nitriert, dieses mit KOD-Pulver in das Kaliumsalz des schweren o-Nitrophenols übergeführt, daraus mit D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> das pan-Deutero-o-nitrophenol u. durch Austausch des phenol. D gegen H das in der Hydroxylgruppe leichte o-Nitrophenol, C<sub>6</sub>D<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)OH, gewonnen. Die Ausführung dieser Rk. u. die Darst. größerer Mengen von KOD-Lauge, KOD-Pulver u. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird beschrieben.

Versuche: Distickstoffpentoxyd aus Diphosphorpentoxyd u. konz. Salpetersäure im Ozonstrom (Abb. der App.). — Nitrierung des C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in CCl<sub>4</sub> unter Kühlung bei -8 bis -10°; Ausbeute an pan-Deuteronitrobenzol 60%. — Darst. des KOD-Pulvers durch Einw. von D<sub>2</sub>O auf unter N<sub>2</sub> dreimal umgeschmolzenes K. Das entweichende D wird in einer mit Aktivkohle gefüllten Spezialbombe bei der Temp. des fl. N<sub>2</sub> aufgefangen. Entwässerung erfolgte bei 420° mit circulierendem Lampenstickstoff in einer geschlossenen App. (4 Abb.). — Umsetzung zwischen pan-Deuteronitrobenzol u. KOD-Pulver bei 46° (Temp. des sd. CS<sub>2</sub>) u. Ansäuern mit D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 Abb.). — Darst. der konz. D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durch Eintropfen von D<sub>2</sub>O in SO<sub>3</sub> unter Kühlung mit fl. Luft (1 Abb.). — Isotopenaustausch in der phenol. Gruppe des pan-Deutero-o-nitrophenols durch dessen Dest. mit leichtem Wasserdampf. (Chem. Ber. 83. 131—36. April 1950. Leipzig, Univ., Physikal.-chem. Inst.) KOCK. 1020

H. T. Hookway, *Die Reaktion zwischen Carbonsäurechloriden und Salzen der p-Toluolsulfinsäure*. Im Gegensatz zu KOHLER u. MACDONALD (1899), die beim Erhitzen einer äther. Lsg. von Benzoylchlorid (I) mit Natrium-p-toluolsulfinat (II) das α-Ketosulfon C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COSO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> bzw. dessen Hydrat erhalten haben wollen, wird festgestellt, daß äther. Lsgg. von I bzw. Acetylchlorid (III) beim Erhitzen mit II-Dihydrat unter Druck ein Thioisulfonat, das Di-p-tolyldisulfoxyd (IV), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>2</sub>SC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>, geben, wobei vermutlich das Säurechlorid zunächst zur Carbonsäure + HCl hydrolysiert wird; letzteres soll dann p-Toluolsulfinsäure freimachen, die schließlich zu IV reagiert. Sowohl bei Anwendung von p-Nitrobenzoylchlorid (V) als auch von Silber-p-toluolsulfinat (VI), das nicht wasserfrei erhalten wird, entsteht nur IV. IV reagiert beim Erwärmen mit NH<sub>2</sub>OH bzw. Phenylhydrazin in einem Acetatpuffer u. a. zum Di-p-tolyldisulfid.

Versuche: IV, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, beim 36std. Erhitzen von II-Dihydrat mit I in Ae. auf 100° im geschlossenen Rohr, Ausschütteln mit 3n Sodalg. u. Eindampfen der Ae.-Lsg., aus A., F. 78,5—79°; die Sodalg. gibt nach dem Ansäuern nahezu quantitativ Benzoesäure, F. 122°. IV wird auch wie vorst. mit III, beim 12std. Erhitzen wie vorst. mit V u. beim 12std. Erhitzen wie vorst. von I mit VI (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>SAg, dargestellt aus II u. AgNO<sub>3</sub>) erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3240—41. Sept. 1949. London, Battersea Polytechnic, Dep. of Chem.) REISNER. 1040

Henri Goldstein und René Brochon, *Über die 4-Nitro-2-äthoxybenzoesäure*. Es wird die Herst. von II, durch Oxydation von I, u. einiger II-Derivv. beschrieben. Der Äthylester entsteht auch durch energ. Äthylierung von III.

Versuche (FF. korrr.): 4-Nitro-2-äthoxytoluol (I), erhalten aus 4-Nitro-2-oxytoluol mit Äthyl-p-toluolsulfonat (Ausbeute 85%), wird mit KMnO<sub>4</sub> in wss. MgSO<sub>4</sub>-Lsg. in der Wärme oxydiert zu 4-Nitro-2-äthoxybenzoesäure (II), C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N, Nadeln aus W. oder verd. Essigsäure, F. 149°, leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln außer Petroläther. Methylester, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N, Nadeln aus Methanol, F. 72—73°, lösl. in A. u. Äther. Äthylester, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N,

Nadeln, F. 56°, lösl. in A. u. Ae.; entsteht auch aus 4-Nitrosalicylsäure (III) mit Diazoäthan in Ae. unter Kühlung; Ausbeute 68%. Chlorid, Prismen aus Bzl. unter Zusatz von PAe., F. 66°, leicht lösl. in Bzl., schwerer in Ae., sehr schwer in Petroläther. Amid, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus A., die sich von 165—180° in kub. Kristalle, F. 190°, umwandeln. Anilid, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 189°, wenig lösl. in Ae., lösl. in A., Eisessig, Bzl. u. heißem Aceton. (Helv. chim. Acta 32. 2331—33. 1/12. 1949. Lausanne, Univ., Labor. de Chimie organ.) SCHULENBURG. 1140

Henri Goldstein und René Brochon, Über die 4,5-Dinitro-2-äthoxybenzoesäure. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Nitrieren der 4-Nitro-2-äthoxybenzoesäure entsteht 4,5-Dinitro-2-äthoxybenzoesäure (II); die Konst. wird bewiesen durch Überführung in die bekannte 5-Nitro-2-äthoxybenzoesäure über deren 4-Aminoderiv. (III) sowie durch die Umwandlung in 5-Nitro-2,4-diäthoxybenzoesäure, deren Äthylester auch durch Äthylierung von 5-Nitro-2,4-dioxybenzoesäure erhalten wird. Die Beweglichkeit der 4-Nitrogruppe erlaubt auch ihren Ersatz durch die OH-, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH- u. H<sub>2</sub>NNH-Gruppe. Die letztere reagiert mit der 5-Nitrogruppe unter Bldg. eines Triazolderivats. Ebenso geht das prim. entstehende Phenylhydrazinderiv. leicht in die entsprechende Triazolverb. über.

Versuche (FF. korr.): 4,5-Dinitro-2-äthoxybenzoesäure (II), C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, aus 4-Nitro-2-äthoxybenzoesäure mit KNO<sub>3</sub> u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 0°; Ausbeute 90%; Nadeln aus W. oder 30%ig. Essigsäure, F. 164°, wenig lösl. in kaltem W., leicht in organ. Lösungsmitteln außer Chloroform. Methylester, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 96—97°, lösl. in A. u. Äther. Äthylester, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, abgeflachte Nadeln, F. 99°, lösl. in A. u. Äther. Chlorid, Prismen aus Bzl. nach Zusatz von PAe., F. 111°, lösl. in Bzl., weniger in Äther. Amid, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, abgeflachte Nadeln aus A., F. 215—216°, wenig lösl. in Ae. u. Bzl., lösl. in Eisessig, Aceton u. Eisessig. Anilid, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbliche Nadeln aus Aceton, F. 217°, schwer lösl. in Ae., lösl. in A. u. Bzl., leicht in Eisessig. — 5-Nitro-4-amino-2-äthoxybenzoesäure (III), C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, aus II mit konz. NH<sub>4</sub>OH u. vorsichtige Zers. des prim. gebildeten NH<sub>4</sub>-Salzes mit HCl; Ausbeute 64%; gelbe Flitter aus Essigsäure, F. 216°, wenig lösl. in W., Bzl. u. Ae., lösl. in A. u. Aceton. Acetylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, feine Nadelchen aus 20%ig. Essigsäure, F. 170—175°. III geht durch Diazotieren u. Behandeln mit A. über in 5-Nitro-2-äthoxybenzoesäure; Ausbeute 18%. — 5-Nitro-2,4-diäthoxybenzoesäure, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N, aus II durch Erwärmen mit alkoh. Kali auf 50° u. Zers. der K-Salzlsg. mit konz. HCl; Ausbeute 82%; abgeflachte Nadeln aus verd. A., F. 215—216°; wenig lösl. in W., Ae., Bzl., gut in heißem Aceton. Äthylester, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N, mit A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus A., F. 137°, lösl. in organ. Lösungsmitteln; entsteht zu 70% auch durch Behandeln von 5-Nitro-2,4-dioxybenzoesäure mit Diazoäthan in Äther. — 5-Nitro-4-oxy-2-äthoxybenzoesäure, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>N, aus II durch Erwärmen mit 2nNaOH u. Ansäuern der Lsg.; Ausbeute 68%; Nadeln aus W., F. 184°, leicht lösl. in organ. Lösungsmitteln, orangefarbene Lsg. mit verd. Alkalien. — 5-Nitro-4-dimethylamino-2-äthoxybenzoesäure, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, zu 89% aus II durch kurzes Erhitzen mit 33%ig. Dimethylamin u. Ansäuern, zitronengelbe Flitter aus A., F. 225°, wenig lösl. in Wasser. — 5-Nitro-4-anilino-2-äthoxybenzoesäure (6-Nitro-3-äthoxyäthylphenylamin-4-carbonsäure), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, aus II durch Erwärmen mit Anilin u. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. Ansäuern; Ausbeute 72%; lange orange Nadelchen aus A., F. 196°, lösl. in Bzl. u. Eisessig, wenig in Ae., unlösl. in Wasser. — 5-Nitro-4-hydrazino-2-äthoxybenzoesäure (6-Nitro-3-äthoxyphenylhydrazin-4-carbonsäure, I) aus II u. Hydrazinhydrat durch 1/2std. Erhitzen in A.; der anfangs weiße Nd. (Hydrazinsalz von II) geht schnell in das orange Hydrazinsalz von I über, das sich in A. wenig, in W. leicht löst; Fällung der Säure mit Essigsäure in Ggw. von Na-Acetat; Ausbeute 85%; orangefarbene Prismen, F. 210° (Zers.), leicht lösl. in heißem A., weniger in Ae., schwer in Wasser. Acetylderiv., C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, abgeflachte gelbe Nadelchen aus 50%ig. A., F. 238°; wenig lösl. in Ae., Bzl., lösl. in warmem W. u. A.; mit verd. Alkali wird die Lsg. rotviolett. — 6-Nitro-3-äthoxy-4-carboxyphenylhydrazon des Acetons, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus I durch 2std. Kochen mit Aceton u. Fällen mit W.; gelbe Flitter aus Aceton, F. 217°; lösl. in Aceton. — 6-Äthoxy-3-oxybenzotriazol-5-carbonsäure, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, quantitativ aus I durch kurzes Erhitzen mit 2nNaOH u. Ausfällen der anfangs roten, später schwarzbraunen Lsg. mit HCl; abgeflachte bräunliche Nadeln aus W., dann aus A.; Zers. > 200°; wenig lösl. in kaltem W., Ae., Bzl. u. Aceton, lösl. in A. u. Eisessig. — 5-Nitro-4-phenylhydrazino-2-äthoxybenzoesäure (6-Nitro-3-äthoxyhydrazobenzol-4-carbonsäure), C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, aus II durch Kochen mit alkoh. Lsg. von Phenylhydrazin u. Ausfällen mit viel angesäuertem W.; Ausbeute 78%; orangefarbene Nadelchen aus 70%ig. A., F. 180°, lösl. in Ae., Chlf., A. u. Eisessig. — 6-Äthoxy-2-phenyl-3-oxobenzotriazol-5-carbonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub>, quantitativ aus vorst. Verb. durch 2std. Kochen mit Eisessig u. Ausfällen mit W.; gelbliche Nadeln aus A., F. 197°, lösl. in Ae., Bzl. u. Aceton. (Helv. chim. Acta 32. 2334—39. 1/12. 1949.) SCHULENBURG. 1140

Dhirajlal N. Shah und Narsinh M. Shah, *Die Friedel-Crafts-Reaktion mit Oxybenzoesäuren*. Die FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von Acetylchlorid (I) oder Benzoylchlorid (II) mit Salicylsäure (III) verläuft n.; z. B. erhält man aus I u. III in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> 5-Acetyl-2-oxybenzoesäure (IV), ident. mit der aus Aspirin durch FRIESSche Verschiebung dargestellten Verbindung. Dagegen sind *p*-Oxybenzoesäure (V) u. *m*-Oxybenzoesäure (VI) sowie ihre Äthylester u. Methoxyderivate der FRIEDEL-CRAFTS-Rk. nicht zugänglich. Bei der Einw. von II auf V bzw. VI in CS<sub>2</sub> in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> tritt lediglich eine Veresterung der phenol. OH-Gruppe ein.

Versuche: 5-Acetyl-2-oxybenzoesäure (IV), durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> zu einer Lsg. mol. Mengen von I u. III in Nitrobenzol, aus verd. A. Nadeln, F. 217°. — 2-Oxy-5-benzoylbenzoesäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, Darst. analog IV, aus A. Nadeln, F. 214°. Methylester, F. 94°. — *p*-Benzoyloxybenzoesäure (VII), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, a) durch Zugabe von AlCl<sub>3</sub> zu einer gekühlten Lsg. von II u. V in CS<sub>2</sub>, übliche Aufarbeitung nach 24 Stdn.; b) aus V nach SCHOTTEN-BAUMANN, aus A. Platten, F. 225°. — Durch Umsetzung des Äthylesters von V wie unter VII a erhält man *p*-Benzoyloxybenzoesäureäthylester (F. 87—88°), aus VI unter gleichen Bedingungen *m*-Benzoyloxybenzoesäure (F. 152—153°). (J. Univ. Bombay [N. S.] 18. Nr. 3. Sect. A. 25—28. Nov. 1949. Ahmedabad, Gujrat Coll., M. R. Science Inst.) HENKEL. 1140

A. Buzas und C. Dufour, *Über die Herstellung von β-[p-Oxyphenyl]-isopropylmethylamin*. Anethol wird mit PbO<sub>2</sub> in Eisessig zum Glykoldiacetat CH<sub>3</sub>O C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> CH(OAc)CH(OAc)·CH<sub>3</sub> oxydiert, das mit 20% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in „Anisylacetone“ (*p*-Methoxyphenylacetone), Kp.<sub>22</sub> 145—147°, übergeführt wird. Dieses wird mit aktiviertem Al in Ggw. von CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> zu β-[*p*-Methoxyphenyl]-isopropylmethylamin (F. des Chlorhydrates 180—182°) red. u. letzteres mit 48% ig. HBr entmethyliert; aus der Reaktionsmischung wird mit NH<sub>3</sub> u. Chlf. β-[*p*-Oxyphenyl]-isopropylmethylamin, F. 165—167° (Sulfat, F. 282—284°) gewonnen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 139—40. Jan./Febr. 1950. Sorbonne, Labor. de Physiologie générale u. l'Inst. de Recherche Sci. sur le Cancer.) L. LORENZ. 1210

Robert L. Clarke und Aram Mooradian, *Pyrolyse einiger Aminosäuren*. Die Pyrolyse von α,α-Bis-[β-diäthylaminoäthyl]-α-phenyllessigsäure (I) bei 180—200° liefert statt des erwarteten Triäthylamins Diäthylamin u. α-Diäthylaminoäthyl-α-phenylbutyrolacton. Da α,α-Bis-[β-diäthylaminoäthyl]-α-phenylacetoneitril beim Erhitzen auf fast 300° (auch in Ggw. von wenig Diphenyllessigsäure) unverändert bleibt, wird angenommen, daß in Analogie zu der Zers. von Betainen der γ-Aminosäuren (WILLSTÄTTER u. KAHN, Ber. dtsch. Chem. Ges. 37. [1904.] 1853), die anionide Gruppe in der Formel (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CR·R'·CO·O<sup>-</sup> an der N—C-Bindung angreift unter gleichzeitiger Lactonbildg. u. Eliminierung von Diäthylamin. Beim Erhitzen von γ-Diäthylamino-α-phenylbuttersäure (II) auf ca. 210° bilden sich α-Phenylbutyrolacton u. Diäthylamin u. beim Erhitzen von γ-Diäthylaminobuttersäure erhält man γ-Butyrolacton neben einem undefinierten bas. Produkt. Bei der Pyrolyse von γ-Diäthylamino-α,α-diphenylbuttersäure (III) erfolgt hauptsächlich Decarboxylierung zu 1-Diäthylamino-3,3-diphenylpropan u. nur geringe Bldg. von α,α-Diphenylbutyrolacton, während δ-Diäthylamino-α,α-diphenylvaleriansäure (IV) ausschließlich zu 1-Diäthylamino-4,4-diphenylbutan decarboxyliert wird.

Versuche: α-Diäthylaminoäthyl-α-phenylbutyrolacton, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N, beim Erhitzen von I auf 210—222°, Kp.<sub>0,05</sub> 130—133°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5196; 84% (Ausbeute). — α-Phenylbutyrolacton, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, aus II analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,25</sub> 109—112°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5411; 73%. — γ-Butyrolacton, aus γ-Diäthylaminobuttersäure bei 225—230°, Kp. 210—212°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4372; 63%; als Nebenprod. entsteht eine Base vom Kp.<sub>0</sub> 130—133°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4574. — 1-Diäthylamino-3,3-diphenylpropan, C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N, aus III analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,09</sub> 111 bis 113°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5438; 75%. — α,α-Diphenylbutyrolacton, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kristalle aus Skelly C, F. 80—81°; 15%. — 1-Diäthylamino-4,4-diphenylbutan, C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N, aus IV bei 200—250°, Kp.<sub>0,05</sub> 118—120°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5398; 76%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2825—26. Aug. 1949. Rensselaer, N. Y., Sterling-Winthrop Res. Inst.) HILLGER. 1270

Charles C. Price, F. Lee Benton und Claude J. Schmidle, *Die Darstellung einiger 2-Arylbütadiene-(1.3)*. Die von BAKER (C. 1949. I. 180) beschriebene Umsetzung von α-Methylstyrol mit Formaldehyd in Eisessig + 13% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei der das Formal des 3-Phenylbutandiol-(1.3) [4-Methyl-4-phenyldioxan-(1.3)] (I) u. das Diacetat des 3-Phenylbutandiol-(1.3) neben beträchtlichen Mengen polymerer Prodd. erhalten wurden, haben Vff. dahingehend abgeändert, daß mildere Reaktionsbedingungen zur Anwendung kamen. Bei Verwendung von 0,17% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen hauptsächlich I, 4-Acetoxy-2-phenylbuten-(1) (II) u. 4-Acetoxy-2-phenylbutanol-(2). In Abwesenheit von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in sd. Acetanhydrid erhielten Vff. II u. mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> an Stelle von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> I. Bei der Pyrolyse von

II in Ggw. von Ni-Cr bei 530° oder bei der Einw. von geschmolzenem KOH auf II sowie bei der Pyrolyse von I über Ni-Cr oder in Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bzw. NaHSO<sub>4</sub> bei 150° erhält man das gewünschte 2-Phenylbutadien-(1.3) (III).

Versuche: 4-Methyl-4-phenyldioxan-(1.3) (I) als Hauptprod. bei der Umsetzung von Paraformaldehyd mit  $\alpha$ -Methylstyrol in Eisessig + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder in 85%ig. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 35–40°, Nadeln von campherartigem Geruch aus PAe., F. 39–40°, Kp.<sub>15</sub> 130 bis 135°, Kp.<sub>5</sub> 87–88°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5246. — 4-Acetoxy-2-phenylbuten-(1) (II) als Nebenprod. bei vorst. Rk. oder besser beim Kochen von  $\alpha$ -Methylstyrol mit Paraformaldehyd in Eisessig, Kp.<sub>15</sub> 140–145°, Kp.<sub>5</sub> 97–100°, Kp.<sub>1</sub> 85–95°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5251; liefert mit heißer wss. Alkalilauge 2-Phenylbuten-(1)-ol-(4), Kp.<sub>5</sub> 89–91°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5580. — 4-Acetoxy-2-phenylbutanol-(2), als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kp.<sub>5</sub> 141°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5161; liefert beim Kochen mit wss. alkoh. KOH 3-Phenylbutandiol-(1.3), Kp.<sub>0,5</sub> 108–110°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5349 u. beim Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat II, Kp.<sub>1</sub> 135–140°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5480. — 4-Methyl-4-p-tolyldioxan-(1.3), Bldg. analog I aus  $\alpha$ -Methyl-p-methylstyrol u. Paraformaldehyd in Eisessig bei Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Nadeln aus PAe., F. 42–43°, Kp.<sub>1</sub> 89–97°. — 4-Acetoxy-2-p-tolylbuten-(1), Bldg. analog II, Kp.<sub>5</sub> 94–96°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5246. — 2-Phenylbutadien-(1.3) (III), bei der Dest. von II unter 20 mm Druck über Ni-Cr bei 550°, Kp.<sub>15</sub> 55–60°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5484. Nimmt bei der Hydrierung unter Atmosphärendruck bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> 2 Mol Wasserstoff auf. — 2-p-Tolylbutadien-(1.3), Kp.<sub>5</sub> 50–55°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5455. — 2-[3.4-Dichlorphenyl]-butadien-(1.3), Kp.<sub>3</sub> 90–100°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5753. — 2-Phenyl-1.4.4a.9a-tetrahydroanthrachinon, beim Erhitzen von III mit Naphthochinon-(1.4) auf 95°, F. 144°. Die Lsg. in 0,2n alkoh. NaOH liefert beim Durchleiten von O<sub>2</sub> 2-Phenylanthrachinon, Kristalle aus A., F. 162–163°. — 2-p-Tolyl-1.4.4a.9a-tetrahydroanthrachinon, F. 154°. Gibt mit O<sub>2</sub> 2-p-Tolylanthrachinon (F. 176°). — 2-[3.4-Dichlorphenyl]-1.4.4a.9a-tetrahydroanthrachinon, F. 172°. Gibt mit O<sub>2</sub> 2-[3.4-Dichlorphenyl]-anthrachinon (F. 228°). — 4-Phenyl- $\Delta^4$ -tetrahydrophthalsäureanhydrid, beim Erhitzen von III mit Maleinsäureanhydrid in Bzl. auf 90°, Kristalle aus Bzl., F. 105° (J. Amer. chem. Soc. 71, 2860–62. Aug. 1949. Notre Dame, Ind., Univ., Dep. of Chem.)

HILLGER, 1410

E. T. Clapperton und W. S. MacGregor, Darstellung von Aryl $\alpha$ thinylnylcarbinolen. Vanillin (I), Veratrumaldehyd (II), 4-Athoxy-3-methoxybenzaldehyd (III) u. Piperonal (IV) werden bei Ausschluß von Feuchtigkeit durch Rk. mit HC : CNa in fl. NH<sub>3</sub> in 77–93% ig. Ausbeute in die entsprechenden Aryl $\alpha$ thinylnylcarbinole überführt. Vff. stellen fest, daß die Ggw. von nur 0,02 Mol W. bei der Rk. mit Benzaldehyd (V) die Ausbeute an Phenyl $\alpha$ thinylnylcarbinol (VI) von 79% auf 17,5% red., da infolge von Seiten-Rkk. N-freie Polymere, Benzoesäure u. Benzylalkohol entstehen, u. daß bei der Rk. von HC : CNa mit 9fachem Überschuß an V in Ggw. von überschüssigem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> VI in 139% ig. Ausbeute (berechnet auf Na) entsteht, da das Anion von VI u. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> im Gleichgewicht mit VI u. HC : C(–) stehen.

Versuche (Ausbeute in [ ]): Die Carbinole werden durch Einleiten von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in eine ammoniakal. Lsg. von Na, Hinzufügen des Aldehyds in abs. Ae., Versetzen mit NH<sub>4</sub>Cl, Abdampfen des NH<sub>3</sub> unter N<sub>2</sub> u. geeignete Abscheidung des Carbinols dargestellt. Die Acetylderiv. werden mit überschüssigem Acetanhydrid in Pyridin, die Hg-Deriv. nach dem Verf. von JOHNSON u. MCEWEN (C. 1926. I. 3046) gebildet. VI, aus V, abgetrennt durch fraktionierte Dest., F. 29–30°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5511; [79%]; Benzoylderiv., F. 82–84°; Hg-Deriv., F. 162–163°. — 4-Oxy-3-methoxyphenyl $\alpha$ thinylnylcarbinol, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, aus I, abgetrennt durch Fällung mit PAe., Kristalle aus Toluol, F. 83–84°; [77%]; Diacetylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, F. 93,5–94°. — 3.4-Dimethoxyphenyl $\alpha$ thinylnylcarbinol, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>, aus II, abgetrennt durch Filtration, Kristalle aus A., F. 99°; [78%]; Acetylderiv., C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, F. 42–42,5°; Hg-Deriv., C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>Hg, F. 147,5–150°; [91%]. — 4-Athoxy-3-methoxyphenyl $\alpha$ thinylnylcarbinol, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus III, abgetrennt durch Filtration, Kristalle aus A., F. 81–82,5°; [91%]; Acetylderiv., C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, F. 64,5–65°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5292; Hg-Deriv., C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>Hg, F. 140–142°; [96%]. — 3.4-Methylenedioxyphenyl $\alpha$ thinylnylcarbinol, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, aus IV, abgetrennt durch Fällung mit PAe. u. folgende Dest., F. 34,5–35°; n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> 1,5696; [93%]; Acetylderiv., C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>, F. 55,5–56,5°; n<sub>D</sub><sup>20,5</sup> 1,5375; Hg-Deriv., C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>Hg, F. 170–171°; [76%]. (J. Amer. chem. Soc. 71, 3234–35. Sept. 1949. Portland, Or., Univ., Dep. of Chem.)

REISNER, 1430

Philip Weiss, M. G. Cordasco und L. Reiner, Chloranalogue des Methadons. 2.2.2-Trichlor-1.1-bis-[p-chlorphenyl]-äthan („D.D.T.“) läßt sich durch Kochen mit KOH in Di $\alpha$ thylenglykol in Bis-[p-chlorphenyl]-essigsäure (I) überführen (vgl. GRUMMIT, BUCK u. EGAN, Org. Syntheses 26, [1946.] 21), aus deren Amid (II) beim Kochen mit Acetanhydrid Bis-[p-chlorphenyl]-acetonitril (III) entsteht. Durch Kochen des Nitrils mit alkoh. KOH resultiert I, während beim Kochen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> II regeneriert wird. Bei der Kondensation von p-Chlorbenzylcyanid mit p-Chlorbenzylchlorid in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> er-

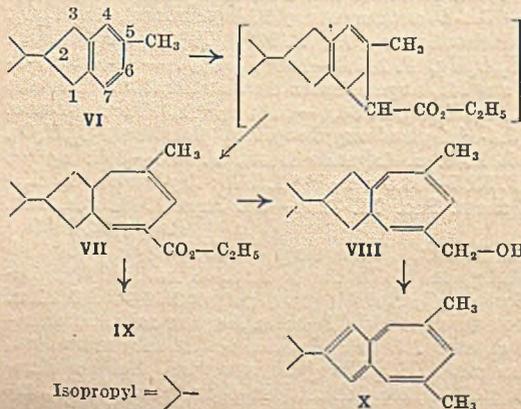
hält man  $\beta$ - $\gamma$ -Bis-[*p*-chlorphenyl]-propionitril (IV), das sich zu der entsprechenden Säure verseifen läßt. Bei der Umsetzung von III u. IV mit 2-Chlor-1-dimethylaminopropan bei Ggw. von NaNH<sub>2</sub> entstehen ölige Prodd., in denen VII. in Analogie zu den Beobachtungen von SCHULTZ u. SPRAGUE (C. 1948. II. 948) 4-Dimethylamino-2,2-bis-[*p*-chlorphenyl]-pentannitril (V) u. 4-Dimethylamino-2-[*p*-chlorphenyl]-2-[*p*-chlorbenzyl]-pentannitril (VI) u. die entsprechenden 3-Methylbutan-Isomeren vermuten. Durch Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·MgBr auf die Aminonitrile V u. VI wurden 6-Dimethylamino-4,4-bis-[*p*-chlorphenyl]-heptanon-(3) u. 6-Dimethylamino-4-[*p*-chlorphenyl]-4-[*p*-chlorbenzyl]-heptanon-(3) gewonnen. Die beiden chlosubstituierten Analogen des Methadons erwiesen sich im Mäusevers. als nicht sehr wirksam.

Versuche: Bis-[*p*-chlorphenyl]-essigsäure (I), aus 2,2,2-Trichlor-1,1-bis-[*p*-chlorphenyl]-äthan u. KOH in Äthylenglykol bei 135°, F. 166°; 83% (Ausbeute). — Bis-[*p*-chlorphenyl]-acetylchlorid, aus I u. SOCl<sub>2</sub> in sd. Benzol. — Bis-[*p*-chlorphenyl]-acetamid (II), C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ONCl<sub>2</sub>, beim Leiten von NH<sub>3</sub> in eine Lsg. des Chlorids in Bzl., Kristalle aus Bzl., F. 157—157,5°; 65%. — Bis-[*p*-chlorphenyl]-acetonitril (III), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>NCl<sub>2</sub>, aus vorst. Amid beim Kochen mit Acetanhydrid, Kristalle aus Ae., F. 91—92°. —  $\beta$ - $\gamma$ -Bis-[*p*-chlorphenyl]-propionitril (IV), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub>, beim Erhitzen von *p*-Chlorbenzylecyanid mit NaNH<sub>2</sub> in Toluol auf 50°, tropfenweisem Versetzen mit *p*-Chlorbenzylchlorid u. nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad, Kristalle aus A., F. 91—92°; 36%. —  $\beta$ - $\gamma$ -Bis-[*p*-chlorphenyl]-propionsäure, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus IV beim Kochen mit 50%ig. alkoh. KOH, Kristalle aus A., F. 163—165°; 69%. — 4-Dimethylamino-2,2-bis-[*p*-chlorphenyl]-pentannitril (V), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, beim Erhitzen von III mit NaNH<sub>2</sub> in Toluol auf 50°, tropfenweisem Versetzen der abgekühlten Lsg. mit 2-Chlor-1-dimethylaminopropan in Toluol u. nachfolgendem Erhitzen zum Sd., Öl; 48%. — 4-Dimethylamino-2-[*p*-chlorphenyl]-2-[*p*-chlorbenzyl]-pentannitril (VI), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, aus IV analog vorst. Rk., Öl; 54%. — 6-Dimethylamino-4,4-bis-[*p*-chlorphenyl]-heptanon-(3), C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>ONCl<sub>2</sub>, durch tropfenweise Zugabe einer äther. Lsg. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>MgBr zu V in Xylol u. Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad, Gummi; 37%; Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>ONCl<sub>2</sub>·HCl, aus Aceton + Ae., F. 126—127°; 65%. — 6-Dimethylamino-4-[*p*-chlorphenyl]-4-[*p*-chlorbenzyl]-heptanon-(3), C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>ONCl<sub>2</sub>, aus VI analog vorst. Rk., Öl; Hydrochlorid, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>ONCl<sub>2</sub>·HCl, F. 56—58° (J. Amer. chem. Soc. 71, 2650—52. Aug. 1949. Belleville 9, N. J., Wallace & Tierman Prodd., Inc., Res. Laborr.) HILGER. 1900

John W. Cusie, Eine Verbesserung der Darstellungsmethode von Amidon. Das bei der Amidon-Darst. als Zwischenprod. benötigte 4-Dimethylamino-2,2-diphenylvaleronitril (I) wurde durch Kondensation von 1-Dimethylamino-2-chlorpropanhydrochlorid (II) mit Diphenylacetonitril (III) u. NaOH dargestellt.

Versuche: I, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>: 1,5 Mol NaOH, 0,4 Mol III u. 0,5 Mol II wurden 6 bis 7 Stdn. erhitzt, das Reaktionsgemisch wurde mit Ae. extrahiert u. die organ. Schicht mit HCl ausgezogen. Die saure Lsg. wurde mit NaOH stark alkal. gemacht u. mit Ae. ausgezogen; Kp., 173—174°; F. 89—90° (Pae.); Ausbeute 45,7%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3546. Okt. 1949. Chicago, Ill., G. D. Searle and Co.) HILDEGARD BAGANZ. 2400

Herbert Arnold und Willi Spielmann, Darstellung des 5-Methyl-2-isopropyl- und des 5,7-Dimethyl-2-isopropylazulens. Weitere Untersuchungen der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Azulenen. Durch Ringschluß der Isopropyl-[4-methylbenzyl]-essigsäure (IV) zum 5-Methyl-2-isopropylindanon (V) u. nachfolgende CLEMMENSEN-Red. wurde 5-Methyl-2-isopropylindan (VI) dargestellt. Die Anlagerung von Diazoessigestern an VI, deren Möglichkeiten für die



verschied. Kekulé-Formen eingehend diskutiert werden, erfolgte an der Doppelbindung zwischen 6 u. 7 unter Bldg. von VII. Dessen Verseifung, Decarboxylierung u. Dehydrierung ergab nämlich 5-Methyl-2-isopropylazulen (IX), wie eindeutig aus der Rotverschiebung des Spektr. um 12 m $\mu$  gegenüber dem des 2-Isopropylazulens hervorgeht. Gleichzeitig erfolgt ein Übergang aus der II. Spektralgruppe, die im allg. alle 2-alkylierten Azulene umfaßt, in die I. Spektralgruppe (vgl. PLATTNER u. RONTGER, C. 1943. II. 319). Durch Anwendung des „methylierenden Diazoessigesterverf.“, d. h. durch Red.

von VII zum entsprechenden prim. Alkohol VIII u. Dehydrierung, wurde unter Wasserabspaltung u. Hydrierung der neu entstandenen extracycl. Doppelbindung durch Wasserstoffverschiebung aus dem Kern 5.7-Dimethyl-2-isopropylazulen (X) gebildet. Aus dem Spektr., das eine Rotverschiebung um durchschnittlich 15–20  $\mu$  der gesamten Bandenserie gegenüber IX zeigt, ist die 7-Stellung der 2. Methylgruppe eindeutig festgelegt, da ein Eintritt der Methylgruppe in 6-Stellung sich in einer Violettschiebung bemerkbar machen müßte. (Die genauen Spektraldaten vgl. im Original.)

Versuche: *p*-Xylylisopropylensäure (IV), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus *p*-Xylylisopropylmalonester durch 12std. Erhitzen mit wss.-alkoh. KOH u. Decarboxylierung, Kp.<sub>0,6</sub> 143 bis 154°; n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,4968. — 5-Methyl-2-isopropylindanon-(3) (V), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O, aus vorst. Verb. durch Überführung mittels SOCl<sub>2</sub> in *p*-Xylylisopropylacetylchlorid, Kp.<sub>25</sub> 150–160° u. Ringschluß mit AlCl<sub>3</sub> in Bzl., Kp.<sub>0,1</sub> 126–136°; n<sub>D</sub><sup>21</sup> 1,5165. — 5-Methyl-2-isopropylindan (VI), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>, aus V nach CLEMMENSEN, Kp.<sub>25</sub> 135–145°; Kristalle aus A., F. 40 bis 40,5°. — Durch Zutropfen von Diazoessigester zu VI bei 130° u. Steigen der Temp. innerhalb 2 Stdn. auf 160° u. 3std. Halten der Temp. wird das Diazoessigesteranlagerungsprod. VII gebildet. Kp.<sub>0,5</sub> 150–170°. — Red. vorst. Verb. mit Na in absol. A. nach BOUVEAULT-BLANC läßt den prim. Alkohol VIII sich ölig abscheiden, während die durch teilweise Verseifung gebildete entsprechende Carbonsäure als Na-Salz gelöst bleibt. VIII zeigt Kp.<sub>25</sub> 170–180°; n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,5221. — 5.7-Dimethyl-2-isopropylazulen (X). Durch Auftropfen von VIII auf 350° heiße 15%ig. Pd-Kohle wird X gebildet; die Reinigung erfolgt durch Verteilung zwischen 85%ig. Phosphorsäure u. PAe. u. Zerlegung des braunroten Phosphorsäureadduktes mit Eiswasser. Trinitrobenzolatl, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, braunschwarze Nadeln aus halb gesätt. alkoh. Trinitrobenzollsg., F. 117–118°. — 5-Methyl-2-isopropylazulen (IX), durch Ansäuern der Na-Salzlsg. der VIII entsprechenden Carbonsäure, die bei der Red. von VII erhalten wurde u. Isolierung der Carbonsäure als hochviscoses, violettbraunes Öl, das durch Dest. über 15%ig. Pd-Kohle decarboxyliert u. dehydriert wird. Nach Reinigung über 85%ig. Phosphorsäure wird IX als blauviolettstichiges Öl erhalten. Trinitrobenzolatl, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, braune Nadeln, F. 110–111°. (Chem. Ber. 83. 28–34. Febr. 1950. Frankfurt/Main, Chem. Abt. II des Chemotherapeut. Forsch.-Inst. „Georg-Speyer-Haus“.) PPMER. 2900

Philip S. Bailey und Wafai Wahid Hakki, Die Synthesen von 1.2-Dibenzoylbutan und 1.2-Dibenzoylbuten-(1) und die Reaktion von 1.2-Dibenzoylbuten-(1) mit Morpholin. Durch Umsetzung der Na-Verb. des Benzoylessigsäureäthylesters mit  $\alpha$ -Brombutyrophenon entsteht  $\alpha$ . $\beta$ -Dibenzoylvaleriansäureäthylester, der sich durch Hydrolyse u. nachfolgende Decarboxylierung in 1.2-Dibenzoylbutan (I) überführen läßt. In analoger Weise erfolgt die Bldg. von 1.2-Dibenzoylpropan (vgl. LAUER u. SPIELMAN, J. Amer. chem. Soc. 55. [1933.] 4928). Beim Erhitzen von I mit SnCl<sub>2</sub> + konz. HCl in Eisessig erhielten Vff. das nicht kristallisierende 3-Äthyl-2.5-diphenylfuran, das bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> in Eisessig 1.2-Dibenzoylbuten-(1) (II) liefert; letztgenannte Verb. läßt sich mit Zn-Staub u. Eisessig zu I reduzieren. II kondensiert sich mit Morpholin unter Bldg. von 1.2-Dibenzoyl-3-morpholinobutan (III), dessen Konst. durch Überführung in 3-[ $\alpha$ -Morpholinoäthyl]-2.5-diphenylfuran (IV) u. nachfolgende Oxydation mit HNO<sub>3</sub> zu 1.2-Dibenzoyl-3-morpholinobuten-(1) sichergestellt wurde. IV wurde ebenfalls aus dem bekannten 3-Acetyl-2.5-diphenylfuran synthetisiert durch Red. zu 3-[ $\alpha$ -Oxyäthyl]-2.5-diphenylfuran mit Al-Isopropylat, Ersatz der OH-Gruppe durch Cl mit äther. HCl u. nachfolgender Rk. mit Morpholin. Die in einer früheren Mitt. (LUTZ u. BAILEY, J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 2229) gegebene Erklärung für den Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Aminen mit 1.2-Dibenzoyl-1-alkenen wird in vorliegendem Fall ergänzt

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$$

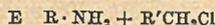
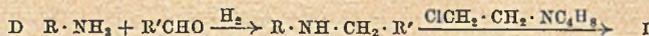
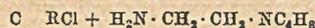
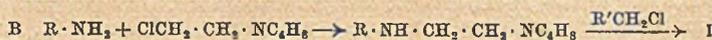
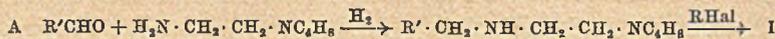
$$\text{II} \quad \begin{array}{c} | \\ CH_2-CH_3 \end{array} \quad \leftarrow \quad \begin{array}{c} | \\ CH-CH_3 \end{array} \quad \text{V}$$

durch Annahme der Bldg. eines Zwischenprod. (V), das dann das Amin addiert (s. nebenst. Formel). In Analogie zu der Umwandlung von trans-1.2-Dibenzoylpropan-(1) in das cis-Isomere durch Behandeln mit Triäthylamin (LUTZ u. BAILEY, l. c.) wurde II, dem auf Grund seiner Darst. die cis-Konfiguration zukommt, in gleicher Weise umzulagern versucht; das Reaktionsprod. konnte indessen nicht kristallin erhalten werden. Während 1.2-Dibenzoyl-3-morpholinobuten-(1) beim Aufbewahren oder rascher beim Schmelzen in 2-Phenyl-4-benzoylfuran übergeht, zers. sich 1.2-Dibenzoyl-3-morpholinobuten-(1) unter denselben Bedingungen unter Abspaltung von Morpholin. IV ist gegen heiße Säuren auffallend beständig, während das Diketon III durch Säuren, wie zu erwarten, entaminiert wird.

Versuche:  $\alpha$ -Brombutyrophenon, aus Butyrophenon u. Br<sub>2</sub> in Ae., gelbliches Öl. — 1.2-Dibenzoyl-1-carbäthoxybutan, aus vorst. Verb. u. Benzoylessigester in Na-Äthylat-lsg., Öl. — 1.2-Dibenzoylbutan (I), C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. beim Behandeln mit wss.-alkoh. NaOH, Kristalle aus A., F. 59–60°; 68% (Ausbeute). — 1.2-Dibenzoyl-1-carb-

äthoxypropan, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus α-Brompropiofenon u. Benzoylessigester in Na-Äthylatlg., Kristalle aus A., F. 104—105°; 22,5%. — 1.2-Dibenzoylpropan, analog I, F. 102 bis 104°; 92%. — 3-Äthyl-2.5-diphenylfuran, aus I beim Kochen mit SnCl<sub>2</sub> + konz. HCl in Eisessig, Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 132—136°; zeigt deutlichen Tyndall-Effekt. — 1.2-Dibenzoylbuten-(1) (II), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. bei der Oxydation mit HNO<sub>3</sub> in Eisessig, Kristalle aus A., F. 92—94°; 74%; entfärbt eine verd. Lsg. von KMnO<sub>4</sub> in Aceton. Liefert bei der Red. mit Zn-Staub in Eisessig auf dem Wasserbad I. Gibt mit Triäthylamin in Ae. ein öliges Produkt. — 1.2-Dibenzoyl-3-morpholinobutan (III), C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, aus II u. Morpholin bei Zimmertemp., Kristalle aus A., F. 120—122°; 64%. Liefert beim Kochen mit Eisessig ein in Säuren unlösl. Öl. — 3-[α-Morpholinoäthyl]-2.5-diphenylfuran (IV), aus vorst. Verb. u. Acetylchlorid bei Ggw. von überschüssiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Öl, 65%; Hydrochlorid, Kristalle; wird an der Luft ölig u. bei 1/4std. Kochen mit Essigsäure oder 6std. Kochen mit 6nHCl nicht verändert; Pikrat, C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Kristalle aus A. + Aceton, F. 175—177°. — 3-[α-Oxyäthyl]-2.5-diphenylfuran, bei der Dest. von 3-Acetyl-2.5-diphenylfuran mit Al-Isopropylatlg. u. nachfolgender Hydrolyse mit 6nHCl. — 3-[α-Chloräthyl]-2.5-diphenylfuran, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>OCl, aus vorst. Verb. u. äther. HCl, Kristalle aus Ligroin, F. 63—64°. Liefert mit Morpholin in Ae. IV. — 1.2-Dibenzoyl-3-morpholinobuten-(1), C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, aus IV u. HNO<sub>3</sub> in Eisessig, Kristalle aus A., F. 113 bis 115,5°. Zers. sich beim Aufbewahren oder Erhitzen unter Abspaltung von Morpholin. — Verss., 3-Chlor-2.5-diphenylfuran u. 2.5-Diphenyl-3-morpholinofuran mit Paraldehyd u. HCl in Eisessig umzusetzen, waren ohne Erfolg. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2886—89. Aug. 1949. Austin, Tex., Univ., Dep. of Chem.) HILLGER. 3051

Edward H. Lincoln, R. V. Heinzelmann und James H. Hunter, *Histaminantagonisten*. 6. Mitt. *Pyrrolidyläthylaminoderivate*. (5. vgl. WRIGHT, C. 1950. I. 709.) Eine Anzahl tert. Pyrrolidyläthylamine vom Typ I wurden synthetisiert u. auf ihre Antihistaminwrkg. R'·CH<sub>2</sub> untersucht. Im allg. ist die Aktivität dieser Pyrrolidyläthylaminverb. gering. Die wirksamsten Glieder dieser Reihe sind nur ungefähr 1/4 so akt. wie [β-Dimethylaminoäthyl]-benzylpyridyl-(2)-amin. Die tert. Amine wurden nach einer der untenst. Methoden dargestellt. Im allg. erwies sich Meth. A in bezug auf Ausbeute u. Leichtigkeit der Reinigung als am geeignetsten. Die tert. Amine wurden erhalten durch Alkylierung der entsprechenden sek. Aminoverbb. in Ggw. von NaNH<sub>2</sub> in Bzl. oder Xylol oder in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ohne Lösungsmittel. Die meisten Basen wurden in Form ihrer Citrate charakterisiert, da dieselben im Gegensatz zu den Hydrochloriden relativ wenig hygroskop. sind. Amine, die den Furanring enthalten, erwiesen sich Mineralsäuren gegenüber nicht so unbeständig, wie nach den Beobachtungen bei den Verb. in der Äthylendiaminreihe anzunehmen war.



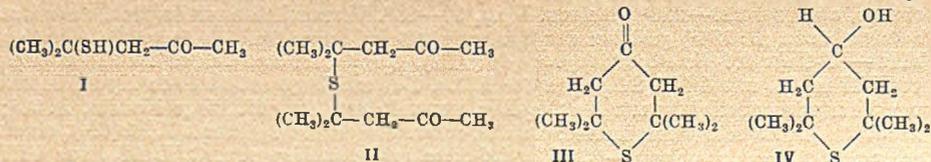
Versuche: N-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-p-methoxybenzylamin, bei der Hydrierung einer Lsg. von Anisaldehyd u. β-Pyrrolidyl-(1)-äthylamin in A. bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> unter Druck Meth. A., Öl, Kp.<sub>0,3</sub> 135—138°; 62% (Ausbeute). Dihydrochlorid, C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>·2HCl (Kristalle, F. 208—208,5°). — N-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-furfuryl-(2)-amin, analog vorst. Rk., Kp.<sub>0,3</sub> 94—97°; 60%. Dihydrochlorid, F. 212°. — N-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-phenyl-(2)-amin, analog vorst. Rk., Kp.<sub>0,4</sub> 92—102°; 74%. Dihydrochlorid, F. 209 bis 210°. — N-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-pyridyl-(2)-amin, aus 2-Aminopyridin u. β-Pyrrolidyl-(1)-äthylchlorid bei Ggw. von NaNH<sub>2</sub> in sd. Xylol (Meth. B; 55%) oder aus β-Pyrrolidyl-(1)-äthylamin u. 2-Brompyridin bei 120° (Meth. C; 74%), Kp.<sub>0,22</sub> 123—124°, Kp.<sub>7</sub> 148°. Hydrochlorid, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>·HCl, F. 148—149°. — N-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-pyrimidyl-(2)-amin (Meth. B), Kp.<sub>0,55</sub> 123—125°; (32%). Pikrat, F. 155,5—157°. — N-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-phenylamin (Meth. B in Ggw. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Kp.<sub>0,15</sub> 128—129°; 74%. Dihydrochlorid, F. 173—175°. — N-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-cyclohexylamin, durch reduktive Aminierung von β-Pyrrolidyl-(1)-äthylamin u. Cyclohexanon in A. bei Ggw. von PtO<sub>2</sub> unter Druck, Kp.<sub>0,3</sub> 93—95°; 66%. Dihydrochlorid, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>·2HCl, F. 210°. — N-[β-Furfuryl-(2)]-pyridyl-(2)-amin, beim Kochen von Furfural u. 2-Aminopyridin

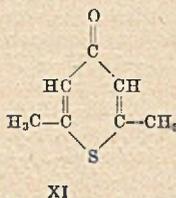
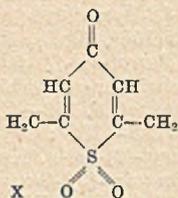
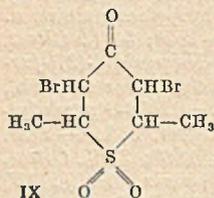
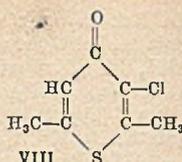
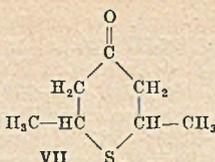
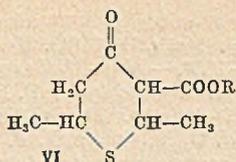
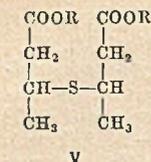
in Bzl. u. nachfolgender Red. der entstandenen gelben SCHIFFSchen Base (F. 87,5°) mit H<sub>2</sub> bei Ggw. von RANEY-Ni in A. unter Druck (Meth. D; 14%). *Hydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>·ON<sub>2</sub>·HCl, Kristalle aus A. + Essigester, F. 164—165°. — *N*-[*p*-Methoxybenzyl]-pyridyl-(2)-amin, analog vorst. Verb., F. 94—97°; 53%. *Hydrochlorid*, F. 161—162°. — *Di*-[*th*enyl-(2)-amin, beim Erhitzen von Thenyl-(2)-amin u. Thenyl-(2)-chlorid auf 100° (Meth. E), Kp.<sub>12,0</sub> 171—181°; 55%. *Hydrochlorid*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>·HCl, F. 240—241° (Zers.). — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-phenylthienyl-(2)-amin, durch tropfenweise Zugabe von Thenyl-(2)-chlorid zu einer Mischung von *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-phenylamin u. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 100° u. nachfolgendem Erhitzen auf 160°, Kp.<sub>1,5</sub> 198—199°; 51%. *Citrat*, C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S, Kristalle, F. 126—130°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[pyridyl-(2)]-furfuryl-(2)-amin, Darst. dieser u. der nachst. beschriebenen Verb. analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,25</sub> 149—153°; 29%. *Citrat*, F. 133—138°. *Dipikrat*, F. 152—154°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[pyridyl-(2)]-thienyl-(2)-amin, Kp.<sub>0,5</sub> 155—165°; 29%. *Citrat*, F. 111—113°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[chinolyl-(2)]-furfuryl-(2)-amin, Kp.<sub>1,6</sub> 188°; 38%. *Citrat*, F. 135—136°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[chinolyl-(2)]-thienyl-(2)-amin, Kp.<sub>0,2</sub> 155 bis 160°; 22%. *Hydrochlorid*, F. 246,5—247,5°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-cyclohexylthienyl-(2)-amin, Kp.<sub>0,2</sub> 153—154°; 48%. *Citrat*, F. 95—97°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*di*-thienyl-(2)-amin, Kp.<sub>0,25</sub> 167—170°; 66%. *Citrat*, F. 97—100°. *Dipikrat*, F. 176—177°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[pyridyl-(2)]-5-chlorthienyl-(2)-amin, beim Kochen von [β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-[pyridyl-(2)-amin mit überschüssigem NaNH<sub>2</sub> im Bzl., Versetzen der abgekühlten Lsg. mit 5-Chlorthienyl-(2)-chlorid u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden, gelbes Öl, Kp.<sub>0,1</sub> 168—172°; 56%. *Citrat*, C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>ClS, Kristalle aus A. + Essigester, F. 117—118°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[*p*-methoxybenzyl]-pyridyl-(2)-amin, Darst. dieser u. der nachst. beschriebenen Verb. analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,2</sub> 193—193°; 76%. *Hydrochlorid*, F. 169,5—171,5°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[*p*-methoxybenzyl]-pyrimidyl-(2)-amin, Kp.<sub>0,6</sub> 203—206°; 54%. *Hydrochlorid*, F. 135—136°. — *N*-[β-Pyrrolidyl-(1)-äthyl]-*N*-[pyrimidyl-(2)]-5-chlorthienyl-(2)-amin, Kp.<sub>0,23</sub> 180 bis 181,5°; 18%. *Citrat*, F. 125—126°. — *N,N*-Bis-[β-pyrrolidyl-(1)-äthyl]-thienyl-(2)-amin Kp.<sub>0,15</sub> 178—179°; 28%. *Citrat*, F. 150—151°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2902—05. Aug. 1949. Kalamazoo, Mich., Res. Laborr. of the Upjohn Comp.) HILLGER. 3091

P. Karrer, M. Suter und P. Waser, *L*-Histidinol. Aus *Dibenzoylhistidinmethylester* entsteht durch Red. mit LiAlH<sub>4</sub> *Monobenzoyl-L-histidinol* (I), das durch Verseifung in *L*-Histidinoldihydrochlorid (II) übergeführt wird. Pharmakolog. zeigt II eine ähnliche Wrkg. wie *Histamin*, jedoch erst in ca. 3000 mal größerer Dosis.

Versuche: *Monobenzoyl-L-histidinol* (I), C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, der Kolben einer SOXHLET-App. wird mit LiAlH<sub>4</sub> u. Ae., die Hülse mit *Dibenzoyl-L-histidinmethylester* (Darst. nach GERNGROSS, C. 1920. I. 219) beschickt u. 7 Stdn. erwärmt. Hierauf wird feuchter Ae. u. dann W. zugesetzt. Der entstandene Nd. wird abgeseigt u. 2 mal mit sd. W. extrahiert, F. 207—208°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> —47,6° (absol. A.). *Diovalat*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>N<sub>3</sub>, aus I u. Oxalsäure-Lsg. in absol. A., Kristalle aus absol. A., F. 172—173°. — *L*-Histidinoldihydrochlorid (II), C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, aus I u. 18%ig. wss. HCl nach 1½std. Kochen, Kristalle aus A. (mit Ae.-Zusatz), F. 193—195°; [α]<sub>D</sub><sup>21</sup> —3,98° (W.). (Helv. chim. Acta 32. 1936—38. 15/10. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) MOHR. 3102

F. Arndt, *Thiapyrone, Penthianone und verwandte organische Schwefelverbindungen*. (Vgl. C. 1950. II. 748.) Die vom Vf. in Breslau begonnenen u. zum Teil in den Dissertationen von SCHWARZ (1927), MARTIUS (1932) u. ARON (1935) niedergelegten Verss. wurden mit LOEWE u. GINKÖK in Istanbul ergänzt u. weitergeführt. Das auf verschied. Wegen erstrebte u. erreichte Ziel war die Synth. des 1-Thia-2,6-dimethylpyrrons-(4) (XI), des ringgeschwefelten Analogens des bekanntesten γ-Pyrone-Derivats. — Teil I: *Penthianone* (1-Thiapyranone) (mit R. Schwarz, L. Loewe u. R. Ginkök). Bei der Einw. von H<sub>2</sub>S auf *Mesityloxid* in A. unter Zusatz von KOH entsteht *Diacetonmercaptan* (I) neben *Bisdiaacetonsulfid* (II). Aus *Phoron* erhält man analog das 2,2,6,6-Tetramethylpenthianon-(4) (III) u. geringe Mengen eines Nebenprod., vermutlich des cycl. Disulfids. — Durch Red. von III nach CLEMMENSEN entsteht das *Penthianol* IV bzw. das völlig hydrierte 2,2,6,6-Tetramethyl-



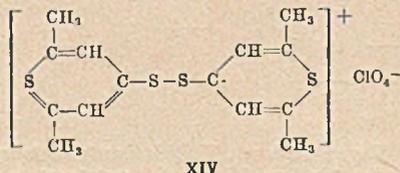
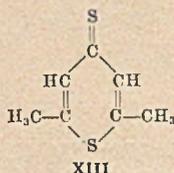
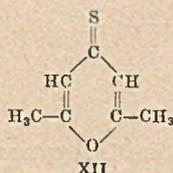


*penthian*. Durch innere CLAISEN-Kondensation wird der *Thio-di-(β-buttersäure)-methylester* (V) in das *Penthianonderiv.* VI umgewandelt (der analoge Äthylester gab nur schlechte Ausbeuten). Durch Verseifung u. Decarboxylierung

erhält man aus VI das *2.6-Dimethylpenthianon-(4)* (VII) in einer festen u. einer öligen Modifikation. Beim Behandeln mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  liefern beide das gleiche *3-Chlor-2.6-dimethyl-1-thiapyron-(4)* (VIII); das gesuchte XI entsteht dabei nicht. VIII ist infolge des Cl-Geh. nur schwach basisch. Oxydation von VII mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. Bromieren liefert das Sulfon IX, das durch HBr-Abspaltung in das *2.6-Dimethylthiapyronsulfon* X übergeführt wird.

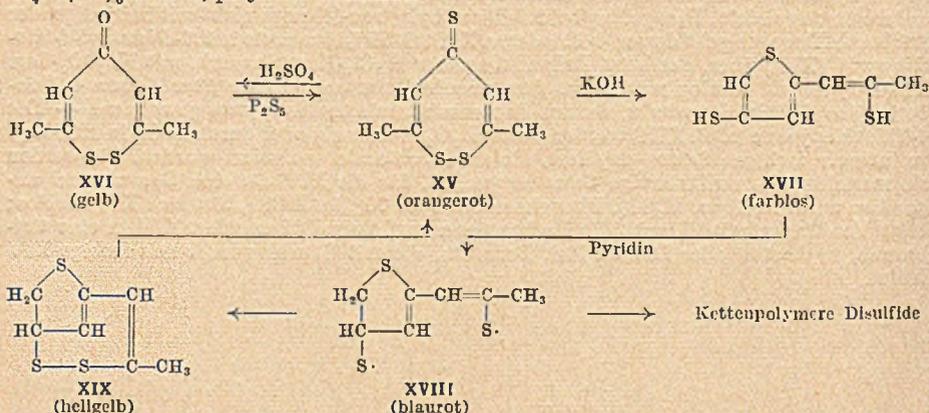
Versuche: *Diacetonmercaptan* (I),  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OS}$ : In die sd. Lsg. von Mesityloxyd in 96%ig. A. wurde nach Zusatz von 0,5% KOH 5–6 Stdn. ein  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom geleitet. Man gießt in W., säuert mit HCl an, extrahiert mit Ae. u. entzieht der Äthylätherlsg. das Mercaptan I mit  $2\text{nNaOH}$  u. säuert wieder an, farbloses Öl,  $\text{Kp.}_{12}$  55°, unlösl. in W.; völlige Reinigung über das Semicarbazon; riecht in großer Verdünnung intensiv u. anhaftend wie der Urin männlicher Katzen; *Semicarbazon*,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$ , F. 160°. — Durch Oxydieren der alkal. Lsg. von I mit  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  erhält man das *Disulfid* als gelbliches Öl,  $\text{Kp.}_{14}$  170–180° (Zers.). — *Bisdiaetonosulfid* (II),  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$ , in der obigen mit NaOH extrahierten Äthylätherlsg. enthalten,  $\text{Kp.}_{16}$  140°, aus PAe. Kristalle, F. 82–83°. — *2.2.6.6-Tetramethylpenthianon-(4)* (III),  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}$ , aus Phoron u.  $\text{H}_2\text{S}$  wie vorst., campherartig riechendes Öl,  $\text{Kp.}_4$  74°,  $\text{Kp.}_{13}$  93°,  $\text{Kp.}_{16}$  98°. Beim Kochen mit NaOH Zers. unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3\text{S}$ , F. 216°. — *1.1.5.5-Tetramethylpentanon-(3)-disulfid-(1.5)* (?),  $\text{Kp.}_{13}$  120–125°, F. 21–22° (aus Ae.), wurde aus der mit NaOH extrahierten Äthylätherlsg. des rohen Ansatzes von III erhalten. — *2.2.6.6-Tetramethylpenthianonsulfon*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ , durch Oxydation von III mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig, aus W. Kristalle des *Halbhydrats*, F. 68°, das beim Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  das *wasserfreie Sulfon* vom F. 90° liefert. — *2.2.6.6-Tetramethylpenthianol-(4)*, (IV),  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{OS}$ , u. *2.2.6.6-Tetramethylpenthian*,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}$ , entstehen bei der Red. von III nach CLEMENSEN je nach den Bedingungen in wechselnden Mengenverhältnissen. Trennung durch mehrfache fraktionierte Dest.; IV,  $\text{Kp.}_2$  60–62°, F. 69–70°, aus PAe. seidige Nadelchen; *Phenylurethanderiv.*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NS}$ , F. 120° (aus A.); das völlig hydrierte *2.2.6.6-Tetramethylpenthian* ist ein Öl von karotenartigem Geruch,  $\text{Kp.}_{11}$  61°. — *β-Chlorbuttersäuremethylester*, durch Sättigen einer methanol. Lsg. von Crotonsäure mit HCl-Gas unter Kühlung, 24 Stdn. Stehenlassen, Gießen in W., mehrfaches erneutes Sättigen der öligen Schicht mit HCl bei –20° unter Druck, Waschen mit W. u. verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. u. Dest.,  $\text{Kp.}_{15}$  60°. — *Thio-di-(β-buttersäure)-methylester* (V),  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ , aus vorst. durch Eintragen in mit  $\text{H}_2\text{S}$  halbesätt. Na-Methylatlg., schweres Öl von schwachem, unangenehmem Geruch,  $\text{Kp.}_{13}$  152°. — *2.6-Dimethylpenthianoncarbonsäuremethylester-(3)* (VI),  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ , aus V in Ae. durch rasches Zugeben von  $\text{NaNH}_2$  in 55–60%ig. Ausbeute, lange Nadeln, F. 86° (aus Methanol). Ruft auf der Haut lästige Exzeme hervor. In  $2\text{nNaOH}$  langsam aber reichlich löslich. — Die Mutterlaugen von VI enthalten ein Öl,  $\text{Kp.}_{14}$  120–144°, das vielleicht eine stereomere Form ist. Es red.  $\text{FeCl}_3$  u. löst sich in NaOH; die daraus durch Ansäuern erhaltene Säure gibt ein gelbes Bleisalz, wie man es aus der Kristallform von VI nicht erhält. — *2.6-Dimethylpenthianon-(4)* (VII),  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{OS}$ : Die feste Modifikation entsteht bei 45 Min. Erhitzen von VI mit W. auf 170–180°.  $\text{Kp.}_{16}$  93–94°, F. 38,5°. Seidige Nadelchen von mentholartigem Geruch; *Semicarbazon*,  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3\text{S}$ , F. 196°. Die fl. Modifikation wird ebenso, aber bei 210–220° erhalten.  $\text{Kp.}_{16}$  97–98°. Vermutlich uneinheitlich, denn das Semicarbazon (F. 184°) gibt bei der Spaltung mit HCl zum Teil die feste Modifikation VII. — *3-Chlor-2.6-dimethylthiapyron-(4)* (VIII),  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OClS}$ , aus beiden Modifikationen von VII in Ae. mit 4 Mol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in der Kälte. Das zunächst entstehende Hydrochlorid von VIII wird vorsichtig mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. neutralisiert. Aus W. lange Nadeln, F. 96°; leicht lösl. in A., sehr wenig in Ae.; die wss.-schwefelsäure Lsg. gibt mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen gelben krist. Niederschlag. — *3-Chlor-2.6-dimethyl-4-thiothiapyron*,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClS}_2$ , aus VIII

durch kurzes Kochen der Benzollsg. mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, aus A. dunkelbraunrote Kristalle mit blauem Glanz, F. 108°. — 2,6-Dimethyl-3,5-dibrompenhianon-(4)-sulfon (IX), C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>S, aus VII (feste Modifikation) in Eisessig mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in der Kälte über das Sulfon von VII, das sich nicht kristallisieren ließ. Behandlung des Rohprod. in Eisessig mit 2 Mol Br<sub>2</sub>. Der mit Ae. gewaschene Nd. zeigte F. 250° (Zers.); verfärbt sich beim Stehenlassen violett. — 2,6-Dimethylthiapyronsulfon (X), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S, aus IX durch kurzes Kochen mit Pyridin, F. 142° (aus W.). In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rosa Halochromie. 2n NaOH löst mit violetter Farbe; beim Ansäuern braunes Zersetzungsprodukt. — Teil II: Thiapyrone aus schwefelfreien Pyronen (E. Aron). — Da Thiapyrone gegen Alkali stabiler sind als ihre O-Analogen, die gewöhnlichen Pyrone, wurde versucht, letztere unmittelbar durch Behandeln mit KSH-Lsg. in erstere umzuwandeln. Dies gelang bei 2,6-Dimethylpyron-(4) noch nicht mit befriedigender Ausbeute. Dagegen geht dessen 4-Thioderiv. XII mit 50% Ausbeute in 2,6-Dimethyl-4-thiothiapyron (XIII) über, das beim Behandeln seiner HgCl<sub>2</sub>-Komplexverb. mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. XI (s. I) liefert. Analog wurde aus dem unsubstituierten γ-Pyron über dessen 4-Thioderiv. das 4-Thiothiapyron u. daraus das unsubstituierte Thiapyron gewonnen. — Die 4-Thiothiapyrone (z. B. XIII) werden durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig oder durch FeCl<sub>3</sub> in HCl-Lsg. zu intensiv farbigen Salzen oxydiert, die als Perchlorate analysiert wurden. Sie werden als merichinoide, radikalartige Salze angesehen, für die XIV als eine Grenzformel angegeben wird. In konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Phosphorsäure oder 70%ig. HClO<sub>4</sub> löst sich XIV farblos; beim Verdünnen mit W. tritt die Farbe wieder auf. 2n NaOH wandelt XIV in eine tiefbraune, in Aceton oder Dioxan lösl. Base um, die mit Säuren wieder das farbige XIV bildet.

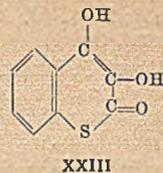
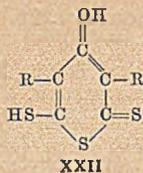
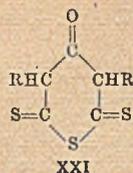
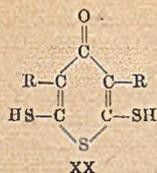


Versuche: 2,6-Dimethylthiopyron-(4) (XII), aus 2,6-Dimethyl-γ-pyron durch Kochen mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Bzl. (vgl. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 52. [1919.] 1535), aus Methanol, F. 145°. — 2,6-Dimethyl-4-thiothiapyron (XIII), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, aus XII durch kurzes Kochen mit alkoh. KSH-Lsg., Reinigung des Rohprod. durch Lösen in heißer konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ausfällen mit W., aus Ligroin orangefarbene Kristalle, F. 116–117°. — 4-Thiothiapyron, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, wie das vorst. Prod. aus 4-Thiopyron u. alkoh. KSH-Lsg., Extraktion mit CHCl<sub>3</sub>, aus Ligroin orangefarbene Kristalle, F. 47°; gibt mit FeCl<sub>3</sub> in HCl intensiv schwarzgrüne Färbung (merichinoide Salz analog dem unten beschriebenen XIV). — 2,6-Dimethylthiapyron (XI), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>OS: Das aus XIII u. HgCl<sub>2</sub> in Ae. hergestellte hellgrüne komplexe Addukt wird 10 Min. mit nNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. gekocht, das Filtrat mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, Extrakt eingedampft, Rückstand im Vakuum sublimiert. Nadeln, F. 104°, in W. etwas weniger, in Pyridin besser lösl. als das gewöhnliche 2,6-Dimethylpyron. Bei der Oxydation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Eisessig entsteht das Sulfon X (s. I). — Merichinoide Perchlorat (XIV), (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, aus XIII in konz. HCl durch Versetzen mit wss. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. u. kurzes Kochen. Die zunächst erhaltene FeCl<sub>3</sub>-Komplexverb. wird in W. gelöst (tiefblau) u. mit HClO<sub>4</sub> gefällt. Schwarzblaues krist. Pulver mit kupferigem Glanz. — Merichinoide Perchlorat aus XII, (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>OS)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, analog vorst., schwarzrotes Pulver mit grünem Glanz, Lsg. in W. tiefrot. — Teil III: Umlagerungen schwefelhaltiger Ringsysteme (C. Martius). Beim Behandeln von Diacetylaceton mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in sd. Bzl. oder CS<sub>2</sub> können außer dem bereits von ARNDT u. NACHTWEY (Ber. dtsh. chem. Ges. 58. [1925.] 1633) aus der Lsg. isolierten Hauptprod., das als cycl. Disulfid XV angesehen wird, beim Aufarbeiten des Rückstands auch XII u. XIII gewonnen werden. — Das orangefarbene XV wird von 70%ig. HClO<sub>4</sub> oder 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter H<sub>2</sub>S-Abspaltung in ein gelbes Prod., vermutlich XVI umgewandelt, das beim Behandeln mit P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in Bzl. wieder in XV übergeht. Mit kochender alkoh. KOH entsteht schließlich eine braune, mit W. verdünnbare Lsg., aus der mit Säuren ein nahezu farbloses Dimercaptan ausfällt. Es ist mit Dimethylsulfat zu einem Dimethyläther, mit Benzylchlorid zu einem Dibenzyläther alkylierbar u. gibt mit Pb- u. Hg-Salzen charakterist. Niederschläge. Im Dibenzyläther sind nur zwei S-Atome zu SO<sub>2</sub>-Gruppen oxydierbar; das dritte scheint thiophenartig gebunden zu sein. Der Dibenzyläther gibt die Indophenin-Rk; beide Äther werden von HgCl<sub>2</sub> mercuriert, ohne Komplexe zu bilden. Deshalb wird für das Dimercaptan die Konst. eines Thiophen-Deriv. XVII angenommen. Die Bldg. von XVII aus XV ist allerdings bisher ohne Analogie; es müßte eine CH<sub>3</sub>-Gruppe die zur Spaltung der Disulfidbrücke benötigten beiden H-Atome liefern, wozu die „Aromatisierungstendenz“ des Thiophenringes die Energie zu liefern hätte. XVII gibt mit kaltem

Pyridin oder auch in einem gewissen wss. pH-Bereich vorübergehend eine blaurechte Färbung, die unter Vorbehalt der Bldg. eines *Dithiyls* XVIII zugeschrieben wird; dabei würden die SH-Gruppen zu radikal. Thiyl-Gruppen oxydiert u. der Thiophenring halbseitig hydriert. Dafür spricht, daß die blaurote Pyridinlsg. beim Erwärmen ein hellgelbes Prod. von *Disulfid*-Charakter liefert, für das die Konst. XIX möglich ist. Bei weiterem Kochen wird XIX wieder in das orangefarbene XV zurückverwandelt. Alle Umwandlungen verlaufen auch unter Luftabschluß. — Konzentrierte Lsgg. von XVII ergeben an Stelle von XV hellgelbe, amorphe, glasige Massen, offenbar infolge zwischenmol. Kettenpolymerisation von XVIII über Disulfidbrücken. Entsprechend liefert die alkal. Lsg. von XVII mit  $K_4Fe(CN)_6$  braune, polymere Disulfide.



Versuche: „*Trithiodiacetylacetoncyclodisulfid*“ (XV) (?): Die aus Diacetylaceton mit der 3fachen Menge feingepulvertem  $P_2S_5$  durch 3std. Kochen in trockenem Bzl. erhaltene Lsg. wird vom „Rückstand“ dekantiert u. fraktioniert eingedampft. Die ersten Kristallportionen sind reines XV (aus Toluol orangefarbene Blättchen, F. 183—184°, in 70%ig.  $HClO_4$  mit gelber Farbe lösl., schwächer bas. als XIII). Aus den letzten Anteilen wird mit 20%ig.  $HCl$  etwas XII herausgelöst. Der „Rückstand“ enthält neben geringen Mengen XII u. XIII einen violetten, in Pyridin lösl. u. einen ziegelroten Stoff, beide phosphorhaltig u. nicht näher untersucht. — „*2,6-Dithiodiacetylacetoncyclodisulfid*“ XVI (?),  $C_8H_8OS_2$ , aus XV beim Erwärmen mit konz.  $H_2SO_4$ , aus Ligroin gelbe Kristalle, F. 104°; lösl. in heißem W. u. in starken wss. Säuren. Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub u.  $HCl$  den charakterist. Geruch von VII. Mit  $P_2S_5$  in Bzl. entsteht wieder XV. — *Dimercaptan* (XVII ?),  $C_8H_8S_3$ , durch Kochen von feingepulvertem XV mit methanol.  $KOH$  u. Ansäuern der bräunlichen, mit W. verdünnten Lsg., aus PAe. fast farblose Kristalle, F. 52°; an der Luft wenig beständig. Beim Lösen in Pyridin entsteht zunächst eine blaurote Färbung (XVIII ?), die beim Kochen in hellrötlichgelb (XIX ?) u. schließlich in orangefarbene übergeht. Dann ist wieder XV entstanden. — *Dibenzyläther des Dimercaptans* XVII,  $C_{21}H_{20}S_3$ , aus der Lsg. von XVII in alkoh. Na-Äthylat mit Benzylchlorid, aus PAe. kompakte, fast farblose Kristalle, F. 76°. Gibt in konz.  $H_2SO_4$  mit Ieatin über braun u. olivgrün eine intensiv blauviolette Färbung; mit W. wird ein tief blauroter Farbstoff ausgefällt (Indophenin-Rk.). Mit  $HgCl_2$  u. Na-Acetat in A. gibt der Dibenzyläther ein *Mercurierungsprod.*,  $C_{21}H_{20}S_3Hg_2Cl_2$  ( $H_{18}$ ? Der Referent), schwach gelbe, leichte in W. unlösl. Kriställchen, F. 175° (Zers.). — Beim Behandeln des Dibenzyläthers mit  $H_2O_2$  in Eisessig entsteht ein *Disulfon*  $C_{21}H_{20}O_4S_3$ , aus A. Kristalle, F. 176,5°. — *Dimethyläther des Dimercaptans* XVII,  $C_8H_{12}S_3$ , aus der Lsg. von XVII in 2nNaOH mit Dimethylsulfat, aus Methanol Kristalle, F. 47°; gibt mit  $HgCl_2$  u. Na-Acetat in Methanol ein *Mercurierungsprod.*  $C_8H_{12}S_3HgCl$ , aus Aceton dünne Blättchen, F. 172°. — Teil IV: „ $\alpha,\gamma$ -Pyron-Tautomerie“ und die *Thiapyrone* von Apitzsch. APITZSCH Ber. dtsh. chem. Ges. 37. [1904.] 1599; 38. [1905.] 2888; 41. [1908.] 4028) erhielt bei der Einw. von  $CS_2$  u.  $KOH$  auf Ketone der Zus.  $R-CH_2-CO-CH_2-R$  orangefarbene Verb., die er als *2,6-Dimercaptiothiapyrone* XX formulierte. Die daraus mit Dimethylsulfat oder Diazomethan erhaltlichen *Dimethyläther* sind wirkliche Thiapyrone XX (-SCH<sub>3</sub> statt -SH) (vgl. ANREIT u. BEKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 63. [1930.] 2394). Wegen der verschied. Farbe von XX u. dem Dimethyläther hielten SCHÖNBERG u. ASKER (J. chem. Soc. [London] 1945. 198; 1946. 604) die „Diketo“-Formel XXI statt XX für richtiger, wobei die Methylierbarkeit mit einer Tautomerie (XXI → XX) erklärt wurde. Auf Grund von Erfahrungen in der *bz*-kondensierten Reihe (vor allem beim *3,4-Dioxythiacumarin* XXIII,



vgl. ARNDT u. EISTERT, Ber. dtsch. Chem. Ges. 68. [1935.] 1572) wird nun für die APITZSCHEN Verbb. die Formel XXII vorgeschlagen, die ihre Farbe ebenso gut erklärt. In Lsg. besteht „ $\alpha$ - $\gamma$ -Pyron-Tautomerie“ XXII  $\rightleftharpoons$  XX analog der in der *bz*-kondensierten Reihe bei XXIII. Ähnliche Tautomerieverhältnisse wurden auch in der sauerstoff-analogen 4-Oxycumarin-Reihe gefunden (vgl. ARNDT l. c.). (Istanbul Üniv. fen Fak. Mecmuasi [Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul] Ser. A 13. 57–77. 1948.) EISTERT. 3211

Kenneth N. Campbell, Joseph F. Ackerman und Barbara K. Campbell, *Die Darstellung von  $\beta$ -Chloräthylaminen mit heterocyclischen Ringen*. Die Wirksamkeit von Dibenzylaminoäthylchloridhydrochlorid („Dibenamin“) als sympatholyt. Arzneimittel regte Vff. an, analoge Substanzen zu synthetisieren, in denen eine der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen durch eine heterocycl. Gruppe ersetzt ist. Beschrieben werden fünf Verb. vom Typ R·CH<sub>2</sub>·N(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·Cl·HCl, in denen R =  $\alpha$ -Thienyl-(I),  $\alpha$ -Furyl-(II), Imidazolyl-(4)- (III), Chinolyl-(4)-(IV) u. 4-Methylthiazolyl-(5)-methyl (V) ist. I entsteht glatt bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Chlormethylthiophen mit Benzylamin, Erhitzen des entstandenen *Benzyl- $\alpha$ -thensylamins* mit Äthlenoxyd auf 100° u. nachfolgendem Erhitzen des Aminoalkohols mit SOCl<sub>2</sub>. Für die Darst. von II erwies es sich als zweckmäßig, aus Furfurol u. Benzylamin zunächst die SCHIFFSche Base darzustellen u. letztere zum entsprechenden sek. Amin zu reduzieren. [Imidazolyl-(4)-methyl]-benzylamin läßt sich nur schwer von beigemengtem Benzylamin trennen; daher wurde der Aminoalkohol durch Umsetzung von 4-Chlormethylimidazol mit Benzylaminoäthanol gewonnen, der ohne weitere Reinigung in III überführbar ist. Da Cinchoninaldehyd bei der Kondensation mit Benzylamin nur geringe Mengen des gewünschten Lepidylbenzylamins ergab, wurde Lepidin mit N-Bromsuccinimid in CCl<sub>4</sub> gekocht. Das Reaktionsprod.,  $\alpha$ -Brommethylchinolin, ist jedoch sehr unbeständig, reagiert aber rasch mit Benzylaminoäthanol.  $\beta$ -[N-Benzyl-N-lepidylamino]-äthanol gab mit SOCl<sub>2</sub> in glatter Rk. IV. Die Thiazolylverb. V erhielten Vff. durch Erhitzen des heterocycl. Alkylhalogenids mit Benzylaminoäthanol u. nachfolgender Einw. von SOCl<sub>2</sub>. Verss., aus 4-Amino-2-methyl-5-brommethylpyrimidin eine analoge Verb. darzustellen, scheiterten, da es nicht möglich war, das Reaktionsprod. vom Ausgangsmaterial zu trennen.

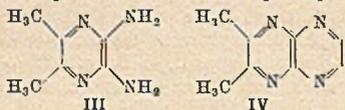
Versuche: *Benzyl- $\alpha$ -thensylamin*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NS, aus  $\alpha$ -Chlormethylthiophen u. Benzylamin in Bzl., Kp.<sub>2</sub> 145–147°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5900; 68% (Ausbeute); *Hydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>·NS·HCl, Kristalle aus absol. A., F. 248–250° (Zers.); *Phenylthioharnstoff*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Nadeln aus A., F. 105–106°. — *Benzylfurfurylamin*, bei der Hydrierung vom Benzylfurfurylidenamin in Ggw. von RANEY-Ni in absol. A. unter Druck, Kp.<sub>4</sub> 115–124°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5543–1,5580; *Hydrochlorid*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>ON·HCl, F. 208–212° (Zers.); *Phenylthioharnstoff*, C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>S, Kristalle aus A., F. 80–81°. — *Lepidylbromid*, durch Zugabe von Lepidin zu einer Suspension von N-Bromsuccinimid in CCl<sub>4</sub> bei 60° u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches, kristalline M., F. 88–91°, zers. sich beim Aufbewahren sowie beim Umkristallisieren. —  $\beta$ -[N-Benzyl-N- $\alpha$ -thensylamino]-äthanol, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ONS, beim Erhitzen von Benzyl- $\alpha$ -thensylamin mit Äthlenoxyd u. wenig W. im Rohr auf 100°, Kp.<sub>0,07</sub> 135–145°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5738; *Hydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>ONS·HCl, F. 146–147°. —  $\beta$ -[N-Benzyl-N- $\alpha$ -furfurylamino]-äthanol, analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,08</sub> 122–126°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5481; 62%; *Hydrochlorid*, C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N·HCl, F. 152–154° (Zers.). —  $\beta$ -[N-Benzyl-N-(imidazolyl-(4)-methyl)-amino]-äthanol, beim Erhitzen von [Imidazolyl-(4)-methylbromid mit überschüssigem Benzylaminoäthanol in Bzl. auf 60–100°, Öl; 94%; *Dihydrochlorid*, C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>·2 HCl, F. 182–184°. —  $\beta$ -[N-Benzyl-N-( $\beta$ -(4-methylthiazolyl-(5)-äthyl)-amino)-äthanol, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>S, analog vorst. Verb., Kp.<sub>0,05</sub> 174–175°; 65%. — *N-Benzyl-N- $\alpha$ -thensyl- $\beta$ -chloräthylaminhydrochlorid (I)*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NCIS·HCl, beim Kochen von  $\beta$ -Oxyäthylbenzyl- $\alpha$ -thensylamin mit SOCl<sub>2</sub>, Kristalle aus absol. A., F. 177–178° (Zers.); 43%. — *N-Benzyl-N-furfuryl- $\beta$ -chloräthylaminhydrochlorid (II)*, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ONCl·HCl, analog vorst. Verb., bei 45° Kristalle aus absol. A., F. 118–120° (Zers.). — *N-Benzyl-N-[imidazolyl-(4)-methyl]- $\beta$ -chloräthylaminidihydrochlorid (III)*, C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2 HCl, analog vorst. Verb. in Chlf., Kristalle aus Methanol + Ae., F. 194–194,5° (Zers.); 45%. — *N-Benzyl-N-[chinolyl-(4)-methyl]- $\beta$ -chloräthylaminidihydrochlorid (IV)*, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·2 HCl, analog vorst. Verb., Kristalle aus Propanol + Ae., F. 155° (Zers.); 19%. — *N-Benzyl-N-[ $\beta$ -(4-methylthiazolyl-(5)-äthyl)- $\beta$ -chloräthylamin dioxalat*, C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>ClS·H<sub>2</sub>O, Kristalle aus A., F. 103

bei 105°; 28%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2905—07. Aug. 1949. Notre Dame, Ind., Dep. of Chem., Univ.) HILLGER. 1322

Albert F. Lindenstruth und Calvin A. VanderWerf, *Darstellung von Chinolin- und Cinchomeronsäure durch Ozonoxydation*. Vff. stellen fest, daß Chinolin (I) leicht 1 Mol O<sub>3</sub>, langsamer weiteres O<sub>3</sub> unter Bldg. eines Diozonions aufnimmt, das erst mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder konz. HNO<sub>3</sub> zu Spuren von Chinolinsäure (II) zers. wird; bei starkem Erhitzen zerfällt es wieder in I u. O<sub>3</sub>. Chinolinderiv. mit einem oder mehreren Substituenten im Benzolkern hingegen addieren O<sub>3</sub> langsamer als I, u. geben II bei leicht Elektronen abgebenden Substituenten, z. B. beim *8-Oxychinolin* (III), in guter, bei Elektronen anziehenden Substituenten, z. B. beim *6-Nitrochinolin* (IV), in schlechter Ausbeute; mit W. dauert die Zers. länger u. liefert geringere Ausbeuten an II als mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es wird damit die Beobachtung bewiesen, daß der Benzolring beim I leichter als der Pyridinring oxydierbar ist. *Isochinolin* (V) addiert langsam O<sub>3</sub>; das Diozonid bildet in Ggw. von wenig W. direkt *Cinchomeronsäure* (VI), die zurückbleibende ozonisierte Lsg. gibt mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> *Phthal-säure* (VII) neben wenig VI, so daß beim V sowohl der Benzol- als auch der Pyridinring durch O<sub>3</sub> angegriffen werden.

Versuche (Ausbeute in [ ]): II, bei 48std. Einleiten (20 Liter/Stde.) von 9—10%ig. ozonisiertem O<sub>2</sub> in eine Lsg. von III in Eisessig, 2std. Kochen mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. Eindampfen bis fast zur Trockne, Kristalle aus W., F. 190,0—191,2° (Zers. zu Nicotinsäure, F. 229,2—230,4°). — II entsteht wie vorst. aus 6-Aminochinolin [65%], 6-Fluor-8-aminochinolin [44%], 6-Fluorchinolin [15%] u. IV [6%]. — VI, aus V wie vorst. bei Ggw. von wenig W., F. 259—260° [44,5%]. — VII, beim 2std. Kochen des Filtrats von VI mit 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Eindampfen zur Trockne oder Äthylätherextraktion, F. 204—205° [49,5%] neben wenig VI. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3020—21. Sept. 1949. Lawrence, Kans., Univ., Dep. of Chem.) REISNER. 3221

Rudolph C. Ellingson und Robert L. Henry, *Pyrazin-Chemie*. 3. Mitt. *Derivate der 3-Amino-5,6-dimethylpyrazinsäure*. (2. vgl. McDONALD, C. 1948. I. 690.) Die aus 6,7-Dimethylumazin durch Hydrolyse zugängliche 3-Amino-5,6-dimethylpyrazinsäure wurde decarboxyliert zum 2-Amino-5,6-dimethylpyrazin (I); durch Bromierung entsteht hieraus das 3-Bromderiv. (II); die Stellung des Broms wurde nach Überführung in das Diamin III durch Kupplung mit Glyoxal bewiesen. Sie lieferte 2,3-Dimethylpyrazinopyrazin (IV), das auch aus Diacetyl u. 2,3-Diaminopyrazin dargestellt werden konnte.



Versuche (Ausbeuten in [ ]): 3-Amino-5,6-dimethylpyrazinsäure, C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus 6,7-Dimethylumazin nach WEIJLARD, TISHLER u. ERICKSON (J. Amer. chem. Soc. 67. [1945.] 802); *Methylester*, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, hellgelbe Nadeln aus W., F. 170—171° korr.; [51%]; *Amid*, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>3</sub>, aus Dioxan W., F. 243—245°. — 2-Amino-5,6-dimethylpyrazin (I), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, durch Decarboxylierung vorst. Säure, spröde, gelbliche Platten, F. 151° (korr.). — 2-Amino-3-brom-5,6-dimethylpyrazin (II), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br, aus I u. Brom in warmem Eisessig unter Rühren (1 Stde.), hellgelbe Würfel aus A. + W. (1 : 3), F. 114,7° (korr.); [70—81%]. — 2,3-Diamino-5,6-dimethylpyrazin (III), C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>, aus II, konz. NH<sub>4</sub>OH u. einer Spur Cu im CARIUS-Rohr bei 128° (24 Stdn.), fast farblose Nadeln aus W., F. 216° (korr.); [77,4%]. — 2,3-Dimethylpyrazinopyrazin (IV), C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, aus 2,3-Diaminopyrazin u. Diacetyl durch Kochen unter Rückfluß (30 Min.) sowie aus III u. Glyoxal-di-NaHSO<sub>3</sub> durch 1std. Kochen, gelbe Nadeln aus A., F. 219° (Zers.); [38,1%]. — *Tetramethylpyrazinopyrazin*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>, aus III u. Diacetyl, gelbe Nadeln, F. 261° (korr.); [55%]. — 2-(N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamido)-3-brom-5,6-dimethylpyrazin (VI), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>BrS, aus II u. Acetylsulfanilylchlorid (V) in wasserfreiem Pyridin bei 5°, Nadeln aus A. + W., F. 218° (Zers.); [68,2%]. — 2-Sulfanilamido-3-brom-5,6-dimethylpyrazin (VII), C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>BrS, aus VI durch Kochen mit wss. HBr u. A. (30 Min.), Kristalle aus A., F. 185° (korr.); [86%]. — 2-Sulfanilamido-3-chlor-5,6-dimethylpyrazin, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>ClS, aus VI durch Kochen mit alkoh. HCl sowie aus 2-Amino-3-chlor-5,6-dimethylpyrazin u. V in Pyridin u. anschließender Entacetylierung, große gelbe Kristalle aus A., F. 185° (Zers.); [84,8%]. Bei letzterem Verf. entsteht als Zwischenprod. 2-(N<sup>4</sup>-Acetylsulfanilamido)-3-chlor-5,6-dimethylpyrazin, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>ClS, gelbe Platten aus wss. A., F. 210—212° (Zers.) u. als Nebenprod. wahrscheinlich 2-Di-(N<sup>4</sup>-acetylsulfanilyl)-amino-3-chlor-5,6-dimethylpyrazin, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>, Kristalle, F. 269—270° (Zers.). — 2-Amino-3-chlor-5,6-dimethylpyrazin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>Cl, aus II u. alkoh. HCl, farblose Prismen aus W., F. 98° (korr.); [45%]. — 2,3-Di-(N<sup>4</sup>-acetylsulfanilamido)-5,6-dimethylpyrazin (VIII), C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>, aus III u. V, gelbe Kristalle, F. 264° (Zers.); [76,8%]. Entacetylierung ergibt 2,3-Disulfanilamido-5,6-dimethylpyrazin, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, aus Dioxan + W. (4 : 1), F. 257° (Zers.), lösl. in wss. schwachen Alkalien oder Säuren. — 2-Sulfanilamido-3-amino-5,6-dimethylpyrazin, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>S, aus VII, konz. NH<sub>4</sub>OH u. einer Spur Cu durch 8std. Erhitzen auf 105° im CARIUS-Rohr oder aus

der Mutterlauge von VIII u. Entacetylierung, gelbe Kristalle aus A. + W. (10 : 1), F. 207° (Zers.). (J. Amer. chem. Soc. 70. 1257—61. März 1948. Evansville, Ind., Mead Johnson u. Co., Res. Labor.) ANDERS. 3252

R. C. Ellingson und R. L. Henry, *Pyrazin-Chemie*. 4. Mitt. Bromierung von 2-Amino-3-carbomethoxyypyrazin. (3. vgl. vorst. Ref.) Zwecks Darst. von bromierten Aminopyrazinen wurde versucht, dieselben nach der von TSCHITSCHIBABIN u. TJASHELOWA (Журнал Русского Физико-Химического Общества [J. russ. phys.-chem. Ges.] 50. [1918.] 483) für die Synth. von bromierten  $\alpha$ -Aminopyridinen beschriebenen Methoden zu gewinnen. Während es nicht gelang, Aminopyrazin auf diese Weise zu bromieren, gibt 2-Amino-3-carbomethoxyypyrazin (I) ein Monobromderiv., dessen Konst. wie folgt festgestellt wurde. Durch Hydrolyse u. Decarboxylierung des bromierten I, Ersatz der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Brom nach der Meth. von CRAIG (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 231) u. danach der beiden Br-Atome durch CO<sub>2</sub>H-Gruppen u. nachfolgender Veresterung der Dicarbonsäure mit Methanol erhielten Vff. ein Dicarbomethoxyypyrazin vom F. 169—170°, das keine Schmelzpunktsdepression mit dem aus Pyrazindicarbonsäure-(2.5) dargestellten Ester zeigt. Daher ist das eingangs erwähnte Bromierungsprod. als 5-Brom-2-amino-3-carbomethoxyypyrazin anzusehen. Weitere Verss., den Konstitutionsbeweis für das bromierte I durch Überführen in bekannte oder leicht darzustellende Diaminopyrazine zu erbringen, schlugen fehl.

Versuche: 5-Brom-2-amino-3-carbomethoxyypyrazin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, durch tropfenweise Zugabe von Br zu einer Lsg. von I in warmem Eisessig, hellgelbe Nadeln aus W., F. 175,3—175,9°; 90,5% (Ausbeute). — 5-Brom-2-aminopyrazincarbonsäure-(3), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br, aus vorst. Verb. beim Kochen mit wss. NaOH u. Ansäuern der wss. Lsg. des entstandenen Na-Salzes (braune Kristalle) mit 40%ig. HBr, strohgelbe Nadeln aus W., F. 185—186° (Zers.); 78,0%. — 5-Brom-2-aminopyrazin (II), C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Br, aus vorst. Säure beim Kochen in Tetralin, gelbe Nadeln aus verd. A. oder W., F. 113,6° (korr.); 80,5%. — 5-Aminopyrazincarbonsäure-(2), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit CuCN, KCN u. verd. A. im Rohr auf 170° u. Behandeln des Reaktionsprod. (Amid u. Säure) mit 2%ig. NaOH, hellgelbe Kristalle aus W., F. 278° (Zers.). — 5-Aminopyrazincarbonsäure-(2)-amid, C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub>, als Nebenprod. bei vorst. Rk., hellgelbe Nadeln aus W., F. 277 bis 279°. — 2-Brom-3-carbomethoxyypyrazin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br, durch tropfenweise Zugabe von Brom zu einer Lsg. von I im 48%ig. HBr unterhalb 0° u. nachfolgendem Versetzen mit wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg., Nadeln aus verd. A., F. 44° (korr.). — 2,3-Dicarbomethoxyypyrazin, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit CuCN, KCN u. verd. A. im Rohr auf 125°, Kochen des Reaktionsprod. mit Alkalilauge u. nachfolgender Veresterung des Monoesters (bräunliche Kristalle, F. 171—175°; Zers.) mit sd. methylalkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle aus Bzl. + PAc., F. 55—56°. — 2,5-Dibrompyrazin, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, durch aufeinanderfolgende Zugabe von Br u. wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. zu II in 48%ig. HBr unterhalb 5°, wachsartige Plättchen aus verd. A., F. 47—48° (korr.); 66%. Sublimiert an der Luft. — 2,5-Dicarbomethoxyypyrazin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, beim Erhitzen von vorst. Verb. mit CuCN, KCN u. verd. A. im Rohr auf 125° u. Kochen des Reaktionsprod. mit absol. Methanol u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Nadeln aus Methanol, F. 169,5—170,1° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2798—2800. Aug. 1949.) HILLGER. 3252

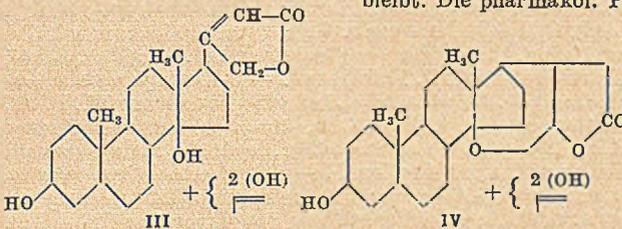
John C. Sowden, *Die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf 1-<sup>14</sup>C-D-Glucose*. Mit Hilfe der 1-<sup>14</sup>C-D-Glucose (I) weisen Vff. nach, daß von den bei dem Abbau der Glucose mit HBr über das 5-Oxymethylfurfurole entstehenden Reaktionsprodd. nur die Ameisensäure radioakt. ist. Sie muß daher aus der Aldehydgruppe von I entstanden sein.

Versuche: I wird mit 10%ig. HBr bei 130° im Einschlußrohr erhitzt. Nach Filtrieren, Neutralisieren der HBr mit NaOH, Dest. u. Extraktion des Rückstandes mit Ac. wird im Äthylätherextrakt die Iävulinsäure als nicht radioakt. Phenylhydrazon, F. 109 bis 110°, bestimmt. Das Destillat wird gegen Methylrot titriert. Best. der Ameisensäure als radioakt. *p*-Phenylphenacylformiat, F. 74—75°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3568. Okt. 1949. Saint Louis, Miss., Wash., Univ., Dep. of Chem., Radiochem. Labor.) AROLD. 3400

A. Stoll, B. Becker und W. Kussmaul, *Die Isolierung der Anthraglykoside aus Sennadrogen*. 3. Mitt. über Anthraglykoside. (2. vgl. C. 1948. I. 1409.) Nach einem geschichtlichen Überblick über die früheren Verss. zur Gewinnung akt. Inhaltsstoffe aus Sennadrogen geben Vff. erstmals eine Vorschrift zur Reindarst. der Hauptbestandteile, der Sennoside A (I) u. B (II). Nach Behandlung der Droge mit alkoholhaltigem Chlf. wird mit Methanol, dem etwas Oxalsäure zugefügt ist, extrahiert. Aus der konz. Lsg. fällt I krist. aus. Reinigung über das Triäthylaminsalz. II wird aus der Mutterlauge durch Ausfällung als Ca-Salz erhalten u. daraus mit Oxalsäure in Freiheit gesetzt. Reinigung der beiden Sennoside durch Umkristallisation aus wss. Aceton oder Glykolmonoäthyläther. Durch Hydrolyse werden die Aglykone Sennidin A u. B erhalten. Als Zucker wird Glucose nachgewiesen. Die Oxydation der Sennidine führt zum Rhein (1,8-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure, III).

Versuche: *Sennosid A* (I), C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> bzw. C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>O<sub>20</sub>, gelbe Kristalle aus wss. Aceton oder Glykolmonoäthyläther, Zers. bei 200–240°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> 164° in 60%ig. Aceton, –147° in 70%ig. Aceton, –24° in 70%ig. Dioxan. — *Sennosid B* (II), C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> bzw. C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>O<sub>20</sub>, hellgelbe Prismen aus wss. A. oder Glykolmonoäthyläther, F. 180–186° unter teilweiser Zers.; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> –100° in 70%ig. Aceton, –67° in 70%ig. Dioxan. — *Ca-Salze*: Aus I mit CaCl<sub>2</sub> in Methanol gelblichbraune Platten aus wss. Aceton. Aus II in gleicher Weise lehmiges Pulver. — *Sennidin A*, aus I durch Hydrolyse mit 8nH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> neben Glucose (Nachw. durch Drehwert u. Osazon); grüngelbes, amorphes Pulver. — *Sennidin B*, aus II durch Alkoholyse mit methanol. HCl bei 38° neben α-Methylglucosid; gelbes Pulver. — *Rhein* (III), aus I oder II durch Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in Eisessig oder mit FeCl<sub>3</sub>; goldgelbe Nadeln, F. 315–320° (Zers.). *Diacetylrhein*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>, aus III mit Essigsäureanhydrid u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; gelbe Nadeln aus A., F. 247°. *Diacetylrhein-methylester*, C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>, aus Vorstehendem mit CH<sub>3</sub>N<sub>2</sub> in Aceton; prismat. Nadeln aus Chlf./Methanol, F. 194°. (Helv. chim. Acta 32, 1892–1903. 15/10. 1949. Basel, Pharmaz.-chem. Labor. „Sandoz.“) AROLD. 3450

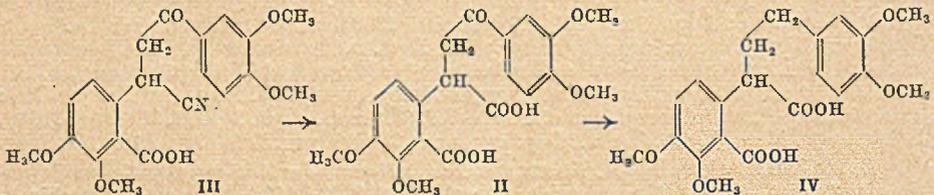
P. Karrer und P. Banerjee, *Corchorotoxin*, ein herzwirksamer Stoff aus Jutesamen. Aus Jutesamen wurden von N. K. SEN *Corchorin* (I) (C. 1931. I. 2062) u. *Corchoritin* (II) (C. 1932. I. 533), die beide Herzwirk. besitzen, isoliert. I, C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, ist ein Glykosid; sein Aglykon ist *Corchogenin*, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>. II ist kein Glykosid. — Vff. beschreiben eine weitere Verb. aus Jutesamen, für die sie den Namen *Corchorotoxin* (III) vorschlagen. Seine Eigg. [α, β-ungesätt. Lacton, Absorptionsmaximum bei 217 mμ u. die Isomerisierung mit verb. Laugz. zu *Isocorchorotoxin* (IV)] weisen auf ein „Genin“ der Digitalisgruppe hin. III enthält eine acetylierbare u. 2 nichtacetylierbare OH-Gruppen u. 2 durch katalyt. Hydrierung nachgewiesene Doppelbindungen. Die Formeln III u. IV werden diskutiert, wobei jeweils die Stellung von 2 HO-Gruppen u. einer Doppelbindung unbestimmt bleibt. Die pharmakol. Prüfung an Fröschen, Katzen



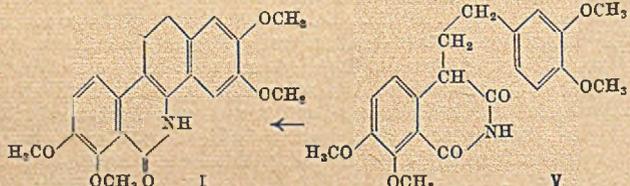
u. am überlebenden Herzen von *Rana temporaria* ergab die für herzwirksame Glykoside übliche Wirkung. Die Kristallstruktur wurde sowohl makrokristallograph. als auch röntgenometr. untersucht (zusammen mit Th. Geiger, R. L. Parker u. E. Brandenberger).

Versuche: *Corchorotoxin* (III), C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, F. 247° (Essigester); [α]<sub>D</sub><sup>18</sup> 67,9° in A.; positiver LEGAL- u. LIEBERMANN-ROSENHEIM-Test. — *Tetrahydrocorchorotoxin*, C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>, aus III mit H<sub>2</sub> u. PtO<sub>2</sub> in Eisessig; kub. Kristalle aus Äthylacetat + PAe., F. 182°. — *Monoacetylcorchorotoxin*, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>, aus III mit Essigsäureanhydrid in Pyridin; Kristalle aus Aceton + PAe., F. 240°. — *Isocorchorotoxin* (IV), C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>, aus III mit methanol. KOH (5%ig); F. 248° (A.). (Helv. chim. Acta 32, 2385–92. 1/12. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) AROLD. 3450

A. S. Bailey und R. Robinson, *Die Synthese einer Substanz, die das Chelerythrin-Sanguinarin-Skelett (C, N, O) enthält*. (Vgl. auch RICHARDSON, ROBINSON u. SEIGO, C. 1937. II. 1376.) Entsprechend dem von HAWORTH (C. 1937. II. 2172) beschriebenen



Weg wird das das Chelerythrin-Sanguinarin-Skelett enthaltende 7.8.4'.5'-Tetramethoxy-3.4-dihydro-1.2-benzphenanthridon (I) aufgebaut. — *Dicarbonssäure* II, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, aus der *Nitril-carbonsäure* III, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N, vom F. 148–152°, durch Erhitzen u. Verseifen der



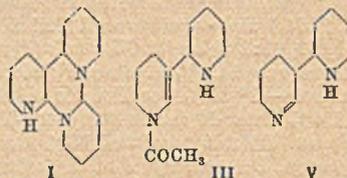
hierdurch erhaltenen gelben Verb. vom F. 234—235° mit sd. 2nNaOH, F. 195—197° (Zers.); *Anhydrid*, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, F. 164—166°. — *Dicarbonssäure* IV, C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>, aus II durch CLEMMENSEN-Red., F. 171—172° (Zers.). — 4-[β-(3'.4'-Dimethoxyphenyl)-äthyl]-7.8-dimethoxyhomophthalamid (V), C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N, durch Erhitzen des Ammoniumsalzes von IV, F. 127—127,5°. — I, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N, durch Ringschließen von V mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Eisessig + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, F. 259—261°. (Nature [London] 164. 402. 3/9. 1949. Oxford, Univ., Dyson Perrins Labor.)

GOLD. 3500

Clemens Schöpf und Franz Braun, *Konstitution und Synthese des Ammodendrins*. Isotriperidein (I) liefert bei der Acetylierung mit Ketten eine ölige Monoacetylverb., die durch HJ in 4'-Piperidein (II) u. die *Monoacetylverb.* III der *Enaminform* des *Tetrahydroanabasins* (Monohydrat, F. 73—74°) gespalten wird. III ist nach seinem F. u. den FF. seiner Salze u. Derivv. ident. mit *Ammodendrin* (IV) (vgl. ORECHOFF u. PROSKURNINA, C. 1938. I. 2550), in dem die Lage der Doppelbindung bisher unbekannt war. III-*Hydrojodid*, F. 221—222°; III-*Perchlorat*, F. 208—209°; *N-Methyl-III*, F. 65—66°; *Hydrojodid*, F. 184—185°; *Jodmethylat*, F. 164—165°. Bzgl. der Bldg. von III (IV) in der Pflanzenzelle wird angenommen, daß Lysin durch Abbau in ω-Aminovaleraldehyd u. dieser spontan in II übergeht, aus dem durch Dimerisierung Tetrahydroanabasin (V) u. weiter durch eine spezif. enzymat. Monoacetylierung III entsteht. (Naturwiss. 36. 377—78. 1949. ausgeg. Dez. Darmstadt, TH, Inst. für organ. Chemie.)

BOIT. 3500

Herbert E. Carter, Y. H. Loo und John W. Rothrock, *Abbauprodukte von Streptamin*: α,γ-Diamino-β-oxyglutarsäure. Die Oxydation von *N,N'*-Dibenzoylstreptamin (I) mit NaJO<sub>4</sub> gibt einen *Dibenzamidooxyglutaraldehyd*, der in der hydratisierten cycl. Form als *2.4.6-Trioxy-3.5-dibenzamidotetrahydropyran* (II) vorliegt, wie aus den Analysenwerten u. aus der Tatsache hervorgeht, daß bei der Acetylierung ein Triacetat gebildet wird u. daß die katalyt. Red. nur verhältnismäßig schwer vor sich geht; aus der Reduktionsmischung konnte nur ein homogenes Prod., wahrscheinlich eine *Dibenzamidopentose*, isoliert werden. Die Oxydation von II mit Br<sub>2</sub> führt zu α,γ-Dibenzamido-β-oxyglutarsäure (III), von der nur ein Isomeres erhalten wurde. Vers. zur direkten Dehydratisierung von III waren nicht erfolgreich. Die Pyrolyse von α,γ-Dibenzamido-β-acetoxyglutarsäuredimethylester lieferte dagegen unter Abspaltung von CH<sub>3</sub>COOH den gewünschten α,β-ungesätt. Ester (möglich wäre auch die Bldg. eines Oxazolins, das aber im Zusammenhang mit anderen Arbeiten synthetisiert wurde u. sich anders verhält als das vorliegende Prod.), dessen katalyt. Hydrierung ein Gemisch der beiden isomeren *Dibenzamidoglutarsäuredimethylester* lieferte, das sich als ident. mit dem synthet. Prod. von CARTER u. Mitarbeitern (J. biol. Chemistry 178. [1949.] 325) erwies. Die nitrose Desaminierung von α,γ-Diamino-β-oxyglutarsäure führte nicht zu der erwarteten Trioxylglutarsäure, sondern zu weiterem Abbau, während bei gleicher Behandlung der beiden isomeren α,γ-Diaminoglutarsäuren jeweils ein Isomergemisch der α,γ-Dioxyglutarsäuren erhalten wurde, so daß bei der Rk. mit HNO<sub>2</sub> teilweise Epimerisierung eingetreten sein muß; die nitrose Desaminierung kann daher nicht zur Konfigurationsermittlung der α,γ-Diaminoglutarsäuren benutzt werden.



Versuche: *N,N'*-Dibenzoylstreptamin (I), C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, 1,7 kg Streptomycin-Substanzen wurden mit 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert u. nach Aufarbeitung 465 g *Streptidinsulfat* erhalten, wovon 400 g mit 6nLiOH-Lsg. 40 Stdn. unter Rückfluß gekocht wurden. Das nach Filtration u. Einstellung auf p<sub>H</sub> 3,4 mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhaltene *Streptaminsulfat* wurde nach SCHOTTEN-BAUMANN benzooyliert u. 760 g amorphes *Polybenzoylstreptamin* abgetrennt u. 4 Stdn. mit 0,5n methanol. NaOH gekocht. Nach Filtration wurde mit konz. HCl auf p<sub>H</sub> 6,9 eingestellt, filtriert u. I durch Einengen erhalten, aus CH<sub>3</sub>OH-W. Stäbchen, F. 293—295° (Zers.); Ausbeute 226 g. — *2.4.6-Trioxy-3.5-dibenzamidotetrahydropyran* (II), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, durch Oxydation von I in 50% ig. CH<sub>3</sub>OH mit NaJO<sub>4</sub> bei Raumtemp., aus Aceton Nadeln, F. 130—131°; 92,9% (Ausbeute). *Triacetyl-Derivv.*, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>N<sub>2</sub>, aus Aceton-W. Nadeln, F. 217°. — α,γ-Dibenzamido-β-oxyglutaraldehydbis-2.4-dinitrophenylhydrazon, C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>N<sub>10</sub>, aus II, F. 231—232°. — *2.4-Dioxy-3.5-dibenzamidotetrahydropyran*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, durch Hydrierung von II mit RANEY-Ni bei Raumtemp. unter Druck während 18 Stdn. u. fraktionierte Kristallisation aus heißem CH<sub>3</sub>OH, Platten, F. 230—231°; 20%. — α,γ-Dibenzamido-β-oxyglutarsäure (III), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, durch Oxydation von II mit Bromwasser, Ausfällung als Ca-Salz, Zugabe von Oxalsäure u., nach Filtration, von HCl, seidige Nadeln, F. 199—200°; 62%. — α,γ-Dibenzamido-β-acetoxyglutarsäuredimethylester, C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, durch Veresterung von III mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zu III-Dimethylester, aus Aceton + Heptan Stäbchen, F. 196—198°, 93%, u. Acetylierung in

Pyridin, aus Bzl. Stäbchen, F. 162—162,5°; 96%. —  $\alpha,\gamma$ -Dibenzamidooglutarinsäure, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, durch Erhitzen der vorst. Verb. auf 170—190° während 15 Min., Hydrierung des erhaltenen braungelben glasigen Prod. in A. mit PtO<sub>2</sub> unter Druck bei Raumtemp. während 3 Stdn., Hydrolyse durch Kochen mit 6nHCl während 5,5 Stdn. u. Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN, F. 202—205° (W.); 26%. Dimethylester, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; nach fraktionierter Kristallisation wurde die höherschm. Form, seidige Stäbchen, F. 178—179°, mit 12% Ausbeute erhalten. Von der niedrigeren Form konnten einige Rosetten mit der Hand ausgelesen werden, F. 150,5—152°. (J. biol. Chemistry 179. 1027—35. Juli 1949. Urbana, Ill., Univ., Noyes Labor. of Chem., Div. of Biochem.)

SPAETH. 3850

Th. Lieser und Wilhelm Schaack, *Zur Kenntnis des Lignins*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1938. I. 2184.) Behandeln von 1 Teil Holzmehl mit 50 Teilen Nitriergemischen aus HNO<sub>3</sub> u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:2,5) ergibt Nitroholz (I) mit 12,7% N-Gehalt. Bei einem Wassergeh. der Nitriersäure von 14,2% u. einer Nitrierdauer von 2 Stdn. beträgt die Ausbeute bei 20° 95% u. bei —9° 99% der Theorie mit 11,8 bzw. 11,7% Gesamt-N (nach DUMAS) u. 9,2 bzw. 11,4% Ester-N (nach SCHULZE-TIEMANN). — Aus I läßt sich mit Methanol 32% Nitrolignin (II) mit maximal 10% Gesamt-N u. 6% Ester-N herauslösen. II ist lösl. in A., Aceton, Dioxan, Pyridin, Glykolen, Anilin, m-Kresol, Eisessig, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Alkallauge, Alkalicarbonat u. NH<sub>3</sub>-Lsg., unlösl. in Ae., Bzl., PAe., Chlf., CS<sub>2</sub>, Amylacetat, W. u. verd. Mineralsäuren. — Ligninpräpp. nach FREUDENBERG bzw. WILLSTÄTTER (sowie techn. Lignine nach SCHOLLER bzw. BERGIUS) ergeben II mit Gesamt-N bis 9,3 bzw. 9,9 (7,9 bzw. 3,5) % u. Ester-N bis 5,6 bzw. 5,6 (2,9 bzw. 2,2) %. — Weder im I noch im II konnten echte Nitrogruppen nachgewiesen werden. (Chem. Ber. 83. 72—77. Febr. 1950. Halle, Univ., Chem. Inst.)

GROHN. 3900

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

W. Kern, H. Jockusch und A. Wolfram, *Über den Einfluß von  $\beta$ -Chlorbutadienperoxyd auf die Polymerisation des  $\beta$ -Chlorbutadiens*. (Vgl. C. 1950. II. 400.) Die Emulsionspolymerisation von  $\beta$ -Chlorbutadien (Chlorpren) (I) wird bei 5° durch Reduktionsmittel wie Sulfid u. Hyposulfid angeregt. Diese Polymerisation ist eine Aktivierung durch Redoxsysteme, bei der Chlorprenperoxyd (II) die Rolle eines Oxydationsmittels übernimmt. Peroxydfreies I polymerisiert nicht allein mit Reduktionsmitteln. Die Frage einer geringfügigen therm. Polymerisation bleibt unentschieden. II aktiviert die Redoxpolymerisation von I ebenso wie Benzoylperoxyd. — Es wird eine Polymerisationsmeth. angegeben, mit deren Hilfe II in I bestimmt werden kann. (Makromolekulare Chem. 4. 213—21. Febr. 1950. Höchst, Farbwerke.)

LANTZSCH. 4010

Ranjit Sengupta und Santi R. Palit, *Katumpersulfat als Beschleuniger bei Lösungspolymerisationen*. (Vorläufige Mitt.) Die Lösungspolymerisation von Styrol (16,7 Vol.-%) in Diäthylenglykol bei 80° mit K-Persulfat (I) als Beschleuniger wurde untersucht. I ist ein wesentlich wirksamerer Beschleuniger als Benzoylperoxyd (II). 0,06 Gew.-% I, bezogen auf das Monomere, ergeben 0,45 % Umsatz/Min. (Geschwindigkeit der Start-Rk.) u. 0,022 % I 0,2 % Umsatz/Min. (Grundviscosität 0,6—1,2); 2,7 % II dagegen 0,18 % Umsatz/Min. mit einer Grundviscosität von 0,2—0,4; d. h. ca. 1 Mol. I entspricht der Wrkg. von über 100 Mol. II. Bei I ist das Durchschnitts-Mol.-Gew. ca. 64000 u. ca. 5,8mal größer als bei II als Beschleuniger. Die mit I katalysierte Styrolpolymerisation wird ziemlich stark von mol. Sauerstoff inhibiert. Die Ergebnisse werden bzgl. der möglichen Kettenabbruch-Rkk. freier Radikale u. der größeren Stabilität anorgan. Persulfate diskutiert. (Current Sci. 18. 206—07. Juni 1949. Calcutta, Ind. Assoc. for Cultiv. of Sci.)

SCHÄFF. 4010

Walter Scheele, Noeme Ellerbroek und Ilse Friedrich, *Über den Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Fließvermögen bei Polyvinylacetaten*. In Fortsetzung älterer Arbeiten über die Rheometrie organ. Gläser wird festgestellt, daß die durch das Integral  $W = \int \tau dv$  (worin W Verformungsleistung,  $\tau$  Schubspannung u. v Fließgeschwindigkeit bedeuten) definierte Verformungsleistung dem formell gleichen Exponentialgesetz folgt wie auch die reinviscosen (sog. NEWTONschen) Flüssigkeiten. Die hierin vorkommende Aktivierungsenergie der Verformung ergibt Geraden, wenn man sie in einem zweiachsigen logarithm. Netz gegen die Grundviscosität aufträgt. Danach hat es den Anschein, als ob zwischen Grundviscosität u. dem Temperaturkoeff. der Verformungsleistung eine ähnliche einfache Beziehung besteht wie zwischen Grundviscosität u. Polymerisationsgrad. (Kolloid-Z. 114. 73—77. Aug. 1949. Hannover, TH, Kolloid-Abt. des Inst. für physikal. Chemie.)

UMSTÄTTER. 4010

W. R. Richard und P. A. S. Smith, *Die Struktur von Polymerisat-Weichmacher-Gelen unter dem Elektronenmikroskop*. Mit Hilfe von  $\alpha$ -Acetoxymercuri- $\beta$ -methoxypropionsäuremethylester (I) [Kp.<sub>0,5</sub> 165° (Zers.); D.<sub>25</sub> 2,29] u.  $\alpha$ -Acetoxymercuri- $\beta$ -methoxyisobutter-

säuremethylester (II) (F. 71,5—72,5°; D.<sup>25</sup> 2,2; unterkühlte Fl.) als Weichmacher für Polyvinylbutyral (III) wurden die Verteilung der Komponenten u. die Struktur der Gelsysteme unter dem Elektronenmikroskop untersucht. (Die organ. Hg-Verb. wurden aus Hg-Acetat u. den ungesätt. Estern hergestellt.) Bei 27 Vol.-% I erscheinen ovale Bereiche aus Anhäufungen einzelner kleiner Kugeln von 180—1300 Å Durchmesser. Diese Bereiche werden bei Konzentrationssteigerung von I größer u. zahlreicher; ab 33 Vol.-% I tritt Ausschwizung ein. Bei 33 Vol.-% II treten kleine, dunkle Punkte von 115—160 Å Durchmesser in regelloser Anordnung auf, bei 45 Vol.-% II gleichzeitig einige große, dichte Bereiche. Unter ca. 20 Vol.-% Weichmacher sind die Aufnahmen strukturlos wie die von reinem III. Härtemessungen bei mit I u. II plastiziertem III werden zu obigen Befunden in Beziehung gebracht. Auch dabei ist die Phasentrennung deutlich feststellbar u. stimmt weitgehend mit dem Befund bei mit *Dibutylphthalat* plastiziertem III überein. (J. chem. Physics 18. 230—31. Febr. 1950. Ann Arbor, Mich., Univ.)

SCHÄFF. 4010

C. L. Arcus, *Polymerisation von Methacrylamid und die alkalische Hydrolyse des Polymeren*. Methacrylamid wurde durch Schütteln von Methylmethacrylat mit überschüssigem NH<sub>3</sub> bei Zimmertemp. in 7 Tagen dargestellt. Eine Konz. Lsg. des Monomeren in sd. Toluol polymerisiert mit anteilweise zugesetztem Benzoylperoxyd (2,4% vom Monomeren) im Verlauf von 3,5 Stdn. in einer Atmosphäre von N<sub>2</sub>. Ausbeute 75 bis 89% an feinem, weißem, hygroskop. Pulver. 2,3% Endgruppen, 87,2% Amid- u. 5,9% Imidgruppen. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Acetamid, Methacrylamid u. Polymethacrylamid in 1,8N NaOH wurde bei 97° bestimmt. Das Polymere hydrolysiert rasch, bis 70% des Total-N abgespalten sind, wonach eine wesentlich langsamere Hydrolyse beobachtet wurde. Dieser Effekt wurde auf eine ster. Hinderung durch H-Brücken zwischen Amid- u. Carboxylgruppen zurückgeführt; mehrere Formeln werden diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2732—36. Nov. London, Battersea Polytechnic.)

ZAHN. 4010

Yvan Landler, *Über die ionische Mischpolymerisation*. Ionische Mischpolymerisation von Styrol (I) mit Methacrylsäuremethylester (II) u. von I mit Vinylacetat (III) in Ggw. von Luft mit wechselnden Anfangskonz. der Monomeren. Kation. Polymerisation in Nitrobenzol mittels SnBr<sub>4</sub> (1%) bei 25°. Anion. Polymerisation mittels Na in NH<sub>3</sub> gelöst bei 50°. Unterbrechung der Polymerisation nach verschied. Umsätzen, Ausfällen des Polymeren, Umfällen, Analyse, Aufstellung der Mischpolymerisationskurven, Berechnung der r<sub>1</sub>- u. r<sub>2</sub>-Werte. Kation. Mischpolymerisation von I + II: r<sub>1</sub> = 10,5, r<sub>2</sub> = 0,1, von I + III: r<sub>1</sub> = 8,25, r<sub>2</sub> = 0,015. Anion. Mischpolymerisation von I + II: r<sub>1</sub> = 0,123, r<sub>2</sub> = 6,4, von I + III: r<sub>1</sub> = 0,01, r<sub>2</sub> = 0,1. Radikal-Mischpolymerisation von I + II: r<sub>1</sub> = 0,52, r<sub>2</sub> = 0,46, von I + III: r<sub>1</sub> = 55, r<sub>2</sub> = 0,01. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230. 539—41. 6/2. 1950.)

LANTZSCH. 4010

D. J. Bell und Anne Palmer, *Einige Beobachtungen über die Struktur von gewissen Fructosanen*. D-Glucosebest. mit D-Glucoseoxydase aus Penicillium notatum ergab für *Dahlia-Inulin*, schnell krist.: 2,5 Mol-% Glucose (I), Kettenlänge je Mol I 38; langsam krist.: 2,2 Mol-%, 43; *Taraxacum-Inulin*, 2,5 Mol-%, 37; *Inula-Inulin*, 2,3 Mol-%, 38. Dabei ist es unbestimmt, ob Inulin I als End- oder Mittelgruppe enthält. — *Grasleuane* aus italien. Ryegrass oder aus blättrigem Hahnenfuß zeigten bei der Endgruppenbest. bei der Verteilungschromatographie neben 1,3,4,6-Tetramethyl- u. 1,3,4-Trimethyl-Deriv. auch Dimethylfructose, so daß die Levane entweder verzweigte Polysaccharide sein müssen oder durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ketten der Ätherifizierung entgehen. Bakterienlevane dialysieren im Gegensatz zu Graslevanen nicht durch Cellophan. — *Methyliertes Irisin* enthält 1,3,4,6-Tetramethylfructose, 1,3,4- u. 3,4,6(?) Trimethylfructose u. 3,4-Dimethylfructose im Verhältnis 7:2:1:7. (Biochemic. J. 45. XIV—XV. 1949. Cambridge, Univ., Biochem. Labor.)

AMELUNG. 4050

R. S. Higginbotham, *Die Fraktionierung von Stärke*. 3. Mitt. Die Reaktion zwischen Amylose und Jod. (2. vgl. C. 1950. I. 2364.) Nach früheren Unters. schreibt man den Moll. der Amylose (I) eine Spiralstruktur mit 6 Glucoseeinheiten auf eine Windung zu. In den I-J-Komplexen soll prakt. sämtliches J innerhalb der Spiralen in einem Verhältnis von 1 J auf 6 Glucosereste eingebaut sein. Man nahm an, daß die Struktur des I-J-Komplexes in Lsg. derjenigen des wasserfreien Komplexes ähnlich ist. Vf. untersuchte die Rk. zwischen I, J u. Jodid in wss. Lsg. bei Konz. an freiem Jodid zwischen 0,002—0,05n u. an freiem J zwischen 10<sup>-6</sup>—1,5·10<sup>-2</sup>n. Die Jodaufnahme durch I aus Kartoffeln, Mais u. Sago wurde durch differentielle potentiometr. Titration ermittelt u. gefunden, daß der Grenzwert in der Jodaufnahme nur durch die begrenzte Löslichkeit des J bedingt ist. Die Aufnahme erfolgt in 2 Stufen, wobei in der zweiten Stufe die Menge des absorbierten J eine lineare Funktion des Logarithmus der Konz. an freiem J darstellt. Das Absorptionsspekt. des absorbierten J bleibt im Verlauf der ersten Stufe

konstant mit einem Maximum von 6250 Å, während in der zweiten Stufe der Absorption (über 21% J) eine Verschiebung des Maximums nach 6600 Å beobachtet wurde. Dieser Effekt wird durch die Annahme gedeutet, daß zusätzlich eingelagertes J in die bereits mit J gefüllten Spiralen eindringt. Die Beziehung zwischen den Wellenlängen bei maximaler Absorption des I-J-Komplexes u. den Polymerisationsgraden der verschied. I werden krit. diskutiert. (J. Textile Inst. Trans. 40. 783—94. Dez. 1949. The Brit. Cotton Ind. Res. Association.) ZAHN. 4050

R. S. Higginbotham, *Die Fraktionierung von Stärke*. 4. Mitt. *Die Reaktion zwischen Amylopektin und Jod*. (3. vgl. vorst. Ref.) Zus. u. Absorptionsspektren von *Amylopektin-J*-sowie *Glykogen-J-Komplexen* wurden ermittelt. Als Substrate dienten die Amylopektine von Sago, Tapioca, Kartoffeln, Mais u. Glykogen. Die Konz. an freiem J lagen zwischen  $10^{-6}$  u.  $10^{-10}$ , die des Jodids zwischen 0,01 u. 0,5n. Die Amylopektine enthielten zwischen 0 u. 6,3% Amylose als Verunreinigung. Oberhalb einer Jodaufnahme von 5 Gew.-% wurde eine lineare Beziehung zwischen Jodaufnahme u. Logarithmus der Konz. des freien J gefunden. Die Jodaufnahme steigt mit sinkender Temp. u. ist bei Kartoffel-Amylopektin oberhalb einer Konz. an J von  $10^{-5}$  unabhängig von der Konz. des freien Jodids. Bei genügend hoher Konz. an freiem J absorbieren die Amylopektine ebensoviel J wie die Amylosen. Aus den spektrophotometr. Daten wird abgeleitet, daß ein Teil des J in die Spiralen der Kettenzweige des Amylopektins in Form von Ketten von Jodmoll. eingelagert wird, während ein anderer Teil des J in Form einzelner Jodmoll. oder einzelner Trijodidionen adsorbiert wird. Aus dem Anteil des J in den Spiralen gebundenen J kann man die Verteilungsfunktion der Länge der Verzweigungen der einzelnen Amylopektine ableiten. Die Länge der Zweige ist am kleinsten bei Sago- u. am größten bei Kartoffel-Amylopektin. (J. Textile Inst., Trans. 40. 795—808. Dez. 1949.) ZAHN. 4050

John W. Copenhaver and Maurice H. Bigelow, *Acetylene and Carbene Monoxide Chemistry*. New York: Reinhold Publ. Co. 1948. (357 S. m. Abb.) \$ 10,—.

R. H. F. Manske and H. L. Holmes, *The Alkaloids: Chemistry and Physiology*. Vol. I. New York: Academic Press. 1950. (525 S.) \$ 10,—.

J. P. Wibaut en A. J. P. Wibaut-van Gastel, *Practicum der organische scheikunde*. Vijfde druk. Groningen — Djakarta: J. B. Wolters' Uitgevers Mij. 1950. (VII + 215 S. m. 34 Fig.) f. 6,—.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

Fritz Kaiser und Johann Maurath, *Kreislaufdynamische 24-Stunden-Rhythmik beim Menschen*. Es wurde die 24-Stdn.-Rhythmik der Kreislaufgrößen beim Menschen mit u. ohne Nahrungsaufnahme mittels der sphygmograph. Meth. untersucht u. dabei zwischen 12 u. 14 Uhr ein Maximum der Pulsfrequenz, des Blutdruckes u. des Schlag- u. Minutenvol. gefunden, ein Minimum zwischen 2 u. 4 Uhr. Gewisse Unterschiede im Kurvenverlauf zeigten sich bei den Versuchspersonen ohne Nahrungsaufnahme. Bei 2 chirurg. Erkrankten wurde mit u. ohne Nahrungsaufnahme dieser 24-Stdn.-Rhythmus vermißt, es wurden dagegen unkoordinierte Schwankungen beobachtet. Vff. nehmen mit JORES an, daß kosm. Faktoren (Tag-Nacht-Wechsel, Drehung der Erde) die Ursache für die 24-Stdn.-Rhythmik des Kreislaufs beim gesunden Menschen sind. (Klin. Wschr. 27. 659—62. 15/10. 1949. Freiburg/Br., Univ., Chirurg. Klinik.) HOHENADEL. 4100

M. P. Buchman und Ss. Je. Manoilow, *Photochemische Veränderungen von Eiweiß, Aminosäuren und Nucleinsäuren bei der Einwirkung von Ultraviolettstrahlen*. Krist. Aminosäuren, Eiweißstoffe u. Nucleinsäuren werden vor u. nach der UV-Bestrahlung (365, 313 u. 280—254 m $\mu$ ) im UV-Mikroskop von BRUMBERG photographiert u. die Zunahme der Absorption ermittelt. Schon nach 10 Min. Belichtung zeigt krist. Albumin Absorptionsfähigkeit für die Strahlen 313 m $\mu$ . Die Intensität der Absorption steigt mit der Belichtungsdauer an. Von den Aminosäuren zeigen den photochem. Effekt nur *l-Tryptophan*, *l-Phenylalanin* u. *l-Cystein*. Bei der Belichtung von Cystein steigen H<sub>2</sub>S-Bläschen auf. Dies verdient besondere Beachtung, da die S-haltigen Proteine u. Fermente bei der Einw. von Strahlungsenergie stärker den Denaturationsänderungen unterworfen sind. Die übrigen Aminosäuren sind entweder im UV völlig durchsichtig oder ändern ihre Absorption durch UV-Bestrahlung nicht. Die *Thymonucleinsäure* absorbiert nach der Bestrahlung die Wellenlängen 313 u. 365 m $\mu$ . Die Versuchsergebnisse sprechen für eine photochem. Rk. bei der Bestrahlung einiger organ. Bestandteile der Zelle, speziell der Proteine u. Nucleinsäuren. Dies ist bei den Arbeiten mit bestrahlten biol. Objekten zu berücksichtigen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 49—52. 1/11. 1949. Staatl. opt. Inst.) LEBTAG. 4102

Herbert Hirscher, *Zum Wirkungsmechanismus des Urethans*. Urethan (I) greift am Fermentstoffwechsel der Zelle, bes. an den gelben Oxydationsfermenten u. den De-

hydrasen, a<sub>n</sub>; auch wichtige Beziehungen zum Syst. Atmungsferment-Cytochrom werden geändert. Es resultieren Störungen des Harnsäurestoffwechsels, der Hämoglobinsynth. u. des Kern- u. Protoplasmastoffwechsels hochproliferativer Zellen. Das reticulo-endotheliale Syst. ist bes. I-empfindlich. Durch Dys- u. Hypoproteinämien bedingte Mangelsituationen mahnen zu großer Vorsicht in der I-Anwendung. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 735—47. Dez. 1949.)

MARSSON. 4150

**L. Heilmeyer**, *Zur Chemotherapie neoplastischer Erkrankungen.* (Vgl. C. 1950. I. 883.) Vgl. der chemotherapeut. Beeinflussung bakterieller Infektionen (durch bakteriostat. Stoffe) u. neoplast. Erkrankungen, bei denen die „entgleisten“ Körperzellen viel schwerer zugänglich sind. Verschied. Stoffe (*Stilbamidin*, *N-Lost*, *Tetramethyl-o-phenylendiamin*) wirken selektiv auf n. u. Krebszellen. Sogar die einzelnen Zelltypen des EHRLICHI-Carcinoms der Maus z. B. verhalten sich verschied. in ihrer Rk. auf cystostat. u. mitosebeeinflussende Stoffe (*Colchicin*, *Urethan*, *Thiourethan*). Die unterschiedliche Wrkg. von Urethan bzw. Stilbamidin auf die Lymphogranulomatose wird erklärt mit der Annahme kleinster Unterschiede in der Struktur der Nucleotide u. ihren Enzymsystemen, die als Angriffspunkte der cystostat. Stoffe angesehen werden. N-Lost ist weniger selektiv u. wirkt auf alle Gewebe mit hoher Zellteilungsintensität, die nicht nur Tumoren, sondern auch manche n. Gewebe besitzen (Knochenmark, lymphat. Syst.; Spermiogenese). Bei der Dosierung ist hierauf zu achten. — Einteilung der cystostat. Stoffe nach ihren Angriffspunkten an der Zelle in Ruhekerngifte, Spindelgifte u. Gifte mit unspezif. Teilungsstörungen. Auf die Gefährlichkeit dieser cystostat. Stoffe, die auch carcinogen wirken können, wird hingewiesen. Als Bremsstoffe für neoplast. Wucherungen wurden auch Antagonisten von Wuchsstoffen synthetisiert, von denen das *Aminopterin* bei der kindlichen Myeloblastämie eine vorübergehende Rückblgd. der Myeloblasten hervorrufen kann. — Erwähnt werden ferner die Wasserstoffdonatoren, die in ihrer Funktion durch eine Reihe von Metallsalzen blockiert werden können, u. die Einw. fiebererzeugender Stoffe (Polysaccharide aus Bakterien); sie wirken schmerzlindernd u. führen zu vorübergehender Verkleinerung der Tumoren. Gegen die Mehrzahl der epithelialen Geschwülste wurden noch keine cystostat. wirksamen Stoffe gefunden. (Naturwiss. 37. 58—65. Febr. 1950. Freiburg/Br., Univ., Med. Klinik.)

HOHENADEL. 4160

**K. H. Römer**, *Spielein bei der Entstehung von Kieferkrebsen aus cystischen Gebilden die sogenannten „carcinogenen Stoffe“ eine Rolle?* Auf Grund von Beobachtungen, daß Träger von Kiefercysten oft eine Hypercholesterinämie u. zugleich häufig einen p<sub>H</sub>-Wert des Magensaftes unterhalb von 1,7 · 10<sup>-2</sup> aufweisen, was die Voraussetzung für Carcinomentw. bilden könne, kommt Vf. zu der Auffassung, daß für Kiefercarcinome u. Magencarcinome die gleiche carcinogene Noxe vorstellbar sei. Es wird die Möglichkeit diskutiert, daß beim Darniederliegen von Abwehr- u. Schutz-Rkk. im Organismus cancerogene Stoffe entstehen können, die zur Auslösung einer Zellmetaplasie oder zum Krebs führen können. Die Entstehung einer carcinogenen Substanz aus Cholesterin in vivo wird erwogen. (Dtsch. zahnärztl. Z. 5. 404—10. 15/4. 1950. Schleiz/Thür., Aug.-Bebel-Str. 4.)

HOHENADEL. 4160

J. Malin, *Cancer. Tome 2: Radiations, virus, environment. Journal-Paris: Maison Casterman. 1949.* (306 S.) fr. 120, —.

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

**I. Geiger, G. Harrer** und **K. Rotter**, *Das Vorkommen von Abwehrproteinasen im Liquor cerebrospinalis.* 150 Liquorproben werden nach der Meth. von ABDERHALDEN u. ELSÄESSER auf spezif. *Abwehrproteinasen* untersucht. Als Substrate wurden Großhirn-, Kleinhirn-, Zwischenhirn-, Hirnrinden-, Hirnmark-, Thalamus-, Hoden- u. Placentaeiweiß verwendet. In 7,5% der Fälle wurde das Placentaeiweiß angegriffen (unspezif. fermentativer Abbau). Sonst werden entweder bestimmte Substrate angegriffen (spezif. Abbau) oder es fand kein Abbau statt. Bei Paralysefällen fand ein deutlicher Abbau von Hirnrinde statt, während die Rk. mit Thalamussubstrat negativ ausfiel. Auch bei Epilepsie wurde kein Thalamusabbau beobachtet. Bei Schizophrenie fiel dagegen die Rk. in 2/3 der Fälle mit Thalamus positiv aus. Die Bedeutung der Abwehr-Rk. für die Differentialdiagnose auf dem Gebiet der Psychiatrie u. Neurologie wird erörtert. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 3. 1—12. 1949/50. Innsbruck, Univ., Psychiatr. neurolog. Klinik.)

SCHUCHARDT. 4210

**Richard Merten** und **Hans Ratzler**, *Zur Bestimmung proteolytischer Fermente im menschlichen und tierischen Organismus, zugleich eine Methode zur Erfassung des Katherpsins und Pepsins im Magen und Harn sowie des Trypsins im Duodenum.* Für die Best. des Katherpsins u. Pepsins im Magensaft u. Harn, sowie des Trypsins im Duodenalsaft wurde unter Zugrundelegung der Angaben von ANSON eine Meth. ausgearbeitet. Die Fermentlsgg.

ließ man auf Rinderhämoglobinsgg., die aus Trockenpulver gewonnen wurden, einwirken. Die Spaltung wurde im Trichloressigsäurefiltrat durch die Best. der Phenolgruppen (nach FOLIN) gemessen. Zur exakten Erfassung der reinen proteolyt. Wrkg. wurden möglichst kurze Reaktionszeiten angewandt, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit der Enzymkonz. proportional verläuft. — Im Magensaft liegen Proteinase in ziemlich reiner Form vor. Durch Dialyse wird zunächst eine geringfügige Steigerung der Aktivität bewirkt, die im weiteren Verlauf stark abfällt. Im Harn führt dagegen die Dialyse zu einer 50%ig. Aktivitätssteigerung. Bei Magensaft u. Harn ist die Spaltung innerhalb 30—60 Min. der Zeit proportional. Die Konzentrationsumsatzkurven zeigen bei Verwendung kleiner Fermentmengen linearen Verlauf. Eine Meth. zur direkten Erfassung der Magenverdauung in vivo wird angegeben. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 10. 87—96. April 1950. Köln, Univ., Med. Klinik; Bad Ems, Untersuchungsanstalt.) SCHUCHARDT. 4210

Ove Riisfeldt, *Der Ursprung von Hyaluronidase in den Rattenhoden*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 991 referierten Arbeit. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 3. 66—68. 1949/50. Aarhus, Dänemark, Univ., Radiolog. u. Chirurg. Klinik.) HESSE. 4210

Suzanne Hutter, *Ein Inhibitor der Penicillinase in den Filtraten der Penicillin produzierenden Penicillien*. (Vgl. HUTTER, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales 142. [1948.] 560.) 8 untersuchte Stämme von Penicillium bilden, am besten auf CZAPEK-DOX-Medium mit Zusatz von Maisweichwasser, einen Antikörper (I), der die Zerstörung von Penicillin (II) durch Penicillinase (aus Bac. subtilis oder aus Streptomyces) hemmt. Dieser Faktor ist ohne Einfl. auf II oder auf Staphylokokken. Er inaktiviert die Penicillinase in geringem Maße. — Hält man II + Penicillinase in Ggw. von I 24 Std. bei p<sub>H</sub> 7,0 im Brutschrank, so ist die Menge des unveränderten II der Konz. von I proportional u. unabhängig von der ursprünglichen II-Menge. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 572—78. Febr. 1950. Lüttich, Univ.) HESSE. 4210

Andreas C. Maehly, *Vom Stand der Peroxydaseforschung*. Zusammenfassende Darst. mit ca. 100 Literaturangaben. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 3. 115—38. 1949/50, ausg. 20/12. 1949. Stockholm-Basel.) SCHUCHARDT. 4210

H. Aebi, *Analyse der Wirkungsbedingungen verschiedener Phosphatase-Präparate bezüglich Substratkonzentration und p<sub>H</sub>*. (Nierenphosphatase roh und gereinigt, Serumphosphatase). 4. Mitt. über Phosphatasen. (3. vgl. C. 1950. I. 1491.) Die Unters. ist veranlaßt durch die Frage, ob die Phosphatasen aus Serum u. aus Gewebe ident. sind. Hierzu werden untersucht: der Verlauf der p<sub>H</sub>-Aktivitätskurve; die Aktivierung durch Mg bei variablem q[Mg] (= optimal aktivierende Konz. von Mg); die Zeit-Umsatz-Kurve; die Affinität zwischen Enzym u. Substrat in verschied. Puffergemischen. — Rohe u. gereinigte Nierenphosphatase unterscheiden sich voneinander durch die Hemmbarkeit durch CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, welche bei Reinigung verschwindet, u. durch die Änderung des optimal aktivierenden q[Mg], welches sich von 3 nach Werten < 2 ändert. Die Hemmung durch NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ionen bleibt unverändert bestehen. — Nierenphosphatase u. Serumphosphatase zeigen hinsichtlich dieser Eigg. gute Übereinstimmung. Es besteht nur eine Differenz bzgl. des p<sub>H</sub>-Optimums, welche durch die Proteine des Serums („Effektoren vom Typ II“) verursacht wird. Vf. nimmt daher an, daß die alkal. Phosphomonoesterasen der Gewebe u. des Serums ident. sind. — Die Dissoziationskonstante K<sub>s</sub> der Enzym-Substratverb. hängt vom p<sub>H</sub> u. von der Pufferlsg. ab. K<sub>s</sub> ist unterhalb p<sub>H</sub> 9 klein u. steigt nach der alkal. Seite stark an. Bei gleichem p<sub>H</sub> ist K<sub>s</sub> in NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl kleiner u. in Veronalnatrium-Soda/HCl größer als in Veronalnatrium/HCl. — Die Variabilität von K<sub>s</sub> erklärt die hier bestätigte Verschiebung des p<sub>H</sub>-Optimums in Richtung nach dem Neutralpunkt bei abnehmender Konz. des Substrates. — Die Analyse der p<sub>H</sub>-Aktivitätskurve, betrachtet als Ampholyt-Dissoziationsrestkurve, ergibt für die Säure- u. Basendissoziationskonstante, welche den Verlauf bestimmen, annähernd folgende Werte: Nierenphosphatase gereinigt: p<sub>Ka</sub> = 9,33—9,42, p<sub>Kb</sub> = 8,99—9,07; Serumphosphatase p<sub>Ka</sub> = 9,56—9,62, p<sub>Kb</sub> = 9,03 bis 9,08 (in Veronalnatrium-Soda/HCl). Der von obiger Annahme abweichende asymm. Verlauf der erhaltenen Kurven wird auf Grund der Variabilität von K<sub>s</sub> zu deuten versucht. (Helv. chim. Acta 32. 2273—89. 1/12. 1949. Bern, Univ., Med.-chem. Inst.) HESSE. 4210

A. F. Müller und F. Leuthardt, *Oxydative Phosphorylierung und Citrullinsynthese in den Lebermitochondrien*. Suspensionen von Mitochondrien aus Rattenleber phosphorylieren Adenylsäure bei Ggw. von Pyruvat, α-Ketoglutarat, Fumarat oder Glutaminsäure. Das aufgenommene anorgan. Phosphat läßt sich durch 9 Min. lange Hydrolyse in nHCl wieder abspalten. Demnach wird aus der Adenylsäure Adenosin-di- oder -triphosphor-

säure gebildet. Die Mitochondrien enthalten alle für die oxydative Phosphorylierung der Adenylsäure erforderlichen Enzyme. — Ohne Zusatz von oxydierbarer Substanz kommt es wahrscheinlich zu einer Abgabe von Phosphat: Adenylsäure → Adenosin. — Bei Zusatz von Adenosintri-phosphat u. der obengenannten Substrate bleibt die Konz. an labilem Phosphat während der Inkubation erhalten. Ohne Substrat nimmt sie rasch ab. Die Geschwindigkeit der oxydativen Phosphorylierung genügt also, um die Wrkg. der Adenosintri-phosphatase zu kompensieren. — In den meisten Verss. wird, bes. bei Zusatz von NaF, zusätzlich anorgan. Phosphat verestert. Dabei entsteht wahrscheinlich Pyrophosphat. — Das Verh. von Phosphat unter den Versuchsbedingungen, welche Synth. von Citrullin aus Ornithin gestatten, ergab: Glutaminsäure spielt eine doppelte Rolle, übt einerseits eine spezif. Wrkg. bei der Bldg. der Carbamylgruppe aus, andererseits dient sie dazu, die oxydative Resynth. von Adenosintri-phosphorsäure in Gang zu halten.  $\alpha$ -Ureidosäure u. Ammoniumsalze bewirken unter bestimmten Bedingungen eine schwache zusätzliche Veresterung von Phosphat; diese deutet auf die Möglichkeit hin, daß bei der Synth. von Citrullin intermediär labile Verbb. der Phosphorsäure gebildet werden. Diese konnten bisher auf direktem Wege nicht erfaßt werden. (Helv. chim. Acta 32. 2349—56. 1/12. 1949. Zürich, Univ., Physiolog.-chem. Inst.) HESSE. 4210

A. F. Müller und F. Leuthardt, *Nachweis der Citrullinbildung in Mitochondriensuspensionen und Gewebsschnitten aus Leber durch Papierchromatographie*. (Vgl. LEUTHARDT, MÜLLER u. NIESEN, C. 1950. I. 561.) Suspensionen von Mitochondrien der Leber oder Leberschnitte bilden bei Ggw. der erforderlichen Substrate eine Substanz, die bei Papierchromatographie den gleichen R<sub>f</sub>-Wert zeigt wie *Citrullin* (I). Da diese Substanz mit Ninhydrin die Rk. der Aminosäuren gibt u. bei genügender Konz. auch mit Dimethylaminobenzaldehyd sich gelb färbt, nehmen Vf. an, daß es sich wirklich um I handelt, (soweit die Papierchromatographie überhaupt die Identifizierung der Aminosäuren gestattet). — Dergeführte Nachw. ist spezifischer als die Farb-Rk. mit Diacetylmonoxim, auf der die Meth. von GORNALL u. HUNTER (C. 1942. I. 1916) beruht. (Helv. chim. Acta 32. 2289—94. 1/12. 1949. Zürich, Univ., Physiol.-chem. Inst.) HESSE. 4210

E. C. Barton-Wright, *Stickstoffhaltige Bestandteile der Würze und ihr Schicksal während der Vergärung durch ober- und untergärrige Hefen*. Die wichtigsten N-haltigen Gruppen, welche in der Würze vorkommen, wie *Ammoniak-N* (I), *Aminosäure-N* (II), *Asparagin-N* (III), *Protein-N* (IV) u. *Rest-N* (V) werden in der Hauptsache an obergärrig nach der Infusionsmeth. dargestellten (helle Ale-Würze) u. auch an untergärrig nach dem Dekoktionsverf. dargestellten (Lagerbierwürze) Würzen verschied. spezif. Gewichtes quantitativ untersucht u. ihr Schicksal während der Gärung verfolgt. Es zeigt sich, daß in größtem Maße der angebotene II, in untergeordnetem Maße der V der Würze für das Hefewachstum verwendet werden. Der zwar nur in einer Konz. von 3—4% anwesende I wird von obergärrigen Hefen zu 84—86% absorbiert, von untergärrigen dagegen nach anfänglich starker Aufnahme später zum Teil wieder ausgeschieden. Bewerkswertereise spielt III in der Würze für das Hefewachstum nur eine untergeordnete Rolle, obwohl Asparagin, wenn es in Vergleichsverss. der Hefe als einzige N-Quelle angeboten wird, von dieser begieriger als alle anderen Aminosäuren u. auch als Ammoniumphosphat aufgenommen wird. — Die Ggw. von 18 freien Aminosäuren in der Würze wird festgestellt u. das Verh. von 16 von ihnen während der Gärung mikrobiol. verfolgt. Obergärrige Hefen verwerten zu ihrem Wachstum zunächst die geradkettigen, aliph. Aminosäuren, vor allem *Methionin* (VI), *Lysin* (VII) u. *Leucin*, dann erst die arom. , vornehmlich *Phenylalanin*, *Tryptophan* u. *Histidin* werden nur im Gemisch gut verwertet, sind dagegen getrennt als einzige N-Quelle angeboten für das Hefewachstum ziemlich wertlos. Das gleiche gilt für VII, welches nur im Gemisch mit den anderen Aminosäuren die erwähnte schnelle Aufnahme erfährt. *Prolin* hingegen bleibt in der Würze völlig unangegriffen, während es für sich allein von der Hefe recht gut verwertet wird. Die besondere Stellung des VI zeigt sich darin, daß auch weitere Zusätze dieser Aminosäure zur Würze von verschied. obergärrigen Hefen vollständig verbraucht werden. Untergärrige Hefe dagegen nimmt VI nur graduell auf u. verwertet auch sonst einige Aminosäuren anders, z. B. wird *Glutaminsäure* nach zunächst 84%ig. Aufnahme später wieder bis zu 50% ausgeschieden. Sieben für das Hefeeiweiß „wesentliche“ Aminosäuren werden festgestellt: VI, VII, Phenylalanin, Histidin, Leucin, Isoleucin, Valin. — Die Hefe wurde auf Nährböden, die verschied. N-Quellen enthielten, gezüchtet. Mit Ausnahme von VI war die Menge aller Aminosäuren im Hefeeiweiß konstant, wie auch die Art des Nährbodens sein mochte. Die Konz. von VI im Hefeeiweiß konnte durch Erhöhung der VI-Konz. im Nährboden gesteigert werden. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 3. 679—91. Nov. 1949. London E. C. 1, Whitbread and Co. Ltd.) MENGELBERG. 4270

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

Paul Klein, Hermann Engelhardt und Gertrud Altenbach, *Untersuchungen über die Variabilität biochemischer Eigenschaften bei Streptokokken*. Bei einer Reihe aus patholog. Material isolierter Erreger wurde die Veränderung der biochem. Eig. unter Einw. von *p*-Aminobenzoesäure (I) untersucht. Bes. wurde die Veränderung des Redoxpotentials im Verlaufe des Wachstums berücksichtigt. Die Veränderung biochem. Eig. laufen parallel mit Änderungen im Elektrodenpotential. Es wird aus den Verss. geschlossen, daß I eine Stoffwechselumstimmung bewirkt, die weit über die Dauer ihrer Einw. hinausreicht. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 130. 436—58. 1950. Karlsruhe, Städt. Krankenanst., Pathol.-Bakteriol.-Serol.-Inst.)  
IRRGANG. 4310

C. Dieckmann, W. Dittrich, H. Reich und G. Schubert, *Die Strahlenabtötung von Bacterium coli comm. durch schnelle Elektronen eines 6 MeV-Betatrions*. Die verd. Suspension einer Kultur von Colibakterien wurde für Vergleichsverss. mit 3 MeV-Elektronen bzw. mit Röntgenstrahlen von 180 kV, 6 mA 0,27 m/m HWD bestrahlt. Die Dosis lag zwischen 500 u. 4000 r, die Dosisleistung zwischen 500 u. 2000 r/min. In beiden Fällen steigt die Schädigungsrate exponentiell mit der Dosis an, Elektronen sind um ca. 40% wirksamer als die Röntgenstrahlen. Das Ergebnis entspricht den treffertheoret. Erwartungen. (Naturwiss. 37. 140—41. März 1950. Göttingen, Univ., Frauenklinik u. II. Physikal. Inst.)  
REUSSE. 4320

Hermann Engelhard und Thea Houtermans, *Über den Absterbevorgang bei Bakterien und Sporen unter der Einwirkung chemischer Agenzien*. Die Abtötung von Bakterien u. Sporen durch baktericide Stoffe wird allg. auf Grund der exponentiellen Absterbekurven in Abhängigkeit von der Zeit als monomol. Rk., bzw. als Eintreffervorgang gedeutet. Vff. stellen nunmehr die Absterbekurven in Abhängigkeit von der Konz. bei festgehaltener Zeit auf. Als Versuchsobjekt diente ein Bacterium aus der Subtilis-Gruppe, als Giftstoffe Phenol, Formaldehyd, HgCl<sub>2</sub> u. AgNO<sub>3</sub>. Es ergaben sich nach Berücksichtigung der Adsorptionsverhältnisse S-förmige Kurven mit scharfem Schwellenwert, was der Vorstellung der Abtötung als Eintreffervorgang widerspricht. Vff. interpretieren daher den Vergiftungsvorgang durch ein Mehrtreffermodell, bei dem eine starke Restitutionsfähigkeit der Bakterien angenommen wird. Mathemat. Ableitung u. Meth. zur Best. des %-Satzes der überlebenden Mikroorganismen. (Z. Naturforsch. 5b. 30—38. Jan./Febr. 1950. Göttingen, Univ., Hygien. Inst.)  
A. HEUSNER. 4320

Helmut Hein, *Rutin und die bakterio-statische Wirkung der Sulfonamide*. Klin. Beobachtungen, wonach Gaben von Sulfonamiden (I) während einer Rutin (II)-Behandlung zu erneuten starken Blutungen führen können, wurden durch invitro-Verss. nachgeprüft. Einer I-Lsg. 1:100 wurde 1 mg II zugesetzt; die Lsg. wurde von 1:2—1:16 weiter verd.; Testorganismen waren B. coli, Staph. aureus, Enterokokken u. Bact. pyocyaneum; Badional (III), Supronal, Globucid, Albuclid u. Euvornil (IV) wurden geprüft. Die bakterio-stat. Wrkg. der I wurde durch II gehemmt, jedoch war der wachstumsfördernde Effekt bei den einzelnen Organismen u. I verschieden. So wurde bei IV eine wachstumsfördernde Wrkg. nur bei der Verdünnung 1:100 (St. aureus), bzw. 1:400 (B. pyocyaneum) beobachtet, bei III dagegen bei 1:1000 (B. coli), bzw. 1:1600 (S. aureus). Entsprechende Verss. mit Penicillin u. II zeigten keine Hemmung der Bakteriostase. Die hämolysierende Wrkg. von  $\beta$ -hämolysierenden Streptokokken, St. aureus u. B. pyocyaneum war nicht durch II zu verhindern, wie auf Blutplatten, im Hämolysin- u. im Komplementbindungsvers. festgestellt wurde. (Aerztl. Forsch. 4. 1/69—71. 10/2. 1950. Hof/S., Stadtkrankenhaus.)  
A. HEUSNER. 4320

Ernst-Friedrich Möller, Friedrich Weygand und Adolf Wacker, *Beziehungen zwischen Sulfonamiden und Folsäure*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 428.) Die in der 1. Mitt. gegebene Einteilung der Bakterien wird um die Gruppe O vermehrt, die keine Folsäure (I) zum Wachstum braucht u. durch höchste Konz. an Sulfonamiden (S. A.) (500  $\gamma$  Sulfathiazol [II]/cm<sup>3</sup>) nicht hemmbar ist. Derartige Eig. wurden bei 2 Stämmen von B. pyocyaneum gefunden. Ferner läßt sich nicht mehr aufrechterhalten, daß in Gruppe A nur gramnegative u. in B/C nur grampositive Bakterien vorkommen. Gruppe A wird in 2 Untergruppen eingeteilt; bei A<sub>1</sub> ist die S.A.-Hemmung durch *p*-Aminobenzoesäure (III), bzw. *p*-Aminobenzoyl-L-glutaminsäure (IV) aufhebbar, bei A<sub>2</sub> durch Thymin (V) u. III, bzw. IV. Zu A<sub>1</sub> gehören Vertreter folgender Bakterienarten: B. fluorensis, B. diphtheriae, B. pseudodiphtheriae, B. tuberculosis gallinaceum, Streptococcus ARONSON u. Staphylokokken, zu A<sub>2</sub>: B. paratyphus, B. supesterifer, B. enteritidis, B. dysenteriae, B. coli, B. proteus, B. subtilis u. eine große Zahl von Staphylokokkenstämmen. Zur Gruppe B, die S.A.-hemmbare u. nicht-I-bedürftige Bakterien umfaßt, zählen jetzt: verschied. Stämme von Staphylococcus, Streptokokken u. Enterokokken. Einige Stämme von Streptobacterium plan-

tarum werden ebenfalls dazu gerechnet, obwohl sie mit I Zuwachseffekte geben. Die S.A.-Hemmung von Stämmen der Gruppe B kann außer durch I auch durch andere Verbb. aufgehoben werden, wobei sich folgende Reihenfolge (in abnehmender Wirksamkeit) ergibt: I oder Formyl-I, Pteroinsäure, Rhizopterin, Teropterin, V, III, IV. Aminofolsäure (VI), die unter bestimmten Bedingungen ein kompetitiver Antagonist von I ist, wurde bei allen Gruppen auf Hemmstoffeig. geprüft. Sie hemmte alle Stämme von B u. C, während O u. die Mehrzahl von A resistent waren. Nach üblicher Meth. S.A.-resistent gezüchtete Stämme von Coli, Staphylococcus u. Sbm. plantarum änderten sich nicht hinsichtlich ihrer Hemmbarkeit durch VI u. durch 5-Bromuracil, sowie in ihrer I- u. III-Synthese. Bei einem II-resistenten Coli-Stamm wurde die I-Synth. erst durch höhere Konz. an II als beim Originalstamm gehemmt. (Z. Naturforsch. 5b. 18—27. Jan./Febr. 1950. Heidelberg, KWI f. med. Forsch., Inst für Chemie u. Univ., Chem. Inst.)

A. HEUSNER. 4320

Friedrich Weygand und Adolf Wacker, Hemmung des Wachstums von *Lactobacillus leichmannii* und *Thermobacterium acidophilus* R 26 durch 5-Bromuracil. *Lactobacillus leichmannii* benötigt zum Wachstum Vitamin B<sub>12</sub> (I) oder Desoxyriboside, *Thermobacterium acidophilus* R26 nur Desoxyriboside. Bei beiden Bakterien wurden die Hemmbarkeit des Wachstums mit 5-Bromuracil (II) u. die Aufhebung dieser Hemmung geprüft. Bei *L. leichmannii* wird II durch Thymin (III) oder Thymidin (IV) nach 24std. Bebrütung „enthemmt“. I, Cytosin-, Guanin- (V) u. Hypoxanthin-desoxyribosid (VI) heben die Hemmung nicht auf. Die enthemmende Wrkg. von III wird durch I bzw. Folsäure nicht verstärkt. III u. IV enthemmen kompetitiv; zur halbmaximalen Entthemmung von 33  $\gamma$  II/cm<sup>3</sup> sind ca. 49  $\gamma$  III oder 6,6  $\gamma$  IV/cm<sup>3</sup> erforderlich. Tbm. acidophilus wird durch II ebenfalls gehemmt, die Hemmung wird durch III oder IV kompetitiv aufgehoben, nicht aber durch die übrigen Desoxyriboside oder durch I. Die quantitativen Verhältnisse sind ähnlich wie bei *L. leichmannii*, nur daß an Stelle von I 3,3  $\gamma$  V oder VI als Wuchsstoff treten können. 5-Chloruracil zeigt ähnliches biol. Verh. wie II. (Z. Naturforsch. 5b. 46—47. Jan./Febr. 1950. Heidelberg, Univ., Chem. Inst.)

A. HEUSNER. 4320

Ch. N. Girfanowa, Über die Veränderung der baktericiden Eigenschaften von natürlichem Eiweiß und des Lysozyms des Hühnereis während der Incubation. In 5 Versuchsreihen mit 1—6 Tage bebrüteten u. unbebrüteten Eiern vom weißen Leghorn wird an *B. prodigiosum* u. *Micrococcus lysodeiicticus* gezeigt, daß frisches u. gekochtes Eigelb u. gekochtes Eiweiß in allen Fällen ein fast ebenso intensives, mit der Zeit stetig ansteigendes Wachstum der Kolonien gestatten wie die Kontrollprobe mit Peptonwasser. Vor der Incubation besitzt das Hühnereisweiß eine sehr geringe baktericide Wrkg. gegen *B. prodigiosum*, die in den ersten 3 Tagen der Incubation stark ansteigt, nach 4 Tagen sinkt u. nach 5—6 Tagen fast völlig verschwindet. Vf. nimmt an, daß eines der frühesten Stadien in der Entw. der immunolog. Organe des Embryos die antibiot. Eig. des Eiweißes bedingt. Das Lysozym von frischen u. 12 Stdn. incubierten Eiern tötet *B. prodigiosum* nicht. Das aus 1—6 Tage incubierten Eiern gewonnene Lysozym zeigt gegenüber *M. lysodeiicticus* ein mit der Incubation fortschreitendes Absinken der Aktivität. Schon nach 24 Stdn. Incubation beträgt der Titer  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{8}$  des Lysozymtiters vom nichtincubierten Ei. Nach einer Incubation von 5—6 Tagen sinkt die Aktivität auf 1:500 u. 1:1000 herab. Auch hier werden der Unterschied in der Dynamik der Aktivitätsänderung des Lysozyms oder das mögliche Absinken seines Geh. während der Incubation u. die Änderungen der baktericiden Eig. des natürlichen Eiweißes bestätigt. Die während der Evolution entstandenen baktericiden Eig. des Hühnereisweißes, zweifellos eine Schutzvorrichtung des Embryos im Frühstadium der Entw., sind vielfältiger wirksam als das Lysozym u. können nicht auf dieses zurückgeführt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 1105—08. 21/10. 1949. Inst. für exp. Med. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4320

D. G. Dervichian und H. Mousset, Der Einfluß des p<sub>H</sub> bei der Wirkung von Fettsäuren auf das mikrobiologische Wachstum. *Escherichia coli* wurde in synthet. Nährlg. unter Zugabe von Laurinsäure (I) gezogen. Bei niederen I-Konz. (bis etwa 0,04%) war eine Abhängigkeit der Hemmwrg. von I auf das Bakterienwachstum vom p<sub>H</sub> festzustellen. Zwischen p<sub>H</sub> 7,3 u. 7,6 war die Hemmwrg. am geringsten; sie nahm nach der sauren u. alkal. Seite hin zu. Die Hemmungsgrenze u. die Löslichkeit von I bei verschied. p<sub>H</sub>-Werten lagen ähnlich. (Ann. Inst. Pasteur 77. 703—09. Dez. 1949. Paris, Inst. Pasteur.)

IRRGANG. 4320

R. Wahl und L. Blum-Emerique, Eine Mutation des Bakteriophagen C 16, charakterisiert durch Wirksamkeit gegenüber C 16-resistenten Bakterien in Sekundärkulturen. Kulturen von *Shigella parady. enteriae* Y 6 R zeigen des öfteren nach Lyse durch Phagen C 16 Sekundärkulturen, die nach einiger Zeit wieder Lyse erleiden. Vf. zeigen, daß diese Sekundärluse durch eine Mutante C 16 w erfolgt, deren Aktivität gegenüber

n. Bakterien daneben erhalten bleibt. Sie beschreiben Reindarst. u. Charakterisierung dieser Mutante. Sie unterscheidet sich von dem Normalstamm bes. durch Aussehen der Kultur, größere Empfindlichkeit gegenüber Formol u. in der Vermehrungsfähigkeit in synthet. Milieu, Peptonwasser oder Bouillon. (Ann. Inst. Pasteur 78. 336—52. März 1950. Paris, Inst. Pasteur.)  
ARMBRUSTER. 4321

**Miloš Pavlík**, *Untersuchungen über die p<sub>H</sub>-Regulierung durch das Pilzmycel von Fusarium scirpi Lamb. und Fautr.* Die p<sub>H</sub>-Regulation von Pflanzengewebe wird als ion. Regulation bezeichnet, die der Bakterien u. Pilze als metabolische. Im isometabol. Punkt besteht ein Gleichgewicht zwischen sauren u. alkal. Stoffwechselprodd., so daß die Rk. konstant bleibt. Am Mycel von *Fusarium scirpi* werden diese Werte bestimmt, wobei gefunden wird, daß der isometabol. Punkt einer Nährlsg. von ihrem Kohlenhydrat-Eiweißkörper-Verhältnis abhängt. Wichtig sind oberflächenakt. *Aminosäuren*, die bei der Peptonzers. entstehen. (Phytopathol. Z. 16. 336—58. März 1950. Brno, Univ., Labor. of Plant Physiol.)  
MOEWUS. 4330

**Annemarie Grosser, Hanne Kundtner-Schwarzkopf und Konrad Bernhauer**, *Über die Bildung von Catenarin durch Helminthosporium catenarium Drechsler in der Submerskultur.* Bei der Oberflächenkultur von Schimmelpilzen werden anscheinend unphysiol. Substanzen, vor allem Farbstoffe, in oft erheblichen Mengen im Mycel abgelagert. Vff. prüften, ob derartige Speicherungen auch bei Submerskulturen, also bei stark gesteigertem Stoffumsatz, stattfinden u. wählten als Beispiel die Bldg. von *Catenarin* (I) durch *Helminthosporium catenarium Drechsler* (vgl. RAISTRICK u. Mitarbeiter, C. 1942. I. 2660 u. früher). Für die Farbstoff-Bldg. in der Schüttelkultur erwiesen sich als Nährmedien am geeignetsten CZAPEK-DOX-Nährlsg. + 15% Bierwürze sowie reine Maiswürze: Versuchsdauer 8—10 Tage. Die Isolierung von I nach der Meth. von RAISTRICK lieferte 12,5%, bezogen auf Trockenmycel, was etwa der Größenordnung der Farbstoffspeicherung bei langfristigen Ruhekulturen (ca. 16%) entspricht. Somit hängt im vorliegenden Fall die Farbstoffablagerung nicht vom Pilzalter ab, sondern sie geht auch bei lebhafter Stoffwechseltätigkeit vor sich. (Z. Naturforsch. 5b. 28—30. Jan./Febr. 1950.)

A. HEUSNER. 4330

**Etienne Bernard und B. Kreis**, *Mikrokulturverfahren für Kochbacillen zur Bestimmung der Streptomycin-Resistenz unter Verwendung von menschlichem Blut und konserviertem Blut.* Es wird eine Meth. beschrieben, die es gestattet, unter Verwendung schmaler (längsgeteilter) Objektträger, auf die das Untersuchungsmaterial ausgestrichen u. fixiert wird u. die dann in Nährlsg. mit u. ohne *Streptomycin*-(I)-Zugaben steigender Konz. bebrütet werden, nach 7 Stdn. die I-Resistenz der im Untersuchungsmaterial vorhandenen Tuberkelbacillen durch mkr. Kontrolle zu bestimmen. Bei positivem Ausfall zeigen sich Bacillenanhäufungen in Form verwickelter Spiralen. Wenn in der Nährlsg. mit I-Zugabe das gleiche Bild zustande kommt, dann ist der Erreger gegen diese I-Konz. resistent. — Als Kultururlg. können verwendet werden: Vollblut, Citrat- oder Heparinblut, inaktiviertes oder nicht inaktiviertes Blut, Plasma u. die Nährlsgg. von YOUMAN u. DUBOS. (Ann. Inst. Pasteur 77. 653—56. Dez. 1949.)  
IRREGANG. 4340

**E. Buist Wells und Maxwell Finland**, *Vergleich der Wirkungen von Aureomycin und Chloromycetin gegen die Psittacosis-Infektion von Kückenembryonen.* In den Dottersack 7 Tage bebrütete Eier wurden 1,0—0,0625 mg *Aureomycin* (I) oder *Chloromycetin* (II) injiziert, anschließend wurde mit *Psittacosis-Virus*, Stamm 6 BC (10<sup>-3</sup>) infiziert. Die Kontrollen erhielten Injektionen steriler Nährlösungen. Es konnten direkte Beziehungen zwischen Dosierung u. Verlängerung der Lebensdauer der Embryonen festgestellt werden. Bei gleicher Dosierung wurde durch I die Lebensdauer im Durchschnitt um 2—3 Tage gegen die mit II behandelten Embryonen verlängert. Bezogen auf die angewandten Gewichte der Wirkstoffe war I etwa 3 mal, in bezug auf die Molekülgröße etwa 5 mal wirksamer als II. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 365—68. Nov. 1949. Boston, Mass., City Hosp. u. Harvard Med. School, Dep. of Med.)  
IRREGANG. 4340

**Rémy Richou, Claude Gerbeaux und Jacqueline Schlaepfer**, *Über den Einfluß von Bacillus abortus-Suspensionen auf die Zunahme der durch Staphylokokken-Anatoxin ausgelösten Immunität.* Es wird untersucht, ob *B. abortus*-Suspensionen (I) (mit 2% Formol bei 37° 5 Tage aufbewahrt), die durch *Staphylokokkenanatoxin* (II) hervorgerufene *Antitoxin*-Immunität zu fördern vermögen (wie im Falle der Erhöhung der spezif. Immunität nach kombinierter Applikation von *Abortus*-Suspension u. *Tetanusanatoxin*). Die Versuchsergebnisse zeigen für II + I im Vgl. zu II allein eine beträchtliche Steigerung der *Antistaphylokokkenimmunität*. (C. R. heb. Séances Acad. Sci. 229. 858—60. 24/10. 1949. Paris.)  
KEIL. 4371

E<sub>4</sub>. Pflanzenchemie u. -physiologie.

Marcelin Godard, *Die physikalischen Bedingungen des Milieus und die Transpiration beim Mais. Der Einfluß der Temperatur.* Im Rahmen bioklimatolog. Forschungen wird über den Einfl. der Lufttemp. auf die Transpiration berichtet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 850—52. 24/10. 1949. Paris.)  
KEL. 4400

A. R. Tschepikowa, *Die Formen der Phosphorverbindungen in den Knospen der mehrjährigen Gräser.* An 2- u. 5-jährigen Phleum pratense u. Festuca pratensis wird gezeigt, daß der Gesamtgeh. der Knospen der mehrjährigen Gräser an P im Frühjahr u. im Herbst fast gleich ist. Die Knospe der jungen Pflanze ist viel P-reicher. Im Herbst überwiegen hier die komplizierten P-Verbb., während der an den Zwischen-Rkk. des Stoffwechsels beteiligte anorgan. säurelös. P nur in geringen Mengen vorkommt. Während der Sprossenbildg. im Frühjahr wird der Geh. an organ. säurelös. P stark erhöht, an Nucleoproteid- u. Phosphatid-P gesenkt. Die Menge des anorgan. P bleibt relativ unverändert. In den älteren Pflanzen ist der Geh. an mineral. P erhöht. Vorherrschend ist auch hier der Nucleoproteid- u. Phosphat-P. Alle P-Formen zeigen eine große Stabilität vom Herbst zum Frühjahr. Der bei der jungen Pflanze im Frühjahr eintretende starke Anstieg im Geh. an organ. säurelös. P fehlt bei den alten Gräsern vollständig. Betrachtet man den P von Glucose- u. Glycerophosphat u. von Phytin als Intensitätskoeff. der mit der Kohlenhydratumwandlung in Eiweiß zusammenhängenden Zwischenprozesse, so ist das Tempo der Lebenstätigkeit in den Knospen der 5-jährigen Gräser herabgesetzt. Die Stabilität der komplizierten P-Verbb. ist ein Beweis für die geringe Mobilisierung der P-Reserven für den laufenden Stoffwechsel der Knospe in den Herbst-Winter-Frühjahrsperioden. Der im alten Gras im Herbst u. Frühjahr gegenüber der jungen Pflanze erhöhte u. stabile Geh. an anorgan. P kann einen konstanten Puffergrad des Zellsafts schaffen u. die Knospen widerstandsfähiger gegen die Wintereinflüsse machen. Trotz der geringeren Winterschäden an den Knospen der alten Gräser ist der Ertrag geringer als bei den jungen. Eine der Ursachen hierfür kann der verringerte P-Stoffwechsel sein. Nach vorläufigen Verss. wirkt die P-Düngung während der Knospenbildg. positiv auf die Lebenstätigkeit der Knospen alternder Pflanzen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 1075—77. 21/10. 1949. Allunions-Wiss. Williams-Forschungsinst. für Futtergräser.)  
LEBTAG. 4410

Hans Kathan, *Über die Ermittlung der chemischen Konstitution von Algenlipoiden mit Hilfe der Adsorptionsmethode. (Versuche an Chlorella, Scenedesmus und Nitzschia).* Es werden 2 Grünalgen (*Chlorella* u. *Scenedesmus*) u. eine Diatomee (*Nitzschia palea*) untersucht, die vergleichsweise viel Lipoide synthetisieren. Im Hinblick auf die geringen zur Verfügung stehenden Lipoidmengen wird eine besondere Arbeitsweise entwickelt (Verteilungschromatographie u. differenzierende Elution). An Hand eingehender Modellverss. werden die Adsorption (Saccharose, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach BROCKMANN) u. die Elution (CCl<sub>4</sub>, Bzl., Ae., Ae.-Methanol 19 : 1, Methanol) studiert bei acycl. KW-stoffen, Wachsen, Sterinestern, Triglyceriden, freien Sterinen, freien Fettsäuren, Phosphatiden, lipoidlös. Pflanzenfarbstoffen. Für die gesamte Trennung reicht 1 g des Lipoidgemisches aus. — Aus den im Vakuum getrockneten, mit Quarzsand verriebenen, in besonderer Kultur gewonnenen Mikroorganismen wird ein Ätherextrakt hergestellt u. der nach dem Abdunsten des Ae. hinterbleibende Rückstand (dunkelgrün, ölig) in Bzl.-PAe. 1 : 14 gelöst. Adsorption an Saccharose. Aus dem Filtrat wird das Lösungsmittelgemisch entfernt, der Rückstand in PAe. aufgenommen, durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule filtriert u. eluiert. Die 3 Algenfette bestehen zu 50—80% aus Triglyceriden, zu 14—39% aus Lipochromen (Chlorophyll, Carotinoide), zu 3—4% aus Sterinen (frei u. verestert), zu 0,5—0,9% aus ätherlös. Phosphatiden, zu 0,5—4% aus KW-stoffen; freie Fettsäuren sind nicht präformiert. Die vorhandenen Triglyceride enthalten als konstituierende Fettsäuren im wesentlichen solche der C<sub>18</sub>-Reihe (gesätt. u. ungesätt. als Öl-, Linol- u. Linolensäure); hinsichtlich der Struktur der Triglyceride werden Betrachtungen angestellt. — Chlorellaöl zeigt folgende Kennzahlen: VZ. 190; JZ. 93—168; RhZ. 64—94, Phosphatide < 1%, freie Sterine 0,3; Sterinester 0,3%; Unverseifbares (ohne Lipochrome) < 0,8%. Die Algenlipoiden weisen ähnliche Zus. auf wie die Fette von heterotrophen Mikroorganismen oder die Samenfette höherer Pflanzen. (Arch. Mikrobiol. 14. 602—34. 1950. Göttingen, Univ., Physiol.-chem. Inst.)  
TÄUFEL. 4420

Karl Herrmann, *Flavonfarbstoffe der Pflanzen.* Kurzer Überblick. (Apotheker-Zig. 62. 29—30. Febr. 1950. Halle, Univ., Inst. für Pharmazie u. Nahrungsmittelchemie.)  
HOTZEL. 4420

André Lwoff, *Die Synthese der Stärke bei den Leukophyten und der morphologische Wert des Volkonskyschen Netzes.* In farblosen Flagellaten lassen sich Zellstrukturen nachweisen, die bei der Stärkesynth. beteiligt sind. Sie besitzen also Merkmale von Leuko-

plasten (farblose Plastiden, die den grünen Chloroplasten homolog sind). Farblose, pflanzliche Flagellaten (Leukophyten) u. Protozoen unterscheiden sich durch das Vorhandensein u. Fehlen der Leukoplasten. (New Phytologist 49. 72—80. März 1950. Paris, Inst. Pasteur, Service de Physiol. microbienne.) MOEWUS. 4460

Hans Fischer, *Der Einfluß der Infektion auf die Temperatur und die Atmung pflanzlicher Gewebe*. Werden Äpfel mit Fäulnisserregern infiziert (*Fusarium herbarum*, *Botrytis cinera*, *Monilia fructigena*), so läßt sich elektromet. nachweisen, daß im Gewebe durch die Infektion die Temp. ansteigt (maximal 0,12° gegenüber der Temp. von gesundem Gewebe). Der Erreger des bakteriellen Pflanzenkrebses (*Bacterium tumefaciens*) ruft bei Chrysanthemum u. Pelargonium Temperatursteigerungen bis 0,065 bzw. 0,045° hervor. Durch Monilia wird die CO<sub>2</sub>-Produktion bis auf das 6fache gesteigert. Zuckerbestimmungen haben ergeben, daß durch Monilia Rohrzucker schnell invertiert wird. (Phytopathol. Z. 16. 171—202. Febr. 1950. Zürich, TH, Inst. für spez. Bot.) MOEWUS. 4490

A. S. Crafts, H. B. Currier and C. R. Stocking, *Water in the Physiology of Plants*. Waltham, Mass.: Chronica Botanica; New York: Stechert-Bafner. 1949. (240 S.) § 6,—.

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

Charles G. Wilber und Michael Del Pomo, *Vergleichende Untersuchung über den Gesamtlipidgehalt arktischer und anderer Fische*. Untersucht wurden der Neunstachelige Arktische Stichling (*Pygosteus pungitius*) u. ein Guppy (*Girardinus guppy*). Die Tiere wurden 24 Stdn. lang aufbewahrt in einem A.-Bzn.-Gemisch u. nach Zerkleinerung weiterverarbeitet. Bestimmt wurden Fettsäure (I), Lipoid-Phosphor (II) u. Cholesterin (III). I- u. III-Werte sind bei Guppys höher, II bei beiden Arten gleich. Andererseits ist der Geh. von II in bezug auf III beim Stichling höher. Das weist darauf hin, daß bei Stichlingen ein höherer Fettumsatz vorliegt. Auf Grund des geringeren Wassergeh. im Körpergewebe von Stichlingen ist das Verhältnis von III zu II geringer, demzufolge können sie auch besser Kälteschäden widerstehen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 418—20. Nov. 1949. St. Louis, Univ., Biol. Labor. u. Pt. Barrow, Alas., Arctic Res. Labor.) LÜPNITZ. 4520

P. Waser und W. Hunzinger, *Bestimmung von Kreislaufgrößen mit <sup>24</sup>NaCl. <sup>24</sup>NaCl* wird in die rechte Armvene von Versuchspersonen injiziert u. an verschied. Körperstellen über Herz u. Extremitäten von 30 zu 30 Sek. mit GEIGER-MÜLLER-Zähler verfolgt. Die statist. verteilten Impulse der Zählrohre werden im Verstärker-Integrator für bestimmte Zeitintervalle summiert. Ein entsprechender Strom wird an die 4 Oszillographenschleifen eines EKG-App. abgegeben, der auf einem Film die Strahlungsintensitäten der Zählrohre unabhängig voneinander aufzeichnet. Auf diese Weise kann innerhalb einiger Min. die Hämodynamik analysiert werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 62—63. Dez. 1949. Basel, Univ., Med. Klin.) HELLMANN. 4550

C. L. Smith, *Jahreszeitliche Schwankungen von Blutzucker, Fettkörper, Leber-Glykogen und Gonaden beim Frosch, *Rana temporaria**. Durchschnittsgewicht der verwendeten Frösche 20—25 g. Getötet wurden die Tiere 3 Tage nach dem Fang. Blutzucker wurde nach HAGEDORN-JENSEN, Glykogen nach SAHYUN bestimmt. Es wurde keine direkte Beziehung zwischen den gefundenen Werten u. der natürlichen Nahrungsaufnahme festgestellt. Eine wesentliche Rolle spielt die verschied. Entw. der Gonaden bei den beiden Geschlechtern. Außerdem sind physiol. Regeneration u. Wachstumsperioden von Einfluß. (J. exp. Biol. 26. 412—29. Febr. 1950. Liverpool, Univ., Zool. Dep.) LÜPNITZ. 4559

Ian A. Anderson, *Postmenopausale Osteoporose, klinische Manifestation und die Behandlung mit Follikelhormonpräparaten*. Vf. stellt bei postmenopausaler Osteoporose die gleiche Wrkg. des synthet. *Dienöstrols* wie des natürlichen *Oestradiols* fest. Neben klin. Beobachtungen wird die Wrkg. der Präpp. auf den Ca-, P- u. N-Geh. untersucht. (Quart J. Med. [N. S.] 19. (43.) 67—96. Jan. 1950. Aberdeen, Univ., Dep. of Clin. Chem. and Metabolic Ward, Aberdeen Royal Infirmary.) DOERNER. 4559

R. Helmke, *Über unbeabsichtigte Nebenwirkungen der Progynonbehandlung der Vulvovaginitis gonorrhöica kleiner Mädchen*. Progynon B u. Cyren B forte (= Stilben) wirkt bei Mädchen zwischen 9—14 Jahren auch psychisch, da es sie frühzeitig erotisiert. Menstruation tritt oft verfrüht ein. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1205—06. 17/11. 1949. Dresden-Friedrichstadt, Stadtkrankenh.) MEYER-DÖRING. 4559

H. Weil-Malherbe, *Die Konzentration von Adenosintriphosphat, Citrat und Calcium im Blut während der Insulinstoffbehandlung*. Der Geh. an Adenosintriphosphat (I), Citrat (II) u. Calcium (III) wurde im Blut bzw. im Serum vor, während u. nach dem hypoglykäm. Koma untersucht. Nach der Insulininjektion fällt der Geh. an anorgan. P zunächst ab. Der I-Geh. bleibt zunächst unverändert u. steigt nachher etwas an. Der II- u. III-Geh. des Serums nimmt erst ab u. wird nach dem Koma wieder normal. (J. mental Sci. 96. 226—34. Jan. 1950. Wickford/Essex, Runwell Hosp.) DOERNER. 4564

**Desmond McGrath**, *Spontan auftretende Hypoglykämie und Diabetes mellitus bei der Insulinkomabehandlung von Schizophrenie*. Vf. beobachtet einmal eine spontan auftretende Hypoglykämie, ein anderes Mal Diabetes mellitus nach der Insulinkomatherapie von Schizophrenie. (J. mental Sci. 96. 285—92. Jan. 1950. Crichton Royal, Dumfries, Dep. of Clinic. Res.)  
DOERNER. 4564

**George Graham und Wilfrid G. Oakley**, *Die Behandlung spontaner Hypoglykämie, auf Grund einer Hyperplasie der Langerhansschen Inseln*. Behandlung einer spontanen Hypoglykämie, um die Hyperplasie der Inselzellen aufzuheben: 1. mit einem Hypophysenextrakt, jedoch ohne Erfolg; 2. ein Nachlassen der Symptome für 2 Jahre wird durch operative Pankreasentfernung erreicht; 3. Alloxangaben führten zu keinem Erfolg; 4. eine Besserung fand statt nach der Behandlung mit Röntgenstrahlen. (Quart. J. Med. [N. S.] 19. (43.) 21—31. Jan. 1950. London, St. Bartholomew's Hosp., u. King's Coll.)  
DOERNER. 4564

**Wolf Ludwig Weinland und Gertrud Wendtland**, *Zum Verhalten des Blutammoniaks bei Epilepsie*. Zur Aufklärung der Beziehungen zwischen epilept. Anfällen u. Anomalien in der biol. Harnstoffsynth. wurden an 128 Epileptikern nach der Meth. von PARNAS in der Abwandlung von TEORELL 481 Bestimmungen des *Blutammoniaks* (I) vor, in, nach u. zwischen den Anfällen durchgeführt. Die mathemat. Auswertung der Befunde zeigte auf Grund der erheblichen biol. u. method. Streubreite der I-Werte, daß eindeutige Veränderungen beim Epileptiker nicht gesichert werden können. Ätiolog. Überlegungen auf der Basis von I-Unterss. erscheinen daher nicht angebracht. (Z. klin. Med. 146. 155 bis 163. 1950. Bielefeld, Anstalt Bethel.)  
SCHULENBURG. 4572

**Giuseppe Oliva und Corrado Transontana**, *Über die Anwesenheit von Faktoren im leukämischen Blutplasma, die instande sind, das leukocytäre Blutbild des normalen Menschen zu ändern*. 20 cm<sup>3</sup> Oxalatplasma leukäm. Patienten wurden n. Empfängern intravenös injiziert u. die Veränderungen des weißen Blutbildes nach 2, 4, 6, 8, 12, 18 u. 24 Stdn. kontrolliert. Als Spender dienten 6 Kranke mit myeloischer u. 8 mit lymphat. Leukämie. Im Blutbild der n. Empfänger wurde nach Injektion von Plasma myeloisch-leukäm. Patienten starke Vermehrung der Granulocyten gefunden; in 4 Fällen wurden Myelocyt. im kreisenden Blut beobachtet. Das Plasma lymphat.-leukäm. Kranker rief eine Leukocytenzunahme hervor, die fast ausschließlich durch Lymphocyten verursacht war. Wahrscheinlich ist ein Agens humoraler Natur für diese Wirkungen verantwortlich. Vff. nehmen an, daß es sich hierbei nicht um ein Nekrohormon, also um Zerfallsprod. der weißen Blutkörperchen, sondern um einen bestimmten Faktor im Blut Leukämiekranker handelt, da die Wrkg. auch mit dem Plasma eines Kranken, der an aleukäm. Lymphadenose litt, erhalten wurde. Setzte man das leukäm. Plasma vor der Injektion einer Röntgenbestrahlung von 1000—1500 r aus, so war die Beeinflussung der Granulo- bzw. Lymphocyten im Blut des Empfängers wesentlich vermindert, Röntgenstrahlen scheinen also diesen humoralen Faktor weitgehend zu hemmen oder zu zerstören. Indirekt können diese Ergebnisse mit (amerikan.) Befunden in Verb. gebracht werden, wonach aus dem Harn leukämiekranker Patienten isolierte Substanzen bei Meerschweinchen myelopoiet. bzw. lymphopoiet. Rkk. hervorriefen. (Schweiz. med. Wschr. 80. 306—08. 25/3. 1950. Perugia, Univ., Med. Klinik.)  
U. JAHN. 4572

**Peter Moser und Peter Krause**, *Über die Abhängigkeit der osmotischen Resistenz menschlicher roter Blutzellen von der Gasbindung*. Vff. verfolgen photoelektr. die Änderung der osmot. Resistenz (OR) menschlicher Erythrocyten bei zunehmenden CO<sub>2</sub>- u. O<sub>2</sub>-Spannungen u. finden, daß bei steigender CO<sub>2</sub>-Spannung die OR u. das spezif. Gewicht der Zellen abnehmen; bei verschied. O<sub>2</sub>-Drucken in CO<sub>2</sub>-freiem Gasraum nimmt die OR mit zunehmendem Druck ab. Die Ursache dieses Verh. wird in der p<sub>H</sub>-Änderung erblickt. Die klin. Bedeutung der Abhängigkeit der OR von der Gasbindung liegt darin, daß bei zunehmender klin. Acidose nicht nur eine Verminderung der OR, sondern sehr wahrscheinlich auch eine irreversible Zellschädigung auftritt, die die Permeabilität der Zelle verändert. (Z. klin. Med. 146. 218—23. 1950. Frankfurt/M., Univ., Med. u. dermatolog. Klinik.)  
SCHULENBURG. 4573

**L. S. P. Davidson**, *Gebrauch und Mißbrauch von Vitaminen*. Richtige Auswahl u. Zubereitung der Nahrung ist wichtiger als die Verordnung von Vitaminpräpp., die nur in dringenden Fällen erfolgen sollte. (Brit. med. J. 1949. II. 1036—37. 5/11. Edingburgh, Univ.)  
EBERLE. 4587

**Werner Kollath**, *Die Bedeutung der tierischen Wachstoffsstoffe (Auxonkomplex) für Physiologie und Pathologie*. Zu den früheren Verss. (KOLLATH u. GILLNÄS, C. 1949. II. 1316; vgl. auch KOLLATH u. THIERFELDER, C. 1941. II. 1874) wird nachgetragen, daß der für die Zellerneuerung maßgebende Faktor im Vitamingemisch die *Pantothensäure* (I) ist, die aber der Mitwrkg. der klass. Vitamine (Gemisch I, vgl. obige Mitt.) bedarf. *Streptogenin* (II) (SPRINCE u. WOOLLEY, C. 1947. 206) ist nicht lebensnotwendig, wenn alle organ.

Spurenstoffe vorhanden sind. Bei einer Grunddiät aus II-freiem Casein, Reisstärke, Erdnußöl,  $K_2HPO_4$  u. Vitamin B<sub>1</sub> sterben die Ratten innerhalb 11—12 Wochen. Fügt man II u.  $ZnSO_4$  hinzu, so wird die Lebensdauer unter Ausprägung des Mesotrophiebildes verlängert. Mesotrophie kann also nur auftreten, wenn die Nahrung II enthält u. dadurch längerer Leben ermöglicht wird, trotz Mangels an I- bzw. Auxonkomplex. (Z. Naturforsch. 5b. 47—48. Jan./Febr. 1950. Hannover.)  
A. HEUSNER. 4587

**B. Ellis, V. Petrow und G. F. Snook, Die Chemie der Antipernicioso-Faktoren. 1. Mitt. Die Abspaltung von Phosphor als Phosphat aus Vitamin B<sub>12</sub> durch Säurehydrolyse.** Vff. konnten kein Phosphat aus B<sub>12</sub> durch Hydrolyse mit 20% ig. HCl bei Raumtemp. (17 Tage) nachweisen, dagegen gelang die Hydrolyse bei 100° (6 Stdn.). Das Phosphat im Hydrolysat wurde durch Papierchromatographie bestimmt. Da das Atomverhältnis Co:P in Vitamin B<sub>12</sub> 1:1, dagegen im Antipernicioso-Faktor 1:3 beträgt, können die beiden Verb. nicht ident. sein. Vff. vermuten, daß die beiden Verb. entweder in der Leber nebeneinander existieren, oder daß eine aus der anderen im Laufe der Isolation entstanden ist. Durch eine neue Anwendung der eindimensionalen Papierchromatographie war es möglich, den anorgan. P vom gefärbten Material zu trennen. Vers.: *Nachw., Verh. u. quantitative Best. des Phosphations auf dem Papierchromatogramm.* Standardlsg.:  $Na_2HPO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  u.  $H_3PO_4$ . Das Chromatogramm wurde mit Isobuttersäure angefeuchtet, getrocknet, mit Ammonmolybdatlsg. (5 g Ammonmolybdat in 100 cm<sup>3</sup> W. u. 35 cm<sup>3</sup> konz.  $HNO_3$ ) besprüht u. die so entstandene gelbe Zone mit einer Benzidinlsg. (50 mg Benzidin oder Benzidinhydrochlorid, in 100 cm<sup>3</sup> 10% ig. Essigsäure) u. anschließender  $NH_3$ -Behandlung in eine blaue Zone umgewandelt.  $R_F$  0,20—0,25. Elution erfolgt nach der Meth. von DENT (Biochem. J. 41. [1947.] 240) u. die colorimetr. Best. nach FISKE u. SUBBAROW (J. biol. Chemistry 66. [1925.] 375). *Best. des anorgan. Phosphors aus Vitamin B<sub>12</sub> durch Hydrolyse mit HCl.* 3—3,5 mg Vitamin B<sub>12</sub> in 200 cm<sup>3</sup> 20% ig. HCl wurden in einem verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt (Dauer der Hydrolyse u. jeweiliger Phosphatgehalt in Tabelle angegeben), nach dem Abkühlen 20 cm<sup>3</sup> auf einem 12 cm breiten Papierstreifen verteilt. mit 6,5% ig. Isobuttersäure befeuchtet u. an der Luft getrocknet. Die colorimetr. Best. erfolgte mit einem SPEKKER-Photometer. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 287—91. Mai 1949. London, N. I., Brit. Drug Houses, Ltd.)

SCHORRE. 4587

**B. Ellis, V. Petrow und G. F. Snook, Die Chemie der Antipernicioso-Faktoren. 2. Mitt. Das „mit Ninhydrin reagierende“ Hydrolysefragment des Vitamin B<sub>12</sub>.** (1. vgl. vorst. Ref.) Mittels Papierchromatographie nach dem Verf. von CONSDEN, GORDON u. MARTIN (Biochem. J. 38. [1944.] 224) wurde aus dem Hydrolysat (mit 20% ig. HCl bei 100°) des Vitamins B<sub>12</sub> eine „mit Ninhydrin reagierende Substanz“ gefunden. Weiterhin wurde bei diesen Unters. eine Substanz entdeckt, deren Prüfung im UV-Licht Banden bei 2850, 2768, 2690, 2585 u. 2500 Å zeigte. Diese farblose, kobaltfreie Fraktion wurde die „285-Komponente“ benannt. Auch diese 285-Komponente reagiert mit Ninhydrin, allerdings außerordentlich schwach. Die Trennung dieser beiden Substanzen gelang papierchromatograph. außerordentlich schwer, am besten mit n-Butylalkohol-Essigsäure als Entwicklungsflüssigkeit. Mit Hilfe einer Niederdruckquecksilberesonanzlampe mit Filter CORNING 9863 sind diese beiden Zonen gut zu unterscheiden, indem die 285-Komponente eine blaßblaue Fluoreszenz zeigt. Mit verschied. Entwicklungsfl. wird das „mit Ninhydrin reagierende Fragment“ mit 2-Aminopropanol verglichen; auf Grund der Übereinstimmungen wird vermutet, daß beide Stoffe ident. sind. Die 285-Komponente läßt sich mit n-Butylalkohol-Essigsäure als Entwicklungsfl. in 2—3 Zonen teilen. Weiterhin wurde beobachtet, daß bei der sauren u. alkal. Hydrolyse des Vitamins B<sub>12</sub> sich Ammoniak bildet. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 950—56. Dez. 1949.)

SCHMERSAHL. 4587

**G. R. Beaven, E. R. Holiday, E. A. Johnson, B. Ellis, P. Mamalis, V. Petrow und B. Sturgeon, Die Chemie der Antipernicioso-Faktoren. 3. Mitt. 5,6-disubstituierte Benzimidazole als Produkte der Säurehydrolyse des Vitamin B<sub>12</sub>.** (2. vgl. vorst. Ref.) Der bei der Hydrolyse des Vitamins B<sub>12</sub> mit 20% ig. HCl bei 100° entstehende gefärbte kobalthaltige Komplex kann aus der wss. Phase mit n-Butylalkohol quantitativ extrahiert werden. Die zurückbleibende wss. Phase enthält außer Phosphat u. dem „mit Ninhydrin reagierenden Fragment“ die „285-Komponente“. Die Anwesenheit der zwei Hauptabsorptionsbandensysteme (2850, 2768 u. 2690 Å) u. (2585 u. 2500 Å) läßt vermuten, daß es sich um eine bicycl. chromophore Substanz von ungesätt. oder arom. Charakter handelt. Die Struktur des Absorptionsspektr. zeigt, daß die Verb. vermutlich Stickstoff enthält: Vergleiche mit verschied. Substanzen lassen auf nahe Verwandtschaft mit Benzimidazol schließen. Nach papierchromatograph. Trennung der „285-Komponente“ mit n-Butylalkohol-Essigsäure als Entwicklungsfl. in die Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  u.  $\gamma$  wurden diese spektroskop. weiter untersucht. Die Komponenten  $\alpha$  u.  $\beta$  sind 1,5,6-trisubstituierte,  $\gamma$  5,6-disubstituierte Benzimidazole. Papierchromatograph. Vergleiche mit verschied. Benzimidazol-

deriv. zeigen, daß  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Komponenten 1-substituierte 5,6-Dimethylbenzimidazole sind, die  $\gamma$ -Komponente mit 5,6-Dimethylbenzimidazol ident. ist. Wahrscheinlich sind die Komponenten  $\alpha$ ,  $\beta$  u.  $\gamma$  verschied. Abbauprodukt. einer gemeinsamen Vorstufe. Das Benzimidazol-Ringsyst. scheint im Vitamin B<sub>12</sub> vorgebildet zu sein. Strukturvergleiche des Vitamin B<sub>12</sub> mit dem Lactoflavin werden gezogen. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 957—70. Dez. 1949. 2. 88. Febr. 1950.) SCHMERSAHL. 4587

B. Ellis, V. Petrow und G. F. Snook, *Das mit Ninhydrin reagierende Hydrolysefragment des Vitamins B<sub>12</sub>*. Vorläufige Mitt. zu vorst. referierten 2. u. 3. Mitteilung. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 735. Okt. 1949.) SCHMERSAHL. 4587

W. F. J. Cuthbertson und Joan F. Lloyd, *Der Vitamin B<sub>12</sub>-Gehalt in Leberextrakten und ein Beitrag zur Beziehung der klinischen Wirksamkeit zur B<sub>12</sub>-Dosierung. Der Vitamin B<sub>12</sub>(I)-Geh. von Leberextrakten wurde mittels Lactobacillus lactis ATCC 8000 (Meth. CUTHBERTSON, Biochem. J. 44. [1949.] V) u. mittels Lactobacillus leichmannii 313 (Meth. LEES u. EMERY, Biochem. J. 45. [1949.] II) untersucht. Beide Verf. ergeben gut übereinstimmende Werte. Die klin. Wirksamkeit der Präpp. entsprach zu einem gewissen Grade ihrem I-Gehalt. — Mit dem biol. Test werden im wesentlichen die wachstumfördernden Stoffe für die Keime erfaßt; erst in zweiter Linie sind Schlüsse auf den I-Geh. der Leberextrakte möglich. Differenzen der klin. Wirksamkeit zum I-Geh. lassen sich vielleicht mit der Ggw. eines Conjugates erklären. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 705 bis 713. Okt. 1949. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor., Ltd.) ZÖLLNER. 4587*

Hans Jesserer, *Neue Gesichtspunkte der hochdosierten Vitamin D-Behandlung*. Reines Vitamin D zeigt bereits in geringen Dosen antirachit. Wrgk., während zur Steigerung der Calciumresorption aus dem Darmkanal u. der Phosphatausscheidung durch die Nieren erheblich größere Gaben nötig sind. Vitamin D<sub>2</sub> (I), Vitamin D<sub>3</sub> (II) sowie Dihydro-tachysterin (A. T. 10) (III) beseitigen, oral gegeben, sofort eine parathyreogene Hypocalcämie; intramuskulär sind dagegen I u. III vollkommen wirkungslos. Intramuskuläre Verabreichung von I ist bes. geeignet für Rachitisprophylaxe (Depotwirkung). Bei rachitogener Tetanie sind einmalige große Gaben von I oder II oral zu verabreichen, um die Störung des Mineralstoffwechsels schnell zu beseitigen. Beim Auftreten von Überdosierungserscheinungen bzw. abnorm erhöhtem Ca-Spiegel des Blutes ist die Vitamin-Medikation einzustellen. (Wiener klin. Wschr. 62. [N. F. 5] 129—32. 24/2. 1950.) EBERLE. 4587

Hans E. Reinlein und Helmut H. Geering, *Rachitisheilung ohne D-Vitaminbehandlung bei Ernährung mit Rinderserum*. 6 Säuglinge mit florider Rachitis konnten durch Ernährung mit Rinderserum u. Reis- oder Gerstendextrin, ohne Vigantol- oder Höhensonnebehandlung, geheilt werden. Das verwendete Boviserin (BEHRINGWERKE) wurde nach Zusatz von Pankreon (RUENANIAWERKE, Berlin) 5—6 Stdn. bei 37° fermentiert. Die rachit. Stoffwechselstörungen werden möglicherweise durch gewisse Serumproteine oder Aminosäuregruppen günstig beeinflusst. (Arch. Kinderheilkunde 138. 73—81. 1950. Erlangen, Univ.-Kinderklinik.) EBERLE. 4587

Michael Begg und Forbes W. Robertson, *Nahrungsbedarf von Drosophila melanogaster*. Verss. zur Herst. eines chem. definierten Nährbodens zur Ermittlung allclomorpher Serien. Zur Sterilhaltung der Kulturen wurden die Eier sorgfältig vorbehandelt (steriles Wasser-Alkohol-Antiformin-Formaldehyd ff.). Infiizierte Kulturen wurden ausgeschaltet. Alle für die Entw. notwendigen Stoffe können in wasserlösl. Form aus der Hefe gewonnen werden, dennoch ist der Zusatz eines alkalilösl. Stoffes günstig. Dieser zeigt zwar Nucleoprotein-Rk., ist jedoch weder Arginin noch Nucleinsäure. Folsäure ist zur Verpuppung erforderlich. Zus. des günstigsten Gemisches vgl. C. 1950. I. 998. (J. exp. Biology 26. 380 bis 387. Febr. 1950. Aberdeen, Univ., Zool-Dep., u. Edinburgh, Inst. Anim. Gen.) LÜPNITZ. 4589

André-M. Leroy und Andrée Michaux, *Die Verwertung von Pektinstoffen durch den tierischen Organismus*. Pektine (I) werden nach WEBER (vgl. C. 1941. I. 2818; II. 1411) bakteriell im Colon von Mensch u. Hund zerstört. In der vorliegenden Arbeit wird auf Grund der Änderung des Verhältnisses von I zu Pektinsäure (II) die I-Verwertung beim Schaf untersucht. Dazu werden 6—10 Tage Kartoffelbrei (III), Runkelrüben (IV), Heu oder Stroh verfüttert u. aus den Faeces I, II u. Pektinose extrahiert u. als Ca-Salze getrennt. Aus Heu werden äquivalente Mengen von I besser verwertet als aus III u. IV, bei denen sogar Abmagerung u. intestinale Hämorrhagien auftreten können. Im verwendeten Heu mit ca. 7% I liegt das Verhältnis von I zu II unter I, während III u. IV mit ca. 24% u. 14% I ein Verhältnis von 11 u. 10 haben. I wird also in Ggw. von viel II wesentlich besser verwertet. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 1034—36. 14/11. 1949.) KLINGMÜLLER. 4594

A. M. Kusin, *Stoffwechsel und Ernährung*. Allgemeinverständliche Darstellung. (Наука и Жизнь [Wiss. u. Leben] 1950. Nr. 3. 15—24. März.) ULMANN. 4596

M. H. Ferguson, O. Olbrich, J. S. Robson und C. P. Stewart, *Inulin-, Clearance*“ als Maß der glomerulären Filtration. Nach intravenöser Injektion von *Inulin* (I) zeigen die renalen Clearancewerte von I eine stetige Abnahme, mit zugleich fallenden Werten der plasmat. I-Konz. einhergehend. Wird die renale Ausscheidung von I mit uv, der I-Spiegel des Plasmas mit P bezeichnet, so kann der Clearance-Betrag C durch den Ausdruck  $uv/P$  wiedergegeben werden; die Abnahme von C, d. h. die Disproportionalität zwischen uv u. P hängt mit einer im Original näher erläuterten Verschiebung der funktionellen Kurven, nicht etwa mit der Tatsache der Entnahme venösen Blutes zur I-Best. im arteriellen Plasma zusammen. In Übereinstimmung mit anderen Autoren leiten Vff. aus einem umfangreichen Versuchsmaterial die Vermutung ab, daß beim Menschen I in beträchtlichem Maße von den Tubuli reabsorbiert wird u. daß demgemäß die I-Clearance mit einem systemat. Fehler von ca. 15% behaftet ist. (Quart. J. exp. Physiol. 35, 251—79. 1950. Edinburgh, Royal Infirmary, Clin. Labor.) KLOCKMANN. 4597

G. Dörner und H. Gros, *Nierenfunktionsprüfung mit Penicillin*. Die Beobachtung, daß Nierenkranke einen höheren *Penicillin*(I)-Blutspiegel zeigen als Nierengesunde, wurde zu einer Nierenfunktionsprüfung verwertet. Vff. bewerteten dabei nicht die Höhe des Blut-I-Spiegels, sondern die Dauer der Ausscheidungsverzögerung nach Applikation von 20000 IE I (intramuskulär). Ein Blutspiegel von 0,04 IE/cm<sup>3</sup> (u. mehr) nach 2 Stdn. war normal. Wurden 3 Stdn. nach erfolgter I-Injektion noch 0,04 IE/cm<sup>3</sup> gefunden, so war der Ausfall fraglich; mehr als 0,04 IE/cm<sup>3</sup> zeigten bereits deutlich eine Nierenschädigung an (z. B. bei Hepatitis epidemica). Ein Blutspiegel von 0,04 IE/cm<sup>3</sup> u. mehr 4 u. 5 Stdn. nach der Injektion entsprach schweren Schädigungen (Schrumpfniere, Glomerulonephritis, Sublimatnekrose, Hydronephrose). (Dtsch. med. Wschr. 75, 173—75. 3/2. 1950. Mainz, Univ., Hautklinik u. Med. Klinik.) IRBANG. 4597

Claude Bédère, *Diagnostic hormonal et traitements; hormonaux en gynécologie*. Paris: Masson & Cie. 1949. 2e éd. refondu. (460 S. m. 17 Fig.) fr. 1100,—.

J. Khaul, *Physiopathologie de l'acide oxalique chez l'homme*. Paris: Masson & Cie. 1949. (120 S. mit 2 Tafeln.) fr. 400,—.

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

Hans Hildebrand, *Beitrag zur Strahlenschädigung des Knochens*. Bericht über 2 Fälle von Knochenschäden nach Strahlenbehandlung. In einem Fall traten eine Rippennekrose mit Spontanfraktur sowie Lungenfibrose bei einer vor 10 Jahren röntgenbestrahlten Lymphogranulomatose, im anderen Falle Wachstumsstörungen an den Fingern eines 7jährigen Kindes nach Ra-Bestrahlung eines Cavernoms auf. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlenverein. Röntgenprax. 72, 107—11. Nov. 1949. Hamburg-Eppendorf, Univ.-Krankenhaus, Röntgeninst.) REUSSE. 4604

George Brownlee, *Sulfetron: Therapie und Toxikologie*. *Sulfetron* = Na-Salz der 4,4'-Bis-(phenylpropylamino)-diphenylsulfontriasulfonsäure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH[SO<sub>3</sub>Na]CH<sub>2</sub>-CH[SO<sub>3</sub>Na]-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-CH[SO<sub>3</sub>Na]-CH<sub>2</sub>-CH[SO<sub>3</sub>Na]-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (I) ist unlöslich in organ. Lösungsmitteln, aber bis 60% wasserlöslich. Es ist leicht im Gewebe nachweisbar (Diazotierung u. Kupplung mit N-(1-Naphthyl)-äthylendiamin-Hydrochlorid). Akut ist es fast untox., 160 mg-% im Blut machen noch keine Symptome; chron. dagegen erzeugt es hämolyt. Anämie bei Kaninchen u. Menschen. Unter therapeutischen Dosen wurden in 20% der Fälle ca. 4% Methämoglobin im Blut festgestellt, daneben ein braunes Pigment unbekannter Natur, wodurch die Patienten cyanot. aussehen. Der Harn war während der Behandlung meist dunkelbraun, doch wurde auch ein violettblauer Farbstoff im Harn gefunden. I bewirkte bei Versuchstieren, aber nicht beim Menschen Hyperämie u. Hyperplasie der Schilddrüse u. Erhöhung der Alkalireserve. Trotz der guten Wasserlöslichkeit wird I nur langsam vom Dünndarm resorbiert, aber sehr schnell in allen Geweben verteilt u. 5 mal schneller als Sulfanilamid durch die Niere ausgeschieden. Daher muß die Flüssigkeitszufuhr beschränkt werden, wenn ein hoher I-Spiegel erwünscht ist. Da I nicht acetyliert wird, besteht keine Gefahr einer Nierenschädigung durch Kristallurie. (Leprosy Rev. 20, 118—28. Okt. 1949. Kent, Beckenham, Wellcome Physiol. Res. Labor.) OETTEL. 4608

Peter Waser, *Weitere pharmakologische Eigenschaften einiger curareaktiver Yohimbinderivate*. Aus der Reihe der synthet. dargestellten quartären Salze von *Yohimbinderivaten* (vgl. KARRER u. WASER, C. 1949. II, 1092) wurden N-Methyltetrahydrobyrin-CH<sub>3</sub>J, N-Methylhexahydrodrotetryrin-CH<sub>3</sub>J, N-Methylhexahydrodrotetryrin-CH<sub>3</sub>Cl, das Dijodmethylat u. Dichlormethylat der dimeren N-Methylhydrobyrinätherbase pharmakol. an Frosch, Kaninchen u. Maus untersucht u. in der Wrkg. mit Tubocurarinchlorid, Calebassen-Rohcurare, C-Curarin I u. C-Toxyferin I verglichen. Neben verschied. starker Curarewrkg. bei Frosch u. Kaninchen bewirkten alle Verbb. bei der Katze einen kurzdauernden

Blutdruckabfall, Herzfrequenzsteigerung u. Atmungseinschränkung, gefolgt von Hyperventilation; mit hohen Dosen Zwerchfelllähmung. Nachteilig ist neben der meist geringen Wasserlöslichkeit eine verschied. starke Toxizität. *N-Methylhexahydrotrabryrinchloromethylat* ist pharmakol. zur Curarisierung am besten geeignet. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. 493—97. Dez. 1949. Basel, Univ., Med. Klinik.) HELLMANN. 4608

H. M. Adam, *Histaminausscheidung im menschlichen Harn*. Vf. bedient sich bei der Durchführung größerer Meßserien zur Best. von *Histamin* (I) einer vereinfachten Form des Verf. von ANREP u. Mitarbeitern (vgl. C. 1945, I. 807), deren wesentliches Merkmal darin besteht, daß 2 Stufen der Extraktionsoperation, u. zwar die alkoh. Endextraktion u. die Behandlung der wss. Extraktflg. mit  $Al_2O_3$ , ausgelassen wurden. Das genau beschriebene Verf. gestattet zwar keine verlässliche Best. des n. freien I im Harn, jedoch eine genügend genaue Verfolgung des Ausscheidungsvorganges nach zusätzlicher Gabe von I. Die Resultate ähneln sehr denen von ANREP u. Mitarbeitern bei Hunden. Peroral zugeführtes I (133 mg) erscheint im Harn hauptsächlich in gebundener Form; die Ausscheidung betrug zwischen 0,17 u. 1% der zugeführten Dosis, u. zwar in den ersten 6 Stdn. zu ca. 50%, nach 24 Stdn. zu ca. 100% der insgesamt ausgeschiedenen Menge. Zufuhr in Form einer intravenösen Infusion (3,3—5 mg) ließ 0,6—2,6% der Menge in Form *freien* Histamins im Harn erscheinen. Freies I konnte auch als n. Bestandteil des Harns, allerdings nur in Spuren, bestätigt werden. Vfl. stellen fest, daß sich auch intravenös infundiertes I leichter im Harn als im Venenblut nachweisen läßt. Für diagnost. Zwecke wird daher empfohlen, I-Bestimmungen nicht nur im Blut, sondern auch im Harn vorzunehmen. (Quart. J. exp. Physiol. 35. 281—93. 1950. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharmacol. and Therapeutics.) KLOCKMANN. 4608

Helmuth Kuck und Walther Vogt, *Pharmakologische Wirkungen des Darmstoffs*. Als „Darmstoff“ wird ein Chloroformextrakt des Trockenrückstandes von „Froschdarm-biodialysaten“ bezeichnet, der die rhythm. Bewegung des Darmes erhalten u. als Überträgerstoff für den motor. Vagusreiz fungieren soll. Im Gegensatz zu Acetylcholin wurde seine Wirksamkeit nicht durch Atropin beeinträchtigt. Er bewirkte keine Veränderung der Erregbarkeit der quergestreiften Muskulatur u. hatte keine Wrkg. an isolierten Froschherzen. Dagegen wirkte er erregend auf die glatte Muskulatur von Darm, Blase u. Uterus. Im Gegensatz zu Histamin waren diese Wirkungen nicht durch Antistin aufhebbar, u. es fehlte die spast. Wrkg. an der isolierten Bronchialmuskulatur. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 209. 71—81. 1950. Frankfurt/Main, Univ., Pharmakol. Inst.) OETTEL. 4608

Hans Eiden, *Grundlagen der allgemeinen Anästhesien*. Vf. behandelt die Wirkungsweise der Vollnarkose unter besonderer Berücksichtigung von *Lachgas* als Narkoticum. (Dtsch. dentist. Z. 4. 155—56. 8/3. 1950. München, Dentist. Inst.) KLESSE. 4614

Helmut Kraatz, *Periduralanästhesie*. In einem umfassenden Bericht stellt Vf. eigene Erfahrungen u. Literaturangaben zusammen. Er kommt zu dem Schluß, daß die Periduralanästhesie eine ausgezeichnete Betäubungsmeth. ist, deren Gefahrenquellen jedoch noch sehr groß sind. Die Technik wird in allen Einzelheiten beschrieben; in einer Statistik werden die bisherigen Erfahrungen wiedergegeben. Die Mortalität dieser Meth. ist mit 0,06% erheblich größer als bei den üblichen sonstigen Narkosen. (Zbl. Gynäkol. 72. 324—47. 1950. Halle, Univ.-Frauenklinik.) LAPP. 4614

J. Reid, R. D. Watson und D. H. Sproull, *Die Wirkung von Salicylat bei akuten rheumatischem Fieber*. Vff. untersuchen die Wrkg. von Na-Salicylat auf Sedimentation der Erythrocyten, die Beziehung zwischen Plasma-Salicylat-Geh. u. klin. Befunden, das Verhältnis der ausgeschiedenen Salicylatmenge zur Gesamtgabe, den Säure-Basen-Wechsel im Plasma, das Gesamtplasmavol., das Plasma-Protein- u. N-Gleichgewicht u. den Wasserhaushalt des Körpers. (Quart. J. Med. [N. S.] 19. (43.) 1—19. Jan. 1950. Glasgow, Univ., Med. Res. Council Gardiner Inst. of Med.) DOERNER. 4616

Alfred Waterstradt, *Die Pyramidonbehandlung der typhösen Erkrankungen*. 65 Patienten mit Typhus bzw. Paratyphus B wurden mit *Pyramidon* (I) behandelt, wegen der früher beobachteten Kreislaufkollapse infolge zu hoher Dosierung in Lsg. 5,0/250,0. Indikation ist gegeben, wenn die Continua über 14 Tage anhält oder durch die Temp. das subjektive Befinden stark beeinflußt wird. Es werden 0,1 g I 12—18mal pro die in der Zeit von 6—24 Uhr verteilt gegeben. Bei dieser Dosierung resultierte krit. Entfieberung. Es bewährte sich auch folgende Dosierung: am 1. Tag 8mal 0,1, am 2. Tag 12mal 0,1, am 3. Tag 18mal 0,1 Pyramidon. Diese Verordnungsweise ergab bei 27 Patienten = 90% lyt. Entfieberung. 30 Patienten wurden dieser Behandlungsweise unterworfen. Unter Berücksichtigung aller 65 Patienten ergab sich bei 10 krit., bei 50 lyt. Entfieberung u. 5 Versager. I bewirkt eine wesentliche Besserung des subjektiven Wohlbefindens u. führt bei richtiger Dosierung zu angenehmer lyt. Entfieberung. Dabei ist es harmloser als

*Pyrifer* u. sollte bei fiebernden Typhuskranken nicht unversucht bleiben. (Aerztl. Wschr. 5. 116—18. 28/2. 1950. Bielefeld, Städt. Krankenhaus.) BAIZER. 4616

Ann Bishop und Betty Birkett, *Beobachtungen an Kücken über fortgesetzte Behandlung von Plasmodium gallinaeum-Infektion mit Antimalariamitteln*. Exoerythrocyt. Parasiten (I) von *Plasmodium gallinaeum* (II) entwickeln sich schneller u. intensiver in Kücken, denen Blut von schwer I-infizierten Hühnern eingimpft wurde, als in solchen, die Blut von I-freien Hühnern erhalten hatten. Wird schwer mit I infiziertes Blut einem n. Huhn intravenös injiziert u. 24 Stdn. später entnommen, so erzeugt es Infektion bei n. Hühnern, die durch langsame Entw. von I gekennzeichnet ist. Wurden mit II infizierte Tiere mit *Chinin*, *Mepacrin* oder *Pamachin* behandelt, so war der Prozentsatz an Überlebenden größer, wenn das Blut der Spender von I frei war als im entgegengesetzten Fall. Arzneimittel wirkten nur auf Kücken, die Blut von Spendern erhalten hatten, deren Blut von I frei war. (Parasitology 40. 149—58. Jan. 1950. Cambridge, Univ., Molteno-Inst.) MARSSON. 4616

U. Grahlow, *Die Behandlung der Trichophytia profunda mit Antiphytinsalbe (Leuna)*. *Antiphytin*-Salbe mite u. forte enthält als wirksame Substanzen *Phenol*, *Salicylsäure*, *Teer* u. das organ. Polysulfid *Thioformol*, das der Salbe einen Geh. von 10—20% *Schwefel* verleiht. Die durch die Mischung dieser Stoffe möglicherweise potenzierte Wrkg. der Einzelbestandteile ist einesteils stark antiparasitär u. löst andererseits eine bei kunstgerechter Applikation streng begrenzte artifizielle Dermatitis aus, die durch Hyperämie u. Durchlässigwerden der Capillaren die cellulären u. humoralen Abwehrkräfte des Körpers zur Wrkg. kommen läßt u. den Medikamenten zugleich den Zutritt zu den Herden versteckter Sekundärinfektionen gestattet. Möglicherweise macht die hyperämisierende Wrkg. die Antiphytinsalbe zu einem guten Adjuvans der Sulfonamidtherapie, für deren Heilerfolg eine gute Durchblutung des zu behandelnden Gebietes Voraussetzung ist. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 299—303. 15/10. 1949. Halle/Saale, Univ., Hautklinik.) LAUBSCHAT. 4619

W. Grunke, *Hat sich die Wirksamkeit der Sulfonamide nach den Erfahrungen der inneren Klinik geändert?* Die wohl durch Entstehung von sulfonamidresistenten Stämmen verursachte Wirksamkeitsabnahme der Sulfonamid (I)-Therapie bei Gonorrhöe gab Anlaß zur Untere. der Frage, ob auch bei anderen mit I behandelten Krankheiten die Wirksamkeit abgenommen hat. Für Pneumonie war keine Zunahme der Letalität, jedoch eine längere Dauer der Entfieberung (wahrscheinlich infolge schlechten Ernährungszustandes der in letzter Zeit zur Behandlung gekommenen Patienten) u. größere Häufigkeit der Komplikationen, bes. Pleuritis exsudativa u. Pleuraempyem, nachzuweisen. Bei den Krankheiten der ableitenden Harnwege hat die Wirksamkeit der I-Therapie erheblich abgenommen. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 759—65. Dez. 1949. Burg b. Magdeburg, Stadt Krankenhaus.) MARSSON. 4619

H. Teicher, *Supronalnebenwirkungen auf das leukopoietische System*. In 5 Fällen von sept. Endocarditis trat mit <50 g *Supronal* (I) bereits leukopen. Rk. auf, in einem weiteren Fall von Endocarditis lenta mit 146 g. Bei 2 Kranken konnte die depressor. Wrkg. auf das myelopoiet. Syst. durch Markbilder gesichert werden. Nach Absetzen des I verschwanden die Veränderungen. Andere Kranke, auch solche mit Endocarditis lenta, vertrugen das Mittel gut. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 4. 747—51. Dez. 1949. Jena, Univ., Med. Klinik.) MARSSON. 4619

F. Kuhlmann und B. Mikat, *Behandlungsergebnisse der vergleichenden Therapie der Angina catarrhalis*. Bei einer größeren Zahl von Fällen mit Angina catarrhalis wurden folgende Behandlungsarten durchgeführt: Grundtherapie (medikamentfrei), *Prontosil*-, *Wismut*-, *Omnadin*-, *Targesin*-, *Paraform*- u. *Trypsflavin*therapie. Die ersten drei wurden in bezug auf Fieberdauer, Dauer der Beläge u. Schluckschmerzen u. Komplikationen verglichen. Die Prontosilbehandlung erwies sich als etwas überlegen. (Med. Mschr. 3. 750—52. Okt. 1949. Mölln/Lbg.) HORST BAGANZ. 4619

J. Carmichael, *Der Penicillinspiegel der Milch*. Es wurde der *Penicillin* (I)-Geh. der Milch bei 6maligem Melken (2mal täglich, 3 Tage 9—14 kg täglich) nach Injektion der Euterviertel mit 100 000 Einheiten Ca-I in Öl-Wachs (a), *Procaïn*-I in Öl-Wachs (b) u. *Procaïn*-I in 2% ig. Al-Stearat-Öl (c) bestimmt. (a) ergab eine I-Ausscheidung von 27,5 bis 44,4%; (b) von 61,1—81%; (c) von 65,8%. Sowohl *Procaïn*-I wie Ca-I-Präpp. gewährleisteten bis zur 5. oder 6. Milchentnahme bakteriostat. Konz., so daß Injektion alle 3 Tage ausreichend ist. (Veterin. Rec. 61. 886. 31/12. 1949. Ongar, Essex, Boarded Barns Farm.) K. MAIER. 4619

T. M. Lurje, *Die Behandlung akuter eitriger Mastitiden mit Penicillin*. Vf. berichtet über 100 Fälle eitriger Mastitiden, die nach örtlicher Betäubung (0,25% ig. Novocain) 6—8mal punktiert u. mit Instillationen von jeweils 30 000—100 000 E. *Penicillin* in 5 bis 10 cm<sup>3</sup> physiol. Lsg. behandelt wurden; mittlere Gesamtdosis ca. 450 000 E., Behand-

lungsdauer ca. 15—16 Tage. Fälle, die nach 4—5 Tagen keine klin. Wrkg. zeigten, wurden operiert (9). Bakteriolog. Befund: 68 mal Staph. aureus, 26 mal Staph. albus, 6 mal nicht-hämolyt. Staph. aureus, 7 mal Staph. citreus. (Акушерство и Гинекология [Geburts-hilfe u. Gynäkol.] 1949. Nr. 5. 25—28. Sept./Okt. Moskau, 1. Med. Inst., Chirurg. Burdenko-Fakultätsklinik, u. Entbindungsanstalt Nr. 3, Abtlg. für Mastitisbehandlung.)

K. MAIER. 4619

A. Mosig und F. Semmler, *Penicillin und seine Anwendung in der Zahnheilkunde*. In einem Fall von Osteomyelitis hatten Vff. guten Erfolg mit *Penicillin-Wundpuder Jenapharm* (2500 IE. Penicillin-Ca-Salz auf 5 g). (Dtsch. dentist. Z. 3. 575—77. 20/10. 1949. Dresden, Lehrinst. für Dentisten.)

K. ESSE. 4619

Bodo Kaiser, *Nebenhodentzündungen nach mit Penicillin behandelter Gonorrhöe*. In 6 Fällen penicillinbehandelter Gonorrhöe kam es anschließend zu einer Epididymitis, ohne daß noch Gonokokken nachgewiesen werden konnten (Komplementbindungs-Rk. zweimal angestellt). Die Entzündungen verliefen fieberlos, klangen verhältnismäßig schnell ab u. hinterließen keine Restfiltrate. Es dürfte sich wahrscheinlich um Retentionsepididymitiden als Ausdruck einer vom *Penicillin* ausgelösten serösen Entzündung gehandelt haben, die auf dem Wege der Beeinflussung des Strombahnervensyst. zustandegekommen ist. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 324—27. 1/11. 1949. Marburg, Univ., Hautklinik.)

LAUBSCHAT. 4619

Karl Irrgang und Ursula Dörnbrack, *Über chemotherapeutische Zusammenhänge bei der Penicillinbehandlung der mit Streptococcus Aronson infizierten weißen Maus*. Aus chemotherapeut. *Penicillin* (I)-Auswertung an der mit *Strept. Aronson* infizierten Maus u. I-Blutspiegelbest. wurde festgestellt, daß bei der gegebenen Injektionsfrequenz zur Beherrschung des Erregers in vivo I-Blutspiegelwerte notwendig sind, die das 4—10fache seiner in vitro gefundenen I-Empfindlichkeit betragen. Der Erreger blieb dabei nur gehemmt; nach Absetzen des I gingen die infizierten Tiere ein. Zur Erreichung einer absol. chemotherapeut. Schutzwirkg. waren I-Blutspiegel notwendig, die das ca. 40fache der in vitro-Empfindlichkeit betragen. — Eine auf 9 Einzelinjektionen aufgeteilte I-Dosis (300 IE/10 g Maus) ergab eine absol. chemotherapeut. Schutzwirkg., während sie in 30 Injektionen aufgelöst, chemotherapeut. unwirksam war, obwohl jede einzelne einen I-Blutspiegel erzeugte, der 2—3mal höher lag als der Empfindlichkeit des Erregers entsprach. (Zbl. Bakteriolog., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 154. 325—31. 15/12. 1949. Bronnzell b. Fulda, Lessopharm GmbH.)

IRRGANG. 4619

K. H. Römer, *Penicillin-Erfahrungen*. (Vgl. JUMMEL, C. 1950. I. 312.) *Penicillin* (I) darf nicht wahllos angewendet werden (Scheinerfolge). Die Erfahrungen des Vf. entsprechen nicht den Schrifttumshinweisen auf die gute Ansprechbarkeit der Aktinomykose auf I. Auch andere Streptothrixarten werden durch I nicht restlos abgetötet. Zusammenfassend ist zu sagen, daß der Anwendungsbereich des I in der Zahn- u. Kieferheilkunde entgegen den Feststellungen von JUMMEL recht klein ist. (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 395—97. 20/10. Schleiz, Thür.)

BUSCH. 4619

F. Jummel, *Antwort auf die Arbeit „Penicillin-Erfahrungen“ von Dr. K. H. Römer, Schleiz (Thüringen)*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Behandlung mit *Penicillin* (I)-Lokal, wie sie Vf. propagiert, hat grundsätzlich andere Indikationen u. Prognosen als die parenterale I-Therapie, von der in der Arbeit RÖMERS hauptsächlich die Rede ist, dessen Einwendungen gegen die I-Lokalbehandlung des chron. Kieferempyems durch die prakt. erzielten Erfolge entkräftet werden. Letztere werden vom Vf. u. a. auf die an sich größere Beständigkeit der I-Salze gegenüber ihren Lsgg., ihre, wenn auch geringe Depotwirkg. u. im bes. Falle des Ca-I auf die gewebsstimulierende Wirkg. der Ca-Ionen zurückgeführt. (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 479—80. 20/12. Erfurt, Zahn- u. Kieferklinik.)

LAUBSCHAT. 4619

Donald M. Douglas, *Tuberkulöser Abszeß an dem Ort von Penicillininjektionen*. Bericht über mehrere Kinder, bei denen sich nach intramuskulärer Injektion von *Penicillin* (I) einige Wochen später an der Injektionsstelle tuberkulöse Abszesse entwickelten. Da in keinem Fall eine vorherige Infektion anzunehmen war, hält es Vf. für möglich, daß die Tuberkelbacillen mit der I-Injektion in den Körper gelangt sind, entweder durch Infektion der I-Lsg. oder durch ungenügendes Sterilisieren der Injektionsspritzen. (Lancet 258. 92—93. 14/1. 1950. Edinburgh, Royal Hosp. for Sick Children.)

A. HEUSNER. 4619

—, *Streptomycin bei Gelenktuberkulose*. Kurze Zusammenfassung über die günstigen Erfahrungen verschied. Kliniken in der Behandlung der Knochentuberkulose mit *Streptomycin* (I). Bei Injektionen in das erkrankte Gelenk wurden vorher je 10—20 cm<sup>3</sup> 1/20n NaOH u. 1/20 mol. Boratpuffer injiziert, um das p<sub>H</sub> der Gelenk-Fl. auf 9, das Optimum der I-Wrkg. zu bringen. Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Knochentuberkulose mit der lokalen Behandlung der Herde zugleich eine allg. Behandlung erfolgen muß. (Lancet 258. 76. 14/1. 1950.)

A. HEUSNER. 4619

F. Ray Bettley, *Behandlung von Pemphigus vulgaris mit Aureomycin*. Bericht über einen schweren Fall von Pemphigus vulgaris, der sich durch Behandlung mit *Aureomycin* schlagartig besserte u. innerhalb von 6 Wochen ausgeheilt war. Das Antibioticum wurde per os gegeben, die Tagesdosis betrug 2 g. An Nebenerscheinungen wurden Appetitlosigkeit u. Übelkeit beobachtet. (Lancet 258. 66. 14/1. 1950. Middlesex Hosp.)

A. HEUSNER. 4619

James Macrae, *Chloramphenicol bei Keuchhusten*. Bericht über 5 schwere Fälle. 5 Kinder mit schwerem Keuchhusten wurden mit *Chloramphenicol* mit bestem Erfolg behandelt. Es wurden mindestens 50 mg pro kg Körpergewicht täglich gegeben. Die geringe Toxizität erlaubt bei schwereren Fällen auch höhere Dosierung. (Lancet 258. 400. 4/3. 1950. Bristol.)

BALZER. 4619

Hans Dieter Brede, *Vermexan, ein Gamma-hexachlorcyclohexan-Präparat als Anthelminthicum*. Vermexan, ein 70—80%ig.  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan wurde im Selbstvers. auf Toleranz geprüft; diese u. dietherapeut. Wrkg. bei Oxyuriasis wurden als vorzüglich befunden. (Klin. Wschr. 27. 755. 15/11. 1949. Köln, Univ., Hygiene-Inst.)

MARSSON. 4620

Hermann Rupprecht, *Neue Gesichtspunkte in der Therapie mit Nitro-Körpern*. Triäthanolamintrinitratphosphat-Tabletten (Nitro-SCHERING) wirkt langsamer aber beständiger als Nitroglycerin, Amylnitrit u. Erythrittranitrat. Keine Allergie, bes. bei Angina pectoris. Keine Gewöhnung. — Literaturübersicht. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1208—10. 17/11. 1949. Herzogssägemühle, Staatl. Versehrtenkrankenhaus.)

MEYER-DÖRING. 4623

Siegfried Wagner, *Nitrosalze in der Therapie des Ulcus pepticum*. Von 92 Patienten mit Ulcus pepticum konnte Vf. 56 mit Nitrotabletten „Schering“ heilen. Durch die Nitratmedikation wurden Ulcera bei Vago- wie auch bei Sympathicotonikern günstig beeinflusst, wobei die Vagotoniker bessere Ergebnisse zeigten. Auf Grund dieser Befunde kommt Vf. zu der Ansicht, daß der Angriffspunkt der Nitrate nicht im vegetativen Syst., sondern an der glatten Muskulatur direkt zu suchen ist. Wegen der günstigeren Ergebnisse bei vagoton. Ulcera wird die Frage erörtert, ob die Salze der salpetrigen Säure infolge ihrer anästhesierenden u. negativ inotropen Wrkg. ähnlich wie Larocain beim sympath. Ulcus wirken. Die Nitrosalze wirken ähnlich anästhesierend wie Cocain. (Dtsch. Z. Verdauungs- u. Stoffwechselkrankh. 9. 284—94. Dez. 1949. Nürnberg, Hallerstr. 15.)

SCHMITZ. 4623

Kurt Mechelke und Egbert Nusser, *Über die Änderungen der Herzdynamik in Abhängigkeit von den physikalischen Kreislaufgrößen nach Privin und Otrivin beim gesunden Menschen*. Bei 5 gesunden Versuchspersonen wurden die physikal. Kreislaufgrößen nach den bekannten Methoden von BROESMER, WEZLER u. BÖGER, die Herzdynamik nach SCHULTZ u. BLUMBERGER bestimmt. 30 Min. nach Anlegung der Registrierungsapparaturen wurden 0,5 mg *Privin* [2-(Naphthyl-(1)-methyl)-imidazolin] (I) bzw. 0,5 mg *Otrivin* (2- $\beta$ -Phenyläthylaminoimidazolin) (II) innerhalb von 20 Min. intravenös injiziert. Beide Stoffe bewirkten einen „Widerstandshochdruck“ mit Pulsverlangsamung u. Verzögerung der Anspannungs- u. Austreibungszeit, also Veränderungen, wie sie bei Hypertonikern gefunden werden. In einer längeren Diskussion werden diese Veränderungen mit Hilfe von „Gleichgewichtskurven“ des isolierten Froschherzens zu klären versucht, da I u. II keine positiv inotrope Wrkg. haben. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 209. 2—26. 1950. Erlangen, Univ., Med. Klinik.)

OETTEL. 4623

Jolanda Müller-Lamschik, *Erfahrungen mit „Stapycol“ — einem neuen reiztherapeutischen Mittel — bei Grippe und Grippekomplikationen*. *Stapycol*-CHESTRA ist eine aus Staphylokokken, B. pyocyaneus u. B. coli hergestellte Vaccine. Von 132 mit subcutanen Injektionen von 0,1—1,0 cm<sup>3</sup> *Stapycol* behandelten grippekranken Kindern u. Erwachsenen zeigten nur 12 einen mittelschweren bis schweren Krankheitsverlauf. Bei ca. 40% von ca. 100 unbehandelten Kranken verlief die Krankheit mittelschwer u. bei ca. 20% schwer. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 985—86. 22/10. 1949.)

A. HEUSNER. 4628

Josef Fuest, *Klinische Erfahrungen in der Scabiesbehandlung mit Jacutin-Emulsion*. *Jacutin*-Emulsion ist eine milchig-trübe, dickfl., nahezu geruchlose Emulsion von  $\gamma$ -Hexachlorcyclohexan. Behandlungsschema: KMnO<sub>4</sub>-Reinigungsbad, einmalige Einreibung des ganzen Körpers mit Ausnahme von Kopf u. Gesicht; in der Folge keine weiteren Waschungen; am 3. Tag abschließende Reinigungsbad. Keine Recidive oder Nebenerscheinungen. Nach Ansicht des Vf. ist das Präp. den üblichen Antiscabiosa *Moriphen* u. *Mitigal* überlegen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 452—53. 15/12. 1949. Marburg, Univ., Hautklinik.)

LAUBSCHAT. 4628

Hans Walter Schmidt, *Die neuartigen Kontaktinsekticide im Rahmen der Bekämpfung von Dermatosen*. Knappe Zusammenstellung der für die Human- u. Veterinärmedizin bestehenden Möglichkeiten zur externen u. internen Therapie mit Kontaktinsekticiden mit einem kurzen Abriß über die subjektiven Nebenwirkungen nach der Einnahme von 250—1000 mg DDT. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 447—49. 15/12. 1949. Erlangen.)

LAUBSCHAT. 4628

**R. J. Garner, Toxizitätsprüfung von Natriumfluorid.** Unters. über den Einfl. des *Natriumfluorids* auf verletzte Haut. Innerhalb von 24 Stdn. treten um ein zentrales nekrot. Gebiet Entzündungsherde auf. Nach einigen Tagen beginnt die Heilung u. nach ca. 20 Tagen ist die Verletzung ohne Rückstand verheilt. (Veterin. Rec. 61. 865. 24/12. 1949. Vom, N. Nigeria.) LÜPNITZ 4650

**Wolfgang Hirsch, Remittierendes, reversibles Lungenödem nach Nitrosegas-Intoxikation.** Über den Fall eines akuten, aerogenen, reversiblen Lungenödems nach längerer Einatmung von *Stickoxyden* wird berichtet. Die Stickoxyde waren dadurch entstanden, daß infolge Unachtsamkeit (Auslaufen einer Flasche) konz.  $\text{HNO}_3$  mit Zn in Berührung kam. Nach anfänglicher Besserung des schweren Lungenödems trat eine Remission ein, die sich nach 2 Monaten zurückbildete. Es wurde völlige Ausheilung erzielt. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 72. 480—84. Leipzig, Univ., Röntgen-Inst.) BRAUKMANN. 4650

**C. M. Edwards, Einige Beobachtungen über Pflanzenvergiftungen bei weidendem Vieh.** Hinweise, daß nicht nur als giftig bekannte Pflanzen, sondern auch sonst harmlose Gewächse unter besonderen Bedingungen tox. wirken können. Genannt werden: *Equisetum palustris*, *Oenanthe crocata*, *Eichenblätter*. (Veterin. Rec. 61. 864—65. 24/12. 1949. Bangor.) LÜPNITZ. 4650

**O. V. Gunning, Vergiftung von Ziegen durch den schwarzen Nachtschatten (*Solanum nigrum*).** Beschreibung der Symptome: Erbrechen, allg. Depression, Gleichgewichtsstörungen, Schweißausbrüche. Bemerkenswert ist die temporäre Giftigkeit der Pflanze sowie die relative Ungiftigkeit der Früchte. (Brit. veterin. J. 105. 473—74. Dez. 1949.) LÜPNITZ. 4650

**Karl Umbach, Zur Frage der Aluminiumlunge.** Ein Fall von Aluminosis mit tödlichem Ausgang wird beschrieben. Die Diagnose wurde auf Grund des Röntgenbefundes u. der Symptome der Al-Lunge, die beschrieben werden, gestellt, ohne Sicherung des Befundes durch Obduktion. Die Entstehung der Al-Lunge soll auf die Einatmung von Al-Staub beim Putzen von Al-Gußstücken u. auf eine individuelle Disposition zurückzuführen sein. Der Verlauf der Aluminosis erstreckte sich infolge der nicht sehr intensiven Al-Inhalation über 9 Jahre. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 72. 474—79. Febr. 1950. Tübingen, Univ., Röntgeninst. der Med. Klinik.) BRAUKMANN. 4671

Hervey B. Elkins, The chemistry of Industrial toxicology. New York: Wiley. 1950. (415 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 5,50.

Max B. Lurie, Geoffrey Rake, Richard Donovick Selman Waksman and others, The Chemotherapy of Tuberculosis. The Annals of New York Academy of sciences, Vol. 52 Art. 5. P. 625—788. New York: Publ. by the Academy. 1949. \$ 2,50.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

**F. Ducommun, Über den Einfluß der Salbengrundlagen auf die Resorption von Jodkali und Salicylsäure in Salbenform.** Die Prüfung von 12 verschied. Jodsalben, die auf gesunde Haut appliziert wurden, ergab, daß diese für Jodkalium fast undurchlässig ist. Der Nachw. wurde durch die Jodausscheidung im Harn geführt. Dagegen schwankt die Resorption der Salicylsäure aus 14 verschied. Salben zwischen 7 u. 31%, ebenfalls im Harn bestimmt. Öl-in-Wasser-Emulsionen zeigten als Salbengrundlagen eine höhere Resorption als Wasser-in-Öl-Emulsionen. (Pharmac. Acta Helvetiae 25. 1—30. 28/1. 1950. Genf.) NEUWALD. 4792

—, *Neue Heilmittel.* **Dolcin:** Tabletten mit 2,8 (grain) Calciumsuccinat u. 3,7 Acetylsalicylsäure. Anwendung bei Rheuma. — **Folybden:** Tabletten mit 1,7 mg Folsäure u. 3 (grain) molydenhaltigem Ferrisulfat. Anwendung bei refraktären normocyt. Anämien, die auf Leberpräpp. oder Folsäure allein nicht ansprechen. — **Genabrom:** Ein Hefeextrakt mit 7,5 g Natriumbromid je Teelöffel. — **Lantigen:** Sammelname oral anzuwendender Trocken vaccinen kräftig antigen wirkender Stoffe. Mit Buchstaben gekennzeichnet: A für Schnupfen, B für Katarrhe u. Bronchitis, C für Rheumatismus, D für staphylogene Hautinfektionen, E für Heufieber u. Asthma, F für Keuchhusten. — **Magsilate:** Dragees mit mehreren Schichten, die von innen nach außen enthalten: 5 grain Acetylsalicylsäure, Zucker u. Geschmacksstoffe, Magnesiumtrisilicat. — **Metheph:** Tabletten zu 0,66 grain Methylphenhydrinhydrochlorid. Dieses hat nur  $\frac{1}{10}$  der Wrkg. des Ephedrins auf den Blutdruck, regt das Zentralnervensyst. nicht an u. bewirkt eine langdauernde Vertiefung u. Verlangsamung der Atmung. Anwendung bei Asthma u. Enuresis. — **Tineafaz:** Mittel gegen Dermatophyten. Salbe mit undecylensaurem Zink, Zinknaphthenat, Methylsalicylat, Terpeneol, Mesulphen als Keratolyticum u. Phenylmercuriacetat. Puder mit 10% undecylsaurem Kalium. — **Trimeton:** 1-Phenyl-1-(2-pyridyl)-3-dimethylaminopropan, ein Antiallergikum. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 567—68. Aug. 1949.) HOTZEL. 4800

**H. Siegrist, Calciumgluconat-Injektionslösungen mit Zusatz von Calciumlaevulinat bzw. Calcium-d-saccharat.** Zur Stabilisierung von übersätt. Ca-Gluconat (I)-Injektions-

lsgg. wird Zusatz von Ca-Lactulinat (II) u. Calcium-d-saccharat (III) untersucht. Der Zusatz dieser Verbb. wird berechnet als Ca u. bezogen auf den Gesamt-Ca-Geh. der Lösung. 10%ig. I-Lsg. kann haltbar gemacht werden durch Zusatz von 5% II (0,34 g auf 100 cm<sup>3</sup> Lsg.) oder 2,5% III (0,18 g/100 cm<sup>3</sup>), 20%ig. I-Lsg. durch Zusatz von 5% III (0,72 g/100 cm<sup>3</sup>). II eignet sich nicht zur Stabilisierung von 20%ig. I-Lösung. Die fraktionierte Sterilisation ist prakt. ohne Einfl. auf die Haltbarkeit dieser Lösungen. Nicht therm. sterilisierte 10%ig. bzw. 20%ig. Lsgg. von I sind auch mit Zusatz von II u. III als Lösungsvermittler nur während höchstens einiger Tage haltbar. Die Stabilität der Lsgg. ist bei Aufbewahrung der Ampullen bei niedriger Temp. besser. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 430—43. 31/12. 1949. Zürich, ETH, Pharmaz. Inst.) SCHMERSAHL. 4806

**J. Baisse**, *Über ein Derivat des Theophyllins*. Unter Ausnützung des elektronegativen Charakters des sek. N-Atoms des *Theophyllins* (I) stellt Vf. ein wegen seiner leichten Löslichkeit pharmakol. wertvolles Deriv. auf folgende Weise her: I wird in genügend W. mit der theoret. Menge NaOH gelöst. Andererseits wird die berechnete Menge Monochloressigsäure mit NaHCO<sub>3</sub> neutralisiert; beide Lsgg. werden gemischt u. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Hierauf wird mit verd. HCl auf p<sub>H</sub> 7 gebracht u. 24 Stdn. stehengelassen; dabei scheidet sich nicht umgesetztes I ab. Das Filtrat wird mit verd. HCl gefällt u. der Nd. aus sd. W. umkristallisiert. — Er ist unter CO<sub>2</sub>-Entw. vollständig in NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. lösl. u. gibt mit verschied. Basen gut krist. Salze. Die wss. Lsg. ist neutral; das Prod. scheint Kristallwasser zu binden u. besitzt nach dessen Abgabe einen F. 260°. Es wurden Na-, Li-, Hexamethylentetramin-, Piperazin-, Ephedrin- u. Papaverinsalze hergestellt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 769. Sept./Okt. 1949.) ROTTER. 4806

**R. Springer**, *Über die Bestandteile von Molkenhefe und ihre Bedeutung für die Pharmazie*. Die Unters. einer Molkenhefe zeigte, daß sie im Nährwert anderen Hefen entspricht. Sie enthält 53,9% Roheiweiß, von denen  $\frac{4}{5}$  verdaulich sind. Sie ist reich an Vitamin B<sub>1</sub> u. B<sub>2</sub> u. hat einen bemerkenswert hohen Geh. an Vitamin C. (Pharmazie 5. 113—15. März 1950. München, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie.) HOTZEL. 4808

**F. A. Robinson**, *Entwicklungen in der Produktion von Antibiotica*. Kurzbericht über *Penicillin*, *Streptomycin*, *Chloramphenicol* u. *Aureomycin*. Bes. wird auf die Strukturermittlung der natürlichen Antibiotica durch die Meth. der Differential-Papierstreifenchromatographie (partition chromatographie) hingewiesen. (Chem. Prod. chem. News [N. S.] 13. 93—95. Febr. 1950.) LAUBSCHAT. 4810

**E. A. Cooper**, *Der Einfluß organischer Lösungsmittel auf die baktericide Wirkung aliphatischer und aromatischer Verbindungen*. Im Anschluß an die früher gemachte Beobachtung, daß 30%ig. Äthylenglykol die baktericide Wrkg. der Phenole herabsetzt; die von aliphat. Verbb., wie Aceton, tert. Butylalkohol u. Glykolbutyläther, dagegen erhöht, wurden Vers. ausgeführt über den Einfl. von Propylenglykol u. Triacetondialkohol auf die keimtötende Kraft aliphat. u. aromat. Verbb., wobei auch die Beziehung zwischen dieser Kraft u. der Proteinfällung festgestellt wurde. Bestimmt wurde die Zeit, die bei verschied. Konz. der baktericiden Substanzen zur Desinfektion erforderlich war. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß die keimtötende u. die proteinfällende Wrkg. der Phenole in Ggw. der Glykole vermindert ist u. daß Parallelismus zwischen dem Einfl. der Glykole auf die baktericide Wrkg. aliphat. u. aromat. Verbb. u. auf deren proteinfällende Wrkg. besteht. (Chem. and Ind. 1949. 805—06. 19/11.) REIF. 4832

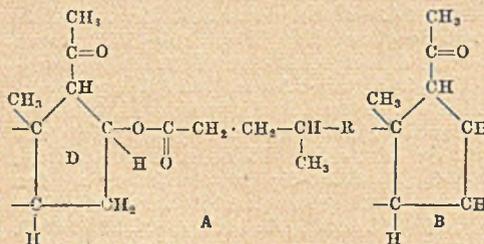
**Imperial Chemical Industries Ltd.** und **Arthur D. Ainley, Francis H. S. Curd** und **Francis L. Rose** England, *Herstellung von Biguanidderivaten* von der allg. Formel RR'N—C(NH)—NH—C(NH)—NR''R''', worin R' u. R''' = H oder ein KW-stoffrest u. R u. R'' ein beliebiger KW-stoff ist. Diese Verbb. werden hergestellt durch Einw. eines Guanidinderiv. von der Formel RR'N—C(NH)—NH<sub>2</sub> mit einem Cyanamidderiv. der Formel R''R''''N—CN. — 425 (Teile) *p*-Chlorphenylguanidin u. 1,75 Dimethylcyanamid werden 2 Stdn. bei 85—90° erhitzt. Dabei entsteht eine krist. M., welche in 7%ig. wss. HCl gelöst wird. Durch Neutralisation mit wss. NH<sub>3</sub>-Lsg. wird das schwer lösl. Hydrochlorid des *N*- $\alpha$ -*p*-Chlorphenyl-*N*- $\omega$ -dimethylbiguanids abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren F. 169°. — Verwendet man dabei Diäthylcyanamid, so entsteht das *N*- $\alpha$ -*p*-Chlorphenyl-*N*- $\omega$ -diäthylbiguanid (F. 133—134°) u. mit Methylisopropylcyanamid das entsprechende *N*- $\omega$ -methyl-*N*- $\omega$ -isopropylbiguanid (F. 175—176°). — Weiterhin sind noch genannt: *N*- $\alpha$ -Chlorphenyl-*N*- $\omega$ -phenyl-*N*- $\omega$ -methylbiguanid (F. 179—180°), *N*- $\alpha$ -*p*-Jodphenyl-*N*- $\omega$ -isopropylbiguanid (Chlorhydrat, F. 239°), *N*- $\alpha$ -*m*-Chlorphenyl-*N*- $\omega$ -isopropylbiguanid, (Hydrochlorid, F. 232°), *N*- $\alpha$ -(3,4-Dichlorphenyl)-*N*- $\omega$ -isopropylbiguanid (Hydrochlorid, F. 244—245°). Die erhaltenen Biguanide dienen als *Chemotherapeutica* oder als Zwischenprodd. dafür. (F. P. 954888 vom 31/12. 1946, ausg. 2/1. 1950. E. Prior. 31/12. 1945.) F. MÜLLER. 4807

**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von  $\Delta^{20,23}$ -21-Halogencholadienen*, dad. gek., daß man  $\Delta^{20,23}$ -Choladiene, ohne sie dem Licht auszusetzen, mit N-halogenierten Imiden, Amiden oder Arylamiden von Carbonsäuren behandelt. Empfindliche Substituenten sollen während der Halogenierung geschützt sein. Werden Kerndoppelbindungen geschützt, z. B. mit Halogenwasserstoff, so regeneriert man sie nach der Halogenierung. Als Ausgangsstoffe sind genannt:  $\Delta^{20,23}$ -3-Acyloxy- oder -3.12-Diacyloxy- oder -3.7.12-Triacyloxy-24.24-diphenylcholadiene,  $\Delta^{20,23}$ -3-Keto- oder -3.11-Diketo- oder -3.7.12-Tri-keto-24.24-diphenylcholadiene,  $\Delta^{5,20,23}$ -3-Acyloxy-24.24-diphenylcholatriene u. a. mehr. -- z. B. rührt man 10 (Teile)  $\Delta^{20,23}$ -3.12-Diacetoxy-24.24-diphenylcholadien in 250 Vol.  $\text{CCl}_4$  mit 3 N-Bromsuccinimid (III) 1 Stde. auf dem Wasserbad, kühlt ab, filtriert, dampft im Vakuum ein, krist. den Rückstand aus Isopropylalkohol.  $\Delta^{20,23}$ -3.12-Diacetoxy-21-brom-24.24-diphenylcholadien, F. 195—196°. — Aus  $\Delta^{20,23}$ -3-Acetoxy-5-chlor-24.24-diphenylcholadien  $\Delta^{20,23}$ -3-Acetoxy-5-chlor-21-brom-24.24-diphenylcholadien, Zs. 198 bis 208°. — Aus  $\Delta^{20,23}$ -3-Keto-12-acetoxy-24.24-diphenylcholadien (II) [F. 104—108°; durch Dehydrierung von  $\Delta^{20,23}$ -3-Oxy-12-acetoxy-24.24-diphenylcholadien (I) mit Cyclohexanon in Ggw. von Al-Isopropylat]  $\Delta^{20,23}$ -3-Keto-12-acetoxy-21-brom-24.24-diphenylcholadien, F. zunächst 120—122°, dann 194°. — Man dehydriert I zu II, versetzt II, führt die OH-Gruppe der 12-Stellung in eine Estergruppe über, indem man 6 Tage in Pyridin mit überschüssigem p-Toluolsulfonsäurechlorid stehen läßt, erhitzt 15 Stdn. im Autoklaven mit Pyridin. 10 (Teile) des erhaltenen  $\Delta^{11,20,23}$ -3-Keto-24.24-diphenylcholatriens werden mit 3,63 III 40 Min. unter Lichtausschluß auf dem sd. Wasserbad erhitzt, usw.  $\Delta^{11,20,23}$ -3-Keto-21-brom-24.24-diphenylcholatrien. (F. P. 949 343 vom 11/7. 1947, ausg. 26/8. 1949. Schwz. Priorr. 13/12. 1946 u. 9/5. 1947.) DONLE. 4809

**Ciba Akt.-Ges.**, Basel, Schweiz, *Herstellung von in Stellung 21 substituierten Pregnandervivaten*.  $\Delta^{20,23}$ -21-Halogencholadiene werden in beliebiger Reihenfolge mit Mitteln behandelt, die ein aliph. gebundenes Halogenatom durch eine freie, veresterte oder verätherte OH-Gruppe ersetzen u. bei geschützter 21-Oxygruppe einer spaltenden Oxydation der Seitenkette unterzogen, wobei die entsprechenden 20-Ketoverb. entstehen. Freie kerngebundene Carbinolgruppen können gleichzeitig oder in einer bes. Rk. in Ketogruppen übergeführt werden. Diese Oxydationen werden gegebenenfalls durchgeführt, nachdem die cycl. Doppelbindungen u./oder oxydierbaren Substituenten geschützt worden sind. — Z. B. erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluß 10 (Teile)  $\Delta^{20,23}$ -3.12-Diacetoxy-21-brom-24.24-diphenylcholadien (I) aus  $\Delta^{20,23}$ -3.12-Diacetoxy-24.24-diphenylcholadien u. N-Bromsuccinimid) 2 Stdn. auf dem Wasserbad mit 10 wasserfreiem K-Acetat in 100 Vol. kristallisierbarer Essigsäure, dampft im Vakuum ein, nimmt den Rückstand mit W. auf, extrahiert mit Ae. u. isoliert  $\Delta^{20,23}$ -3.12.21-Triacetoxy-24.24-diphenylcholadien (II), F. 175 bis 177°. Hieraus durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  3.12.21-Triacetoxypregnan-20-on (III), F. 153 bis 153,5°, dann durch Hydrolyse mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  3.12.21-Trioxypregnan-20-on (V). Aus I mit Aceton u. W. u. gegebenenfalls K-Acetat oder  $\text{CaCO}_3$   $\Delta^{20,23}$ -3.12-Dioxy-24.24-diphenylcholadien, FF. 123—125° u. 167—169°; Acetylierung zu II. — Aus I mit  $\text{CrO}_3$  3.12-Diacetoxy-21-brompregnan-20-on (IV), dann III (Behandlung mit K-Acetat u. Eisessig). — IV  $\rightarrow$  3.12-Dioxy-21-brompregnan-20-on, F. 148—150°, das in III u. V übergeführt werden kann. —  $\Delta^{20,23}$ -3-Keto-12-acetoxy-21-brom-24.24-diphenylcholadien (VI)  $\rightarrow$  12.21-Diacetoxyverb., F. 186—188° (Hydrolyse u. Acetylierung)  $\rightarrow$  3.20-Diketo-12.21-diacetoxypregnan (Oxydation), FF. 112—114°, 122—124° u. (aus A.) 58—64°. Geht man anstatt von VI vom entsprechenden 12-Benzoat oder 12-Anthrachinoncarboxylat aus, so entstehen die analogen 12.21-Diest. —  $\Delta^{20,23}$ -3-Keto-12-(p-toluolsulfoxy)-24.24-diphenylcholadien (durch alkal. Hydrolyse von  $\Delta^{20,23}$ -3-Keto-12-acetoxy-24.24-diphenylcholadien u. Behandlung des Prod. mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin)  $\rightarrow$   $\Delta^{20,23}$ -3-Keto-12-(p-toluolsulfoxy)-21-brom-24.24-diphenylcholadien (mit N-Bromsuccinimid)  $\rightarrow$  21-Oxyverb. (mit Aceton u. W.)  $\rightarrow$  21-Acetoxyverb. (mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin)  $\rightarrow$   $\Delta^{11,20,23}$ -3-Keto-21-acetoxy-24.24-diphenylcholatrien (Erhitzen mit Pyridin im Autoklaven)  $\rightarrow$   $\Delta^{11}$ -21-Acetoxy-pregnen-3.20-dion (mit  $\text{CrO}_3$ ), F. 150—151°. — I  $\rightarrow$  21-Äthoxyverb. (VII), F. 177—179°  $\rightarrow$  3.12-Diacetoxy-21-äthoxypregnan-20-on (mit  $\text{CrO}_3$ )  $\rightarrow$  3.12-Dioxy-21-äthoxypregnan-20-on (mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ )  $\rightarrow$  3.12-Diketo-21-äthoxypregnan-20-on (VIII), F. 178—180° (mit  $\text{CrO}_3$ ). Diese Verb. auch auf folgendem Weg: VII  $\rightarrow$   $\Delta^{20,23}$ -3.12-Dioxy-21-äthoxy-24.24-diphenylcholadien (mit A. u. KOH)  $\rightarrow$  VIII (mit  $\text{CrO}_3$ ). —  $\Delta^{20,23}$ -3-Acetoxy-5-chlor-21-brom-24.24-diphenylcholadien (XI) (aus  $\Delta^{20,23}$ -3-Acetoxy-5-chlor-24.24-diphenylcholadien u. N-Bromsuccinimid)  $\rightarrow$  3-Oxy-5-chlor-21-methoxyverb. (IX) (mit Methanol u. HCl)  $\rightarrow$  5-Chlor-21-methoxypregnan-3.20-dion (mit  $\text{CrO}_3$ )  $\rightarrow$  Desoxycorticosteronmethylläther (X), F. 161—165° (durch Abspaltung von HCl, usw.). — IX  $\rightarrow$   $\Delta^{5,20,23}$ -3-Oxy-21-methoxy-24.24-diphenylcholatrien (mit KOH)  $\rightarrow$  X. — Aus XI mit A. oder Benzyläther Desoxycorticosteronäthyl- oder -benzyläther. — Aus  $\Delta^{4,20,23}$ -3-Keto-21-brom-24.24-diphenylcholatrien (XII; durch Behandlung von  $\Delta^{4,20,23}$ -3-Keto-24.24-diphenylcholatrien mit Bromsuccinimid)  $\rightarrow$  21-Acetoxyverb. (mit

K-Acetat u. Essigsäure) → *Desoxyzortisteronacetat* ( $\Delta^4$ -21-Acetoxypregnen-3.20-dion) (mit  $\text{CrO}_3$ ), F. 159—161°. Analog das *Propionat*, F. 164—165°, *n-Butyrat*, F. 110—111°, *n-Valerianat*, F. 84—86°, von *Desoxyzortisteron*. *Palmitat*, F. 60—61°, *Benzoat*, F. 210 bis 212°. *p-Toluolsulfonat*, F. 170—172°. Setzt man XII mit *Tetraacetylglucose* um, so gelangt man zum *Tetraacetylglucosid* u. — nach Hydrolyse — zum *Glucosid* von *Desoxyzortisteron*. — Weitere Beispiele für *21-Acetoxypregnan-3.11.20-trion*, F. 157—160°;  $\Delta^4$ ,<sup>20</sup>,<sup>21</sup>-3.11-Diketo-21-brom-24.24-diphenylcholatrien,  $\Delta^4$ -21-Acetoxypregnen-3.11.20-trion, *11-Dehydrocorticosteronacetat*, F. 175—178°. (F. P. 950855 vom 2/8. 1947, ausg. 10/10. 1949. Schwz. Priorr. 13/12. 1946, 30/4. u. 4/7. 1947.) DONLE. 4809

**Parke, Davis & Co.**, Detroit, Mich., übert. von: **Harry Means Crooks jr.**, Detroit, Mich. und **Eldon M. Jones**, Grosse Pointe Woods, Mich., V. St. A., *Herstellung von steroiden Hormonen*. Aus steroiden Estern mit einer D-Ringstruktur A (vgl. nebenst. Formel, in der R eine  $\text{CH}_2\text{O}$ -Acyl- oder eine  $\text{COOH}$ -Gruppe bedeutet) erhält man durch Behandlung mit metall. Zn, Mg oder Al in Ggw. einer schwachen Alkali-verb. oder einer schwachen Säure, die mit dem Metall naszierenden Wasserstoff zu bilden vermögen, unter Abspaltung der C-16-Estergruppe u. gleichzeitiger Red. der freiwerdenden OH-Gruppe, Verb. mit der D-Ringstruktur B. Aus dem C-16-Ester des *16-Oxy- $\Delta^4$ -pregnen-3* oder einem entsprechenden Ester des *16-Oxy-5.6-dibrompregnandion-3.20* erhält man auf diese Weise (mit Zn u. Essigsäure) *Progesteron*. (Can. P. 463 047 vom 14/7. 1945, ausg. 7/2. 1950. A. Prior. 5/7. 1944.) GANZLIN. 4809



Distillation Products, Inc., übert. von: **Kenneth C. D. Hickman** und **Leonard Weisler**, Rochester, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines Vitamin E-Präparats*. Rohes Sojaöl (I) wird zunächst mit 2% W. bei 85° behandelt u. der Phosphatidschlamm entfernt. Anschließend wird das I bei 150° u. 1 mm Druck entwässert u. von adsorbierten Gasen befreit. Darauf erfolgt Hochvakuum-Kurzwegdest. bei 180° u. 3—15  $\mu$  Druck. Das Destillat enthält dann 94 mg *Tocopherol* (II) im Gramm. Ferner kann das II auch durch chromatograph. Adsorption aus dem I gewonnen werden. Die II-Rohprodd. können durch Chlormethylieren konz. u. durch Red. in  $\alpha$ -II übergeführt werden. (A. P. 2 486 540 vom 4/12. 1945, ausg. 1/11. 1949.) SCHINDLER. 4809

Horst Fey, Pharmazeutische Vorschriftensammlung. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl. Ges. 1950. (412 S.) 8° DM 18,50.

Albert Goris, M. M. Janot, André Llot et André Goris, Pharmacie galénique. Paris: Masson & Cie. 1949. 3., verb. Aufl. 2 Bd. (2316 S. m. 319 Fig. u. 6 Farbdr.) fr. 6200,—.

## G. Analyse. Laboratorium.

**I. O. Lay**, *Mitteilung über die Reproduzierbarkeit chemischer Analysen*. Angaben über Ausarbeitung von Standardanalysenmethoden, wobei darauf hingewiesen wird, daß die Reproduzierbarkeit chem. Analysen weitgehend von der richtig vorbereiteten Durchschnittsprobe abhängig ist. (J. Iron Steel Inst. 163. 310—12. Nov. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 5000

**Fred L. Adelson**, „Qual-Rack“. Beschreibung eines Reagensglasgestells, auf dem Schemata für qualitative Analysen aufgedruckt sind, wodurch der Gang vorgezeichnet ist. (J. chem. Educat. 26. 527. Okt. 1949. San Diego, Calif., State Coll.) BLUMBICH. 5006

**Walter L. Whitehead** und **Irving A. Breger**, *Differentialthermische Analyse im Vakuum*. Die differentialtherm. Analyse komplizierter Mineralgemische, die auf dem Vgl. des therm. Verh. der Untersuchungsprobe mit einer gleichgeformten Menge inerter Substanz ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) in einem gleichmäßig erhitzten Block beruht u. die mkr. Unters. oder Röntgenstrahlenanalyse ergänzt, erfordert für Proben, die organ. Substanzen enthalten, die Ausführung im Vakuum oder in inerter Atmosphäre. Zu diesem Zwecke wurde ein Ofen konstruiert, der statt mit der üblichen  $\text{MgO}$ -Fütterung versehen, durch vierfache Umhüllung mit Ni-Blech gegen Strahlungsverluste geschützt ist. Die Temperatursteigerung des Heizblocks kann zwischen 1 u. 50° je Min. variiert werden, die Empfindlichkeit der Differentialthermoelementanordnung beträgt 0,15 mV. Die Unters. kann bei 1 mm Hg-Druck oder unter He, an Tonen u. anderem organ. Material in gewöhnlicher Atmosphäre ausgeführt werden. (Science [New York] 111. 279—81. 17/3. 1950.) METZENER. 5048

—, *Die Verwendung der Ultraschallwellen bei der industriellen Kontrolle*. Es wird eine kurze Zusammenstellung der verschied. industriellen Anwendungsmöglichkeiten von

Ultraschallwellen gegeben (Betriebskontrolle bei der Darst. von Textilfäden, Haftfestigkeit von Seide an Gummi in Reifen, Blasenbildg. bei Emaillierung, Diffusion von Metallen in Legierungen, Beschleunigung der Zementbildg. u. der Auflösung von Kautschuk, Cellulose u. a., Entgasung von Metallschmelzen, Emulgierung, Härten von Harzen, Depolymerisation, Prüfung von Löt- u. Schweißstellen u. a.). Einige von den ATELIERS DE CONSTRUCTIONS ELECTRIQUES DE CHARLEROI entwickelte Apparate werden kurz beschrieben. (Mesures Controle ind. 15. 60—63. Febr. 1950.) FUCHS. 5048

Harold A. Scheraga und Milton Manes, *Eine Apparatur zur Durchführung fraktionierter Kristallisationen im Vakuum*. Beschreibung einer App., die es gestattet, fraktionierte Kristallisationen im Vakuum durchzuführen, wobei die Fl. gerührt wird, Abkühlungskurven aufgenommen werden können u. Fl. ohne Störung des Vakuums abgezogen werden kann. Des weiteren ist bei der App. dafür gesorgt, daß die Fl. nicht durch Hahn Fett verunreinigt werden kann. Die Apparate wurden von Vff. zur Reinigung von Benzalchlorid benutzt. (Analytic. Chem. 21. 1581—82. Dez. 1949.) G. GÜNTHER. 5048

W. Lotmar, *Interferometeranordnungen für Mikro-Elektrophoresis*. (Vgl. LABHART u. STAUB, C. 1948. I. 618.) Die Empfindlichkeit des interferometr. Elektrophoresesvers. nach der Anordnung von JAMIN läßt sich durch zweimaliges Hindurchschicken des Strahlenbündels durch die Zelle mittels Reflexion verdoppeln. Es werden hierfür geeignete Interferometeranordnungen beschrieben, die nicht die große Justierempfindlichkeit der Anordnung nach MICHELSON besitzen. Eine bes. günstige Anordnung erhält man, wenn Vorder- u. Rückseite der Zelle als Spiegelflächen ausgebildet werden. Einhaltung der Bedingung für Nullinterferenzen läßt sich bei Verwendung monochromat. Lichtquellen prakt. ausreichend durch geeignete Dispersionswahl der verwendeten Glassorten erreichen. (Helv. chim. Acta 32. 1847—50. 15/10. 1949. Aarau, Labor. der Kern & Co. A.-G.) HERTSCHEL. 5052

Hanns Malissa, *Einige Laboratoriumsbehelfe*. Ein für (semi)mikropräparatives Arbeiten geeignetes Sublimationsgerät, ein als Zusatzgerät zum Universalheizkörperstativ (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 31. [1944.] 117,120) bestimmter Gasheizblock u. eine vielseitig verwendbare Pinzette werden beschrieben. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 393—97. 15/10. 1949. Uppsala, Univ., Med.-chem. Inst.) WESLY. 5056

W. Elenbaas und J. Riemens, *Lichtquellen für Linienspektren*. Beschreibung von Bauart u. Betriebsweise der von PHILIPS' hergestellten Spektrallampen. Die Oxydkathoden brauchen nicht vorgeheizt zu werden, da sie durch die Entladung heiß genug werden. Es werden die Spektren im Sichtbaren u. UV gezeigt von Hg (Niederdruck u. Hochdruck), Cd, Zn, He, Ne, Ar, Kr, X, Na, Rb, Cs; Lampen u. geeignete Filterkombinationen zur Herst. monochromat. Lichtes angegeben. (Philips' Techn. Rdsch. 11. 304—07. April 1950.) E. G. HOFFMANN. 5063

J. R. Weaver und R. Robert Brattain, *Spektrochemische Analyse mit einheitlicher Trägersubstanz*. Beschreibung eines materialsparenden Schnellverf. der halbquantitativen UV-Spektralanalyse, das für prakt. sämtliche anorgan. Stoffe Anwendung finden kann. Es bedient sich bekannter, dezimal variiertes Zuschläge von Lithiumcarbonat zur Probe als Verdünnungsmittel u. zwar in solcher Menge, daß der Intensitätsquotient einer bestimmten Standardlinie des gesuchten Elements zur Grundlinie 2475,3 Å des beigemischten Li in densitometr. gut meßbaren Grenzen liegt. Die Auswertung erfolgt durch Vgl. mit bilogarithm. Eichkurven (Abszisse: Prozentgeh., Ordinate: Intensitätsverhältnis), die für alle in Frage kommenden Elemente u. günstigen Intensitätsquotienten (ca. 2 Zehnerpotenzen umfassend) durch abgestufte Zusätze von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  zu bekannten Stoffmengen in analoger Weise festzulegen sind. Bei Gebrauch dieser Eichkurven ist auf hinreichende Konstanz der Anregungsbedingungen zu achten; Vff. bedienen sich eines genauer beschriebenen Lichtbogengerätes. Das käufliche  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  erwies sich spektralanalyt. als unrein u. daher nicht geeignet. Ein genügend reines Prod. kann aus einem in bestimmter Weise mehrfach umkrist. Lithiumnitrat durch Fällen mit Ammoniumcarbonat, Auswaschen des Nd. mit A., Filtrieren, Trocknen (105°) u. Glühen (450°) in der Pt-Schale erhalten werden. Zahlreiche Belegdaten lassen die gute Brauchbarkeit des beschriebenen Verf. erkennen; die Abweichungen halten sich (bei Gehaltswerten zwischen 0,006 u. 70%) durchweg innerhalb des Fehlerfaktors 2. (Analytic. Chem. 21. 1038—41. Sept. 1949. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) KLOCKMANN. 5063

Jean Lecomte, *Versuche zur Bestimmung der Bestandteile von verschiedenen Ölen mittels ihrer Infrarotspektren*. Vf. erörtert an 4 Beispielen die Möglichkeiten der Analyse von Ölen, die sich aus der Kenntnis einer großen Zahl von Infrarotspektren von KW-stoffen aller Reihen ergeben. Mit der früher (Ann. physique 10. [1938.] 503) beschriebenen Meth., die geringe Flüssigkeitsmengen u. einen Spektrographen mittlerer Dispersion mit Steinsalzprisma für den Bereich von 8—15  $\mu$  erfordert, lassen sich folgende Aussagen machen: Von den 10 Fraktionen eines im Vakuum des Kathodenlichtes fraktionierten Öles besteht der größte Teil aus n. Paraffin-KW-stoffen, daneben sind gesätt. oder ungesätt. KW-stoffe

u. Polycyclen von der Art des Phenanthrens oder Fluorens vorhanden. — Die Hochvakuumpfraktionen eines Kolophoniumöles unterscheiden sich wegen der ungenügenden Trennung nur wenig in ihren Spektren; dagegen unterscheiden sich die Spektren der Fraktionen verschied. Kolophoniumöle in charakterist. Weise. Sie enthalten weder aliph. noch aromat. KW-stoffe. Aus dem Vgl. der Spektren mit denen von Pinen u. hydrierten Pinenpolymerisaten wird geschlossen, daß die Kolophoniumöle verschied. Terpene enthalten. — Die Spektren von Polymerisaten von Äthylenderivv. verschied. Polymerisationsgrades zeigen bzgl. der Lage u. der Intensität der Banden große Ähnlichkeiten. Dies läßt sich durch die Annahme erklären, daß das Spektr. nicht dem ganzen Mol. zuzuschreiben ist, sondern einem „Motiv“, das sich entsprechend dem Polymerisationsgrad wiederholt (vgl. THOMPSON u. TORKINGTON, Trans. Faraday Soc. 41. [1945.] 246). Unter einem ultrarotspektrograph. festgestellten Bestandteil eines solchen Polymerisates ist ein solches „Motiv“ zu verstehen. — Aus den Spektren von Amylenpolymerisaten läßt sich ableiten, daß sich eine Doppelbindung im Innern des Mol. findet, die nicht an ein tert. C gebunden ist, u. daß die Kette stark verzweigt ist; cycl. Verb. finden sich nicht. — Ein Äthylenpolymerisat enthält eine Kette von wenigstens 5 C-Atomen ohne Verzweigung u. ohne Doppelbindung (A), sowie eine Doppelbindung an einem tert. C-Atom (B), außerdem kurze C-Ketten mit Verzweigungen, aber keine cycl. Bestandteile. — Ein höher viscoses Äthylenpolymerisat enthält ebenfalls A u. B, daneben wahrscheinlich cycl. Verb. u. auch aliph. Verb., die in dem 1. Öl nicht enthalten sind. — Ein schwarzes Rohöl gibt ein Spektr. mit gut ausgebildeten Banden, aus dem die Existenz einer nur geringen Anzahl von Bestandteilen zu entnehmen ist. Während aber bei sehr vielen KW-stoffen die Banden zwischen 13 u. 14  $\mu$  intensiver als die zwischen 12 u. 13  $\mu$  sind, zeigt sich bei diesem Öl die umgekehrte Erscheinung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 923—28. Nov./Dez. 1949. Sorbonne, Labor. des Rech. Phys.) L. LORENZ. 5063

E. R. Cooper, *Messung der auf eine ebene Fläche auftreffenden Strahlung*. Um den gesamten, aus verschied. Richtungen auf eine ebene Fläche fallenden Strahlungsfluß spektrophotometr. zu messen, ist es nötig, diesen zu sammeln u. einen aliquoten Teil desselben in Richtung des Schlitzsyst. dem Spektrometer zuzuleiten. Das geschieht mit Hilfe einer innen durch MgO geweißten Hohlkugel aus Al von 11" Durchmesser u. einer kreisförmigen Öffnung von 2 1/2" Durchmesser. In der Mitte des Ausschnitts befindet sich eine gleichfalls geweißte, ebene kreisförmige Scheibe B, so daß Licht aus allen Richtungen durch den ringförmigen Ausschnitt von 3/8" Breite ins Innere der Kugel fällt u. dort nach allen Richtungen ungeschwächt zerstreut wird. Der Lichtfluß, der aus dem Kugellinneren auf die Innenseite der Scheibe B fällt, ist der gesamten auf die Ringöffnung fallenden Strahlung proportional. Gegenüber der Scheibe B ist an der entgegengesetzten Seite der Kugel das Schlitzsyst. für das Spektrometer angebracht, aus dem austretendes Licht bestimmter Wellenlänge mit Photozelle gemessen wird. (J. sci. Instruments 26. 348—50. Okt. 1949. Lower Hutt, N. Z., Dominion Physical. Labor.) METZNER. 5063

Ludwig Kratz, *Wirkungsweise und Theorie der Glaselektrode*. Nach ausführlicher Diskussion aller bisher aufgestellten Theorien der Glaselektrode gelangt Vf. zu dem Schluß, daß eine restlos befriedigende formelmäßige Wiedergabe der potentialbedingenden Effekte noch nicht gelungen ist. Sehr wahrscheinlich wird man gezwungen sein, von der gewohnten formalist. Darstellungsweise abzugehen u. die Erscheinungen unter Mitberücksichtigung der strukturellen Verhältnisse im unzersetzten Glas u. der verschied. chem. Angriffs-Rkk. zwischen Glas u. Lsg. zu betrachten. Der Wrkg. nach ist hauptsächlich zwischen 2 Arten des Glasangriffs zu unterscheiden, von denen die erste (durch W. u. verd. Säure) durch den Austausch ionenmäßig gebundener Basen gegen Bestandteile der Lsg., die zweite (durch Lauge) durch Sprengung von Sauerstoffbrücken zwischen Si-Atomen, d. h. Zerstörung des Netzwerkes u. hierbei erfolgende Bldg. wasserlös. Silicate gekennzeichnet ist. Es wird darauf hingewiesen, daß die Funktionsfehler der Glaselektrode im sauren u. alkal. Gebiet genau da einsetzen, wo Änderungen in den Angriffsmechanismen zu erwarten sind. Die lineare p<sub>H</sub>-Abhängigkeit des Potentials gut gewässert Elektroden wird als Folge eines Gleichgewichts zwischen unzersetztem Glas u. dessen zersetzten Oberflächenschichten gedeutet, in denen der c<sub>H</sub>-Sprung gegenüber der Lsg. Diffusionspotentiale hervorruft. Die obere Grenze der linearen Wasserstoff-Funktion (p<sub>H</sub> ca. 9) wird vermutlich durch Hinzutreten netzwerkzerstörender Effekte, die untere Grenze (p<sub>H</sub> ca. 1) durch beginnenden Wasserentzug u. Schrumpfung der Kieselgele bestimmt. (Glastechn. Ber. 23. 35—44. Febr. 1950. Landshut, Bay.) KLOCKMANN. 5066

#### a) Elemente und anorganische Verbindungen.

F. O. Walter Meyer, *Thioglykolsäure in der chemischen Analyse*. Nach Beschreibung der chem. u. physikal. Eig. von Thioglykolsäure (I) unter besonderer Berücksichtigung ihres Reduktionsvermögens verweist Vf. auf die von RICHTER gefundene Farb-Rk. mit

**Molybdaten.** Die gelbgefärbte Verb. kann mit dem ZEISS-Filter S 43 photometriert werden. Das nach dem sauren oxydierenden Aufschluß vorliegende  $\text{MoO}_3$  wird durch I zu dreiwertigem Mo red., diese selbst zu Dithiodiglykolsäure u. Thiodiglykolsäure (+ Schwefel) oxydiert u. reagiert in dieser Form als Anion. Den Nachteil, daß die Farbintensität der gelben Verb. mit der Zeit vor allem in Ggw. stärkerer Säuren sehr nachläßt, umgeht man durch Zufügen von Hydrazinsulfat als Oxydationspuffer u. Durchführung der Rk. bei  $p_{\text{H}}$  etwa 9. Die Analyse wird gestört durch z. B. Eisen, das mit I selbst einen farbigen Komplex liefert u. durch Elemente wie Cr oder Ti, die unter Bldg. farbiger Ionen red. werden. Keine Störung durch Wolfram, das man beim Aufschluß als  $\text{WO}_3$  abtrennt, oder durch grüne Vanadylionen, deren Bldg. man durch Zusatz von KF verhindern kann. Auf zahlreiche Parallelen im Verhalten von I u. den kosmet. Prodd. zur Erzielung kalter Dauerwellen wird verwiesen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 89. 3—8. Jan. 1950. Leipzig.) STEGEMANN. 5100

**Artur Kutzelnigg, Eine Farbreaktion zum Nachweis des Hydrogensulfid-Ions.** Nach Unters. des VI. gibt  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol, in A., Aceton oder Methanol gelöst, mit HS' bei  $p_{\text{H}}$  9—10 eine intensive Blaugrünfärbung. Diese verschwindet aus gesätt. NaHS-Lsg. durch Schütteln mit Aceton. In sehr verd. Lsg. tritt die Rk. mit Verzögerung auf. Die Färbung ist unbeständig, bleicht unter dem Einfl. der Luft u. geht in braun über. In konz. Lsgg. entsteht eine Trübung. Es wird angenommen, daß es sich bei der Farb-Rk. um eine Red. handelt. Bei organ. Verbb. mit HS-Gruppen ist keine Rk. beobachtet worden. Eine Konz. von 4 mg HS'/Liter gibt noch eine wahrnehmbare Färbung. Die Farb-Rk. kann auch unter Verwendung einer alkoh. Lsg. von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphthol als Indikator zur Titration von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet werden. (Z. analyt. Chem. 130. 317—20. 1950. Solingen-Merscheid, Firma Friedr. Blasberg, Chem. Labor.) WEITBRECHT. 5110

**Gordon C. Harrold und Ralph V. Hurlburt, Vorrichtung und Verfahren zur schnellen Bestimmung ausströmender Fluoride.** Es wird eine schnell durchführbare Betriebsmeth. zur Feststellung u. halbquantitativen Best. der Verunreinigung von Luft durch Fluoride beschrieben. Die zu prüfende Luft wird mit Hilfe einer  $50 \text{ cm}^3$ -Pumpe durch ein mit 2 n. HCl angefeuchtetes Indicatorpapier gesaugt, das mit *p*-Dimethylaminoazobenzol-*o*-arsonsäure u. Zr-Oxychlorid präpariert ist (s. FEIGL u. RAIMANN, Mikrochemie 12. [1932.] 133). Bei Berührung mit Fluoriden entsteht farbloses  $\text{ZrF}_6^-$ -Ion u. die rote freie Azobenzol-*o*-arsonsäure. Die Ggw. von Fluoriden in der durchgesaugten Luft gibt sich also durch einen rosafarbenen Fleck auf dem braunen Papier zu erkennen. Lösl. Fluoride reagieren unmittelbar mit dem Reagens. Elementares  $\text{F}_2$  wird durch HCl zu HF hydrolysiert. Unlösl. Fluoride, wie  $\text{CaF}_2$ , werden von dem Papier zurückgehalten u. geben erst nach längerer Zeit die Fluoridreaktion. Der Fehler der Best. beträgt bei Konz. von 0,006 bis  $0,01\%_{00} \pm 0,001$ ; bei  $0,002\%_{00} \pm 0,0002$ . Störungen sind durch solche Anionen zu erwarten, die mit Zr unlösl. oder stabile lösl. Komplexverb. geben, z. B. Arsenate, Phosphate, Sulfate, Thiosulfate u. organ. Oxyssäuren. Unter den Versuchsbedingungen stören Sulfate u. Arsenate in Konz. unterhalb  $0,05\%_{00}$  nicht. In hoher Konz. verursachen Sulfate einen Umschlag des Papiers nach Lachsfarben. Phosphate geben die gleiche Färbung wie Fluoride. (Analytic. Chem. 21. 1504—06. Dez. 1949. Detroit, Mich., Ind. Health, Hygiene and Safety Service.) FORCHE. 5110

**C. H. R. Gentry und L. G. Sherrington, Die Extraktion und photometrische Bestimmung einiger Metalle mit 8-Oxychinolin.** Das bereits für Al benutzte Extraktionsverf. (Analyst 71. [1946.] 432) von wss. Metallsalzlsgg. mit 1% (etwa  $0,07 \text{ mol.}$ ) Lsg. von 8-Oxychinolin (I) in Chlf. wurde auf andere Metalle ausgedehnt u. führte zu anderen Werten des  $p_{\text{H}}$ -Bereichs als die beim MOELLEBSchen Verf. (Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 15. [1943.] 346) mit  $0,01 \text{ mol.}$  Lsg. von I für die Extraktion benötigten. Wenn möglich, wurde K-Na-Tartrat (II) der Extraktionslsg. zugesetzt, um Hydroxyd-Ndd. zu verhindern; doch störte II bei Mo, Sn u. Al u. mußte fortgelassen werden. Vollständige Angaben über die Extrahierbarkeit von Al, Cu, Fe (III), Mn, Mo, Ni u. Sn (IV) in Abhängigkeit vom  $p_{\text{H}}$  u. ergänzende Beobachtungen an Bi, Co, As u. Sb werden mitgeteilt. Sie können zu Trennungen benutzt werden, wobei es von Art u. Menge der Metalle abhängt, ob II zugefügt werden kann. Als Beispiel wird die Trennung u. photometr. Best. von Spuren Fe, Ni, Co, Cu u. Mn in  $\text{MoO}_3$  bei  $p_{\text{H}}$  9 in Ggw. von II angeführt. Zur photometr. Best. des Sn in Spuren wird es als Chlorid oder Bromid abdest., wobei Mitdestillieren des Sb zu vermeiden ist u. bei  $p_{\text{H}}$  3,5 in I-Chlf.-Lsg. überführt, deren Absorptionskurve mitgeteilt wird (Maximum bei  $385 \text{ m}\mu$ ). Schließlich kann das geschilderte Extraktionsverf. noch zur Reinigung von analyt. Reagenzien dienen, die man zur Spurenanalyse von Schwermetallen braucht. (Analyst 75. 17—21. Jan. 1950. Mitcham Junction, Surrey, Philips Electrical Ltd., Material Res. Laboratories.) METZENER. 5110

**Hans Ulrich v. Vogel, Maßanalytische Schnellbestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen nach dem Phosphatverfahren.** Vf. untersucht gewichts- u. maßanalyt. die Vollständigkeit der Fällung von Mg u. Mn als Phosphat in Abhängigkeit von der Zeit. Es zeigt sich, daß die Phosphate bereits nach 2 Min. abfiltriert werden können, wenn die Lsg. auf Raumtemp. abgekühlt wird. Zur Analyse von Al-Legierungen, die außerdem Cu, Zn, Si, Fe u. Ni enthalten können, schließt man in üblicher Weise mit NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf, löst den Rückstand mit HNO<sub>3</sub> (D. 1,2) vom Filter u. fällt unter Zusatz von Weinsäure oder Citronensäure Mg u. Mn als Phosphat. Der Nd., der die Summe der Phosphate enthält, wird in eingestellter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, mit NaOH alkal. gemacht u. gegen Methylrot mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zurücktitriert. Mn kann anschließend durch Titration nach VOLHARD-WOLFF oder gesondert nach dem Silber-Persulfatverf. mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt werden. Aus der Differenz errechnet sich Mg. Eine genaue Arbeitsvorschrift für die Serienanalyse u. ein schematisches Fließbild für die Schnellbest. wird angegeben. Zeitbedarf ca. 35—45 Min., Genauigkeit ± 3%. (Z. analyt. Chem. 130. 304—14. 1950. Hannover-Linden, Vereinigte Leichtmetallwerke, Forschungslabor.) WEITBRECHT. 5100

**G. Haupt, A. Olbrich und H. Nause, Polarographische Bestimmung der in reinstem Indium vorhandenen Verunreinigungen.** Es werden Verff. zur Best. von Tl, Cu, Cd, Zn, As, Sb u. Sn in raffiniertem In beschrieben. Tl, Cd, Cu u. Zn werden polarograph. bestimmt. As, Sb u. Sn werden durch Dest. isoliert u. nach üblichen Methoden bestimmt. — Zur Best. von Tl u. Cd in der schwefelsauren Raffinationslauge werden 1—2 cm<sup>3</sup> dieser Lauge mit 5 cm<sup>3</sup> Grundlsg. (900 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>OH u. 100 cm<sup>3</sup> 2%ig. Tyloselsg. mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> gesätt.) versetzt u. nach 10 Min. langem Durchleiten von H<sub>2</sub> polarographiert. Das Abscheidungs-potential des Tl wurde im Gegensatz zu früheren Angaben (vgl. HEYBOVSKÝ u. ILKOVIČ, Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 7. [1935.] 198) bei —0,2 Volt gefunden. — 5 g reines In werden in HNO<sub>3</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. aus der Lsg. wird das In mit NH<sub>4</sub>OH gefällt (3—4 mal.). Das Cu, Tl, Cd u. Zn enthaltende Filtrat kocht man mit 30 cm<sup>3</sup> 10%ig. Na<sub>2</sub>S-Lsg. auf, leitet 2 Stdn. lang H<sub>2</sub>S ein, filtriert die Sulfide am nächsten Morgen ab, löst sie mit 10 cm<sup>3</sup> heißer HNO<sub>3</sub> vom Filter u. raucht die Lsg. mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ab. Die Sulfate nimmt man mit W. auf, oxydiert mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. dampft zur Trockne. Wenn Cu zugegen ist, nimmt man den Rückstand mit 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) u. 50 cm<sup>3</sup> W. auf, sättigt die Lsg. in der Hitze mit H<sub>2</sub>S, löst die ausgefallenen Sulfide von Cu u. Cd in konz. HNO<sub>3</sub>, dampft zur Trockne, versetzt den Rückstand mit 1 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1:1), 4 cm<sup>3</sup> W. u. 5 cm<sup>3</sup> Grundlsg., entfärbt die Lsg. mit einigen Kristallen Hydroxylaminhydrochlorid u. polarographiert nach 10 Min. langem Durchleiten von H<sub>2</sub>. Das Abscheidungs-potential des Cu liegt bei —0,2 Volt, das des Cd bei —0,7 Volt. Das Filtrat der H<sub>2</sub>S-Fällung enthält Tl u. Zn. Es wird eingedampft, der Rückstand mit 1 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1:4), 4 cm<sup>3</sup> W. u. 5 cm<sup>3</sup> Grundlsg. versetzt u. polarographiert. Tl wird bei —0,2 Volt, Zn bei —1,1 Volt abgeschieden. Die bei —0,7 Volt erscheinende kleine Cd-Stufe wird zu der aus der Cu-Lsg. erhaltenen addiert. Bei Abwesenheit von Cu kann auf die Sulfidfällung des Cu u. Cd verzichtet u. der Sulfat-rückstand sogleich mit 1 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1:4) u. 4 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. nach Zugabe von 5 cm<sup>3</sup> Grundlsg. polarographiert werden. — Zur Best. von As, Sb u. Sn wird das In mit HCl unter Zusatz von KClO<sub>3</sub> in Lsg. gebracht. Nach Zugabe von 40—60 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) u. 50 cm<sup>3</sup> einer Lsg. von 66 g NaBr u. 33 g Hydrazinsulfat in 1000 cm<sup>3</sup> W. wird das AsCl<sub>3</sub> bei 110—115° abdest. u. das As jodometr. oder gravimetr. bestimmt. Der Destillations-rückstand wird mit 30—40 cm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> versetzt u. das Sb bei 155—165° überdest., im Destillat mit H<sub>2</sub>S gefällt u. mit Permanganat oder Bromat titrimetr. bestimmt. Sn wird nach Zugabe von HBr u. HCl bei 140° dest., aus schwach salzsaurem Lsg. mit H<sub>2</sub>S gefällt u. das Sulfid gravimetr. oder titrimetr. bestimmt. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54. 67—70. Jan. 1950. Unterharzer Berg- u. Hüttenwerke, Hauptlabor.)

FORCHE. 5100

### b) Organische Verbindungen.

**Wilhelm Treibs und Helmut Röhnert, Über die Estersäuren von Oximen und ihre analytische Verwendung.** Die Überführung von Ketoximen in saure Ester von Dicarbonsäuren, bes. Phthalsäure, zum Zwecke der Herausarbeitung von Ketonen aus natürlichen Gemischen wird beschrieben. Aliphat. u. hydroaromat. Ketoxime reagieren mit Phthalsäureanhydrid in Ae. bereits nach kurzem Erhitzen, aromatische Ketoxime in Ae. überhaupt nicht, in Benzollsg. erst bei mehrstd. Sieden. Benzophenonoxim läßt sich selbst bei 150° nicht acylieren. Die sauren Phthalate der ersteren zers. sich an der Luft u. bei stärkerem Erhitzen, während die Methylester beständig sind. Aliphat. Aldoxime gehen in die entsprechenden Nitrile über, nur das saure Benzaldoximphthalat wurde aus sd. Ae. erhalten.

Versuche: Saures Cyclohexanonoximphthalat, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N, aus Cyclohexanonoxim u. Phthalsäureanhydrid durch 3std. Erhitzen unter Rückfluß in absol. Ae., zähfl.

schwach gelb, leicht zers.; (Dissoziationskonstante)  $K_e 5 \cdot 10^{-6}$  (Chinhydronelektrode); *Methylester*,  $C_{15}H_{15}O_4N$ , durch Einw. von Diazomethan. — *Saures Cyclohexanonoximsuccinat*,  $C_{10}H_{15}O_4N$ , aus Cyclohexanon u. Bernsteinsäureanhydrid (5 Stdn., absol. Ae.);  $K_e 1,6 \cdot 10^{-6}$  (Chinhydronelektrode). — *Saures Isomenthonoximphthalat*,  $C_{15}H_{23}O_4N$ , aus Isomenthonoxim u. Phthalsäureanhydrid (3 Stdn., absol. Ae.); gelbe, zähe Flüssigkeit. — *Saures Dipropylketoximphthalat*,  $C_{15}H_{19}O_4N$ , aus Dipropylketoxim u. Phthalsäureanhydrid (4 Stdn., absol. Ae.), feine Nadeln, aus W. Schuppen, Zers. bei  $80-85^\circ$ . — *Saures Acetophenonoximphthalat*,  $C_{10}H_{13}O_4N$ , aus Acetophenonoxim u. Phthalsäureanhydrid (4 Stdn., wasserfeies Bzl.), gelbe zähe Flüssigkeit. — *Saures Benzalacetoximphthalat*,  $C_{18}H_{15}O_4N$ , aus Benzalacetoxim u. Phthalsäureanhydrid wie vorst., gelbe zähe Flüssigkeit. — *Saures  $\alpha$ -Benzaldoximphthalat*,  $C_{18}H_{11}O_4N$ , aus  $\alpha$ -Benzaldoxim u. Phthalsäureanhydrid (6 Stdn., absol. Ae.), schillernde Blättchen aus Methanol, F.  $93^\circ$ . — Die Trennung eines Gemisches von Cyclohexanon u. Acetophenon erfolgt mit Phthalsäureanhydrid über die Oximestersäuren in Ae., wiederholtes Ausschütteln der äther. Lsg. mit  $Na_2CO_3$ -Lsg., wobei das saure Cyclohexanonoximphthalat in Lsg. geht, das nicht umgesetzte Acetophenonoxim im Ae. verbleibt, u. saure Spaltung der Carbonatauszüge. (Chem. Ber. 83. 186—89. April 1950. Leipzig, Univ.) KOCK. 5400

J. Lamond, *Bestimmung von Äthylalkohol in Äthyläther*. Reagens: 667 g  $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$  in wenig W. lösen, auf  $1000\text{ cm}^3$  auffüllen u. Lsg. gegebenenfalls filtrieren. —  $50\text{ ml}$  des zu untersuchenden Ae. im Scheidetrichter 3mal mit je  $15\text{ cm}^3$  W. extrahieren, Extrakte in einen  $50\text{ ml}$  NESSLER-Zylinder, in einen zweiten  $40\text{ ml}$  W. u.  $5\text{ ml}$  Reagens geben, zur Testlsg.  $5\text{ ml}$  Reagens geben u. dann Vergleichslsg. schnell mit einer 3%ig. wss. Äthylalkohollsg. titrieren. Erreicht die Blindprobe fast die Farbe der Untersuchungslsg., wird der Flüssigkeitsspiegel in beiden Zylindern ausgeglichen u. dann die Titration beendet. Bei Farbgleichheit errechnet sich der Äthylalkoholgeh. des Ae. in g/100 ml aus: verbrauchte ml 3%ig. A.  $\cdot 0,06$  bzw. in g/100 g aus: verbrauchte ml. 3%ig. A.  $\cdot 0,06/0,720$ . — Vergleichunterss. zeigen die Brauchbarkeit der Meth.,  $0,01\%$  A. lassen sich mit einem Fehler von 3% ermitteln. Die Farb-Rk. wird jedoch auch in Ggw. anderer niederer Alkohole erhalten; Aldehyde u. Amine wirken störend. — Verf. zur Herst. äthanolfreien Ae.:  $1000\text{ ml}$  Ae. in einem  $2000\text{ ml}$ -Scheidetrichter 3mal mit  $300\text{ ml}$  10%ig. NaCl-Lsg. waschen; von alkoholfreiem Ae. trocknen u. in üblicher Weise destillieren. (Analyst 74. 560—61. Okt. 1949. Ministry of Supply, Chem. Inspectorate.) FIEDLER. 5400

W. Furness, P. Crawshaw und W. Cule Davies, *Polarographische Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure. Trilon B (Na-Salz der Äthylendiamintetraessigsäure, I)*, liegt in den Handelsprodd. im Gemisch mit  $Na_2SO_4$  oder  $Na_2CO_3$  vor. Die polarograph. Best. von I beruht auf dessen Fähigkeit, mit  $Cu(II)$ -u.  $Fe(III)$ -Ionen Komplexe zu bilden, die ein Metallatom pro Mol I enthalten. Für die quantitative polarograph. Best. eignet sich am besten die Red. des Cu-Komplexes nach Entfernung des Cu-Überschusses mit MgO. Das Cu-Salz soll in  $10-20\%$ ig. Überschub angewandt werden. —  $0,2\text{ g}$  Probe substanz wird in  $20\text{ cm}^3$  kaltem W. gelöst, die Lsg. mit verd. NaOH oder verd.  $HNO_3$  gegen Methylrot neutralisiert, mit  $20\text{ cm}^3$  0,02 mol.  $CuSO_4$ -Lsg. u.  $20\text{ cm}^3$  n.  $KNO_3$ -Lsg. versetzt u. der Cu-Überschub durch Zugabe von  $10\text{ cm}^3$  einer frisch bereiteten 5%ig. Suspension von MgO in W. gefällt. Die Fl. wird unter Zusatz von  $5\text{ cm}^3$  0,1%ig. Gelatine-lsg. auf  $100\text{ cm}^3$  aufgefüllt, filtriert u. zwischen 0 u.  $-1,0$  Volt (gegen die gesätt. Kalomel-elektrode) polarographiert. Die Stufenhöhe wird bei  $-0,7$  Volt gemessen. (Analyst 74. 629—35. Dez. 1949. Leeds, Brotherton & Co. Ltd., Central Res. Dep.) FORCHE. 5400

J. Haslam und L. H. Ruddle, *Bestimmung kleiner Mengen Tetrahydrofurfurylalkohol*. Zur Best. kleiner Mengen *Tetrahydrofurfurylalkohol (I)* in wss. Lsg. wird die Oxydation mit  $Ce(SO_4)_2$  (II) in schwefelsaurer Lsg. vorgeschlagen: zu  $10\text{ ml}$  I-Lsg.  $50\text{ ml}$  0,1 n. II-Lsg.,  $20\text{ ml}$  6 n.  $H_2SO_4$  u.  $50\text{ ml}$  W. geben, 1 Stde. am Rückfluß erhitzen, abkühlen u. die kalte Lsg. mit 0,1 n. Ferroammoniumsulfat-Lsg. bis zu einem geringen Überschub titrieren u. Überschub mit 0,1 n. II-Lsg. in Ggw. von 2 Tropfen n. *Phenylanthranilsäure (III)*-Indicatorlsg. (0,0533 g n. III in  $5\text{ ml}$  W., 0,05 g  $Na_2CO_3$  enthaltend, lösen u. mit W. auf  $50\text{ ml}$  auffüllen) zurücktitrieren (gelb-rosa-Umschlag). Blindprobe mit  $50\text{ ml}$  0,1 n. II-Lsg. unter den gleichen Oxydationsbedingungen;  $1\text{ ml}$  0,1 n. II-Lsg. = 0,000638 g I. — Vergleichsunterss. zeigen die Brauchbarkeit der Methode. (Analyst 74. 559—60. Okt. 1949. Welwyn Garden City, Herts., Imp. Chem. Ind. Ltd., Plast. Div.) FIEDLER. 5400

Alain Berton, *Analyse des Furfurols mit Hilfe des Ultraviolettabsorptionsspektrums seines Dampfes*. Außer den sehr empfindlichen chem.-colorimetr. Bestimmungsmethoden bietet das Ultraviolettabsorptionsspekt. des *Furfurol (I)*-Dampfes die Möglichkeit einer analyt. Erfassung. Die Meth. ist etwa 10mal so empfindlich wie bei Bzl. u. gestattet noch den Nachw. von  $1\gamma$  I-Dampf in Luft oder Lösungsmittelgemischen. In dem Bereich

des I-Spektr. von 2727—2451 Å finden sich weder Absorptionsbanden des Bzl. u. seiner Homologen, noch jene der Solventnaphtha oder der üblichen Lösungsmittel wie Acetaten oder Alkoholen. Hingegen können die I-Banden bei der quantitativen Analyse der arom. KW-Stoffe stören; I muß dann durch fraktionierte Dest. abgetrennt werden. Außer den von PUBVIS (J. chem. Soc. [London] 97. [1910.] 1649) festgestellten fanden Vf. etwa 20 weitere Banden; von den 45 angeführten sind folgende mittel (m), mittelstark (ms), stark (s) oder sehr stark (ss) u. beziehen sich auf eine Konz. von 0,02 mg/Liter (mittlere Genauigkeit  $\pm 0,5 \text{ \AA}$ ): 2 694 (m), 2 679,5 (s), 2 670 (ms), 2 666,8 (ss), 2 657,5 (ms), 2 656 (ms), 2 654 (s), 2 645 (m), 2 641,5 (ms), 2 632,8 (ms), 2 604 (m), 2 598 (m), 2 592 (m), 2 578,5 (m), 2 566,5 (m), 2 554,5 (m), 2 544 (m). — Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ): 37 120 (m), 37 320 (s), 37 453 (ms), 37 500 (ss), 37 626 (ms), 37 650 (ms), 37 680 (s), 37 807 (m), 37 857 (ms), 37 997 (ms), 38 403 (m), 38 491 (m), 38 581 (m), 38 782 (m), 38 964 (m), 39 148 (m), 39 308 (m). — Die Zahlen beziehen sich sowohl auf reines I (Kp. 160—161°; D.<sup>18</sup> 1,156—1,159) wie auf Handelsprodukte. Wegen Details über die Technik zur Best. der Ultraviolettabsorptionsspektren von Dämpfen verweist Vf. auf frühere Arbeiten (Ann. Chimie 19. [1944.] 394.) (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 759—60. Sept./Okt. 1949.) ROTTER. 5400

**K. Briseid Jensen und A. Baerheim Svendsen**, *Verteilungschromatographische Trennung und quantitative Bestimmung von Strychnin und Brucin*. Mit Reinsubstanzen u. Drogenauszügen wurde eine chromatograph. Trennung von Strychnin (I) u. Brucin (II) durchgeführt u. anschließend wurden die Alkaloide mit 0,01nHCl u. Bromkresolgrün als Indicator quantitativ bestimmt. Versuchsbedingungen: 25 mg Alkaloidgemisch in 2 cm<sup>3</sup> Chlf.-Ac. (1 : 1) gelöst; 10 g Kieselgur (Höhe der Säule 12 cm, Durchmesser 2 cm); 3 cm<sup>3</sup> 0,2n Phosphatpuffer von p<sub>H</sub> 7 als immobile Phase; für I Ae., für II Chlf. als mobile Phase; Eluierungsgeschwindigkeit: 10 cm<sup>3</sup> innerhalb von 2—3 Minuten. (Pharmac. Acta Helvetica 25. 31—36. 28/1. 1950. Oslo, Univ., Pharmazeut. Inst.) NEUWALD. 5400

**Gerhart Jander und Hildegard Wendt**, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum (einschließlich der quantitativen Analyse)*. Leipzig: Hirzel. 1950. (XVI + 450 S. m. 50 Abb. u. 1 mehrfarb. Spektrotaf.) DM 12,30.

**William C. Oelke**, *Semimicro qualitative analysis*. Boston: Heath. 1950. (386 S. m. Abb. u. Diagr.) § 3,75.

**S. Walter Souel**, *Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie*. 1. Teil: Praktikum der qualitativen Analyse. 2. Teil: Ausführung qualitativer Analysen. Unter Mitwirkung von Heinrich Thies und Franz Fischler. 5. Aufl. München: J. F. Bergmann. 1949.

## H. Angewandte Chemie.

### II. Feuerschutz. Rettungswesen.

**Kennard Pinder**, *Explosionsgefahren in der Industrie und ihre Beziehung zu elektrischen Einrichtungen*. Brennbare Fl. u. Gase erzeugen Dampf-Luft-Gemische, die hochexplosiv sind. Auch staubbeladene Luft birgt Explosionsgefahren. Die Neigung einer brennbaren Fl. zur Bldg. explosiver Gemische ist abhängig von Dampfdruck, Flüchtigkeit bzw. Verdunstungsgeschwindigkeit. Viele brennbare Gase sind auch gesundheitsschädlich. Erforderlich ist ausreichende Entlüftung. Die Intensität einer Staubexplosion ist abhängig von chem. u. therm. Eigg. des Staubes, Größe u. Form der Teilchen, Konz. u. Dispersionsgrad des Staubes in der Luft, Prozentgeh. der Luft an inertem Staub, Feuchtigkeitsgeh., Größe u. Temp. der Entzündungsquelle. Die elektr. Anlagen müssen verhindern, daß Flammen aus der Schutzhüllung nach außen dringen. (Electr. Engng. 69. 259—60. März 1950. Wilmington, Del., E. I. du Pont de Nemours & Co.)

SCHIEFELE. 5910

**J. H. Burgoyne, L. L. Katan und J. F. Richardson**, *Die Anwendung von Luftschaum auf brennende Ölmassen*. 1. Mitt. *Allgemeine Wirkungen auf charakteristische Ölarten*. Die Wrkg. des Luftschaums auf das n. Brennverh. wird nach einer früher beschriebenen Meth. (J. H. BURGOYNE u. L. L. KATAN, J. Inst. Petrol. 33. [1947.] 158) mit fünf charakterist. Ölarten untersucht, u. zwar mit 1. reinem Bzl., 2. Gasöl, 3. Schmieröl, 4. Motorenbenzin, 5. Heizöl. Der Löschmechanismus hängt von den Brenneigg. des Öls u. der Art der Schaumzufuhr ab. Bei Schaumzufuhr von oben u. einer Oberflächentemp. von weniger als 100° (Bzl., Motorenbenzin) wird das Feuer durch die sich ausbildende Schaumdecke, die den Wärmeübergang von der Flamme zur Oberfläche unterbricht, gelöscht. Über 100° liegende Oberflächentemp. müssen, bevor sich eine solche Decke ausbilden kann, auf unter 100° red. werden. Die beim Brennen mancher Öle sich ausbildende heiße Zone muß zum Löschen der Flammen auf eine bestimmte Temp. (bei dem Heizöl ca. 130°) abgekühlt werden. Wegen des heftigen Schäumens im Öl bildet der Luftschaum auf dem Öl keine Decke. Bei Luftschaumzufuhr durch Einspritzen von

unten wird die Kühlung der heißen Zone durch Vermischen des kalten u. warmen Öls verstärkt. Versuchssapp. u. Einzelresultate für die fünf Ölsorten werden beschrieben. — 2. Mitt. *Vergleich der Wirkung bei Luftschäumzufuhr von oben und unten für Pool Heizöl*. Der wichtigste Teil des Löschmechanismus von brennendem Pool Heizöl ist die Abkühlung der heißen Zone. Die Höhe der dabei entstehenden Ölschaumschicht hängt von der Tiefe der heißen Zone, d. h. von der Brenndauer ab. Nach einer gewissen Brenndauer wird bei Anwendung von wasserhaltigem Luftschaum das Schaumvol. im Öl größer sein als der freie Tankraum über dem Öl, so daß Überlaufen eintritt. Die mit 40 Gallonen (151 Liter) Öl durchgeführte quantitative Verss. ergeben folgende Beziehungen zwischen Schaumbildg. im Öl, Geschwindigkeit der Luftschäumzufuhr, Brenndauer u. Art der Luftschäumzufuhr: 1. Die Zufuhr des Luftschaums von oben muß mit einer Geschwindigkeit erfolgen, die über der zur Absorption der n. Wärmezufuhr von den Flammen zur heißen Zone erforderlichen Mindestgeschwindigkeit liegt. Die Löschzeit ist dann der M. der heißen Zone (d. h. der Brenndauer) direkt u. der Geschwindigkeit der Luftschäumzufuhr umgekehrt proportional. 2. Der Grad des Schäumens im Öl ist der M. der heißen Zone (d. h. der Brenndauer) u. der Geschwindigkeit der Luftschäumzufuhr umgekehrt proportional. Bei hoher Luftschäumzufuhrgeschwindigkeit nähert sich der Grad des Schäumens im Öl von einer bestimmten Tiefe der heißen Zone an aber einem Grenzwert. 3. Bei Luftschäumzufuhr von unten bewirkt die infolge des Rühr-effekts eintretende Durchmischung von kaltem u. warmem Öl eine Herabsetzung der Mindestgeschwindigkeit der Luftschäumzufuhr. Das Schäumen im Öl ist bei kleinen Luftschäumgeschwindigkeiten bei Zufuhr von oben oder von unten nicht mehr unterschiedlich, bei hohen Geschwindigkeiten dagegen bei Zufuhr von unten wesentlich stärker. Die für die quantitativen Verss. benutzte App. wird beschrieben. (J. Inst. Petrol. 35. 795—817. Dez. 1949. London, Imperial College.) SYDOW. 5932

**H. Brunswig**, *Löschmittel und Löschverfahren*. Ergänzende Bemerkungen zum Brande des Mineralöltanks in Misburg (vgl. WITZLER, C. 1950. I. 2396). (Brandschutz 4. 76—77. April 1950.) P. ECKERT. 5932

**J. F. Fry** und **P. M. T. Smart**, *Verwendung von Netzmitteln bei Heide- und Niederholzfeuern*. Beim Ablöschen von brennendem Farn, Heidekraut oder Moorgras brachte der Zusatz von Netzmitteln zum Löschwasser keine Erfolge. Jedoch fing mit netzmittelhaltigem W. besprühtes Material schwerer Feuer als mit reinem W. besprühtes Material, was auf bessere Verteilung des W. im ersten Fall innerhalb des brennbaren Materials zurückgeführt wird. Es wurden 0,2%ig. Lsgg. n. Chlorid- bzw. anion. Netzmittel angewandt. (Nature [London] 163. 844—45. 28/5. 1949. Borham Woods, Elstree, Herts., Joint Fire Res. Org.) G. GÜNTHER. 5932

George Armistead Jr., Safety in petroleum refining and related industries. New York: John G. Simmonds & Co. 1950. (416 S. m. Abb., Kart. u. Diagr.) \$ 10,00.

#### IV. Wasser. Abwasser.

**F. Sierp**, *Die Entwicklung der Abwasserwissenschaft und -technik*. Übersichtsbericht. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 594—605. Dez. 1949. Essen, Ruhrverbände.) LIEBNER. 6036

**H. H. Goldthorpe** und **J. Nixon**, *Weitere Versuche mit synthetischen Reinigungsmitteln in Huddersfield mit besonderer Berücksichtigung ihrer Wirkung auf Klärbecken*. Nach einem Überblick über die in den letzten Jahren veröffentlichten Arbeiten (Literaturangaben) bringt der experimentelle Teil Verss. an Abwässern aus Haushaltungen u. den Textilbetrieben. Zugestetzt wurden verschied. synthet. Reinigungsmittel, wie *Lissapol N* (kondensiertes Äthylenoxyd, kettengekuppelt mit substituiertem Phenol), *Teepol X* (sulfurierte KW-stoffe mit 8—20 C). Ihre Wrkg. wird mit Hilfe von O. A. (oxygen absorption) aus  $KMnO_4$  u. B. O. D. (biochemical oxygen demand) als sehr verschied. festgestellt. Die Wrkg. bei saurer Fällung wird gezeigt u. die Mehrbelastung für die biol. Prozesse dargelegt, welche eine ausgedehnte Lüftung notwendig macht u. für die Zukunft wohl zur Erweiterung biol. Reinigungsanlagen führen muß. Neuer Filtrierapp. mit Uhrwerk, durch das genaue Bestimmungen möglich sind, wird beschrieben (Zeichnung). Ausführliche Diskussion schließt sich an. (J. Roy. Sanit. Inst. 70. 116—30. März 1950. Huddersfield Sewage Works Dep.) SCHLÄGER. 6036

**F. T. Hambleton** und **W. F. Freeborn**, *Die Beseitigung von Abwässern aus Gaswerken*. Gaswerke sollen ihre Abwässer teerfrei u. möglichst nach Abtreibung des  $NH_3$  gleichmäßig in Mengen von höchstens 0,5% des Gesamtwasseranfalls in die öffentlichen Entwässerungnetze einleiten. In Hinblick auf die Zentralisierung der Gaserzeugung u. den örtlichen hohen industriellen Gasverbrauch sind weitere Unterss. über Aufarbeitung von Gaswasser, über die bisher übliche Entphenolung hinaus, wünschenswert. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 104—06.) MANZ. 6036

**E. C. Stoker**, *Beschreibung des Lyne Farm Klärwerkes, Chertsey Urban District*. Die aus 2 parallel betriebenen Werken bestehende Kläranlage umfaßt Absetzklärung (8 Stdn.), Tropfkörperreinigung, Nachklärung (1½ Stdn.) u. Nachbehandlung auf Tropfkörpern u. in Klärbecken (3 bzw. 1,6 Stdn.). Der Klärschlamm wird ausgefault, zumeist landwirtschaftlich verwertet. Im Ablauf ist der BSB<sub>5</sub> von 541 auf 17 bzw. 16,3 mg/Liter herabgesetzt. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 158—61.) MANZ. 6042

**E. E. Jones**, *Abwässer der Apfelweinerstellung und ihre Reinigung auf Tropfkörpern*. Mischungen von Apfelweinabwässern mit häuslichem Abwasser mit 650 mg/Liter BSB ließen sich auf Tropfkörpern bei 0,36 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Tagesbelastung u. Rücknahme des gleichen Volumenablauf befriedigend reinigen. Bei 800 BSB u. erhöhter Körperbelastung war die Reinigung unzureichend. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 212—16. Watford, Water Pollution Res. Labor.) MANZ. 6042

## V. Anorganische Industrie.

**C. C. Brumbaugh, A. B. Tillman und R. C. Sutter**, *Synthese und Wiedergewinnung von Salzsäuregas*. Theoret. Grundlagen u. Beschreibung einer Anlage zur Erzeugung von HCl von mindestens 99,5% aus verhältnismäßig unreinem Rohmaterial oder als Nebenprod. der Chlorierung. Das HCl-Gas wird von W. u. anderen Verunreinigungen durch Abscheidung der konz. HCl unter Druck u. schließlich durch Ausfrieren gereinigt. (Ind. Engng Chem., 41. 2165—67. Okt. 1949. Painesville, O., Diamond Alkali Comp.) OTTMANN. 6094

**Raymond E. Vener und A. Ralph Thompson**, *Kristallisation von wasserfreiem Natriumsulfat*. Zur Herst. von krist. wasserfreiem Natriumsulfat wurde in der Weise vorgegangen, daß sich in dem Verdampfer, in welchem es zur Kristallausscheidung kommt, eine relativ nicht flüchtige, mit W. aber vollkommen mischbare Fl. befindet, um auf diese Weise die Bldg. von Salzkrusten an den Heizflächen auf ein Minimum herabzudrücken. Als solche Fl. wurde Glykol in Konz. von 60—90% verwendet. Ferner wurde auch mit A. bei einer Konz. von 95% u. Temp. von 60—70° gearbeitet. (Ind. Engng. Chem. 42. 464—67. März 1950. Philadelphia, Pa., Univ. of Pennsylvania.) DIETL. 6124

**Warren B. Blumenthal und Howard Smith**, *Titantetraoxid*. Durch Rk. von handelsüblichen Titanlegierungen, wie z. B. Altam-Legierung, welche 70% Ti enthält, mit elementarem Jod in CS<sub>2</sub>-Lsg. entsteht Titantetraoxid von der Zus. 8,2% Ti (theoret. 8,6) u. 90,9% J (theoret. 91,4). Es liefert durch therm. Zers. metall. Titan. (Ind. Engng. Chem. 42. 249—51. Febr. 1950. Niagara Falls, N. Y., National Lead Comp.) DIETL. 6136

**Lyle A. Hamilton und W. W. Woods**, *Reaktion von Eisen mit organischen Schwefelverbindungen*. Es wird der Umfang der Rk. von sulfurierten Terpentin-KW-stoffen, sulfuriertem Walratöl u. Dodecylmercaptan mit Eisen im Temperaturbereich von 100 bis 275° untersucht u. dann auch über Verss., betreffend die Rk. von Kupferpulver mit verschied. Schwefelverb. berichtet. Es scheinen sich hier zwei verschied. Korrosionsvorgänge abzuspielen, die beide mit der Bldg. von Schwefeleisen an der Eisenoberfläche enden. (Ind. Engng. Chem. 42. 513—19. März 1950. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Oil Comp. Inc.) DIETL. 6140

**Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd.**, Montreal, Quebec, übert. von: **Alexander Whiteside Moore, John Franklin Morrison Douglas und Charles Herbert George Bushell**, Trail, British Columbia, Can., *Elektrolytische Wasserzersetzung*. Gewinnung von H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> durch Elektrolyse einer V-haltigen, wss. Alkalihydroxydlösung. In bestimmten Zeitabständen werden die Elektroden umgepolt, so daß der Strom periodenweise abwechselnd in der ursprünglichen u. in der Gegenrichtung fließt. Während der ersten Zeit jeder Gegenperiode wird ein Widerstand in Serie geschaltet, der während der übrigen Zeit der Gegenperiode abgeschaltet bleibt. Um ein Vermischen von H<sub>2</sub> u. O<sub>2</sub> zu vermeiden, werden die während der Perioden u. während der Gegenperioden entwickelten Gase getrennt aufgefangen. (Can. P. 464 030 vom 20/3. 1946, ausg. 28/3. 1950.) SCHREINER. 6083

**Soc. des Produits Chimiques de Clamecy (Soc. An.)**, Nièvre, Frankreich, *Gewinnung von reinem Chlor aus chlorhaltigen Gasgemischen*. Das nach dem Hauptpatent (Herauslösen des Cl<sub>2</sub> mit Lösungsmitteln wie Tetra-, Pentachloräthan oder CCl<sub>4</sub>, Entfernen mittelgöster Fremdgase durch fraktionierte Entspannung u. Austreiben des allein gelöst gebliebenen Cl<sub>2</sub>) gewonnene Cl<sub>2</sub> wird von mitgeführten Lösungsmittelspuren befreit durch Auswaschen (Besprühen) mit so viel fl. Cl<sub>2</sub>, daß das Gas auf die Kp.-Temp. des fl. Cl<sub>2</sub> abgekühlt wird u. das dabei kondensierte Lösungsmittel in fl. Zustand am Fuß der Kolonne abfließt. (F. P. 54 377 vom 12/11. 1942, ausg. 10/3. 1950. Zus. zu F. P. 866 780; C. 1942. I. 2692.) SCHREINER. 6095

**United States of America**, übert. von: **Julius Bruce Clemmer**, Tucson, Ariz., und **Ballard H. Clemmons**, Tuscaloosa, Ala., V. St. A., *Schaumflotation von Flußspatmineralien*. Der wss. Trübe aus zerkleinertem Roh-Flußspat werden außer einem Flußspat-Sammler zum Drücken der üblichen Begleitminerale, wie Kalkspat, Schwerspat, Quarz, Feldspat u. a. Silicaten sowie Ton, Eisenoxiden, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende usw., ein lösl. anorgan. Fluorid zusammen mit einer gelatinisierten Stärke, sowie ein das p<sub>H</sub> auf 7—10 einstellendes Mittel zugesetzt. Geeignete anorgan. Fluoride sind NaF, NH<sub>4</sub>F, KF, AlF<sub>3</sub> u. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, während als Stärkezusatz 1%ig. Kartoffel-, Reis-, Getreide- oder Tapioca-Stärkelsgg. mit 0,25% NaOH in Betracht kommen. Als Flußspat-Sammler sind best. tier. oder pflanzliche höhere Fettsäuren bzw. deren Seifen geeignet. z. B. Oleinsäure, Na-Oleat, Fischölseife, Fischleberölfettsäuren. Als aktivierende Mittel können Na<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaCN, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Na-Phosphat, NaOH u. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, als wirksame Schlammdispersierungsmittel Tanninextrakte oder Ligninsulfonate zugesetzt werden. — Reine CaF<sub>2</sub>-Konzentrate bei hohem Ausbringen. (A. P. 2 497 863 vom 21/3. 1946, ausg. 21/2. 1950.)  
WÜRZ. 6095

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

**R. Subramanian**, *Analyse von alten Glasperlen*. Die in der Gegend von Pondicherry in Tongefäßen gefundenen Glasperlen sind von matter blauer Farbe, u. haben opakes Aussehen, hervorgerufen durch winzige eingeschlossene Luftbläschen. Zus. des Glases in %: SiO<sub>2</sub> 73,6, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,9, FeO 2,0, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,1, CaO 3,9, MgO 1,4, K<sub>2</sub>O 13,4, Na<sub>2</sub>O 2,1, MnO 0,4, D. 2,53. Es handelt sich also um ein K-Ca-Silicat. Die Farbe des Glases rührt vom Fe her. Nach einigen Forschern ist die blaue Farbe derartiger Gläser auf gleichzeitige Anwesenheit von FeO u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen. In diesem Falle wurde das Verhältnis FeO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,82 gefunden. Das Verhältnis ist verschied. bei B- u. SiO<sub>2</sub>-Gläsern. Außerdem ist Mn als Verunreinigung enthalten, das zur dunklen Tönung der Farbe beiträgt. (Current Sci. 19. 19—20. Jan. 1950. Madras, Chem. Labor. Govt. Museum.)  
DICKHAUT. 6200

**A. Königer**, *Auswirkungen metallurgischer Maßnahmen auf die Emaillierung von Gußeisen*. Die Arbeit geht den Einflüssen nach, die die Eigg. des Gußeisens u. seine Nachbehandlung auf den Ausfall der Gußemaillierung ausüben. Eine Fehlerquelle stellen die Korrosionserscheinungen auf der Gußoberfläche dar. Die metallkundliche Unters. der hinsichtlich der Korrosion u. dem Ausfall der Emaillierung sich verschied. verhaltenden Gußproben ergab, daß beide Erscheinungen in Zusammenhang mit der Ausbildg. des Graphits stehen, die ihrerseits von der Art u. Verteilung der sulfid. Einflüsse abhängt. Es wurden starke Anreicherungen des S in der Gußhaut festgestellt, die sowohl auf Ausseigerung u. Ausschrammungen der in der Schmelze enthaltenen Sulfide als auch auf das Hinzutreten schwefelhaltiger Gase aus dem Formsand beruhen. Unters. über das Verh. des S beim Einbrennen des Frittegrundes u. des Deckemails zeigten, daß sich dabei eine ausgesprochene Röstung der Sulfide unter Entfernung des S vollziehen kann. Die örtlichen Anhäufungen der Sulfide bewirken durch die Rk. ihrer oxyd. Rösterzeugnisse an den gleichen Stellen ein Schmelzen u. Undurchlässigwerden des Frittegrundes, durch den die gasförmigen Reaktionserzeugnisse hindurchtreten müssen. An diesen Stellen treten daher Blasen u. andere Fehler der Emaildecke auf. Es ist daher erforderlich, entweder den S-Geh. der Schmelze möglichst weit zu senken, z. B. durch Behandlung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, oder aber die Abgußtemp. so hoch zu wählen, daß das Fe ohne bereits ausgeschied. Sulfidkristalle in die Gußform gelangt. (Neue Giesserei 37 [N. F.] 3). 125 bis 136. 6/4.; 148—57. 20/4.; 168—76. 4/5. 1950. Wetzlar.)  
MARKHOFF. 6212

**John L. McLaughlin**, *Die Entwicklung zu Porzellanemailen von mittlerer Einbrenntemperatur*. Verwendung von Ti- bzw. Zr-Emailen, die nicht bei 1500° u. höher, sondern bei 1450° F gebrannt werden. (Better Enamel. 21. 6—7. 22—23. Febr. 1950. Chicago Vitreous Enamel Product Co.)  
SCHEIFELE. 6212

**W. A. Bron**, **Ss. Ss. Bowkun**, **D. I. Gawrisc** und **T. Ss. Ignatowa**, *Die Verbesserung der Eigenschaften des Dinas auf der Ersten Uraler Fabrik*. Spezielle Unters. an Proben u. mehrjährige Erfahrungen im Betriebe haben zu folgenden Ergebnissen über die Möglichkeiten zur Verbesserung der Eigg. von Dinas-Steinen, bes. von Koks-dinas, geführt: 1. Bei Verwendung feinkörniger Dinasmassen mit Korngrößen nicht über 3 mm Durchmesser werden die physikal.-chem. Eigg. des Dinas besser. Speziell erhöhen sich die mechan. Festigkeit u. die Menge an Tridymit. Die D. nimmt etwas ab. Die Porosität bleibt unverändert. 2. Das äußere Aussehen der Dinassteine wird hierdurch wesentlich verbessert, bes. die Reißbildg. wird erheblich vermindert. Die Schwankungen in den Dimensionen werden herabgesetzt. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 15. 51—58. Febr. 1950.)  
KORDES. 6218

**E. Spohn**, *Der Schachtofen mit trichterförmiger Brennzonen*. Unter Hinweis auf die bekannten Vorteile des Hochleistungsschachtofens gegenüber dem Drehofen beim Brennen von Zement (geringerer Brennstoffverbrauch, niedrige Anlagekosten, elast. Anpassung der Leistung durch schichten- oder tageweises Abstellen) beschreibt Vf. eine von ihm entwickelte verbesserte Ofenform mit trichterförmig sich verengender Vorwärm- u. Sinterzone u. erläutert das Arbeitsverf. mit diesem Ofen unter den verschied. vorkommenden Betriebsverhältnissen eingehend an Hand von Skizzen. Im prakt. Betrieb wurden mit GRUEBER-Öfen von ursprünglich 2,5 m Durchmesser, die oben auf 3 m erweitert, dann auf 2,4 m eingezogen u. auf 8 m Höhe verkürzt wurden, Kohlenersparnisse bis zu 10% u. Leistungssteigerungen von über 20% erzielt. Weitere Vorteile der neuen Form sind bessere Qualität des Klinkers (porös u. spröde), sehr viel geringere laufende Ausmauerungskosten u. geringe Staubbildung. (Zement-Kalk-Gips 2. 215—18. Nov. 1949.) GEBAUER. 6222.

**Wilhelm Anselm**, *Die Schnellkühlung des Klinkers bei Zementbrennöfen*. Bei Schnellkühlung des Klinkers im Temperaturbereich von 1450—1250° (z. B. auf 500° innerhalb ca. 6 Min. beim Lurgi-Sinterband) erstarrt die bei 1450° vorhandene Sinterschmelze glasig (bis zu 22% Glasanteil), ohne zu kristallisieren. Kristallin entstandenes MgO verbleibt im Glasanteil u. kann die gefürchtete Ausdehnung (Autoklavprüfung) oder eine Treibwrkg. nicht mehr verursachen. Weiter ergibt sich leichtere Mahlbarkeit, eine plastischere M. beim Anrühren, bessere Sulfatbeständigkeit, geringere Schwindung u. unter Umständen höhere Festigkeit. Vf. beschreibt ausführlich die Schnellkühlung bei verschied. Sinterverf.: *Sinterband* (LURGI-Frankfurt), *Schnellkühler im Anschluß an Drehöfen* (FULLER-Rost, ALLIS-CHALMERS u. SMIDTH-Kopenhagen) u. die *Schachtofen-Schnellkühlung*. Arbeitsverf., Wärmewirtschaftsrechnung, Skizzen, Schaubilder u. Zahlentabellen werden mitgeteilt. Es ergeben sich für das Sinterband die günstigsten Werte sowohl hinsichtlich des Wärme- u. Kraftaufwandes als auch der mit dem erzeugten Klinker erreichbaren Festigkeiten. (Zement-Kalk-Gips 2. 84—89. Mai 1949. Heidelberg.) GEBAUER. 6222

**Stanton Walker und Delmar L. Bloem**, *Verschiedene Eigenschaften von Beton mit besonderer Berücksichtigung des Miträgerwerdens von Luft*. Die Festigkeit von Beton (I) hängt von dem Verhältnis des W. zum Zementvol. ab. Die Wassermenge pro Volumeneinheit I soll möglichst klein sein. Aus der Kenntnis der pro Sack Zement u. Kubikyard I erforderlichen Wassermenge kann die pro Kubikyard erforderliche Zementmenge errechnet werden. Es wird eine tabellar. Übersicht der Beziehung Druckfestigkeit des I zum W.-Zement-Verhältnis u. der maximalen Größe der Aggregate zur erforderlichen Wasser- u. Sandmenge sowie Standardvorschriften für Mischverss. zur I-Herst. gegeben. — Kleine Luftbläschen, die zu 3—6% in I absichtlich eingeführt werden, verbessern seine Frostbeständigkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Salzlsgg. u. Verwitterung u. seine Anwendbarkeit, jedoch müssen hierbei bestimmte Bedingungen eingehalten werden, da sonst die Festigkeit, Elastizität u. Qualität des I herabgesetzt werden kann. (Cement, Lime Gravel 24. 344—51. März 1950.) WALCKER. 6224

**Exolon Co., Charles Rhodimer Amberg und Harold Charles Harrison**, V. St. A., *Emaillieren von schwer netzbaren Substanzen, wie Graphit, Kohlenstoff, CSi, geschmolzenem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ihren Mischungen usw.* Man trägt im Schmelzfluß auf das granulierten Material ein zur Bldg. eines keram. Überzuges geeignetes Silicat, ferner eine kleine Menge eines netzend wirkenden, die Oberflächenspannung der Silicatmasse vermindern u. sich in ihr beim Schmelzen lösenden Stoffes (Mö, W, U, V u. ihre Verbb.) auf. Das Netzmittel kann z. B. ein wasserlösl. Mo-Salz sein u. im Tauchverf. aus seiner wss. Lsg. aufgetragen werden. — Eine Emailliermasse besteht z. B. aus 500 (Teilen) W., 40 Borax, 10 Na-Molybdät u. 40 Sand; eine feuerfeste Grundmasse, die kein freies SiO<sub>2</sub> enthält, aus 30 Graphit, 20 Tonerde usw., 30 CSi, 7 Teer u. 13 Pech. — Verwendung auch für die Herst. von Schleifkörpern usw. (F. P. 947 701 vom 6/6. 1947, ausg. 11/7. 1949. A. Prior. 12/5. 1942.) DONLE. 6213

**Universal Atlas Cement Co.**, übert. von: **Norman C. Ludwig**, Chicago, Ill., V. St. A., *Langsambindender Portlandzement für pumpfähigen Gießzement zur Verwendung von Bohrlochern*. Einer Mischung aus 100 (Teilen) trockenem Zement [ungefähre Zus.: SiO<sub>2</sub> 22(%); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,6; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,5; CaO 64,1; MgO 0,96; MnO 0,16; SO<sub>3</sub> 1,7] u. 40 W. werden als Abbindeverzögerer *Oxycellulose* (I) u. deren Alkaliverbb. zugesetzt. Bei Verarbeitung des Zementschlammes bei Temp. von ca. 140° F genügt eine Menge < 0,09 Gew.-% (bezogen auf trockenen Zement), bei Temp. zwischen 200—220° F sind ca. 0,15 bis 0,27 Gew.-% Verzögerer erforderlich. Der I-Zusatz hat auf die Festigkeiten keinen Einfluß. Zur Vermeidung der Schaumbldg. werden dem Schlamm 0,02 Gew.-% *Tributylphosphat* zugesetzt. Die K- u. NH<sub>4</sub>-Verbb. der I werden erhalten durch Auflösen von

2½ g I in 100 Milliliter 1%ig. Lsgg. von KOH u. NH<sub>4</sub>OH. (A. P. 2 471 632 vom 12/2. 1947, ausg. 31/5. 1949.) BEWERSDORF. 6223

**Universal-Platten-Fabrik Kost & Co.**, Alpnach, Schweiz, *Herstellung von Baukörpern für Innen- und Außenverkleidungen*. Breiförmiger gelöschter Weißkalk wird mit Zement gemischt. Unter Weitermischen werden Wollfasern u. Hobelspäne der M. zugesetzt u. Schilfrohr in sie eingebettet, worauf das Ganze verformt wird. Beispiel für eine Baukörpermischung: 24(%) Weißkalk, 1 Portlandzement, 50 Wollfasern in Form von Wollstaub, 20 Hobelspäne u. 5 Schilfrohr. (Schwz. P. 263 903 vom 24/2. 1948, ausg. 16/12. 1949.) HANS HOFFMANN. 6229

**Novton Co.**, V. St. A., übert. von: M. Robert H. Lombard, *Herstellung von Schleifscheiben* aus einer Mischung von Schleifkörnern u. einer Grundbindemischung aus wenigstens 2 Borosilicatgläsern in Pulverform, von denen eins einen geringeren Geh. an SiO<sub>2</sub> (45—68%) n. einen niedrigeren F. (I), eins einen höheren Geh. an SiO<sub>2</sub> (70 bis 96%) u. einen höheren F. (II) aufweist. II [94,5(%) SiO<sub>2</sub>, 5 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 0,5 Na<sub>2</sub>O] ist im Gemisch mit I [52,5 SiO<sub>2</sub>, 36,3 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,0 CaO u. 7,3 Na<sub>2</sub>O] zu ca. 61% enthalten. Z. B. setzt sich eine Schleifscheibenmischung wie folgt zusammen: 58,4 (g) Diamantkörner, 44,9 II, 28,7 I, 9,6 Töpferton, 0,8 Al-Pulver, 8,0 Si-Pulver u. 9,6 4%ig. wss. Lsg. von Methylcellulose. Die vermischten Bestandteile ergeben eine plast. M., die als Oberschicht auf die Grundscheibe gebracht u. bei ca. 1000° geschmolzen wird. Durch die getroffene Auswahl von 2 verschied. viscosen Glasschmelzen bildet I zuerst eine Schmelze, worin die Schleifkörner eingehüllt werden. Durch II wird die Viscosität im Verlauf der Schmelze erhöht, wodurch die Diamantkörner wieder mehr in die Oberflächenschicht gedrückt werden u. somit ein weiteres zu tiefes Einsinken vermieden wird. (F. P. 954 493 vom 4/8. 1047, ausg. 26/12. 1949.) BEWERSDORF. 6239

B. Butterworth, Bricks and modern research. Watford: Building Research Station, 1950.

## VII. Agrikulturechemie. Schädlingsbekämpfung.

**H. W. van der Marel**, *Die Zusammensetzung von Stadtmüllkompost*. Der Müll wird auf Kompost verarbeitet, indem er in 6 m hohen Haufen, die künstlich beregnet werden, gelagert wird. Es tritt eine starke Gärung unter Temperaturanstieg auf ca. 70° ein. Der entstandene Kompost enthält Phosphorsäure, Kalium, Magnesium u. Calcium, letzteres als CaCO<sub>3</sub>. Der Humusgeh. des Müllkompostes ist stark von der Jahreszeit abhängig, in welcher der Müll gesammelt wurde. Der kompostierte Sommermüll enthält ungefähr doppelt soviel Humus wie Wintermüll u. Übergangsmüll. Montmorillonit konnte röntgenolog. im Kompost nicht festgestellt werden. (Chem. Weckbl. 46. 177—82. 25/3. 1950.) JACOB. 6296

**Wilhelm A. Simon**, *Hormondüngung*. Da Kunstdünger nicht wie natürlicher Dünger Hormone enthält, kann seine Wrkg. verbessert werden durch zusätzliche Hormongaben. Die Pflanzenhormone wie Auxine u. Bios-Stoffe I, II u. III (letztere ident. mit Inosit, Biotin u. Pantothensäure) werden in der gesunden Pflanze ausreichend gebildet, ihre Zufuhr im Düngemittel erscheint daher nicht notwendig. Sie können aber vorteilhaft beim Bewurzeln von Stecklingen oder Verwachsen von Veredelungen angewendet werden. Von tier. Hormonen stehen in beachtlicher Menge nur die während der Schwangerschaft ausgeschied. weiblichen Sexualhormone u. die Hypophysenhormone (Prolactin, Prolan A u. B) zur Verfügung. Follikelhormone erzielen bei Pflanzen günstige Ergebnisse hinsichtlich Blühfähigkeit u. Fruchtbarkeit. (Seifen-Ole-Fette-Wachse 75. 547—48. 7/12. 1949. Düsseldorf.) DÖHRING. 6296

**Hans Jenny**, *Ursachen des hohen Gehalts an Stickstoff und Organischem in gewissen tropischen Waldböden*. Vergleichend geprüft wurde N u. organ. C-Bilanzen von 2 trop. u. 2 kaliforn. Profilen. Resultate: Der hohe Geh. an organ. Material in trop. Böden beruht auf starkem Blattfall, hoher N-Fixierung, rascher Zers. des Waldbodens u. Eindringen der Zersetzungsprodd. in den Mineralboden, wo Humus langsam zerfällt u. sich dadurch anhäuft. (Soil Sci. 69. 63—69. Jan. 1950. Univ. of Calif.) SCHEIFELE. 6304

**M. M. Elgabaly**, *Mechanismus der Zinkfixierung durch Kolloidtone und verwandte Mineralien*. An Mineralien verschied. Kristallstruktur wird die Adsorption von Zn studiert. Resultate: Ein Bruchteil des adsorbierten Zn wird fixiert u. ist mit Ammoniumacetat nicht austauschbar. In Gittern mit Al in Octaederanordnung wird Zn wahrscheinlich in den von Al nicht besetzten Löchern fixiert. Dabei nimmt die Kation-Adsorptionskapazität ab u. die Anion-Adsorption zu. Gitter mit Mg in gleicher Anordnung nehmen Zn an Stelle von Mg auf. Diese Substitution beeinflusst nicht die Adsorptionseigenschaften. Von dem an der Oberfläche adsorbierten Zn kann etwas in den inneren Belag der elektr. Doppelschicht eindringen, wo es nicht mit neutralen Salzen ausgetauscht

werden kann. Mg kann das aufgenommene Zn nicht vollständig ersetzen. Böden mit Tonen, die niedrige Si/Mg-Verhältnisse aufweisen, dürften Zn nicht in leicht verfügbarer Form fixieren. (Soil Sci. 69. 167—73. März 1950. Alexandria, Ägypten, Faruk I Univ.)

SCHEIFFELE. 6304

A. Stöckli, *Die Ernährung der Pflanze in ihrer Abhängigkeit von der Kleinlebewelt des Bodens*. Die Bedeutung der Abbauorganismen für die Bodenfruchtbarkeit wird einer Betrachtung unterzogen u. mit Angaben über Quantität u. Leistung der Bodenflora u. -fauna belegt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 48. (93.) 264—79. 6/4. 1950. Zürich-Oerlikon.)

RABIUS. 6306

K. Opitz und E. Tamm, *Die mineralische Düngung von Sandböden und die Beeinflussung des Gehalts des Bodens an löslichen Nährstoffen (b) durch die Düngung*. Auf saurem Sandboden wurden zwei neunjährige Nährstoffmangelverss. mit Kartoffeln u. Sommergetreide (Roggen u. Gerste) nach der Differenzmeth. von WAGNER durchgeführt. Während die Erträge durch K- u. N-Mangel bes. bei der Kartoffel gegenüber Volldüngung erheblich zurückgingen u. der Kalkmangel sich bei Kartoffeln u. bes. bei der Gerste stark bemerkbar machte, wirkte sich P-Mangel erst in den letzten Versuchsjahren mit einem Minderertrag von 13 bzw. 19% aus. (Z. Acker- u. Pflanzenbau 92. 47—55. März 1950. Berlin-Dahlem.)

RABIUS. 6308

J. W. S. Reith und E. G. Williams, *Die Wirksamkeit verschiedener Kalkdünger*. In 4-jährigen Feldverss. erwiesen sich Branntkalk (87,3% CaO, 2,3% MgO); Brannt-Mg-Kalk (48,0%, 31,8%); Mg-Kalkstein (44,8%, 5,9%); getrockneter Kalk aus Papierfabriken (50,5%, 0,5%); kalkhaltiger Muschelsand (51,5%, 1,1%); Hochofenschlacke (48,6%, 2,6%) u. gemahlene Kalksteine verschied. Korngrößen (51,7—53,1%, 0,5—1,3%) als ziemlich gleichwertig u. bewirkten beträchtliche Ertragssteigerungen, Erhöhung des Boden-pH u. des essigsäurelös. CaO. Nur Hochofenschlacke u. Muschelsand (im ersten Jahr) zeigten eine etwas geringere Wirksamkeit. (Emp. J. exp. Agric. 17. 265—76. Okt. 1949. Macaulay Inst. Aberdeen.)

RABIUS. 6308

W. F. Walikowa-Kandaurova, *Wachstum und Entwicklung einiger Baumgattungen bei Mineralgrüddüngung*. Im Vegetationsverss. auf saurem Podsolboden bei verschied. Nußbaumarten ist im 1. Jahr Mineraldüngung unwirksam, Kalk wirkt positiv. Im 2. Jahr beschleunigt der Mineraldünger Längen- u. Dickenwachstum des Stammes u. erhöht die Blattbildung. Am wirksamsten ist die Mineraldüngung bei gleichzeitiger Kalkung. Ohne Kalkung wird die Wachstumsperiode verlängert. Bei grauer u. Walnuß erfolgt die beste Entwicklung bei 80%, beim Mandschunnußbaum bei 60% der Wasserkapazität des Bodens. Mit Ausnahme der weißen Akazie zeigen in der Baumschule auf Grauboden die verschied. Baumarten fast dieselbe Wachstumsförderung durch die Phosphorite von Karatag wie durch Superphosphat, bes. bei gleichzeitiger NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Gabe. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 945—48. 11/10. 1949.)

LEBTAG. 6308

E. M. Crowther und H. V. Garner, *Stickstoffdünger für Zuckerrüben*. Langjährige Verss. beim Anbau von Zuckerrüben zeigten, daß bessere Ausbeuten mit Natriumnitrat als mit Ammoniumsulfat erzielt werden, wenn nicht Na oder K aus anderen Düngemitteln in genügender Menge zugeführt werden. (Brit. Sugar Beet Rev. 18. 101—05. März 1950. Harpenden, Herts., Rothamsted Exp. Stat.)

SCHLÄGER. 6308

Richard Neu, *Der Fortschritt auf dem Gebiet der Schädlingsbekämpfung mit chemischen Stoffen*. Entdeckungsgeschichte, Herst. sowie Theorien über den Wirkungsmechanismus u. über die Zusammenhänge von Konst. u. Wrkg. der neuen synthet. Berührungsgifte wie DDT u. seiner Fluorverb., Methoxychlor (Bis-[methoxyphenyl]-trichloräthan),  $\gamma$ -Hexachloreyclohexan, CCS (p-Chlorphenylethylmethylsulfon) u. E 605 (o,o-Diäthyl-o-p-nitrophenylthiophosphat) werden beschrieben u. die Stoffe in ihrer insekticiden Wrkg. verglichen. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 525—27. 23/11.; 545—47. 7/12.; 565—67. 21/12. 1949.)

DÖHRING. 6312

A. B. Hadaway und F. Barlow, *Weitere Studien über den Verlust an Insekticiden durch Absorption in Lehm und Vegetation*. DDT u. Benzolhexachlorid wurden in verschied. Anwendungsformen in Hinblick auf die Wirkungsdauer an Glossina palpalis u. Aedes aegypti geprüft. Bei Verwendung von echten Lsgg. war der Verlust an Insekticiden erheblich. Emulsionen zeigten geringere Verluste, am besten jedoch eigneten sich netzbare Pulver. In Freiverss. bewährte sich die Emulsion am besten, während die netzbaren Pulver durch den ersten Regen vollständig abgewaschen wurden. (Bull. entomol. Res. 40. 323—43. Dez. 1949. Uganda, Colonial Insecticide Res.)

LAPP. 6312

G. Fox Wilson, *Neue Entwicklungen bei der Zerstäubung in Gewächshäusern*. Vf. gibt eine Zusammenstellung der Wirksamkeit von Azobenzol, BHC (Gammexan), DDT, Cyanwasserstoff, Naphthalin, Nicotin, Tetrachloräthan u. beschreibt die Dosierung u.

Verteilung bes. von Azobenzol, BHC u. DDT durch Apparaturen. (J. Roy. horticult. Soc. 74. 444—51. Okt. 1949.)  
LIEBNER. 6312

D. L. Davies, *Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der synthetischen Insekticide unter besonderer Berücksichtigung des „Gammexan“*. Übersichtbericht. — 23 Literaturstellen. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 58—65. Imperial Chem. Ind. Ltd.) COHNEN. 6312

E. Kirchberg, *Das Dichlordiphenyltrichloräthan und seine Anwendung in der hygienischen Zoologie*. Sammelreferat über DDT. (Z. hyg. Zool. Schädlingsbekämpf. 37. 50—57, 80—88. 108—110. 137—147. 193—200. 270—281. 1949. Berlin, Robert-Koch-Inst., Hyg. Infektionskrankh.)  
COHNEN. 6312

P. Müller, R. Domenjoz, R. Wiesmann und A. Buxtorf, *Dichlordiphenyltrichloräthan als Insektid und seine Bedeutung für die Human- und Veterinärhygiene*. Die Vff. behandeln in ihrem Übersichtsbericht ausschließlich das DDT, das nach ihrer Ansicht von CCC, Toxaphon, Chlordane (M 410) sowie den organ. Phosphorverb. kaum verdrängt werden dürfte. (Ergebn. Hyg. Bakteriol. Immunitätsforsch. exp. Therap. 26. 5—138. 1949. Basel.)  
COHNEN. 6312

Günther Becker, *Beobachtungen über Erholung von Scheintodlähmungen durch Kontaktgifte bei Cerambyciden*. Beim Testen des DDT, Gammexans sowie des M 410 am Hausbockkäfer beobachtete Vf., daß einige der bereits als tot beurteilten Insekten sich wieder erholten. (Anz. Schädlingskunde 23. 1—2. Jan. 1950. Berlin-Dahlem, Materialprüfungsamt.)  
COHNEN. 6312

E. Ganter, *Bemerkung zur Arbeit von G. Becker: „Beobachtungen über Erholung von Scheintodlähmungen durch Kontaktgifte bei Cerambyciden“*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist auf Ungenauigkeiten in der Bezeichnungweise in der Arbeit von BECKER hin, die nicht geklärt werden können, da G. BECKER die Herkunft der von ihm verwendeten Präp. nicht klar zum Ausdruck gebracht hat. Falls das RIEMSCHEIDERSche M 410 (C. 1948. II. 344) benutzt wurde, hätte diese Abkürzung, nicht aber die neue Bezeichnung Oktachlor-Präp. gebraucht werden sollen. (Anz. Schädlingskunde 23. 79. Mai 1950. Hamburg.)  
COHNEN. 6312

R. Riemschneider, *Bemerkung zur Arbeit von G. Becker: „Beobachtungen über Erholung von Scheintodlähmungen durch Kontaktgifte bei Cerambyciden“*. (Vgl. vorvorst. Ref. Vf. stellt fest, daß er sein BECKER zur Verfügung gestelltes M 410-Präp. niemals als Oktachlорendomethyltetrahyd. inden charakterisiert hat. (Anz. Schädlingskunde 23. 96. Juni 1950. Berlin.)  
COHNEN. 6312

A. N. Johnston, *Untersuchungen über die Wirkung von DDT auf Anophelen und auf Stubenfliegen*. Experimentell wurde festgestellt, daß die verschied. Larvenstadien keine Unterschiede in ihrer Empfindlichkeit gegenüber DDT aufweisen. Die Giftwrkg. hängt von der Einwirkungsdauer ab. Zur Abtötung sind ca. 15 Min. erforderlich. Die Stubenfliege ist wesentlich empfindlicher. Schon nach ca. 30 Sek. ist die Mehrzahl tödlich vergiftet. (Bull. entomol. Res. 40. 447—52. Dez. 1949. Richmond, N. S. W., Hawkesbury Agricult. Coll.)  
LAPP. 6312

P. D. Schatko und T. A. Bogolepowa, *Die Anwendung von DDT zur Bekämpfung der Hautbremse*. Die besonderen klimat. Verhältnisse von Nowosibirsk setzen die hohe Wirksamkeit von DDT als Mittel gegen die Larven der Viehbremse nicht herab. Als zweckmäßig erwies sich 5%ig. Lsg. in techn. Vaselineöl. (Ветеринария [Tierheilkunde] 27. Nr. 3, 42—43. März 1950. Nowosibirsk, wiss. Veterinärforschungsstation u. Gebietsverwaltung für Landwirtschaft, Veterinärabtgl.)  
K. MAIER. 6312

Ewald Frömming, *Untersuchungen über die Wirksamkeit des DDT-Präparates Duolit auf Landlungenschnecken*. Verschied. Schneckenarten wurden mit Duolit behandelt: Tötung oder dauernde Schädigung trat nicht ein. (Anz. Schädlingskunde 23. 57—60. April 1950. Berlin.)  
LIEBNER. 6312

B. J. Krijgsman und Nelly E. Berger, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Kontaktinsekticiden*. Vff. beschreiben einen einfachen biol. Test zur Best. von Kontaktinsekticiden. Als Versuchsinsekt diente Calandra granaria. (Bull. entomol. Res. 40. 355—58. Dez. 1949. Utrecht, Univ., Labor. of Comparative Physiology.)  
LAPP. 6312

O. Engels, *Die besondere Bedeutung der Bodenuntersuchungen für den Weinbau*. Hinweise für die Probenentnahme bei Weinbergböden, die Unters. der Proben auf Kalkzustand, wurzellösl. K<sub>2</sub>O u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Auswertung dieser Ergebnisse bei Weinbergböden [Grenzzahlen]. (Dtsch. Wein-Ztg. 85. [Wein u. Rebe 31.] 23—24. Dtsch. Wein-Ztg. 86. [Wein u. Rebe 32.] 50—51. 30/12. 1949; 30/1. 1950.)  
KIELHÖFER. 6324

**VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.**

**F. Brailsford**, *Magnetische Stoffe für elektrische Kraftanlagen.* Überblick über die Behandlung u. Eigg. der verwendbaren Stoffe. (Engineering 168. 293—96. 16/9. 1949.)

KÖHN. 6388

**F. D. Richardson und J. H. E. Jeffes**, *Der thermodynamische Hintergrund von Eisen- und Stahl-Herstellungsverfahren. I. Der Hochofen.* Es wird ein Überblick über die thermodynam. Werte gegeben, die für die wichtigsten Hauptverb. bei der *Roheisen*-Erzeugung zur Verfügung stehen. Dabei werden die freie Energie u. die Wärmeänderungen der wichtigsten Rkk. bis zu 2000° berechnet. An Diagrammen wird gezeigt, wie die einzelnen Werte mit der Temp. schwanken; ferner ist auf ihnen der wahrscheinliche Genauigkeitsgrad angegeben. Die Ergebnisse werden besprochen u. auf die im Hochofen auftretenden Prozesse (Dissoziationsdrucke u. Red. durch CO/CO<sub>2</sub>-Mischungen, Red. im Beisein von C, C-Abscheidung, Zers. von Carbonaten, Verschiebung der Alkalimetalle, N<sub>2</sub>-Rkk., Schlackenbdg., Übergang von Elementen in Eisen) in Ausdrücken des O<sub>2</sub>-Potentials angewendet. Die hieraus sich ergebenden Ableitungen betreffen die Wirkungen der Temp., des Druckes u. der Konz. beim Übereinandergreifen von mehreren gleichzeitig auftretenden Reaktionen. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 163. 397—420. Dez. 1949. British Iron and Steel Res. Assoc.)

HOCHSTEIN. 6390

**H. L. Saunders, G. B. Butler und J. M. Tweedy**, *Untersuchungen an einem Versuchshochofen.* Abmessungen u. Konstruktion sowie Einzelheiten über die Blasformen, Winderhitzer, Probenentnahme u. die verbesserte Begichtungsanlage werden besprochen. Es wurde bestimmt, wie die Temp. u. die CO<sub>2</sub>-Verteilung im Hochofenschacht durch Änderung der Aussonderung der aufgegebenen Materialien beeinflusst werden. Es werden Wärmebilanzen für jede Versuchsperiode aufgestellt u. es wird eine allg. Erklärung der experimentell erhaltenen Werte in bezug auf den Hochofenprozeß gegeben. (J. Iron Steel Inst. 163. 173—206. Okt. 1949. British Iron and Steel Res. Assoc.)

HOCHSTEIN. 6400

**J. Taylor**, *Der Einfluß der Temperaturunterschiede zwischen Gas und festen Stoffen auf den Hochofengang.* Berechnet werden die Wirkungen der wichtigsten Betriebsvariablen auf die Temperaturunterschiede zwischen dem Gas u. den festen Stoffen in der Beschickungssäule. Die errechneten Werte werden bei einer Betrachtung der Frage benutzt, inwieweit der Hochtemperaturwärmebedarf gegenüber dem Gesamtwärmebedarf ein überragender Faktor bei C-Wirksamkeit ist. Es wird festgestellt, daß nur für geringe Schlackenmengen, niedrige Blastemp. u. hohe Herdtemp. dies wahrscheinlich bei modernen Öfen der Fall ist. Selbst dann ist das Anwachsen im C-Bedarf gering u. die auf der Grundlage der allg. Wärmebilanz gezogenen Schlüsse erfordern nur eine geringe Änderung. Die allg. Wrkg. der Betriebsveränderlichen auf den vertikalen Temperaturgradienten in der Beschickungssäule wird von den Temperaturunterschieden zwischen dem Gas u. den festen Stoffen abgeleitet. Es wird als wichtig erachtet, daß die gleichen Bedingungen, die für ein Hängen des Ofens oder für eine unregelmäßige WÖLLER-Bewegung verantwortlich sind, einen steileren Temperaturgradienten im unteren Ofenteil ergeben. Die darauffolgende Abwärtsverschiebung der Schlackenschmelzzone u. möglicherweise auch der C-Ablagerungszone wird als Grund für den unregelmäßigen Beschickungsnieder-gang angesehen. Die Senkung der Blastemp. ist das übliche Abhelfmittel, jedoch wird hierdurch die theoret. C-Wirtschaftlichkeit von hohen Blastemp. beeinträchtigt. Es werden noch andere Verff. zur Hebung der Schlackenschmelzzone erörtert, jedoch ist nur die Zufuhr von Koksofengas vom techn. Standpunkt aus wirksam. (J. Iron Steel Inst. 164. 129—40. Febr. 1950. Glasgow, Royal Techn. College.)

HOCHSTEIN. 6400

**Joseph Leflaive und Jean Lemonnier**, *Versuch zur Beschickung eines Hochofens mit klassifiziertem Kalkstein.* Es wurden im Hochofenbetrieb Verss. durchgeführt, bei denen der Kalkstein nach Zerkleinerung u. Klassifizierung ohne weitere Behandlung der Gattierung zugesetzt wurde. Die Verss. zeigen, daß durch diese Aufgabe von klassifiziertem, zerkleinertem Kalkstein keine Schwierigkeiten im Hochofenbetrieb auftraten. (Rev. Métallurg. 47. 158—66. März 1950.)

HOCHSTEIN. 6400

**H. H. Lowry**, *Koksasche und Kokschwefel im Hochofen.* Die im Hochofen sich abspielenden chem. u. physikal. Vorgänge werden erläutert. Es werden der Einfl. des Koks-schwefels u. der Koksasche sowie die Möglichkeiten erörtert, die schwefelbindende Kraft der Schlacke zur Entschwefelung des Eisens heranzuziehen. (Ind. Engng. Chem. 41. 502—10. März 1949. Pittsburgh, Pa., Carnagie Inst. of Technol., Coal Res. Labor.)

DIETL. 6400

—, *Das Fertigmachen der Charge im Kupolofen. Eine neue Anlage für die Herstellung von briquetierten Ferrolegierungen.* Infolge der Knappheit an hochsilizierten Gußeisen u. Hämatit u. aus dem Bestreben, die Zus. des Gusses genau einzuhalten, hat sich die Verwendung von Legierungsbriquetts in den Gießereien eingebürgert, wodurch ein genaues u. wirtschaftliches Arbeiten erzielt wird. Die Briquetts enthalten Si, Mn u. Cr in genauen

Zuss. u. sind zur Vermeidung von Verwechslungen verschieden gefärbt. (Metallurgia [Manchester] 40. 335—36. Okt. 1949.)

STEIN. 6404

R. H. Mc. Elwee, *Automobilguß*. In der Normung der SOCIETY OF AUTOMOTIVE ENGINEERS tritt die Tendenz hervor, Vorschriften über die chem. Zus. hinter den Eigg. zurücktreten zu lassen. Durch Impfung läßt sich Zugfestigkeit u. Durchbiegung eines um 0,2% C höher liegenden Gußeisens auf die Werte niedriggekohtler Eisensorten steigern. Die S.A.E.-Norm umfaßt die Klassen 110 (13 kg/mm<sup>2</sup>) bis 122 (30 kg/mm<sup>2</sup>). Die Sondernorm für Bremstrommeln enthält Vorschriften metallograph. Art: Spec. S.A.E.-Klasse 113: lamellarer Perlit, Ferrit nicht über 15%. Klasse 114: feinlamellierter Perlit mit nicht mehr als 5% Ferrit oder Zementit oder beides zusammen. Anhaltszahlen für Zylinderguß sind: 3,2—3,4 (%) C, 1,9—2,2 Si, 0,6—0,9 Mn, < 0,15 P u. < 0,12 S. Der höhere C-Geh. gibt kleinere Schwindung u. wirkt Mikrolunkern u. Mikroporosität entgegen, die bei niedrigem C-Geh. bes. in Verb. mit höheren P-Gehh. auftreten; 0,25% P sind noch zulässig. Bei obigen C-Gehh. ist Übereinstimmung der Festigkeit in Stück u. Probestab gewährleistet, was bei niedriggekohtem Eisen in schwierigen Stücken an starken Querschnittsübergängen wegen Mikrolunkern nicht zutrif. Anhaltswerte für Bremstrommelguß: 3,4 (%) C mindestens, 1,1—1,7 Si, 0,6—0,9 Mn, < 0,20 P, < 0,14 S, Legierungselemente je nach verlangter Festigkeit. Die Erhöhung des C-Geh. auf 3,6 ergibt selbst bei herabgesetztem Si geringere Härte, da die Graphitmenge größer wird. Der E-Modul nimmt ab, wodurch das Verh. der Trommel bei therm. Beanspruchung schlechter wird. Zum Ausgleich wird wie bei Glasformen mit V u. Mo legiert. (Foundry Trade J. 88. 281—82. 16/3. 1950. Vanadium Corp. of America.)

KRÄMER. 6404

J. H. Whiteley, *Die Ausdehnung des Ar<sub>1</sub>-Gebietes mit Carbidbildung in niedriggekohtem Stahl infolge einer Hochtemperatur-Behandlung*. In zwei niedriggekohten Stahlblöcken wurden Flächen, die größere Beträge an freiem Carbid enthielten, beobachtet. Untersucht wurden die Gründe der Carbidezusammenballung. Es wurde gefunden, daß das Ar<sub>1</sub>-Gebiet, wenn der Stahl langsam von einer sehr hohen Temp. abgekühlt wurde, stark ausgedehnt wurde, u. daß freies Carbid unmittelbar aus dem Restaustenit gebildet wurde. Die Länge des erweiterten Ar<sub>1</sub>-Gebietes wurde in Abhängigkeit von der Erhitzungstemp. über 1200° u. dem Mn-Geh. der Stähle bestimmt. Wenn der Mn-Geh. ansteigt, wird das Ende der Umwandlung progressiv erniedrigt, bis es bei 1,5% Mn bei unter 450° liegt. Wenn Stahlproben schnell bis auf 1200° u. dann langsam abgekühlt werden, ist die Erweiterung nicht so groß. Die beobachteten Erscheinungen scheinen an Flußstahl u. niedriggekohtle Stähle gebunden zu sein. Die Verteilung des Restaustenits war stets außerordentlich ungleich. Ein Teil von ihm kann lange Zeit auch bei Temp. von unter 550° bestehen. Wenn die Unters. an einer Probe wiederholt wurden, schwankte die Carbidmenge, die aus dem Restaustenit erzeugt wurde, oft beträchtlich, ohne daß hierfür ein Grund gefunden werden konnte. Es wird angenommen, daß Ferrit ein akt. Keimbildner in dieser Carbidbildg. ist. Auch wurde die S-Kurve für das Ende der Umwandlung geprüft. Wenn ein niedriggekohter Stahl langsam von 1430° abgekühlt wurde, wurde der Teil oberhalb des Knickes deutlich nach rechts abgebogen, bei Abkühlungen unterhalb dieser Temp. jedoch wurde keine wesentliche Veränderung der Kurve beobachtet. (J. Iron Steel Inst. 164. 399—405. April 1950.)

HOCHSTEIN. 6408

L. D. Jaffe, *Die Carbidgebietverteilung als möglicher Grund für die Anlaßsprödigkeit*. Es werden die Schwierigkeiten erörtert, die beim Vers. auftreten, die herrschenden Theorien über die Anlaßsprödigkeit von Stahl mit den experimentellen Forschungsergebnissen in Einklang zu bringen. Es wird eine neue Hypothese aufgestellt, wonach die Anlaßsprödigkeit durch Temperatureinw. im subkrit. Gebiet infolge einer nur scheinbaren Gleichgewichtsverteilung der Carbide u. anderer Phasen auftreten kann. Diese Hypothese wird theoret. überprüft, u. es wird gefunden, daß die Zwischenflächenenergie zwischen Ferrit u. den erwähnten Phasen nur die Hälfte von der Zwischenflächenenergie zwischen den Ferritkörnern sein darf. Infolgedessen kann, wenn die Hypothese gut ist, die für die Anlaßsprödigkeit verantwortliche Phase nicht Zementit sein. (J. Iron Steel Inst. 164. 1—3. Jan. 1950. Watertown, Mass., Arsenal Labor.)

HOCHSTEIN. 6408

F. C. Thompson und M. D. Jepson, *Der Zerfall von Austenit unterhalb der M<sub>1</sub>-Temperatur*. Nach einem Nachw., daß Austenit in einem reinen eutektoiden C-Stahl isotherm. unterhalb der M<sub>3</sub>-Temp. zers. werden kann, wird vorgeschlagen, die Zers. während des wirklichen Abschreckvorganges u. die Zers. infolge der isotherm. Umwandlung ganz unabhängig von einander zu betrachten. Die Ergebnisse von dilatometr. Unters. zeigen, daß, soweit der zweite Faktor betrachtet wird, die Zers. progressiv mit sinkender Temp. langsamer wird, u. daß kein Anzeichen für einen Knick in der Kurve vorhanden ist. Die Natur des Umwandlungsprod. in diesem Temperaturgebiet wird untersucht u. dabei festgestellt, daß Wartensit vornehmlich mit fortschreitender Zeit progressiv angelassen

wird. Dies führt zu einem nadelartigen bainit. Gefüge. Bestimmungen der maximalen Zersetzungsgeschwindigkeit von Austenit führen zu dem Schluß, daß diese gemäß einer Exponentialgleichung in einer festen Beziehung zur Temp. steht. Die charakterist.  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung des Wartensit kann dilatometr. sofort nach dem Abschrecken beobachtet werden, verschwindet aber, wenn die isotherm. Behandlung verlängert wird u. Wartensit sich umwandelt. Es wird der Vorgang der Austenit-Wartensit-Umwandlung während der isotherm. Behandlung erörtert u. kein Grund zu der Annahme gefunden, daß er nicht von der mechan. Spannung herrührt. Es werden Annahmen über den Ursprung dieser Spannung aufgestellt u. magnet. Unterss. lassen Austenitänderungen während der Induktionsperiode erkennen. (J. Iron Steel Inst. 164. 27—35. Jan. 1950. Manchester, Univ.) **HOCHSTEIN. 6408**

**E. C. Rollason und D. F. T. Roberts, Ein Beitrag zur Überhitzung von Stahl.** Aus bereits veröffentlichten diesbezüglichen Angaben wird geschlossen, daß der Betrag des im Stahl vorhandenen MnS ein wichtiges Kriterium für die unterste Überhitzungstemp. ist. Eine neue graph. Darstellung der Angaben zeigt, daß die Überhitzungstemp. eine Funktion des S-Geh. u. des Mn: S-Verhältnisses ist. Diese Erkenntnis trägt zur Vermeidung von anomalen Ergebnissen bei. — Schriftumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 164. 422—24. April 1950. Murex Welding Processes, Ltd.) **HOCHSTEIN. 6408**

**Morris Cohen, Einige Faktoren beim Härten und Anlassen von Stahl.** Es werden die Grundsätze der Wärmebehandlung von Stahl behandelt, wie sie in den letzten 20 Jahren entwickelt wurden, bes. die Austenitumwandlung. Während sich die Perlitldg. unterdrücken läßt, läßt sich die Bldg. von Martensit nicht verhindern, da sie nicht zeitabhängig ist, sondern nur temperaturabhängig. Die Höhe des Martensitpunktes wird durch die Bildungstemp. des Austenits bestimmt. Der Anteil des Restaustenits bei gewöhnlicher Temp. hängt nicht nur vom Martensitpunkt ab, sondern auch von der Stabilisierung während der Abkühlung. Besprochen wird die Warmbadhärtung, das Anlassen, die Längenänderung bei der Umwandlung von Restaustenit u. ihre Bedeutung für den Lehrenbau, sowie die Wärmebehandlung von Schnellarbeitsstählen. (Metallurgia [Manchester] 40. 308—12. Okt. 1949. Massachusetts Inst. of Technol.) **STEIN. 6408**

**Erich Theis, Einfluß von Bor auf die Härbarkeit von Stahl.** Zusammenstellung aus ausländ. Schrifttum. (Stahl u. Eisen 70. 382—84. 27/4. 1950.) **HABEL. 6410**

**E. Folkhard, Moderne Bewertung von legierten Vergütungsstählen.** Wesentlich für die Bewertung ist die Überprüfung der Durchhärtungsfähigkeit. Es zeigte sich, daß man aus den Kurven der Abspritzprobe von JOMINY mit genügender Sicherheit auf die Durchhärtung von zylindr. u. plattenförmigen Teilen bei Öl- u. Wasserhärtung schließen kann. Die Abspritzprobe gibt außerdem die Möglichkeit, durch eine Anlaßbehandlung die für die Vergütung auf eine bestimmte Festigkeit notwendige Anlaßtemp. im Voraus zu bestimmen. An Hand von isothermen Umwandlungskurven eines Stahls ist es möglich, die Abkühlungswrgk. des Härtemittels dem Werkstoff anzupassen u. die Rißgefahr weitgehend zu vermeiden. Durch Stufenhärtungen kann außerdem der Verzug des Werkstückes sehr herabgesetzt werden. Bei bestimmten Stahlqualitäten ist es durch Härtung über die Zwischenstufe möglich, mechan. Eigg. zu erzielen, die bei n. Vergütung nicht erreichbar sind. Bei bestimmten Stahlgruppen kann bei einer Vergütungsfestigkeit über 140 kg/mm<sup>2</sup> eine wesentliche Erhöhung der Kerbschlagzähigkeit durch Zwischenstufenhärtung erreicht werden. Ausführliche Schriftumsangaben. (Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben 95. 1—8. Jan. 1950. Linz.) **HABEL. 6410**

**Jean Matter und Marcel Lamourdedieu, Die neue Hütte zur Herstellung von Leichtmetalllegierungen von der Sociéte Centrale des Alliages légers in Issoire (Puy-de-Dôme.)** Es werden Angaben über die Einrichtungen, das Produktionsprogramm u. -leistungen sowie die Organisation der neuen Hütte gemacht. (Rev. Métallurg. 47. 119—33. Febr. 1950.) **HOCHSTEIN. 6442**

**Hans Bernstorff und Friedel Moser, Kennzeichnung des Preßverhaltens von Eisenpulvern durch den Biegeversuch.** Der bekannte Biegevers., jedoch mit ungesinterten, gepreßten Prüfstäben durchgeführt, erwies sich als sehr geeignet für die Beurteilung der Preßeigenschaften. Das Prüfverf. zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit aus. Untersucht wurde der Einfl. des Vorglühens u. der Aufbereitung von Fe-Pulvern auf die Preßeigg. sowie die Abhängigkeit der Biegefestigkeit vom Graphitzusatz bei Fe-Graphit-Mischungen u. das Preßverhalten mehrerer Fe-Pulver, die nach verschied. Verff. hergestellt waren. Wenn auch ein allg. gültiger Mindestwert der Biegefestigkeit, bei dem ein Pulver noch zur Weiterverarbeitung zugelassen werden kann, sich nur schwer angeben läßt, so hat sich doch gezeigt, daß Fe-Pulver mit Biegefestigkeitswerten unter 0,5 kg/mm<sup>2</sup> mit 2 t/cm<sup>2</sup> Preßdruck nicht oder kaum auf kantenfeste Preßkörper mit scharfen Umrissen unter den üblichen Betriebsbedingungen weiterzuverarbeiten sind. (Stahl u. Eisen 70. 416—20. 11/5. 1950. Neurod über Karlsruhe.) **HABEL. 6474**

**G. A. Geach**, *Metallurgische Leistungen des Elektronenmikroskops*. Auf Grund einer bis Ende 1948 reichenden Literaturzusammenstellung werden die interessantesten Ergebnisse der Elektronenmikroskopie auf dem Gebiete der Metallographie u. Metallurgie behandelt. Eine Beurteilung der Gefügebilder nach der bisherigen metallograph. Erfahrung ist irreführend. Schwierigkeiten entstehen durch die große Unebenheit der Oberfläche, so zeigt die Erosion des Ferrits im geätzten Perlit einen zu großen Anteil an Zementit. Häufig sind Erscheinungen, die sich aus der terrassenförmigen Oberfläche der Proben ergeben u. die auf den kristallograph. Aufbau zurückzuführen sind. Gefügebilder von *Stahl*, *Al*- u. *Cu*-Legierungen. (*Metallurgia* [Manchester] 40. 319—26. Okt. 1949. Aldermaston, Berks. Assoc. Electrical Industries Ltd.) STEIN. 6480

**W. Rostoker**, *Der Einfluß der verwandten Last auf die Mikro-Eindruck-Versuche*. Mit einem BERGMANN Mikro-Härteprüfer wurden Verss. durchgeführt, um die Verschiedenheit der Härtemessungen bei Verwendung kleiner Lasten in Abhängigkeit von den metallurg. Bedingungen des Versuchsmaterials festzustellen. Es zeigte sich allg., daß die scheinbare Härte kontinuierlich mit abnehmender Last fällt, u. daß die Größe der Abnahme von dem Kaltverformungsvermögen des Werkstoffes abhängig ist. Damit wird ein „Ähnlichkeitsgesetz“, das man auf den Pyramidenprüfer anwendet, hinfällig. Die Verss. wurden mit weichem *Stahl*-Draht mit etwa 0,05% C, mit *Cu*-Draht u. mit ( $\alpha + \beta$ )-*Messing*-Draht, die auf verschied. Querschnitte gezogen waren, durchgeführt. Das untersuchte *Cu*-Blech wurde auf dieselben Annahmen gewalzt. Es zeigte sich, daß kein Härteunterschied zwischen gewalztem u. gezogenem Material besteht. Der Einfl. einer Wärmebehandlung wurde an einem *Stahl* mit 0,9% C in abgeschrecktem Zustand sowie nach anschließendem Anlassen bei 250, 450 u. 650° untersucht. Es kann ein neuer MEYER-Exponent abgeleitet werden. (*J. Inst. Metals* 77. 175—84. April 1950. Birmingham, Univ.) GOY. 6480

**R. Hoffmann**, *Einfache Methoden zur Erkennung von Härte- und Schleifrisen*. Bei großen, an einem dünnen Draht aufgehängten Teilen erzeugt ein Anschlagen mit einem metall. Gegenstand einen reinen u. hellen Klang. Ist ein Riß in dem Probestück, so ändert sich die Klangfarbe in einen dumpfen, unreinen u. kurz abklingenden Ton. Kleine sowie örtlich gehärtete Teile klingen nur schwach; hierfür wird die Ölkochprobe angewendet. Die Prüflinge werden 30 Min. in auf 70—90° erhitzte Transformatoröl gelegt, anschließend gesäubert u. in Talkum gewälzt. Sind Risse vorhanden, so färbt sich die Rißstelle nach kurzer Zeit durch das austretende Öl dunkel. (*Metalloberfläche* 4. Ausg. B 2. 39. März 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6480

**Kurt Fink**, *Der Dehnungsmessstreifen. Ein neuer Meßfühler für statische und dynamische Beanspruchungen von festen Körpern*. Das Verf. beruht darauf, daß bei der Dehnung eines Drahtes eine Änderung seines elektr. Widerstandes auftritt. Diese Erscheinung wird zur Messung mechan. Beanspruchungen von Bauteilen ausgenutzt, wobei der aus Widerstandsdraht bestehende Dehnungsmessstreifen fest mit dem Bauteil verbunden wird. Als Widerstandswerkstoff haben sich bes. bewährt *Konstantan* mit 60 (%) *Cu* u. 40 *Ni* sowie *Manganin* mit 84 *Cu*, 12 *Mn* u. 4 *Ni*. (*Z. Ver. dtsh. Ing.* 92. 89—94. 1/2. 1950. Düsseldorf, Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABEL. 6480

**Kurt Fink**, *Dehnungs- und Spannungsmessungen mit dünnen Widerstandsdrähten (Dehnungsmessstreifen)*. Berichtet wird über Verss. zur Herst. von Dehnungsgebern, die auf Grund der Widerstandsänderung bei der Dehnung von Drähten arbeiten. Die Meßverf. zur Best. von Dehnungen u. Spannungen mit Dehnungsmessstreifen wurden für stat. u. für dynam. Beanspruchungen besprochen. (*Arch. Eisenhüttenwes.* 21. 129—35. März/April 1950. Düsseldorf, Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABEL. 6480

**Kurt Fink**, *Eine dynamische Eichung von Dehnungsmessstreifen*. In einem zylindr. Stahlstab durch Stoß ausgelöste Stoßwellen wurden mit Dehnungsmessstreifen, einem Röhrenverstärker u. einem Elektronenstrahlzillographen photograph. aufgenommen. Der Vgl. des gemessenen mit dem berechneten Stoßwellenverlauf zeigt innerhalb der Meßgenauigkeit eine befriedigende Übereinstimmung. Der Dehnungsmessstreifen eignet sich daher auch für die Aufnahme von dynam. Beanspruchungen. Sowohl bei Zug- als auch bei Druckbeanspruchungen beträgt die obere Grenzfrequenz der verwendeten Dehnungsmessstreifen mindestens 50 kHz. (*Arch. Eisenhüttenwes.* 21. 137—42. März/April 1950. Düsseldorf, Max-Planck-Inst. für Eisenforschung.) HABEL. 6480

**Heinrich Gombel**, *Moderne Röntgenapparate für Materialuntersuchungen*. Überblick. (Vgl. C. 1950. II. 146.) (Werkstatt u. Betrieb 82. 404—07. Nov. 1949. Hamburg.) HABEL. 6484

**A. E. De Barr** und **B. Roberts**, *Die Bestimmung der Textur von gewalzten Blechen durch Röntgenstrahl-Beugungsaufnahmen*. Eine vollständige Information über die Walztextur von Blechen können von nur 3 oder 4 Beugungsaufnahmen erhalten werden,

wenn von allen angezeigten Beugungswerten Gebrauch gemacht wird. Bei Bedürfnis können Polfiguren konstruiert werden. Das Verf. wird an gewalztem Eisen-Blech erläutert, kann aber auch bei anderen Werkstoffen verwendet werden. Die Vorteile des Verf. gegenüber den üblichen Verff. für die Konstruktion der Polfiguren werden besprochen. (J. Iron Steel Inst. 164. 285—87. März 1950. Keen u. Nettlefolds Research Labor.)

HOCHSTEIN. 6484

**Herbert Hoff**, *Die technische und wirtschaftliche Bedeutung des Metallwalzverfahrens*. Überblick. Behandelt werden u. a. die Bildsamkeit (Plastizität) der Metalle, die Entw. der Walztechnik u. die Wrkg. des Walzens auf den Werkstoff. (Maschinenmarkt 56. Nr. 34/35. 4—8. 3/5. 1950.)

HABEL. 6490

**Karl A. Lohausen**, *Wärmebehandlung mit Infrarot-Strahlen in Industrie und Handwerk*. Überblick mit Schrifttumsangaben. (Z. Ver. dtsh. Ing. 92. 315—22. 1/5. 1950. Mülheim/Ruhr.)

HABEL. 6492

**J. Taylor**, *Die Kohlenstoffdiffusion und der Zementationsprozeß*. Die Aufkohlung von Stahl wird vom Standpunkt der C-Diffusion aus betrachtet. Mathemat. Lsgg. des FICKschen Gesetzes für verschied. Bedingungen werden zur Berechnung der Arten der C-Eindringungskurven verwendet. Es werden die Schwierigkeiten der Schätzung der Eindringtiefen erörtert, für den Fall, daß die Formen der errechneten Kurven verschieden sind. Es wird ein Verf. angegeben, mit dem die relativen akt. Aufkohlungs- u. Ausgleichzeiten berechnet werden können, wenn eine Verminderung der Oberflächen-C-Konz. der Einsatzschicht verlangt wird. Eine Reihe von Kurven, welche sich als sehr genaue Richtlinien bei experimentellen Zementationen erwiesen haben, faßt diese Werte zusammen. (J. Iron Steel Inst. 164. 257—64. März 1950. Glasgow, Royal Technical College.)

HOCHSTEIN. 6492

**Comp. de Produits Chimiques et Electrometallurgiques Alais, Froges et Camargue**, Paris, Frankreich, *Magnetische Trockensecheidung* pulverförmiger Stoffe in einem Elektromagnete umgebenden zylindr. Ringraum, durch den das Gut mittels eines der Aufgabevorrichtung nachgeschalteten Vibrationssiebtes in einem dünnen Rieselschleier hindurchgeleitet wird, dessen volumetr. Konz., d. h. das Verhältnis des wirklichen zum Ringraumvol., geringer als  $\frac{1}{100}$  ist. — Die magnet. Bestandteile werden aus dem Gut restlos ausgeschieden. — Zeichnung. (Schwz. P. 262 183 vom 27/9. 1946, ausg. 16/9. 1949. E. Prior. 12/10. 1945.)

WÜRZ. 6361

**Carnegie-Illinois Steel Corp.**, übert. von: **Joseph H. Wells** und **Philip J. Wilson jr.** Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Herstellung von Gichtstaubbriketts*. Als Bindemittel, vorzugsweise für Gichtstaub aus Ferromangan-Hochöfen, wird ein aus der Säurebehandlung von Koksofenleichtöl mit 60—66 Bé oder von niedrigsd. Teerfraktionen hervorgegangener u. wasserverd. Säureschlamm benutzt. Nach dem Verpressen wird die Feuchtigkeit verdampft. (A. P. 2 494 420 vom 9/10. 1947, ausg. 10/1. 1950.)

WÜRZ. 6377

**Ohio-Ferro Alloys Corp.**, Canton, übert. von: **Calbert L. Vance**, Columbus, O., V. St. A., *Zusetzen der Legierungselemente für graues Gußeisen im Kupolofen*. Entsprechende Ferrolegierungen (Cr, Ni, Si, Mn, Cu, Mo, P) werden zerstückelt, mit 5% Bindemittel aus Teer oder Pech vermengt u. daraus stark verdichtete Briketts gepreßt, die dem Kupolofen zugesetzt werden. (A. P. 2 478 345 vom 29/12. 1945, ausg. 9/8. 1949.)

HABEL. 6405

**Jackson Iron and Steel Co.**, Jackson, übert. von: **Arthur R. Elsea**, Columbus, O., V. St. A., *Graues Gußeisen mit hohem Silicium-Gehalt* enthält mindestens 5 (%) Si, 0,3—1 Cr u. 0,75—3 Cu. Vorzugsweise enthält es 2—3 (z. B. 2—2,6) C, 5,7—6,75 Si, 0,3—0,6 Cr u. 0,75—1,55 Cu. Als Beispiel ist genannt 2,2 C, 6,22 Si, 0,49 Cr u. 1,32 Cu. — Wachstumsfrei, zundersicher. — Diagramme u. Abbildungen. (A. P. 2 501 215 vom 23/9. 1947, ausg. 21/3. 1950.)

HABEL. 6405

**International Nickel Co., Inc.**, New York, N. Y., übert. von: **James Sebold Vanick**, Westfield, N. J., und **Edward James Bothwell**, New Brighton, N. Y., V. St. A., *Kochgerät für Nahrungsmittel* besteht aus Gußeisen mit 1,8—2,8 (%) Gesamt-C, davon 0,6—2,3 Graphit, 5—7 Si, 4—5,5 Cr u. 28—32 Ni oder aus Gußeisen mit 1,5—2,8 Gesamt-C, davon bis 1,2 in gebundener Form, 5—7 Si, 4—7 Cr u. 25—40 Ni. — Geringe Neigung zum Fleckigwerden u. durch die Nahrungsmittel angegriffen zu werden; hoher Widerstand gegen Ansetzen der Nahrungsmittel, gegen Werfen, Verziehen u. Brechen, leicht zu reinigen. (A. P. 2 489 471 vom 10/10. 1945, ausg. 29/11. 1949. Can. Prior. 5/9. 1945.)

HABEL. 6405

**Vadolt-Trust**, Vaduz, Liechtenstein, *Vergütung von Stahl*. Ein unlegierter Stahl mit 0,5—0,6% C, etwa 0,5% Mn u. etwa 2% Si (? der Referent) wird nach Erhitzen auf eine Härtetem. von etwa 900° während 9—12 Min. in einem Warmbad von 390—415° behan-

delt. — Hohe Dehnung bei großer Härte. (Schwz. P. 266 705 vom 27/11. 1947, ausg. 1/5. 1950.)  
HABEL. 6409

**Metals and Controls Corp.**, übert. von: Paul G. Chace, Attleboro Falls, Mass., V. St. A., *Korrosionsbeständiges Verbundmetall* für Thermostaten besteht auf der Seite mit niedrigem Ausdehnungskoeff. aus einer Fe-Legierung mit 0,01—0,2 (%) C, 0,2—0,6 Mn, 0,2—1,5 Si, 12—20 Cr u. 0,5—1,5 Cu u. auf der Seite mit hohem Ausdehnungskoeff. aus einer Cu-Legierung mit 0,5—4 Si u. 0,75—2,5 Sn. Beispiel: Fe-Legierung mit 0,05 C, 0,4 Mn, 1 Si, 16 Cr u. 1 Cu. — Abbildung. (A. P. 2 482 897 vom 23/6. 1941, ausg. 27/9. 1949.)

HABEL. 6411

**Metals and Controls Corp.**, übert. von: Paul G. Chace, Attleboro Falls, Mass., V. St. A., *Korrosionsbeständiges Verbundmetall* für Thermostaten besteht auf der Seite mit niedrigem Ausdehnungskoeff. aus einer Fe-Legierung mit 0,01—0,2 (%) C, 0,2—0,6 Mn, 0,2—1,5 Si, 0,12—20 Cr u. 0,5—1,5 Cu u. auf der Seite mit hohem Ausdehnungskoeff. aus einer Cu-Legierung mit 0,5—4 Si. Beispiel: Fe-Legierung mit 0,05 C, 0,4 Mn, 1 Si, 16 Cr u. 1 Cu; Cu-Legierung mit 3 Si. — Abbildung. (A. P. 2 482 898 vom 23/6. 1941, ausg. 27/9. 1949.)

HABEL. 6411

**Metals and Controls Corp.**, übert. von: Paul G. Chace, Attleboro Falls, Mass., V. St. A., *Korrosionsbeständiges Verbundmetall* für Thermostaten besteht auf der Seite mit niedrigem Ausdehnungskoeff. aus einer Fe-Legierung mit 0,01—0,2 (%) C, 0,2—0,6 Mn u. 12—20 Cr u. auf der Seite mit hohem Ausdehnungskoeff. aus einer Cu-Legierung mit 0,5—4 Si. Beispiel: Fe-Legierung mit 0,05 C, 0,4 Mn u. 16—20 Cr; Cu-Legierung mit 97 Cu u. 3 Si. — Abbildung. (A. P. 2 482 899 vom 23/6. 1941, ausg. 27/9. 1949.)

HABEL. 6411

**Metals and Controls Corp.**, übert. von: Paul G. Chace, Attleboro Falls, Mass., V. St. A., *Korrosionsbeständiges Verbundmetall* für Thermostaten besteht auf der Seite mit niedrigem Ausdehnungskoeff. aus einer Fe-Legierung mit 0,01—0,2 (%) C, 0,2—0,6 Mn u. 12—20 Cr u. auf der Seite mit hohem Ausdehnungskoeff. aus einer Cu-Legierung mit 0,15—1 Mn u. 0,5—4 Si. Beispiel: Fe-Legierung mit 0,05 C, 0,4 Mn u. 16 Cr; Cu-Legierung mit 98 Cu, 0,75 Mn u. 1,25 Si. — Abbildung. (A. P. 2 482 900 vom 23/6. 1941, ausg. 27/9. 1949.)

HABEL. 6411

**Armeo Steel Corp.**, O., übert. von: Paul A. Jennings, Baltimore, Md., V. St. A., *Gegenstände für hohe Temperaturen*, die hohe Warmhärte, geringe Kriecheigg. u. großen Korrosionswiderstand gegenüber Pb-haltigen Abgasen besitzen sollen, bestehen aus Stählen, die 0,05—1,5 (%) C, 12—25 Cr, 2—25 Ni u. 3—30 Co in solcher Zus. enthalten, daß die Stähle völlig austenit. sind; der Si-Geh. soll 0,20 nicht übersteigen; der S-Geh. kann 0,15—0,50, der P-Geh. bis 0,04 u. der Mn-Geh. bis 2 betragen. Beispiel: 0,05—1,5 C, 20 Cr, 15 Ni, 15 Co u. bis 0,2, vorzugsweise bis 0,1 Si. — Diagramm. (A. P. 2 496 246 vom 5/5. 1948, ausg. 31/1. 1950.)

HABEL. 6411

**Armeo Steel Corp.**, O., übert. von: Paul A. Jennings, Baltimore, Md., V. St. A., *Gegenstände für hohe Temperaturen*, die hohe Warmhärte u. Korrosionsfestigkeit gegenüber Pb-haltigen Abgasen besitzen sollen, bestehen aus Stählen, die 0,08—1,5 (%) C, 12—30 Cr u. 4—17 Mn in solcher Zus. enthalten, daß die Stähle völlig austenit. sind; der Si-Geh. soll 0,25 nicht überschreiten; 0,04—0,15 S u. bis 0,04 P können vorhanden sein. Beispiel: 0,9 C, 21 Cr, 15 Mn, bis 0,15 Si. — Diagramm. (A. P. 2 496 247 vom 4/8. 1948, ausg. 31/1. 1950.)

HABEL. 6411

**Armeo Steel Corp.**, O., übert. von: Paul A. Jennings, Baltimore, Md., V. St. A., *Ventile für Innenverbrennungsmaschinen*, die mit Pb-haltigen Abgasen in Berührung kommen, bestehen aus korrosionssicheren Stählen, die 0,08—1,5 (%) C, 12—30 Cr u. 2—35 Ni in solcher Zus. enthalten, daß der Stahl völlig austenit. ist; der Si-Geh. kann bis zu 0,20, vorzugsweise bis 0,10 betragen; der S-Geh. soll 0,15—0,50 u. der P-Geh. nicht über 0,04 sein. Beispiel: 0,4—1,5 C, 21 Cr, 12—15 Ni u. bis 0,2 Si. — Diagramm. (A. P. 2 496 245 vom 6/4. 1948, ausg. 31/1. 1950.)

HABEL. 6411

**Armeo Steel Corp.**, O., übert. von: Paul A. Jennings, Baltimore, Md., V. St. A., *Ventile für Innenverbrennungsmaschinen*, die mit Pb-haltigen Abgasen in Berührung kommen, bestehen aus korrosionssicheren Stählen, die 0,35—1 (%) C, 15—30 Cr, 4,5—20 Ni u. 1—4,5 Mo in solcher Zus. enthalten, daß der Stahl völlig austenit. ist; der Si-Geh. kann bis zu 0,15, vorzugsweise bis zu 0,09 betragen. Bevorzugtes Beispiel: 0,5 C, 21 Cr, 6,5 Ni, 2 Mo, < 0,09 Si. — Diagramm. (A. P. 2 496 248 vom 25/8. 1948, ausg. 31/1. 1950.)

HABEL. 6411

**Mond Nickel Co., Ltd.**, London, *Nickellegierungen*, die 12—35 (%) Cr, 0,5—5 Al, 1—5 Ti (Al + Ti mindestens 2,5 aber nicht über 6) u. als Rest Ni enthalten, weisen bei hohen Temp. gute Korrosionsbeständigkeit auf, haben gute allg. mechan. Eigg. u. sind widerstandsfähig gegen Fließen. Durch Zusatz von 0,001—0,2 Zr wird der Widerstand gegen Fließen wesentlich erhöht. Ferner können in den Legierungen noch vorhanden

sein: bis 15 Fe, 0,002—5 Nb, bis 2 Si, 5 Mo u./oder W, Metalloide der V. u. VI. Gruppe des Period. Syst. (S nicht über 0,007, P nicht über 0,025), nichtschädliche Elemente, wie Cu (bis 2), Desoxydationsmittel, wie Mn (2,5), Mg u. B, bis 3 Alkali u. Erdalkalimetalle (Ca u. Mg nicht über 0,15). Eine befriedigende Widerstandsfähigkeit gegen Fließen kann durch Lösungsglühen bei 1060—1200° während 1—2 Stdn. oder mehr (bis 24 Stdn.), Abschrecken in W. oder Öl u. Glühen zur Ausscheidungshärtung bei 700—815° während 4 oder 8—24 Stdn. hervorgebracht werden. Die Legierungen sind im gekneteten oder gegossenen Zustande bes. für Teile von Dampf- oder Gasturbinen zu verwenden. (Schwz. P. 265 571 vom 9/4. 1947, ausg. 1/3. 1950. A. Prior. 9/4. 1946.) MEYER-WILDHAGEN. 6435

**Mond Nickel Co., Ltd., London, Nickellegierungen mit hohem Widerstand gegen Fließen bei hohen Temperaturen und ihre Wärmebehandlung.** Der Grundlegierung, die z. B. aus 80 (%) Ni u. 20 Cr oder aus 60 Ni, 20 Cr, 20 Co oder aus 75 Ni, 15 Cr, 10 Fe mit bis 0,06% C besteht, wird so viel eines oder mehrerer der Zusatzmetalle Ti, Al, Si, Th, W, Mo zugesetzt, daß nach dem Lösungsglühen höchstens noch 2% des oder der Zusatzmetalle vorhanden sind, wie von der Grundlegierung in fester Lsg. bei hoher Temp. aufgenommen werden kann. Um das oder die Zusatzelemente in feste Lsg. zu bringen, wird die Legierung 24 Stdn. bei 1100° erhitzt, sodann schnell abgekühlt u. anschließend auf 800° wieder erhitzt, um einen Teil des bei 800° in fester Lsg. übersättigt vorhandenen Elementes in feiner Verteilung wieder auszuscheiden. Bes. geeignet sind z. B.: 80 Ni, 20 Cr mit 0,5 bis 4 Ti, 1—2,5 Si, 0,25—0,5 Al u. bis 0,05 C; 80 Ni, 20 Cr mit 0,5—1,5 Al; 60 Ni, 20 Cr, 20 Co mit 0,9—4 Ti, 80 Ni, 20 Cr mit 0,25—1 Th; 80 Ni, 20 Cr mit 17—21 Mo; 60 Ni, 20 Cr, 20 Co mit 14—19 Mo. — Diagramm. (Schwz. P. 263 343 vom 29/3. 1946, ausg. 16/11. 1949. E. Priorr. 20/6. 1941 u. 30/3. 1942.) MEYER-WILDHAGEN. 6435

**New Jersey & Zinc Co., New York, N. Y., übert. von: Frank S. Griffith, Palmerton, Pa., V. St. A., Gewinnung von Mangan durch Elektrolyse** in einer Zelle mit Diaphragma aus einem  $MnSO_4$  (z. B. 30—40 g/Liter) u.  $(NH_4)_2SO_4$  (z. B. 180 g/Liter) enthaltenden Elektrolyten, wobei dem Katholyten je 1 Liter 0,1—1 g einer organ. Säure aus der Gruppe Adipin-, Azelain-, Glutamin-, Glutar-, Malein-, Malon-, Phthal-, Bernstein- u. Aminobernsteinsäure zugesetzt sind. Der Zusatz der organ. Säure bewirkt eine Verbesserung der Qualität des abgeschiedenen Mn. (A. P. 2 497 725 vom 26/4. 1947, ausg. 14/2. 1950.)

MEYER-WILDHAGEN. 6437

**Albert W. Schlechten, Corvallis, William J. Kroll und Leland A. Yerkes, Albany, Ore., V. St. A., Raffination von Zirkonium.** Zur Gewinnung von Zr aus einer M., die durch Rk. von  $ZrCl_4$  mit Mg in Zr,  $MgCl_2$  u. überschüssiges Mg umgesetzt worden ist, wird der das Gemisch aus Zr,  $MgCl_2$  u. Mg enthaltende Tiegel in der Erhitzungszone mit der Öffnung nach unten auf einen Trichter aufgesetzt, durch den beim Erhitzen des Tiegels das  $MgCl_2$  abfließt. Durch das Erhitzen verdampft auch das Mg sowie ein Teil des  $MgCl_2$ . Die Dämpfe werden in der Kondensationszone der App. kondensiert. Das von  $MgCl_2$  u. Mg völlig befreite Zr bleibt also roher halbporöser Nd. in dem Tiegel zurück u. kann zur Weiterverarbeitung eingeschmolzen werden. — Zeichnung. (A. P. 2 482 127 vom 7/8. 1946, ausg. 20/9. 1949.)

MEYER-WILDHAGEN. 6437

**Crimora Research and Development Corp., Crimora, Va., übert. von: John J. McLaughlin, Chicago, Ill., V. St. A., Einbringen von Mangan in Magnesium und Magnesium-Legierungen** mit verhältnismäßig niedrigem F., die Zn u. Al enthalten. In die geschmolzene Metallmasse werden Briketts einer exothermen Mischung aus 5—10 (%)  $MnO_2$ , etwa 25 Mg u. Mn-Pulver als Rest eingetragen. An Stelle des in den Briketts enthaltenen Mg kann auch Al oder Ce verwendet werden. Statt des  $MnO_2$  können auch  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  oder  $Mn_3O_4$  oder andere Oxydationsmittel, wie Nitrate bes. von Na u. K, Chlorate, Perchlorate, Permanganate u. Dichromate benutzt werden. (A. P. 2 500 912 vom 20/12. 1944, ausg. 14/3. 1950.)

MEYER-WILDHAGEN. 6445

**Magnesium Electron Ltd., London, übert. von: Charles J. P. Ball, London, Francis A. Fox, Manchester, Alfred Clan de Jessup und Edward Frederick Emley, Clifton Junction Works, Manchester, England, Herstellung von Zirkon enthaltenden Magnesium-Legierungen** durch Umsetzung von geschmolzenem Mg (bei Abwesenheit nennenswerter Mengen von Al, Si, Mn, Co, Ni, Sn u. Sb) mit einer aus mindestens 5% Zr-Fluorid u. mindestens 2 Fluoriden von Li, Ba, Sr, Ca u. Mg bestehenden M., wobei die Fluoride in einem solchen Verhältnis (in oder ohne Anwesenheit von  $MgF_2$ ) vorhanden sein müssen, daß sie während der Legierungsbldg. bei Temp. von 750—900° fl. sind. Die Fluoridmasse kann noch wenigstens eins der Halogenosalze von Zn, Cd, Ce, Ag, Th, Ti, Cu, Bi u. Pb enthalten. Zur Herst. einer 0,7% Zr enthaltenden Mg-Legierung werden z. B. 6,4 lbs. (2,9 kg) einer Mischung aus Li-, Ca-, Ba- u. Sr-Fluorid im Verhältnis 28 : 24 : 40 : 8 mit 48 lbs. (21,8 kg) Zr-Oxyfluorid geschmolzen u. in die Schmelze werden 60 lbs. (27,2 kg) geschmolzenes Mg gegossen u. kräftig verrührt. (A. P. 2 497 529 vom 8/3. 1946, ausg. 14/2. 1950. E. Prior. 22/3. 1945.)

MEYER-WILDHAGEN. 6445

- Leslie Atchison, Introduction to Industrial Metallurgy. London: Macdonald and Evans. 1949. 30.—  
 George F. Comstock, Stephen F. Urban and Morris Cohen, Titanium in Steel. New York: Pitman Publ. Corp. 1949. (320 S.) \$ 7,50.  
 E. Crawford, Questions and answers on electric arc welding. Newnes. 1950. (112 S.) \$ 5,—. (Newnes, J. Q. and A. "Manuals.)  
 R. Burt. Schulze, Aluminium and Magnesium Design and Fabrication. New York, London: McGraw-Hill Book Co. 1949. (589 S.) \$ 64,—.

## IX. Organische Industrie.

H. Schmitz, *Sekundäre Alkylchloride und ihre Bedeutung als Lösungsmittel*. Die Eigg. von *Isopropylchlorid* (Kp. 36,5°) u. *sek. Butylchlorid* (Kp. 68,0°) werden denen der gebräuchlichsten niedrigsd. Lösungsm. gegenübergestellt. Die beiden heute leicht techn. darstellbaren Stoffe besitzen ein hohes Lösungsvermögen für Fette, Öle u. andere mit W. nicht mischbare organ. Stoffe. Von Vorteil bes. gegenüber Ae. ist ihre geringe Wasserlöslichkeit sowie der Umstand, daß sie keine Peroxyde bilden, wodurch sie für viele präparative Zwecke ideal erscheinen. (Angew. Chem. 62. 23. 7/1. 1950. Moers, Niederrhein.)

REITZ. 6600

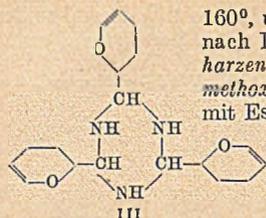
B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, J. A. Hinckley und E. E. Stahly, *Butadien aus Äthylalkohol*. (Vgl. C. 1949. II. 1338.) Das in USA gebräuchliche Zweistufenverf. zur Herst. von Butadien aus A., umfassend die Dehydrierung des A. zu Acetaldehyd mit nachfolgender Katalyse eines Gemisches von A. + Acetaldehyd zu Butadien wurde mit dem russ. Einstufenverf. verglichen. Die Prüfung erstreckte sich auf die Wirksamkeit der verschied. Katalysatoren. Es wurden bei dem Einstufenverf. 500, bei dem Zweistufenverf. 612 Katalysatoren geprüft. Die besten Katalysatoren für das Einstufenverf. waren Oxydgemische von Kieselsäure-Magnesiumoxyd-Tantaloxyd u. Kieselsäure-Magnesiumoxyd-Chromoxyd u. die besten bei 400—425° erhaltenen Ausbeuten 56% der Theorie im Vgl. zu 64% bei dem zweistufigen amerikan. Verf. u. der beträchtlich niedrigeren Temp. von 350°. (Ind. Engng. Chem. 42. 359—73. Febr. 1950. Pittsburgh, Pa., Mellon Institute.)

DIETL. 6600

O. Schmidt, *Verseifung von Nitropenta (Pentaerythrittetranitrat) zur Gewinnung von Pentaerythrit*. Vf. gibt eine Verbesserung des von H. FISCHER (Angew. Chem. 60. [1948.] 334) vorgeschlagenen Verf. zur Rückgewinnung von Pentaerythrit (I) aus dem Sprengstoff Nitropenta (II) an, die darin liegt, daß die Wasserzusatzmenge beim Verseifen auf 1/3 u. die Na<sub>2</sub>S-Menge auf die Hälfte red. wird u. daher kein H<sub>2</sub>S auftritt. Vf. gibt zu einer 60—70° warmen Lsg. von 2 Mol Na<sub>2</sub>S in 500 cm<sup>3</sup> W. im Laufe einer Stde. nach u. nach 1 Mol II. Bei jeder II-Zugabe tritt Gasentw. auf: NH<sub>3</sub>, kein H<sub>2</sub>S. Wenn alles II zugegeben ist, wird noch eine Stde. am Rückfluszkühler erhitzt. Nach Filtrieren der fast klaren, heißen Lsg. wird bis zur beginnenden I-Kristallisation eingedampft. Nach dem Abkühlen wird abgenutscht; Ausbeute: 74% der Theorie; F. 249—250°. Die Verseifung verläuft nach der Gleichung: C(CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> + 6 Na<sub>2</sub>S + 11 H<sub>2</sub>O = 3 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 NaOH + 4 NH<sub>3</sub>OH + C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>4</sub>. Unter dem Einfl. von NaOH u. NH<sub>3</sub>OH werden weitere 2 Mol II in I verwandelt, so daß sich ein Verhältnis 3 Mol II : 6 Mol Na<sub>2</sub>S = 1 : 2 ergibt. (Angew. Chem. 62. 22—23. 7/1. 1950. Aschau b. Kraiburg a. Inn.)

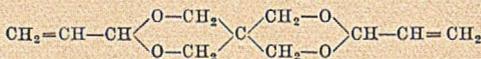
FREIHALD. 6600

H. Schulz und H. Wagner, *Synthese und Umwandlungsprodukte des Acroleins*. Die techn. Herst. von *Acrolein* (I) aus CH<sub>2</sub>O u. Acetaldehyd erfolgt in der Gasphase über auf 305—310° erhitztem alkalisiertem Silicagel; Ausbeute 72—82%. Analog werden *α-Methyl-* u. *α-Athylacrolein* erhalten. — Von I gelangt man über den *β-Methoxypropionaldehyd*, Kp.<sub>760</sub> 121°, D.<sub>15</sub> 0,956 (*β-Äthoxypropionaldehyd*, Kp.<sub>760</sub> 133°, D.<sub>15</sub> 0,932; *β-Butoxypropionaldehyd*, Kp.<sub>760</sub> 146—148°) u. die *β-Methoxypropionsäure*, Kp.<sub>12</sub> 103° (*β-Athoxypropionsäure*, Kp.<sub>10</sub> 112°) zu *Acrylsäuremethylester* u. durch katalyt. Hydrierung von I (Cu-Cd) zu *Allylalkohol*. Bei der Anlagerung von W. bzw. NH<sub>3</sub> an I u. anschließende Hydrierung entstehen *1,3-Propylenglykol* (u. andere Glykole) bzw. *1,3-Propylenediamin* (u. andere Amine). Die Addition von ClOH an I führt zu *2-Chlorpropanolal* (1,3). — *α,β-Dichlorpropionaldehyd* erleidet beim Erhitzen mit W. Zers. zu *α-Chloracrolein*. — Beim Erwärmen von I auf 140—160° erfolgt Dimerisation zu *2-Formyl-2,3-dihydro-γ-pyran* (II). Die dimeren Homologen von II, nämlich *2-Formyl-2,5-dimethyl-2,3-dihydro-1,4-pyran*, Kp.<sub>760</sub> 165°, D.<sub>20</sub> 0,9951, u. *2-Formyl-2,5-diäthyl-2,3-dihydro-1,4-pyran*, Kp.<sub>760</sub> 195°, D.<sub>20</sub> 0,9771, bilden sich bereits bei Zimmertemperatur. Aus II entstehen durch Hydratisierung *2-Oxyadipinaldehyd* (daraus durch katalyt. Hydrierung *1,2,6-Hexantriol* u. durch aminierende Hydrierung *2-Oxyhexamethylendiamin* (1,6), Kp.<sub>3</sub> 72—75°) u. durch Einw. von NH<sub>3</sub> ein trimeres *Aldimin* der Formel III, F. 125—126° (daraus durch Hydrierung *2-Aminomethyltetrahydropyran*, Kp.<sub>10</sub> 45—48°, u. *Bis-[tetrahydropyryl-2-methyl]-amin*, Kp.<sub>3</sub> 122—124°). — Während die Polymerisation von I zu techn. unbrauchbaren Harzen führt, liefert I mit Pentaerythrit cycl. Acetale (*Allylidenpentaerythrit*, F. 79—80°, Kp.<sub>2</sub>



III

Kp.<sub>0,5</sub> 200—204°. (Angew. Chem. 62. 105—18. 7/3. 1950. Frankfurt/Main, Forschungslabor. der Degussa.)



IV

NOUVEL. 6600

Canadian Celanese Ltd., Montreal, Can., und Henry Dreyfus, London, übert. von: Peter James Thurman und John Downing, England, Herstellung von 1.1.2-Trichloräthan aus Vinylchlorid in Form eines Flüssigkeitsgemisches mit 1.1.2-Trichloräthan als Verdünnungsmittel durch Einleiten von Chlor bei 30—50° unter Kühlung. Nach beendeteter Rk. wird das überschüssige Chlor mit einer wss. Alkalilsg. entfernt u. danach das 1.1.2-Trichloräthan fraktioniert destilliert. (Can. P. 463 525 vom 3/8. 1944, ausg. 7/3. 1950. E. Prior. 22/9. 1943.) F. MÜLLER. 510

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Can., und E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Wel., übert. von: John Richard Roland, Wilmington, Del., V. St. A., Herstellung eines Äthylen-Polyhaloäthylenreaktionsproduktes der Formel  $Cl(CH_2CH_2)_n \cdot CCl_2$  ( $n = 2-100$ ) durch Rk. von Äthylen mit Tetrachloräthylen bei 25—150° u. 20—1000 at in Ggw. von Benzoylperoxyd. So kann die Verb.  $Cl(CH_2)_3CCl \cdot CCl_2$  hergestellt werden (Can. P. 462 853 vom 11/8. 1944, ausg. 31/1. 1950.) PANKOW. 520

Camille Dreyfus, New York, übert. von: Joseph E. Blutworth, Harry A. Truby jr. und Max O. Robeson, V. St. A., Herstellung von Propionsäure durch elektrochemische Oxydation von Propylen unter der Einw. eines elektr. Stromes in einer 1—50%ig. wss.  $H_2SO_4$  bei 40—120° F in Ggw. eines Oxydationskatalysators, wie  $HgO$ ,  $AgNO_3$  oder  $AlCl_3$ . Die anod. Stromdichte beträgt 5—50 Ampères sq. foot bei Verwendung von Pb-Elektroden. (Can. P. 464 239 vom 15/2. 1946, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 20/3. 1945.) F. MÜLLER. 810

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Russell T. Dean und Edwin O. Hook, V. St. A., Herstellung von  $\beta$ '-Thiodipropionsäure durch Umsetzung von Acrylsäure (I) mit  $Na_2S$  in wss. Lsg. in einem alk. Medium bei einem  $pH$  größer als 9 u. bei 90—110°. Man verwendet auf 1 Mol I etwa 2 Mol  $Na_2S$ . Einwirkungszeit etwa 1½ Stunden. (Can. P. 464 285 vom 25/9. 1943, ausg. 11/4. 1950. A. Prior. 29/8. 1942.) F. MÜLLER. 810

Colgate-Palmolive-Peet Co., Jersey City, N. J., übert. von: Emil Edward Dreger, Summit, N. J., und John Ross, New York, N. Y., V. St. A., Stabile ungesättigte Fettsäuren erhält man aus halogensubstituierten aliph. Carbonsäuren mit mindestens 3 C-Atomen durch Behandeln mit trockenem Wasserdampf in Ggw. von Alkali u. Abwesenheit von fl. W. in  $O_2$ -freier Atmosphäre bei Temp. oberhalb des F., aber unterhalb des Zersetzungspunkts der entsprechenden Alkalisalze. Monochlorsubstituierte Fettsäuren mit 16—18 C-Atomen z. B. werden mit der doppelt äquimol. Menge Alkali bei 250—300° in ungesätt. Säuren übergeführt. (Can. P. 463 910 vom 9/3. 1940, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 13/4. 1939.) GANZLIN. 810

Canadian Industries Ltd., Montreal, Can., und E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: John R. Roland und Jesse Harmon, V. St. A., Herstellung von langkettigen Fettsäureanhydriden durch Einw. von Äthylen auf ein Carbonsäureanhydrid, z. B. auf Propionsäureanhydrid in Ggw. einer Halogenverb., welche mit einem Alkali-hydroxyd behandelt, ein Alkalihypohalogenid bildet, z. B. N-Chlortoluolsulfonamid-Na, bei 100—400° unter Druck. (Can. P. 462 365 vom 12/4. 1945, ausg. 10/1. 1950.) F. MÜLLER. 810

Comp. Française Thomson-Houston (Erfinder: Harry F. Miller und Ralph G. Flowers), Frankreich, Herstellung von komplexen Estergemischen in Gelform, bestehend aus Silicaten oder Boraten des Ricinusöles oder von hydriertem Ricinusöl. Man geht aus von den niederen Alkylestern der Borsäure oder der Orthokieselsäure, welche mit der 1,5—2,5 mol. Menge des Öles bei 125—175° erhitzt u. dabei umgesetzt werden. Es entsteht eine weiche bis feste M. in Gelform, welche das Dielektricum, zum Undurchlässigmachen u. als Isoliermittel geeignet ist. — 40 (Teile) Orthokieselsäureäthylester werden mit 470 hydriertem Ricinusöl (Mol-Verhältnis: 1 zu 2,6) 72 Stdn. bei 150° erhitzt. Man erhält dabei ein festes Gel. — Ebenso werden 36,5 (Teile) Borsäuretriäthylester mit 466 Ricinusöl (Mol-Verhältnis: 1 zu 2) 65 Stdn. bei 150° erhitzt. Es entsteht ein weiches Gel. (F. P. 955 359 vom 5/8. 1947, ausg. 11/1. 1950. A. Prior. 19/4. 1946.) F. MÜLLER. 810

**Shell Development Co., San Francisco, Calif.,** übert. von: **Norman B. Wilson, V. St. A.,** *Reinigen von aliphatischen Dicarbonsäuren* mit wenigstens 16 C-Atomen, z. B. von Alkylbersteinensäuren, welche erhalten werden durch Kondensation von Maleinsäureanhydrid mit einem Monoolefin, durch Lösen der Dicarbonsäure in einem stabilen neutralen organ. Lösungsm. mit einem Kp. oberhalb 150° zu einer 0,25–20,0%ig. Lösung. Diese Lsg. wird mit einem inerten Gas bei 100–120° geblasen. Der dabei entstehende Nd. wird von der Lsg. getrennt. Vgl. A. P. 2 402 825; C. 1947. 1914. (Can. P. 464 215 vom 19/6. 1943, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 3/5. 1943.) F. MÜLLER. 820

**Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa.,** übert. von: **David R. Merrill, Morestown, N. J.,** und **William A. Perry, Bristol, Pa., V. St. A.,** *Katalytische Synthese von Cyanwasserstoff* aus KW-stoffen, NH<sub>3</sub> u. O<sub>2</sub>. Durch Absorption mittels akt. Kohle von KW-stoffen mit mehr als 2 C-Atomen u. dem 7,5% übersteigenden C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Anteil bereitetes Erdgas wird mit solchen Mengen Luft u. NH<sub>3</sub> vermischt, daß das Gemisch 1,2–1,45 Mol O<sub>2</sub> u. 1,15–1,35 Mol C auf 1 Mol NH<sub>3</sub> u. 1,05–1,15 Mol O<sub>2</sub> auf 1 Mol C enthält, u. bei 1025–1150° über den Katalysator geleitet. (Can. P. 462 542 vom 26/1. 1949, ausg. 17/1. 1950. A. Prior. 27/3. 1948.) SCHREINER. 890

**Merek & Co., Inc., V. St. A.,** *Herstellung von Threonin und seinen Homologen.* Auf eine Verb. der untenst. Formel A (R = Alkyl, Aryl oder Aralkyl, R' = Alkyl, Aryl, Aralkyl oder H, Y = ein leicht zu CO<sub>2</sub>H hydrolysierbares organ. Radikal) läßt man in Ggw. eines Hydrierungskatalysators H<sub>2</sub> einwirken u. behandelt das entstandene rac. stereoisomere Gemisch der

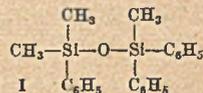
$$\begin{array}{ccc} \text{R}-\text{CO}-\text{CH}-\text{Y} & \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{Y} & \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{Y} \\ | & | \quad | & | \quad | \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{R}' & \text{OH} \quad \text{NH}-\text{CO}-\text{R} & \text{O} \quad \text{N} \\ \text{A} & \text{B} & \text{C} \\ & & \text{C} \\ & & | \\ & & \text{R} \end{array}$$

Das hierbei entstandene Oxazolinderiv. der Formel C

(Y = Methyl- oder Äthylester, Nitril oder Amid) hydrolysiert man zum Threonin. Als Dehydrations- u. Ringschließmittel verwendet man SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder PCl<sub>3</sub>, die Hydrolyse bewirkt man durch Erhitzen mit W., HCl oder Alkalilsg., als Katalysator benutzt man RANEY-Ni oder Platinoxyd. Zur Herst. von dl-Threonin hydriert man α-Acetamino-β-ketobuttersäuremethylester in Ggw. von RANEY-Ni, behandelt das erhaltene Gemisch der stereoisomeren α-Acetamino-β-oxybuttersäuremethylester mit PCl<sub>5</sub> u. hydrolysiert das entstandene 2,5-Dimethyl-4-(carbonethoxy)-oxazolinchlorhydrat zu dl-Threonin. Ähnlich verläuft das Verf. mit dem Äthylester. (F. P. 952 775 vom 6/9. 1947, ausg. 23/11. 1949. A. Prior. 6/9. 1946.) FRANZ. 940

**Corning Glass Works,** übert. von: **James F. Hyde, Corning, N. Y., V. St. A.,** *Herstellung von organischen Siloxanen,* welche die Gruppierung =Si=, R, R'Si= u. R'', R''', R''''Si—, wie (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Si= u. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si—, enthalten u. in welchen die Si-Atome durch ein Sauerstoffatom miteinander verbunden sind. In den obigen Formeln sind die R-Reste einwertige KW-stoffreste, welche mit C an Si gebunden sind. (Can. P. 464 313 vom 26/8. 1944, ausg. 11/4. 1950. A. Prior. 20/3. 1944.) F. MÜLLER. 950

**Corning Glass Works,** übert. von: **James F. Hyde, Corning, N. Y., V. St. A.,** *Herstellung von Organodisiloxanen* aus Monosilanen, welche drei einwertige KW-stoffreste an Si gebunden enthalten u. in welchen die restliche Si-Valenz durch einen hydrolysierbaren Rest gebunden ist, z. B. durch ein Halogenatom oder durch einen Alkoxyrest. Das Verf. besteht darin, daß zwei voneinander verschied. Silane der genannten Art miteinander gemischt werden, worauf eine Hydrolyse u. anschließend eine Kondensation der Hydrolyseprodd. stattfindet. Es werden dabei unsymm. Organodisiloxane gewonnen. — Z. B. geht man aus von einem Gemisch von Tribenzylchlor-silan u. Trimethyläthoxysilan u. erhält dabei *Triphenyltrimethyldisiloxan* von der Formel I. (Can. P. 464 158 vom 11/11. 1943, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 26/2. 1942.) F. MÜLLER. 950



**Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Ontario, Can.,** übert. von: **Robert O. Sauer, Schenectady, N. Y., V. St. A.,** *Herstellung von Polyorganohalogenpolysiloxanen.* KW-stoff-substituierte Polysiloxane u. Halogensilane der allg. Formel R<sub>n</sub>SiX<sub>4-n</sub>, worin R einen einwertigen KW-stoffrest, X ein Halogenatom u. n eine ganze Zahl (0, 1, 2, 3) bedeutet, werden bei mindestens Raumtemp. miteinander umgesetzt, z. B. ein Dimethylsilicon mit Dimethyldichlorsilan bei erhöhter Temp. u. in Ggw. einer kleinen Menge HCl u. Fe-Halogenid, oder Hexamethyldisiloxan mit Tetrachlorsilan u. Trimethylchlorsilan bei mindestens Raumtemperatur. (Can. P. 462 996 vom 26/6. 1945, ausg. 7/2. 1950.) GANZLIN. 950

**Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Ontario, Can.,** übert. von: **John R. Elliott, Schenectady, N. Y., V. St. A.,** *Stabilisieren von flüssigen Organopolysiloxanen* durch Zusatz eines Fe-, Co-, Ni- oder Cu-Salzes einer organ. Carbonsäure. Der Stabili-

sator kann auch als Fe-Salz einer aliph. Carbonsäure mit 4—14 C-Atomen Substituent eines KW-stoff-substituierten Polysiloxans sein. (Can. P. 462 999 vom 7/8. 1947, ausg. 7/2. 1950.) GANZLIN. 950

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: Rob Roy McGregor und Earl Leathan Warrick, V. St. A., *Stabilisieren von Organosiloxanen*, bes. von fl. Methylsiloxanen, wie  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , durch Zusatz einer geringen Menge eines Phenylamins, wie Phenyl-2-naphthylamin, 2,4-Diaminodiphenylamin, N,N-Diphenyl-1,4-phenylendiamin, Tetrahydrophenyl-2-naphthylamin. (Can. P. 464 159 vom 23/3. 1945, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 22/6. 1944.) F. MÜLLER. 950

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: Rob Roy McGregor und Earl Leathan Warrick, V. St. A., *Stabilisieren von Organosiloxanen*, bes. von  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ , durch Zusatz von Polyoxybenzolverb., z. B. 3-Methyl-, tert.-Butyl- oder Cyclohexylbrenzcatechin, 2-Phenylhydrochinon u. 4-Phenylbrenzcatechin. — Andere Stabilisierungsmittel sind arom. Oxyamine, z. B. p-Aminophenol, p-Oxy-N-monobenzylanilin, p-Oxy-N,N-dibenzylanilin u. 4-Oxydiphenylamin — ferner  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthol — oder aliph. Amine, z. B. Triämylamin, Äthylphenyläthanolamin, Diäthanolamin u. Triäthanolamin. (Can. P. 464 314, 464 315, 464 316 u. 464 317 vom 23/3. 1945, ausg. 11/4. 1950. A. Prior. 22/6. 1944.) F. MÜLLER. 950

Solvay Process Co. in Allied Chemical & Dye Corp., New York, N. Y., übert. von: Frank Porter, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Phenolreinigung*. Um dem durch Oxydation in Dampfphase aus Bzl. oder Toluol erhaltenen Phenol bzw. Kresol wasserunlös. Verunreinigungen zu entziehen, wird das Rohprod. in Ggw. von soviel W., um die Phenole fl. zu halten (Mischungsverhältnis 3:1 bis 20:1), mit niedrigsd. aliph. oder cycloaliph. KW-stoffen, z. B. Petroleumnaphtha, halogenierte KW-stoffe, gut durchmischt oder im Gegenstrom in Kontakt gebracht, organ. Lösungsm. u. wss. Phenolphase voneinander getrennt u. aus der letzteren W. u. anhaftendes organ. Lösungsm. durch Dest. beseitigt. (Can. P. 463 811 vom 13/8. 1942, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 11/10. 1941.) GANZLIN. 1020

Svit, narodni podnik, Gottwaldow, Tschechoslowakei, *o-Butylphenol (I)*. Man behandelt 208 (g) Vinylacetylen in Ggw. von 5 Essigsäure u. 1 Cu-Acetat bei einem Maximaldruck von 20 at u. bei 40° mit 292 trockenem HCl. 188 des entstandenen 1,3-Dichlorbuten-(2) werden in 1 Stde. unter ständigem Rühren bei -5° zu trockenem Na-Phenolat getropft. Nach Auswaschen mit dest. W., Abdest. des Bzl. u. Ausschütteln mit 5%ig. HCl werden 258 rohes *o-Chlorcrotylphenol (II)* gewonnen. 36 II werden mit 8,5 NaOH, 10 cm<sup>3</sup> W., 60 cm<sup>3</sup> Methanol u. 1,5 RANEY-Ni gemischt u. 3 Stdn. bei 85 at u. 65° hydriert. Ausbeute: 27,8 I, Kp.<sub>5</sub> 103°. (Schwz. P. 263 977 vom 16/5. 1946, ausg. 16/12. 1949.) LANGER. 1020

Ontario Paper Co. Ltd., Thorold, übert. von: Charles A. Sankey und Harry Bordon Marshall, St. Catharine's, Ontario, Can., *Vanillin (I)* gewinnt man aus einer alkal., bes. ligninhaltigen Rückstandslsg. durch Extraktion mittels eines Alkohols, der mit W. zwar mischbar, aber mit einer verd. wss. Lsg. von Alkalien nicht mischbar ist. Bes. brauchbar ist der tert. Butylalkohol. Man erhält das I als Alkalisalz. (A. P. 2 489 200 vom 28/9. 1946, ausg. 22/11. 1949. Can. Prior. 26/7. 1946.) G. KÖNIG. 1050

Union Oil Co. of California, Los Angeles, Calif., übert. von: Adalbert Farkas und Arthur Stribley jr., Long Beach, Calif., V. St. A., *Herstellung von Kohlenwasserstoffperoxyden*. Gesätt., cycl. KW-stoffe (I) mit 4—8 C-Atomen im Ring werden in fl. Zustand durch O<sub>2</sub>-haltiges Gas bei 150—325° F u. n. oder (bis auf 500 lbs/sq.in.) erhöhtem (um die fl. Phase aufrecht zu erhalten) Druck oxydiert höchstens bis zu einem Säuregrad, der ca. 10,7  $\mu\text{g}$  KOH/cm<sup>3</sup> entspricht. Dabei entstehen wesentliche Mengen R—O—O—H (R = I, hauptsächlich Cyclopentyl mit 1—2 Methylgruppen). Die Oxydation wird in Ggw. einer genügenden Menge eines bas. reagierenden Stoffes (Erdalkalimetalle), bas. reagierende Verb. der Alkali- u. Erdalkalimetalle sowie der Metalle der Fe-Gruppe u. der rechten Spalte der 2. Gruppe des Period. Syst.), der mit den durch die Oxydation entstehenden Säuren Salze bildet, durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit der wss. Lsg. einer bas. reagierenden Verb. von K, Na, Li, Ca, Ba, Sr oder Mg behandelt, die mit dem R—O—O—H das entsprechende Metallsalz liefert, das vom nicht-umgesetzten I abgetrennt u. durch Ansäuern in (wasserunlös.) R—O—O—H zurückverwandelt wird, das sich als hochprozentige, ölige Schicht abscheidet. (Can. P. 462 564 vom 3/5. 1945, ausg. 17/1. 1950. A. Prior. 17/2. 1944.) SCHREINER. 1820

Imperial Chemical Industries, Ltd., London, und Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Can., übert. von: John St. H. Davies, Blackley, Ensland, *Herstellung von Tri-p-anisylbromäthylen* aus Tri-p-anisyläthylen durch Behandlung mit Br<sub>2</sub> in geringem Überschuß in Ggw. eines organ. Lösungsm., wie Pyridin, Essigsäure, Chlf. oder Äther. (Can. P. 464 184 vom 4/11. 1942, ausg. 4/4. 1950.) F. MÜLLER. 2220

**Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc**, Paris, Frankreich (Erfinder: Raymond-Etienne Paul und Serge Tehelitcheff), *Herstellung von Derivaten des 3,5-Dioxyppiperidins* aus 1,2-Epoxy-4-alkoxy-5-halogenpentanen u. prim. Aminen. Die neuen Verbb. können zur Herst. pharmaceut. u. anderer Prodd. verwendet werden. — Man erhitzt 58,5 (g) 1,2-Epoxy-4-methoxy-5-brompentan (I) (aus 1-Brom-2-methoxy-4-penten (II) in Chlf. mit Perbenzoesäure, Kp.<sub>6</sub> 92—95°; II aus 1,4-Pentadien u. N,N-Dibrom-p-toluolsulfonamid in CH<sub>3</sub>OH, Kp.<sub>30</sub> 74—76°) u. 33 CH<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub> im Einschlußrohr 1 Stdn. lang auf 100°, löst in wenig gesätt. wss. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg., nimmt das abgeschiedene Öl in Bzl. auf, trocknet u. erhält durch Dest. 31 g *1-Methyl-3-oxo-5-methoxyppiperidin*, Kp.<sub>6</sub> 105—107°; durch Behandeln mit HBr in Essigsäure usw. in an sich bekannter Weise: *1-Methyl-3,5-dioxyppiperidin*, Kp.<sub>3</sub> 131—132°. — Analog aus I u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH<sub>2</sub>: *1-Äthyl-3-oxo-5-methoxyppiperidin*, Kp.<sub>7</sub> 115—116°, u. *1-Äthyl-3,5-dioxyppiperidin*, Kp.<sub>4</sub> 136—137°, F. 121°; aus I u. Anilin: *1-Phenyl-3-oxo-5-methoxyppiperidin*, Kp.<sub>5</sub> 190—192°. (F. P. 956 404 vom 7/11. 1947, ausg. 31/1. 1950.)

GANZLIN. 3221

**Ciba Pharmaceutical Products Inc.**, Summit, N. J., V. St. A., übert. von: Hans Kaegi, Basel, und Karl Miescher, Riehen, Schweiz, *Herstellung von 4-Aryl-4-carbalkoxyppiperidinen* durch Erhitzen von 4-Arylpiperidin-4-carboxybetainen auf Temp. von ca. 200—250°. — 21 g *1,1-Dimethyl-4-phenylpiperidin-4-carboxybetain* werden in einem Fraktionierkolben (Luftbad) bei 10—15 mm Hg auf 250° erhitzt. Es dest. ein gelbes Öl ab, das erhärtet. Nach weiterer Reinigung durch fraktionierte Dest. bei hohem Vakuum erhält man den *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester*, F. 62—63,5°. Als Ausgangsmaterial für die Herst. des Betains wird das 1,1-Dimethyl-4-phenyl-4-cyanpiperidiniumbromid verwendet. das dann verseift u. mit Alkalien behandelt wird. — Es werden ferner dargestellt: der *1-Äthyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylester*, Kp.<sub>0,07</sub> 116°; der entsprechende *Methylester*, F. (Hydrochlorid 204°); der *1,2-Dimethyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäuremethylester*, Kp.<sub>0,1</sub> 111°, der *1-Methyl-4-phenylpiperidin-4-carbonsäurebenzylester*, F. (Hydrochlorid) 172°; der entsprechende *Allylester*, Kp.<sub>0,05</sub> 119°, u. der *1-Methyl-4-p-tolylpiperidin-4-carbonsäuremethylester*, Kp.<sub>0,15</sub> 119°. — (A. P. 2 486 795 vom 7/5. 1945, ausg. 1/11. 1949. Schwz. Prior. 28/8. 1940.) BRÖSAMLE. 3221

**Koppers Co., Inc.**, Pittsburg, Pa., übert. von: Harry A. Kjelman, Steubenville, O., V. St. A., *Reinigung von Isochinolin (I)*. Das Rohprod. wird getrocknet u. dest., wodurch es einen Erstarrungspunkt von 8—12° erhält; dann wird es etwas unter 0° abgekühlt, wobei es sich zu einer halbf. M. verfestigt. Nun wird die Mutterlauge von dem festen I abgetrennt. Sie wird auf —10 bis —20° abgekühlt, wodurch weiteres Iausgefroren wird, das nach Erwärmen der M. auf 5—10° durch Zentrifugieren abgetrennt wird. — Das gereinigte Prod. hat nach einer Reinigungsoperation einen F. von 20—23°; wiederholt man diese, so schm. das I bei 24—25°. (A. P. 2 483 420 vom 8/3. 1946, ausg. 4/10. 1949.)

BRÖSAMLE. 3221

**American Cyanamid Co.**, V. St. A., *Herstellung von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (I)* aus 2,4-Diamino-5-nitroso-6-oxypyrimidin (II) durch Red. mit Zn-Staub (III) u. Ammoniak (IV) in wss. Suspension bei Temp. zwischen 45 u. 90°. Man verwendet zweckmäßig 1,1 (Gewichtsteile) III auf 1 II u. 2—4 einer 28%ig. wss. NH<sub>4</sub>OH-Lösung. Beim Ausfällen von I mit HCl aus der Mutterlauge erhält man bei pH 5 eine sehr schwer lösl. Komplexverb. mit ZnCl<sub>2</sub>, die zur Reinigung von I bes. geeignet ist. — Ein auf 50° erwärmter Brei aus 2,7 (Gewichtsteilen) einer 28%ig. Lsg. von IV, 1,1 III u. 10 W. wird langsam mit 1 II versetzt. Dabei steigt die Temp. auf 65° an u. wird bis zur Beendigung der Red. aufrechterhalten. Danach wird ein Überschuß an IV unter red. Druck beseitigt u. dem auf 40° abgekühlten Gemisch bis zu pH 1,5—2 konz. HCl zugesetzt, dann filtriert u. oder dekantiert, u. die klare Lsg. auf 100 (Volumenteile) mit 7,5 konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach Abkühlen auf 10° scheidet sich das I-Sulfat ab; bei 50—60° getrocknet erhält man ein Monohydrat, bei 100° ein wasserfreies Produkt. — Wird an Stelle des H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zusatzes mit NaHCO<sub>3</sub> auf pH 5 eingestellt, so scheidet sich eine noch neue *Komplexverb. aus* äquimol. Mengen I u. ZnCl<sub>2</sub> ab, die ½—1 Mol W. enthält, u. sich beim Erhitzen, ohne zu schm., zersetzt. — 2 weitere Beispiele. (F. P. 952 878 vom 11/9. 1947, ausg. 25/11. 1949. A. Prior. 20/9. 1946.)

GANZLIN. 3252

**Merek & Co., Inc.** (Erfinder: Ralph Mazingo und Gunther S. Fonkin), V. St. A., *Herstellung von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin* durch katalyt. Hydrierung von 2,4-Diamino-5-nitroso-6-oxypyrimidin in Ggw. einer wss. alk. Lsg., z. B. von NaOH bei Temp. unterhalb 75°. Als Katalysator dient Pd, Pt oder RANEY-Nickel, gegebenenfalls auf einem Träger wie akt. Kohle. — Das 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin dient als Zwischenprod. für die synthet. Herst. von *Folsäure*. (F. P. 955 539 vom 13/11. 1947, ausg. 13/1. 1950. A. Prior. 13/11. 1946.)

F. MÜLLER. 3252

**Ridbo Laboratories Inc.** (Erfinder: N. L. Kalman und Anna Kalman), V. St. A., *Abtrennung von Harzsäuren aus Harzen und Schwerölen* in Form des Cyclohexylaminsalzes

Das Ausgangsmaterial wird in einem organ. Lösungsm. gelöst, in welchem auch die Harzsäuren lösl. sind, z. B. in Solventnaphtha, PAe. oder Terpentinöl. — 100 g eines harzsäurehaltigen Materials (SZ. 148; JZ. 62,7) werden in 400 g Solventnaphtha gelöst u. dazu werden 27,2 g Cyclohexylamin gegeben. Dabei bildet sich das Cyclohexylaminsalz der Säure, welches sich abscheidet. Man erhält 101,8 g Trockenprodukt. (F. P. 956 110 vom 1/12. 1947, ausg. 25/1. 1950. A. Prior. 12/12. 1946.) F. MÜLLER. 3900

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

—, *Aus synthetischem Ausgangsmaterial erzeugte Kunstseiden*. Einzelheiten über die färber. Vorgänge. (Dtsch. Textilgewerbe 52. 198—200. 20/4. 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Reibunechte Wollstückware*. Reibunechte Wollstückware kann durch Nachbehandlung auf der Waschmaschine bei Raumtemp. mit *Ultravon W* verbessert werden. Gut geeignet für Mischgewebe. (Ciba-Rdsch. 1949. 3189. Juni.) P. ECKERT. 7020

F. Reichart, *Vermeidung von Fleckenbildung im Küpdruck*. Zur Vermeidung der Fleckenbildg. durch Abklatschen schwer reoxydierbarer Küpenfarbstoffe bei der Fertigstellung gedämpfter Drucke behandelt man die Drucke nach dem Dämpfen bei Raumtemp. 20 Min. mit 0,5—1% *Lyofix SB konz.*, oxydiert anschließend mit 3 g/Liter Naperborat u. verfährt dann wie üblich. (Ciba-Rdsch. 1949. 3190. Juni.) P. ECKERT. 7022

E. Atherton und I. Seltzer, *Untersuchungen über das Ausbleichen einfacher Monoazofarbstoffe*. 9 Azofarbstoffe (Kupplungsprodd. aus  $\alpha$ -Naphthylamin u. Anilinderivv.) wurden aus aceton. Lsg. in Filme aus Celluloseacetat eingebettet u. photochem. untersucht. Zur Auswertung führen Vf. den Begriff der Abbauwirksamkeit (destruction efficiency) ein:  $D = q/E$ , wobei  $q$  diejenige Farbstoffmenge bedeutet, welche durch die Absorption der Energie  $E$  zerstört wird. Es wurden Zusammenhänge zwischen der Konst. der Farbstoffe u. den  $D$ -Werten festgestellt. Bei den  $m$ - u.  $p$ -substituierten Farbstoffen laufen die  $D$ -Werte den Dissoziationskonstanten der entsprechenden Benzoesäuren antibat. Die erste Stufe des photochem. Abbaus soll in der Bldg. eines Azoxyderiv. bestehen. Zur Standardisierung der Belichtung dient ein Meßgerät (Lichtfluß-Zeit-Integrator), welches die Lichtenergie über eine Photozelle zu messen erlaubt. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 629—38. Dez. 1949. Manchester, Engl., Imp. Chem. Ind. Ltd.) ZAHN. 7026

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Wasserlösliche organische Stickstoffverbindungen*. Man setzt *Diäthylentriamin* (I) mit *Phenylbiguanid* (II) unter Wasserausschluß bei erhöhter Temp. unter Abspaltung von  $NH_3$  um. Erhitzt man z. B. ein Gemisch aus 177 g II u. 103 g I nach Maßgabe der eintretenden  $NH_3$ -Entw. zuerst auf 110°, dann 5—8 Stdn. auf 140—160°, gießt die gelbrote M. auf Bleche u. pulverisiert sie nach dem Erstarren, so erhält man ein wenig wasserlösl. Pulver mit bas. Eigg., das ebenso wie seine Salze, gegebenenfalls zusammen mit wasserlösl. Cu-Salzen, befähigt ist, die *Echtheit der Färbungen mit substantiven Farbstoffen* zu verbessern. Zum gleichen Zweck eignen sich auch die analog hergestellten Prodd. aus: I-Carbonat u. Dicyandiamid (III), nach Überführung in das  $H_2SO_4$ -Salz ein helles, wasserlösl. nicht hygroskop. Pulver; Polyäthylenpolyamin-gemisch (durch Dest. des Reaktionsprod. aus Äthylchlorid u.  $NH_3$ ; Kp.<sub>10-12</sub> 103—220°) u. III, bas., hellgelbe, wasserlösl. M.; I, Kp. 205—207°, u. III, F. 38—42°, bas., hellgelbe, wasserlösl. M., auch zum *Animalisieren von Cellulosefasern* u. zur *Fällung von sauren Farbstoffen* aus ihren Lsgg. geeignet; I u. Guanidincarbonat, bas., hellgelbe, wasserlösl. Masse. (Schwz. PP. 261 048 vom 17/12. 1946; 261 049 vom 23/10. 1947; 261 050—261 052 vom 3/12. 1946, sämtlich ausg. 1/8. 1949. — Sämtlich Zusatz zu Schwz. P. 253 709.) STARGARD. 7021

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *o,o'-Dioxyazofarbstoffe*. Durch Kuppeln von diazotierter *2-Amino-4-tert.-butyl-1-oxybenzol-6-sulfonsäure* in alkal. Mittel mit *1-Carbo-methoxyamino-7-oxynaphthalin* (I) erhält man ein wasserlösl. dunkles Pulver, das *Wolle* (B) aus saurem Bade braunrot, nachchromiert (n) rotstichig grau färbt. Ähnliche Farbstoffe entstehen analog aus: *2-Amino-4-n-butyl-1-oxybenzol-6-sulfonsäure*  $\rightarrow$  I, B blaurot, n rotstichig grau; *2-Amino-4-diisobutyl-1-oxybenzol-6-sulfonsäure*  $\rightarrow$  I, B blaurot, n rotstichig grau; *2-Amino-4-cyclohexyl-1-oxybenzol-6-sulfonsäure*  $\rightarrow$  I, B blaurot, n rotstichig grau. (Schwz. PP. 261 845—261 848, sämtlich vom 22/11. 1946, ausg. 1/9. 1949. — Sämtlich Zusatz zu Schwz. P. 256 234.) STARGARD. 7053

Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Metallisierbare o-Oxyazofarbstoffe*. Verestert man in *Metallkomplexverb.* des Monoazofarbstoffs *2-Amino-1-oxy-4-chlorbenzol-6-sulfonsäure*  $\rightarrow$  *1,3-Dioxybenzol* (I) die zur  $-N=N-$ -Gruppe p-ständige OH-Gruppe mit *Benzolsulfonsäurechlorid* (auch *m-Nitrobenzol-p-Toluol*, *Naphthalin-2-sulfonsäurechlorid*) u. entmetallisiert die Reaktionsprodd. in bekannter Weise (z. B. mittels konz. HCl), so erhält man Farbstoffe, die *Wolle* aus saurem Bade bräunlich gelb, nachchromiert echt

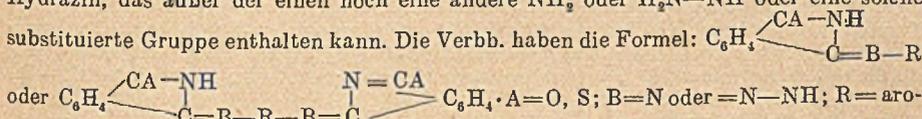
bordorot färben. Einen in gleichen Tönen färbenden Farbstoff liefert auch die Metallkomplexverb. des Farbstoffs 2-Amino-1-oxo-4-methylbenzol-6-sulfonsäure → I bei analoger Behandlung. (Schwz. PP. 261 840—261 844, sämtlich vom 28/1. 1947, ausg. 1/9. 1949. — Sämtlich Zusatz zu Schwz. P. 255 966.)

STARGARD. 7053

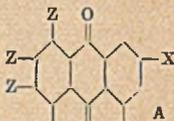
**Sandoz Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Egalisierende violette Anthrachinonfarbstoffe.** Man kondensiert ein Anthrachinonderiv. der Formel A: X = Cl, Br, SO<sub>3</sub>H, Y = Cl, Br, u. Z = ein oder zwei Atome Halogen, die übrigen H, mit einem Säureamid, wie Acetamid, Benzamid, Benzolsulfamid, Toluolsulfamid u. verseift. Falls x Cl oder Br ist, behandelt man die erhaltene Verb. zur Einführung von SO<sub>3</sub>H mit Alkalisulfatlösung. Beim Erhitzen des K-Salzes der 1-Amino-4-brom-7-chloranthrachinon-2-sulfonsäure mit p-Toluolsulfonamid, NaHCO<sub>3</sub>, Cu-Bronze u. Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in W. entsteht eine Verb., die durch Verseifen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Aussalzen 1,4-Diamino-7-chloranthrachinon-2-sulfonsäure als Salz liefert; die Säure löst sich in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit gelber Farbe, die auf Zusatz von CH<sub>2</sub>O blau wird. Der Farbstoff färbt Wolle, Seide u. Kunstfaser von der Art des Nylon echt rötlich violett. Ähnliche Eigg. hat der das Cl in 6-Stellung enthaltende Farbstoff. Der in 6- u. 7-Stellung Cl enthaltende Farbstoff färbt etwas rötlicher. Zu gleichen oder ähnlichen Farbstoffen kommt man, wenn man von 1-Amino-2,4-dichlor- oder -brom-, -6- oder -7-Cl- oder -Br-, -6- u. -7-dichlor oder -dibromanthrachinon ausgeht. Bei Anwendung von 1-Amino-2,4,7-tribrom-, -trichlor-, -dibromchlor-, -dichlorbromanthrachinon oder ihren 2,4,6-Trihalogenisomeren u. 2,4,6,7-Tetrahalogenderivv. wird die Umsetzung vorteilhaft in organ. Lösungsmitteln ausgeführt. Man erwärmt das K-Salz der 1-Amino-4-brom-5-chloranthrachinon-2-sulfonsäure mit o-Toluolsulfonamid, NaHCO<sub>3</sub>, Cu-Pulver, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> u. W. 2 Stdn. auf 40—45° u. verseift das erhaltene Prod. mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60—80°; der Farbstoff färbt etwas bläulichgrüner. (F. P. 954 102 vom 8/10. 1947, ausg. 19/12. 1949. Schwz. Prior. 10/10. 1946.)

FRANZ. 7059

**Imperial Chemical Industries Ltd., England, Farbstoffe.** Man kondensiert Imino-phthalimidin (I), Thophthalimid (II) u. Iminothiophthalimidin (III) oder ihre Kernsubstitutionsprodd., wie CH<sub>3</sub>O-, Cl- oder NO<sub>2</sub>-Derivv., mit einem prim. arom. Amin oder Hydrazin, das außer der einen noch eine andere NH<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>N—NH oder eine solche substituierte Gruppe enthalten kann. Die Verb. haben die Formel:



mat. Radikal mit einer NH<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>N—NH-Gruppe, die substituiert sein kann. Als Amine oder Hydrazine kann man m- u. p-Phenylendiamin (X), Dehydrothio-p-toluidin (IV), 2-Aminobenzthiazol (XI), 4-Aminoazobenzol (V), 4,4'-Diaminostilben, Benzidin (VII), o-Tolidin, o-Dianisidin (VI), 3,3'-Dichlorbenzidin, 5-Chlor-1-naphthylamin, 2-Aminoanthracen, 2-Aminoanthrachinon, 1,4-Diaminoanthrachinon, 3-Aminocarbazol, Cu-Tetraaminophthalocyanin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. Phenylhydrazin-4-sulfonsäure (VIII) benutzen. Bei der Kondensation eines I mit einem Amin oder Hydrazin entwickelt sich NH<sub>3</sub>, bei Verwendung von II oder III H<sub>2</sub>S. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel verwendet man A. oder Essigsäure. An Stelle der genannten Ausgangsstoffe kann man Verb. verwenden, die diese unter den Reaktionsbedingungen liefern, z. B. kann man an Stelle von I o-Cyanbenzamid (IX) benutzen. Die Farbstoffe dienen zum Färben von Papier, Acetatseide, Nylon oder als Pigmente für Kunststoffe, wie Polyvinylchlorid. — I gibt mit IV u. Essigsäure beim Sieden in 2 Min. einen gelben Farbstoff, glänzende gelbe Nadeln, F. 275°. Mit V entsteht eine Verb., orange Nadeln aus Xylol, F. 221°. I gibt mit dem Hydrochlorid von VI, Na-Acetat, beim Erhitzen in Essigsäure einen gelben Farbstoff, F. über 260°. Beim Erhitzen von VII u. Dichlor-3-iminophthalimidin, F. 295°, erhältlich durch Erhitzen von 3,4-Dichlorphthalimid mit Harnstoff auf 160—170° in Ggw. von NH<sub>4</sub>-Vanadat, u. 80% ig. Essigsäure, entsteht ein gelber Farbstoff, F. über 300°. Ein Gemisch von Nitroiminophthalimidin (aus 4-Nitrophthalimid u. Harnstoff bei 160 bis 170° in Ggw. von NH<sub>4</sub>-Vanadat), VIII, etwas J u. A. gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade in 1/2 Stdn. einen orangebraunen Farbstoff, leicht lösl. in W., der Wolle lebhaft orange färbt. Eine Mischung aus dem Hydrochlorid von VI, Methoxy-3-iminophthalimidin, Na-Acetat u. Essigsäure erhitzt man 1 Stde. auf 100°, setzt W. zu, kocht u. filtriert, es entsteht ein gelber Farbstoff, F. über 260°. Zur Herst. von Methoxy-3-iminophthalimidin führt man 4-Methoxyphthalimid mit konz. wss. NH<sub>3</sub> in 4-Methoxyphthalamid, F. 189° unter NH<sub>3</sub>-Entw., über, das mit Acetanhydrid 4- (oder 5-) Methoxycyanbenzamid, F. 164—166°, gibt; durch Erhitzen über F. erhält man 6- (oder 5-) Methoxyiminophthalimidin, F. 233—235°. Aus Nitroiminophthalimidin, erhältlich durch Erhitzen



von 3-Nitrophthalimid mit Harnstoff auf 160—170° in Ggw. von NH<sub>4</sub>-Vanadat, u. IV entsteht ein orange Farbstoff. VII gibt mit IX bei 200° eine Verb., gelbe Kristalle aus o-Dichlorbenzol, F. über 300°. Aus dem Hydrochlorid von VI u. III entsteht ein roter Farbstoff, Kristalle aus o-Dichlorbenzol, F. 289°. III entsteht durch Einleiten von H<sub>2</sub>S in eine Suspension von Phthalonitril in wss.-alkoh. NaSH, die erhaltene grüne Lsg. filtriert man u. fällt aus dem Filtrat durch HCl das orange III. Aus I u. X entsteht eine gelbe Verb., F. 300°. I gibt mit XI eine Verb., lebhaft gelbe Nadeln, F. 222°. Aus II u. Phenylhydrazin entsteht das Monophenylhydrazon des Phthalimids, gelbe Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol, F. 227—229°, lösl. in verd. NaOH, aus der es durch Säuren unverändert abgeschieden wird; es färbt Acetatseide u. Nylon citronengelb. Den gleichen Farbstoff erhält man aus I u. Phenylhydrazinhydrochlorid. (F. P. 952 516 vom 27/8. 1947, ausg. 18/11. 1949. E. Prior. 7/8. 1946.)

FRANZ. 7073

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

E. A. Becker, *Die Pigmentochnik der Weißpigmente*. Voraussetzungen für Eignung eines Stoffes als Weißpigment, Begriffe der Weiße, Einfl. des Brechungsexponenten u. der Teilchengröße auf das Reflexionsvermögen, Spezialfall der Weißpigmente sowie die Prüfmeth. zur Best. von Helligkeit, Färbvermögen u. Deckfähigkeit werden diskutiert. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 407—16. Dez. 1949. Leverkusen.) STEINER. 7090

Jean Gillod, Bernard Persoz und Mlle Hüe, *Farbe der Mischung von zwei Pigmenten*. Vff. versuchen physikal. u. mathemat. die Farbe zu errechnen, die bei der Mischung zweier Pigmente entsteht, so aus ZnO u. Kohleschwarz u. aus ZnO u. Hansagelb. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 441—46. Dez. 1949.) FRIEDEMANN. 7090

W. v. Fischer, W. D. Trautman und J. Friedman, *Dispersionsstudien an Titandioxyd-pigment*. Best. des Dispersionsgrades von TiO<sub>2</sub> in Fl. u. Bindemitteln mittels Elektronenmikroskops. Trockenes Pigment wird mit gleichen Gewichtsmengen Fl. gemischt, davon 1 Tropfen auf einen Colloidiumfilm auf Glasunterlage übertragen, dann der Film in W. abgelöst u. im Elektronenmikroskop beobachtet. Resultate: Von Lösungsmitteln lieferten Butylcellosolve, Methylamylketon gute, sek. Amylalkohol u. Butanol mäßige, Xylol, n-Heptan schlechte Dispersionen. Von 35 oberflächenakt. Stoffen wirkten bereits bei 1% Zusatz Ca-Naphthenat, Ca-Petrolsulfonat, Pb-2-Äthylhexoat, Pb-Naphthenat, Zn-Naphthenat. Beim Anreiben einer Emaillefarbe nahm Glanzgrad in dieser Reihenfolge ab, die Zahl der Agglomerate in der angeriebenen Farbe zu. (Amer. Paint J. 34. 70—78. 19/12. 1949. Cleveland, O., Case Inst. of Technol.) SCHEIFELE. 7090

Leonard Connor, *Vinylharzüberzüge*. Harze auf Basis von Vinylchlorid sowie Vinylchlorid-Vinylacetat sind ungiftig, geschmack- u. geruchlos, chem. beständig, quellfest gegen W. u. Wasserdampf, alterungsbeständig u. wetterfest. Die Haftfähigkeit läßt sich durch Mischpolymerisation mit COOH-Gruppen (Maleinsäure usw.) steigern, auch ergibt sich dadurch eine gewisse Härbarkeit. Das Unlöslichwerden kann durch Mitverwendung von Harnstoff- u. Melaminharzen beschleunigt werden. Auch in Form von Dispersionen in Lösungs- oder Weichmachungsmitteln kommen Vinylharze zur Anwendung. Washprimer auf Basis von Vinylbutyral dient zur Metallvorbehandlung, als Haftgrund für nachfolgende Anstriche u. als antikorrosiver Schutzfilm. Mischpolymere von niedrigem Chloridgeh. dienen als Zusatzharze zu Nitrocelluloselacken, um Kreide- u. Kältebeständigkeit der Filme zu verbessern. Schiffsanstriche auf Basis von Vinylharz haben sich als washprimer, antikorrosiver Grund- u. anwuchsverhindernder Deckanstrich bewährt. Vinylbutyralharz-Grundierung von Al-Belagplatten im Hausbau, Vinylharz-Außenanstrichfarben für Ziegel, Putz, Beton, Schwimmbeckenanstriche, Anstrichstoffe für Einrichtungen der Erdölindustrie. (Paint. Ind. Mag. 65. 76—78. April 1950. Bakelite Div., Union Carbide & Carbon Corp.) SCHEIFELE. 7110

T. Baranzini, *Neuzeitliche Lackproduktion*. Übersicht. (Ind. Vernice 3. 208—12. Okt. 1949.) FIEDLER. 7116

Giorgio Balbi, *Lithographie-Lacke*. Zusammenfassende Darst. der Herst. u. der Eig. der in der Lithographie verwendbaren Lacke u. der Anforderungen, die an solche Lacke nach italien. u. amerikan. Vorschriften gestellt werden. (Ind. Vernice 3. 230—33. Nov. 1949.) FIEDLER. 7116

Paolo Lodigiani, *Runzellacke*. Besprechung der zur Herst. von Runzellacken geeigneten Rohstoffe u. Wiedergabe einiger neuer Herstellungsvorschriften. (Ind. Vernice 3. 205—07. Okt. 1949. Milano, Italver S. A. It. Vernici.) FIEDLER. 7116

W. M. H. Schulze, *Die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von den physikalischen Trocknungsbedingungen bei Ölackfilmen*. Die Vers. des Vf. zeigten, daß bei längerer Brenndauer oder höherer Brenntemp. die spez. Kapazität ansteigt, der dielektr. Ver-

lustwinkel aber abnimmt. Das Verlustniveau liegt bei Holzöllacken niedriger als bei Leinöllacken, während sich reine Standöle umgekehrt verhalten. Die Trocknungsbedingungen sind auch von Einfl. auf den Temperaturgang u. die therm. Instabilität der Kapazität sowie auf die Gleichstromleitfähigkeit u. Durchschlagsspannung. Dabei treten aber durch Überlagerung mehrerer Faktoren komplizierte Verhältnisse auf. — Während schärfere Maßnahmen beim Einbrennen in elektr. u. chem. Hinsicht vorteilhaft sind, leiden darunter die mechan. Eigg. infolge zunehmender Sprödigkeit der Filme. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 16. 88—93. März 1950.) NOUVEL. 7116

**Luigi Angelino**, Fehler bei der Herstellung synthetischer Lacke und ihre Vermeidung. Die gleichzeitige, in der Kälte vorgenommene Verarbeitung von Phthalsäureharzen, Phenolformaldehyd-Kondensationsprodd. u. Maleinsäureharzen bringt nicht unerhebliche Schwierigkeiten mit sich u. führt gegebenenfalls zu nichtbefriedigenden Prodd., wie an Hand verschied. Beispiele aufgeführt wird. Ausführliche Hinweise auf die Möglichkeit der Beseitigung derartiger Fehler. (Ind. Vernice 4. 5—10. Jan. 1950.) FIEDLER. 7116

**F. G. Palmer**, Industrie-Ofen-Emailen. Kombinationen von Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharzen mit Alkydharzen. 2. Mitt. Formulierungen für Spezialzwecke. Rezeptmäßige Angaben zur Herst. von hitzebeständigen, elast. u. lichtechten Emaillelacken. Die Zus. der verwendeten Harze wird nur summar. mitgeteilt. (Paint Manufact. 19. 5—10. 17. 1949.) W. WOLFF. 7116

**Orlando Orlandi**, Nitrocelluloselacke. Besprechung der einzelnen zur Herst. von Nitrolacken geeigneten Rohstoffe; grundlegende Angaben zur Rezeptur derartiger Lacke. (Ind. Vernice 4. 2—4. Jan. 1950.) FIEDLER. 7116

**Carl J. Malm und Harold L. Smith jr.**, Eigenschaften von Celluloseacetatbutyrat-Lacken. Die Eigg. niedrig viscoser Celluloseacetatbutyrate werden beschrieben. Z. B. wird die Löslichkeit in verschied. Lösungsmitteln u. Gemischen, Viscositätsmessungen, Verträglichkeit mit Weichmachern u. synthet. Harzen, weiterhin die Eigg. der verschied. Lacktypen u. ihr besonderes Anwendungsgebiet behandelt. Einige Ester sind mit Nitrocellulose verträglich, die durch diesen Zusatz weniger leicht entflammbar werden. Sie besitzen eine gute Anfärbbarkeit. (Ind. Engng. Chem. 41. 2325—34. Okt. 1949.) KISTENMACHER. 7116

**American Cyanamid Co.**, übert. von: Lawrence E. Ross und Charles A. Tanner jr., Amherst, Va., V. St. A., Herstellung von Titandioxyd in Rutiltracht. Ein Alkalitanat wird mit einer einbas. Säure (HCl) in solcher Menge behandelt, daß das Alkalimetall vollständig, Ti dagegen zu 20—50% in das entsprechende Salz übergeführt wird. Durch 1std. Kochen des Reaktionsprod. geht das TiO<sub>2</sub> vollständig aus der Anatas- in die für die Verwendung als Pigment wertvollere Rutiltracht über. (A. P. 2 494 492 vom 31/1. 1942, ausg. 10/1. 1950.) BRÄUNINGER. 7091

**Pittsburgh Plate Glass Co.**, Pittsburgh, Pa., übert. von: Alphonse Peechkaus und George H. Atkinson, Akron, O., V. St. A., Herstellung von Titandioxydpigment durch Umsetzung von Ti-Halogeniddampf (vorzugsweise TiCl<sub>4</sub>) mit gasförmigem O<sub>2</sub>. Das entstandene TiO<sub>2</sub> soll von den Reaktionsgasen bei 400—800° abgetrennt u. anschließend calciniert werden. — Abbildung. (Can. P. 462 531 vom 19/5. 1944, ausg. 17/1. 1950.) SCHREINER. 7091

**Soc. d'Électro-chimie, d'Électro-métallurgie et des Acéries électriques d'Ugine**, Seine, Frankreich, Innenüberzüge, Kitle, Spachtelmassen und Binder für Transformatoren, Anlasser, Schalter u. ähnliche elektr. Apparate, die chlorierte KW-stoffe (z. B. chlorierte Deriv. von Bzl. naphthalin, Diphenyl) als Dielektrika enthalten. Da diese Dielektrika starke Lösungsmittel für die meisten der zum Aufbau der Apparate benutzten Materialien sind, müssen diese Materialien durch gegen chlorierte KW-stoffe indifferente Überzüge usw. geschützt werden. Für diesen Zweck wird die Verwendung von Leimen der Art von Knochen- u. Fischleim u. Gelatine empfohlen, denen geringe Mengen Feuchthalter (z. B. hygroskop. Salze wie MgCl<sub>2</sub>) oder/u. Plastifiziermittel (z. B. Glycerin) zugefügt wurden. Der Leim wird mit genügend W. angerührt, um mit Pinsel oder Spritzpistole aufgetragen werden zu können, oder mit inerten Füllstoffen (z. B. Talk, Schiefermehl, Bentonit) zu plast. Kitten u. Spachtelmassen verknetet. Man kann auch lose Fasermenge oder Bahnen aus Natur- oder Kunsttextilien, Papier, Pappe oder dgl. ein- oder beiderseitig mit diesen Leimpräpp. bei 80—90° besprühen oder imprägnieren u. in einer oder mehreren Lagen zum Auskleiden der App. benutzen. Beispiel einer Anstreichmischung: 39,3 (Gewichtsteile) gepulverte Gelatine in 49 W. (90°) lösen, während 3—4 Stdn. nach u. nach 3,7 NaNO<sub>3</sub> einrühren, 24 Stdn. warm stehenlassen, danach 5 Glycerin, 3 MgCl<sub>2</sub> u. gewünschtenfalls ein Farbpigment nach u. nach einrühren. Den aufgetragenen Anstrich durch 80—90° warmen Luftstrom trocknen. (F. P. 953 035 vom 21/8. 1942, ausg. 29/11. 1949.) SCHREINER. 7107

**American Optical Co.**, übert. von: **Harold R. Moulton**, Southbridge, Mass., V. St. A., *Überzugsmittel*. Der Gegenstand wird mit einer Lsg. überzogen, die 1—10 (5) Vol.-% Tetramethyl- (bzw. Tetraäthyl-)orthosilicat (I) u. 1—10 (5) Vol.-% einer Mineralsäure in einem verdampfbaren Lösungsm. gelöst enthält. Die Mineralsäure darf SiO<sub>2</sub> u. den zu behandelnden Gegenstand nicht angreifen, muß aber imstande sein, in stärkerer Konz. I zu hydrolysieren. Beim Verdampfen des Lösungsm. bildet sich schließlich auf dem Gegenstand eine gleichmäßige Schicht, die I u. Säure in einer solchen Konz. enthält, daß I hydrolysiert wird. Zur Vervollständigung der Hydrolyse erhitzt man den Gegenstand in feuchter Atmosphäre auf 100° u. erzeugt so auf der Oberfläche desselben einen festhaftenden, gegen Abnutzung widerstandsfähigen, mikroporösen, den Oberflächenglanz herabsetzenden Überzug von einer Stärke, die ein ungerades Vielfaches von einer viertel Wellenlänge des auffallenden Lichtes beträgt, u. der einen kleineren wirksamen Brechungsexponenten als kompakte SiO<sub>2</sub> besitzt. Als Lösungsm. werden der Monoäthyl- (bzw. butyl-)äther des Äthylenglykols, Methyl-, Äthyl-, Amylacetat, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- oder Butylalkohol, sowie Mischungen davon, verwendet. Im besonderen Fall wird ein Überzugsmittel hergestellt, das 5 (Vol.-%) Tetraäthylorthosilicat, 5 konz. HCl, 24 Äthylenglykolmonoäthyläther, 10 Äthylenglykolmonobutyläther, 16 Butanol u. 40 denaturierten A. enthält. (Can. P. 463 511 vom 17/3. 1944, ausg. 7/3. 1950. A. Prior. 23/7. 1943.) ASMUS. 7107

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., V. St. A., übert. von: **Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Quebec, Can., übert. von: **David Adams Fletcher**, Pompton Plains, N. J., und **Malcolm MacKenzie Renfrew**, Arlington, N. J., V. St. A., *Kunstharzüberzug* aus einer Mischung von 5—20 (Teilen) *Polyäthylen* mit einem Mol.-Gew. über 6000, vorzugsweise von 10000—40000, u. 10 eines *Polyvinylacetalharzes* mit bis zu 10% (bes. 2%) Estergeh. als Polyvinylester, bis zu 30% (bes. 9—13,5%) OH-Geh. als Polyvinylalkohol u. über 60% (bes. 91—85,5%) Acetalgeh. als Polyvinylacetal (bes. Butyralgeh. als Polyvinylbutyral). (Can. P. 463 423 vom 2/6. 1945, ausg. 28/5. 1950.) PANKOW. 7107

**American Cyanamid Co.**, New York, N. Y., übert. von: **Richard L. Gilbert**, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Mittel gegen das Beschlagen von Glas und anderen durchsichtigen Schichten*, bestehend aus Di-(4-ämylcyclohexyl)-sulfosuccinat, Di-(4-isoheptylhexahydrobenzyl)-sulfosuccinat oder ihren wasserlöst. Salzen, die als 1—4% ig. Lsgg. unter Zusatz von geringen Mengen Casein, Tragant oder Glycerin verwendet wurden. Geeignet für Windschutzscheiben, Klarscheiben u. opt. Instrumente. (A. P. 2 489 026 vom 2/7. 1946, ausg. 22/11. 1949.) SCHINDLER. 7123

Hellmut Gnam, *Die Lösungsmittel und Weichmachungsmittel*. 6. Neubearb. u. erw. Aufl. Stuttgart: Wissenschaftl. Verl. Ges. 1950. (X + 578 S. mit zahlr. Tab. u. 43 Abb. im Text.) gr. 8°. DM 39,50.

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

**G. Matulat**, *Die Bedeutung härtbarer Harze für Wirtschaft und Technik*. Vortrag. (Kunststoffe 40. 113—16. April 1950.) NOUVEL. 7170

**J. J. Johnescu**, *Die vorbereitende Fertigung plastischer Erzeugnisse und der Gußformen*. Es werden Einzelheiten über die Verwendung von Gußformen für plast. Prodd. die einzuhaltenden Toleranzen, das zu verwendende Material u. seine Behandlung gebracht. Die Ursachen für die Verzerrung der Gußformen u. ihre Verhütung werden aufgezeigt. Für die Herst. stark profilierter Gegenstände werden Beispiele angeführt. — Schließlich wird auf 2 Verf. hingewiesen, die die Anwendung des Schneidbrenners für nichtrostende Stähle u. Nichteisenmetalle mit Hilfe von Fe-Pulver bzw. gepulverter Flußmittel erlauben. (Machinery [London] 75. 883—90. 22/12. 1949.) ENDRASS. 7170

**Bernard Goldberg**, *Heißspritzen plastischer Überzüge*. Für Heiß- oder Flammspritzen wurden zuerst Asphalt- u. Bitumenstoffe, später auch härtbare u. nichthärtbare Kunststoffe, die sich in zähe, nicht bröckelige Pulver überführen lassen, herangezogen. Heißspritzen von Thiokol im Schiffsanstrich, Polyäthylene für Spezialüberzüge. Nachbehandlung heißgespritzter Überzüge verbessert vielfach deren Eigenschaften. Neuerdings werden auch Fluor-KW-stoffe heißgespritzt. Heißspritzen gibt meist glatte, porenfreie Überzüge. (Amer. Paint J. 34. 26—27. 17/4. 1950. Long Island City, N. Y., Schori Process Corp.) SCHEIFELE. 7170

**Theodor Gast**, *Elektrische Feinmessung an Kunststoffen*. Vortrag. (Kunststoffe 40. 121—24. April 1950.) NOUVEL. 7170

—, *Gespritzte Polythenefilme*. Beschreibung der Spritzvorr. u. des Verf. zur Herst. von Polyäthylenfilmen von 0,0013—0,051 mm Dicke. Die Temp. des Polymerisates soll im Aufgabetrichter 177°, in der Zufuhr zur Düse 193° u. in der Düse 205—232° betragen. (Austral. Plastics 5. 29—34. Jan. 1950.) GROHN. 7172

**M. Müller, Fluorhaltige Kunststoffe.** Angaben über Eigg. u. Verwendung von Teflon (Polytetrafluoräthylen). Aus Monochlortrifluoräthylen wird durch Polymerisation ein Kunststoff gewonnen, dessen Erweichungsgebiet niedriger als das des Teflons liegt (hitzebeständig bis 205°) u. der bequemer in Spritz- u. Spritzgußmaschinen hergestellt werden kann als Teflon. (Chem. Weekbl. 46. 143—44. 4/3. 1950. Delft, Kunststoffeninstitut T. N. O.) WESLY. 7172

**O. Seipold, Neue Ergebnisse und Anschauungen auf dem Gebiet der Polyvinylchlorid-forschung.** Vortrag. Best. des Polymerisationsgrades auf Grund von Messungen der Viscosität u. der Gelierungszeit in einem Gemisch aus Epichlorhydrin u. Chlorbenzol. Die Gestalt der Moll. wird diskutiert u. das Maximum der Löslichkeit von nachchloriertem Polyvinylchlorid in Aceton bei dem Cl-Geh. von 64% zu erklären versucht. (Chem. Technik 1. 107—11. Okt. 1949. Bitterfeld.) SCHLÄGER. 7172

**S. J. Skinner, Polyvinylchloridpasten.** Pasten aus 100 (Teilen) Emulsionspolymerisat des Vinylchlorids, 45—66 Dioctylphthalat u. a. Zusätzen mit einer Viscosität von 7000 bis 87000 c. p. eignen sich zur Herst. von Überzügen auf Geweben oder Papier (für Lederersatz), von Umhüllungen für Drähte u. Kabel, Schuhsohlen, Handschuhe, abschälbare Formen für kalthärtende Phenolgießharze u. Schaummassen. (Austral. Plastics 5. 31—32. Nov. 35—46. Dez. 1949. 6. 26—28 u. 42. Jan. 1950.) GROHN. 7172

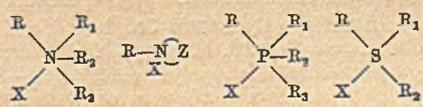
**H. Brintzinger, K. Pfannstiel und H. Noeske, Lackharze aus Diazoniumsalzen sowie aus Hydrazinverbindungen.** Beim Einleiten von SO<sub>2</sub> in eine aus *p*-Nitranilin hergestellte Diazoniumsalzlg. erhält man bei hoher HCl-Konz. *p*-Nitrobenzolsulfonsäure-*p*-nitrophenylhydrazid, gelbe Kristalle, Zers. 174°, dagegen bei niedriger Säurekonz. (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ein rotbraunes, klebriges Harz, das bei 95—100° erweicht. Es kann durch Wasserdampfdest. gereinigt werden, wobei es seine Klebrigkeit verliert. Durch Lösen in Aceton u. Zusatz von Methanol läßt es sich in einen unlösl. Teil vom F. 220—230° u. einen lösl. Teil vom F. 140—150° zerlegen. Beide Teile unterscheiden sich voneinander nicht durch die Zus. (C = 53,9—56,4%, H = 2,8—3,4%, N = 12,6—15,1%), sondern nur durch ihren verschied. Polymerisationsgrad. Werden die Diazoniumverb. zu Hydrazinverb. red. u. diese mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxydiert, so wird dieselbe Art von Harzen, jedoch in geringerer Ausbeute, gebildet. — Ähnliche Harze entstehen aus *o*- u. *m*-Nitranilin, 4-Amino-5- u. -6-nitrotoluol, *m*-Aminophenol, *o*-, *m*- u. *p*-Anisidin,  $\alpha$ -Naphthylamin u. 1-Nitro-4-naphthylamin. Keine Harzbdg. findet statt bei *p*-Chloranilin, *o*- u. *p*-Toluidin, Xylidin, 2-Amino-4- u. -5-nitrotoluol, *p*-Aminophenol, *o*- u. *p*-Aminobenzoesäure, *p*-Sulfanilsäure, 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure u. 2-Naphthylamin-5-sulfonsäure bzw. -3,5-disulfonsäure. — Eingehend werden beschrieben die aus den betreffenden Nitranilinen, Nitrotoluidinen, Anisidinen u.  $\alpha$ -Naphthylamin erhältlichen Harze. Die aus den Harzen hergestellten Lacke besitzen eine gelbe bis rötliche, lichtechte Farbe u. liefern Anstriche mit guter Haftfestigkeit u. Wetterbeständigkeit. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 4. 78—80. März 1950.) NOUVEL. 7180

—, *Nylon als formbare Masse.* Wegen seiner Zähigkeit, Beständigkeit gegen Alkali u. KW-stoffe, guten Verformbarkeit u. Temperaturbeständigkeit eignet sich Nylon für Getriebe u. Gleitlager bes. in der Textilindustrie, an Angeln u. in Filmkameras, für Knöpfe, Kabelumhüllungen, Spulen u. Ventile. (Austral. Plastics 5. 38—42. Jan. 1950.) GROHN. 7180

**E. Motzkus, Alle und neue Wege für die Preßmassen- und Preßstoffprüfung.** Vortrag. Beschreibung einheitlicher Methoden zur Prüfung der Rohstoffe (Harze, Füllstoffe), der Preßmischungen (Fließvermögen, Härtungsgeschwindigkeit) u. der gepreßten Stücke (Biegefestigkeit, Schlagzähigkeit, Kerbschlagzähigkeit, elektr. Eigg., Glutfestigkeit, Formbeständigkeit u. Wasseraufnahme bei Normstäben sowie Grad der Verdichtung u. der Durchhärtung bei Fertigfabrikaten). (Chem. Technik 2. 55—58. Febr. 1950. Berliner-Dahlem, Materialprüfungsamt.) NOUVEL. 7204

**General Aniline & Film Corp., New York, N. Y.,** übert. von: Frank J. Kaszuba, Binghamton, N. Y., V. St. A., Herstellung von wasserlöslichem, filmbildendem Material.

Man gießt eine Wasserlg. des Materials auf eine glatte Glasfläche in Ggw. einer Oniumverb. der nebenst. Formeln (R = aliphat. Rest mit 4—20 C-Atomen, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> u. R<sub>3</sub> = Alkyl, X = Säurerest, Z = Atomkette eines heterocycl. Ringes mit 5—6 C-Atomen). (Can. P. 462 234 vom 13/8. 1946, ausg. 3/1. 1950. A. Prior. 8/11. 1945.) PANKOW. 7171



**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Vorrichtung zum Kondensieren und Polymerisieren.** Man verwendet hierfür Maschinen mit 2 ineinandergreifenden in gleicher Richtung wirkenden endlosen Schnecken. Die Maschinen können ganz oder teilweise

geheizt oder gekühlt werden. Man gibt z. B. mol. Mengen Hexandiisocyanat u. Butandiol in solchen App., hält bei 90—95° u. erhitzt nach der Rk. bis auf 200°, bis festes Polyurethan die Vorr. verläßt. Weitere Beispiele über die Rk. von Guajacol u. etwas K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mit wasserfreiem Chloral in Trichlo. methylguajacylcarbinol bzw. über die Polymerisation von Butadien mit Na. — 3 Abbildungen. (F. P. 956 605 vom 21/7. 1944, ausg. 3/2. 1950. D. Prior. 23/7. 1943.) PANKOW. 7171

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Arthur Donald Green, Cranford, N. J., V. St. A., *Herstellung von hochmolekularen Polyolefinen*. Angabe einer Vorr., bei der das feste Olefinpolymerisat von fl. u. gasförmigen Bestandteilen befreit wird, wobei die Polymerisationsmischung aus einer Düse versprüht u. auf einem Transportband gewaschen wird. Ableitung der fl. u. gasförmigen Anteile u. Abdichtung der Vorrichtung. (Can. P. 463 236 vom 4/12. 1942, ausg. 14/2. 1950. A. Prior. 19/9. 1941.) PANKOW. 7173

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: John C. Reid jr., Yeadon, Pa., V. St. A., *Herstellung von Olefinmischpolymerisaten*. Man polymerisiert eine Mischung verschied. schnell polymerisierender KW-stoffe, z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol (I), Isopren (II) u. Isobutylen (III), wobei von dem Diolefin nicht mehr als 50% in der Mischung vorhanden sein soll, bei — 50 bis — 150°, bes. — 110°, in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators u. eines Lösungsm. für Olefine u. Katalysator, z. B. einer 1% ig. AlCl<sub>3</sub>-Lsg. in Äthylchlorid. In dem Maße, wie die Polymerisation fortschreitet, werden Katalysatorlsg. u. ausreichende Mengen des schneller polymerisierenden Olefins zugesetzt, um eine Reaktionsmischung von konstanter Zus. zu behalten. Man polymerisiert z. B. eine Mischung aus I, II u. III im Verhältnis 10:3:87 u. gibt neben der Katalysatorlsg. 0,012 Teile I pro Teil I in der Anfangsmischung pro Teil 1% ig. AlCl<sub>3</sub> in Äthylchlorid zu. (Can. P. 462 202 vom 26/5. 1947, ausg. 3/1. 1950.) PANKOW. 7173

Mathieson Alkali Works, New York, N. Y., übert. von: John C. Michalek, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines Diolefinmischpolymerisats*. Man polymerisiert eine Mischung aus einem konjugierten Dien, wie Butadien-(1,3), u. einem Dichlorbestandteil, der in der Hauptsache aus einer Mischung von kernsubstituierten Dichlorstyrolen besteht, deren Cl-Atome nicht in o-Stellung zueinander am Kern sitzen, z. B. eine Mischung aus 2,4- u. 2,5-Dichlorstyrol. (Can. P. 462 384 vom 7/12. 1945, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 9/1. 1945.) PANKOW. 7173

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Byron M. Vanderbilt, Westfield, N. J., und Frances Bascom, Staten Island, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Diolefinmischpolymerisaten*. Man polymerisiert eine Mischung aus 35—10, bes. 20 bis 10 (Gew.-%) eines konjugierten Diolefins, wie Isopren oder Butadien, 50—75, bes. 60 bis 70 Styrol u. 15—40, bes. 20—30 Acrylnitril in wss. Emulsion u. erhält harte, ölfeste Harze, die als Schutzüberzüge dienen. (Can. P. 464 224 vom 10/10. 1946, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 26/3. 1946.) PANKOW. 7173

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, übert. von: Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Can., übert. von: Ernest Lewis Midwinter, London, und Raymond Bliss Richards, Norwich, Cheshire, England, *Calciumcarbonathaltige Polythermischung aus 1 (Gewichtsteil) Polyäthylen (I) mit einer Schmelzviscosität (II) über 600000 poises (z. B. 100000—10000000 poises) u. 0,1—1,5 fein verteiltem CaCO<sub>3</sub>, dessen Teilchen zu wenigstens 90% kleiner als 1  $\mu$  sind. II = 64000/g (g = Gewicht des I, das bei 190° in 10 Min. durch eine 8 mm lange u. 2,1 mm große Capillare mit 3 kg/cm<sup>2</sup> Druck gepreßt wird).* (Can. P. 463 198 vom 26/1. 1946, ausg. 14/2. 1950.) PANKOW. 7173

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Howard L. Yowell, Westfield, N. J., V. St. A., *Propylenpolymerisation zu C<sub>6</sub>—C<sub>24</sub>-Polymeren*. Man hält eine Mischung aus Propylen u. z. B. 1 Mol-% eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators, wie BF<sub>3</sub>, u. geringen Mengen (Spuren bis 1 Mol-%) einer O enthaltenden polaren organ. Verb., z. B. Ae. oder einem Alkohol, bei 0—91,4°, entfernt restlichen Katalysator aus dem Polymeren u. dest. von dem Polymeren Fraktionen vom Kp. 125—380° im Vakuum ab. (Can. P. 464 226 vom 1/4. 1947, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 24/9. 1946.) PANKOW. 7173

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Arthur S. Nyquist, Cos Cob, Conn., und Edward L. Kropa, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Polymerisieren von Isopropenyltoluol*. Man polymerisiert bei — 80 bis +110° mit einem Katalysator, den man durch Behandeln von Isopropenyltoluol (I) mit BF<sub>3</sub> oder dessen Komplexen erhält, zers. mit einem mit W. mischbaren Alkohol oder dessen Mischung mit einem mit W. mischbaren Keton u. trennt das Polymere ab. Man kann auch I mit Polystyrol in Ggw. des BF<sub>3</sub>-Katalysators polymerisieren, wobei unter Ringaddition Rk. zwischen I u. Polystyrol erfolgt. (Can. P. 464 284 vom 17/2. 1943, ausg. 11/4. 1950. A. Prior. 3/6. 1942.) PANKOW. 7173

**Consortium für Elektrochemische Industrie G. m. b. H.**, Deutschland, *Herstellung von in Aceton löslichem Polyvinylchlorid*. Man polymerisiert Vinylchlorid in wss. Medium in Ggw. wasserlösl. bas. Stoffe (NH<sub>3</sub>, NaOH, Pyridin, Harnstoff). 500 (Teile) Vinylchlorid, 1400 NH<sub>3</sub> (D. 0,91) u. 5,5 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> werden unter 10 at N<sub>2</sub> 4 Stdn. bei 50° gerührt. Das Polymere ist in Aceton u. Butylacetat löslich. — Weitere Beispiele. (F. P. 956 264 vom 16/6. 1944, ausg. 27/1. 1950. D. Prior. 16/6. 1943.) PANKOW. 7173

**Shawinigan Resins Corp.**, Springfield, Mass., übert. von: **Wilfred Kelso Wilson**, Springfield, Mass., V. St. A., *Emulsionspolymerisation ungesättigter Verbindungen, wie Vinylacetat*. Man gibt von 0,01—0,2 (Teilen) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zunächst einen Teil u. 0,0002—0,004 (als gebundenes Fe berechnet) wasserlösl. Fe-Salz pro 100 W. in das Dispergiermittel enthaltende W., emulgiert die polymerisierbare Verb. (I), erwärmt u. gibt das restliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf einmal oder in mehreren Anteilen zu, wenn ein Teil I (10—90 Teile I pro 90 bis 30 Teile W.) polymerisiert ist. Man kann auch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u. I kontinuierlich in dem Maße, wie I polymerisiert wird, zu der wss. Lsg. des Fe-Salzes u. des Dispergierungsmittels geben. (Can. P. 462 398 vom 21/3. 1947, ausg. 10/1. 1950.) PANKOW. 7173

**Wingfoot Corp.**, Akron, O., u. **Wilmington, Del.**, übert. von: **Charles Robert Milone**, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., *Vinylchloridmischpolymerisat*. Man polymerisiert eine Vinylverb., wie Vinylchlorid, mit 0,1—20 Gew.-% eines Esters der Formel R(O·COO·CH<sub>2</sub>·CX:CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (R = Phenyl, X = H, Alkyl oder Halogen, n = ganze Zahl von 2—6), z. B. *Resorcin-* oder *Catecholbis-(allylcarbonat)*. (Can. P. 463 082 vom 28/10. 1944, ausg. 7/2. 1950. A. Prior. 3/5. 1944.) PANKOW. 7173

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Umsetzungen mit Aldehydharzen*. Die O enthaltenden Reaktionsprodd. (I) aus aromat. oder aliphat.-aromat. KW-stoffen oder deren Substitutionsprodd. mit CH<sub>2</sub>O, die Acetal- u./oder Äthergruppen enthalten, werden mit Phenolen, Alkoholen, Säuren oder neutralen Estern in Ggw. von Entfärbungserden (Florida-, Fett-, Infusorienerde, Tonsil, Terrana u. a.) umgesetzt. Die mit Phenolen erhaltenen Reaktionsprodd. dienen als Ersatz für Phenolharze, da sie licht-, wasser- u. alkalifester sind, die mit niederen einwertigen Alkoholen erhaltenen Reaktionsprodd. geben mit Cellulosederiv. mischbare Polyäther, mit höheren einwertigen Alkoholen entstehen leichtfl., fettartige Öle, die bei der Lederbehandlung als Fischölersatz dienen können, mit mehrwertigen Alkoholen Netzmittel, mit niederen Fettsäuren Prodd., die den mit Fettalkoholen erhaltenen ähnlich sind, mit mehrbas. Säuren Netzmittel mit erhöhtem F. oder Harze mit COOH-Resten, wobei diese letztere Rk. auch zur Veränderung von Naturharzen, wie Kolophonium, dienen kann. Neutrale Ester, wie Fette der trocknenden Öle, können mit I u. auch mehreren der genannten Stoffe umgesetzt werden. Man erhitzt z. B. unter starkem Rühren 36 (kg) eines *Xylol-CH<sub>2</sub>O-Harzes* (ca. 10,5% O-Geh.) langsam auf 185° mit 25,7 einer Fraktion höherer Fettalkohole vom Kp. 144—166° u. 0,9 gut getrockneter Entfärbungserde u. destilliert W., Nebenprodd. u. überschüssigen Alkohol ab. Nach 3 Stdn. wird filtriert. Das Prod. ist in Bzn. löslich. Das gleiche Harz wird in weiteren Beispielen mit Benzylalkohol (II), β-Phenyläthylalkohol, Phenylpropylalkohol, Anisol, Styrol (mit Spuren Hydrochinon), Leinöl, Phenol kondensiert u. ein *Styrol-CH<sub>2</sub>O-Harz* mit der obengenannten Fettalkoholfraktion oder II u. ein *Phenetol-CH<sub>2</sub>O-Reaktionsprod.* mit II umgesetzt. (F. P. 956 617 vom 27/10. 1944, ausg. 3/2. 1950. D. Prior. 23/1. 1943.) PANKOW. 7177

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, England, und **Canadian Industries Ltd.**, Montreal, Quebec, Can., übert. von: **Jan Marshall**, Barnet, England, *Kautschukhaltiges Kondensationsprodukt*. Man kondensiert ein *Phenol*, 5—60 Gew.-% (des Phenolgesamtgewichts) oxydierten Kautschuk u. ein *Aldehyd* mittels eines aliphat. Diamins mit nicht mehr als 3 C-Atomen in der Kette, z. B. Äthylendiamin, als Kondensationsmittel zu einem therm. härtbaren Kunstharz. (Can. P. 463 194 vom 17/5. 1943, ausg. 14/2. 1950.) PANKOW. 7177

**Canadian General Electric Co. Ltd.**, Toronto, Ontario, Can., übert. von: **Birger W. Nordlander** und **William E. Cass**, Schenectady, N. Y., V. St. A., *Kunstharz*, das flammensicher, mit Wachs mischbar, dauernd schmelzbar ist. Man erhitzt 1,05—1,25 Mol *Äthylen-glykol*, 1 Mol *Tetrachlorphthalsäureanhydrid* u. 5—25 Gew.-% der Gesamt Mischung eines fetten Öls, von Fettsäuren mit 10—33 C-Atomen oder von Fetten oder Wachsen aus solchen Fettsäuren, z. B. *Stearinsäure*, ½—1 Stde. auf 140—160° u. dann allmählich auf 200 bis 250°, bes. 210°, bis sich ein Harz der SZ. ca. 5—15 gebildet hat, das 30—40 Gew.-% Cl enthält. (Can. P. 464 152 vom 18/6. 1946, ausg. 4/4. 1950.) PANKOW. 7177

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges.**, Deutschland, *Herstellung von Polyesterharzen durch Kondensation von Benzoltri-bis-pentacarbonsäuren (Pyromellit-(I), Prehnit-, Trimesin- oder Benzolpentacarbonsäure) mit mehrwertigen Alkoholen*, wobei letztere auch teilweise mit Monocarbonsäuren verestert sein können. Man erhitzt z. B. 254 (Gewichtsteile) I

u. 180 1.3-Butylenglykol 15–20 Min. auf 165–177°; festes, in organ. Lösungsmitteln unlösl. Prod.; unterbricht man die Rk. vorher, so entsteht ein als Lack geeignetes Reaktionsprodukt. Man verestert z. B. 368 *Glycerin* u. 540 Fettsäuren C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> 4 Stdn. bei 180 bis 190° unter Entfernung der Reaktionswasser, das klare braune Öl wird mit 254 I 1 bis 2 Stdn. bei 106–190° verestert, bis die gewünschte Löslichkeit erreicht ist; klares, leicht braunes, sehr viscoses *Alkydharz*. (F. P. 956 583 vom 5/6. 1944, ausg. 2/2. 1950.)

PANKOW. 7177

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Polyurethanen.** Man läßt Aminoverbb. (I) mit wenigstens 2 mit H verbundenen N, bes. 2 prim. Aminogruppen, mit Glykolbismonothiocarbonsäureestern (II) der Formel (R<sup>1</sup>·S·CO·O)<sub>2</sub>R (R = 2-wertige, auch Heteroatome oder -reste enthaltende KW-stoffkette, R<sup>1</sup> = KW-stoffrest) reagieren. Als II sind genannt: S-Methylester der Tetra- oder Hexamethylenglykolbismonothiocarbonsäure, S-Äthylester der Thiodiglykolbismonothiocarbonsäure, S-Allylester der S-Phenylester der Dekamethylenglykolbismonothiocarbonsäure, der S-Methylester der β-Methylhexamethylenglykolbismonothiocarbonsäure oder der p-Xylylenglykolbismonothiocarbonsäure oder Verbb., in denen R die Reste von δ,δ'-Dioxydibutyläther, Adipinylbis-4-aminobutanol-1, Oxalylbis-6-aminohexanol-1, Terephthaloylbis-5-aminopentanol-1, N,N'-Di(ξ-oxihexyl)harnstoff, N,N'-Di-(ε-oxypentyl)harnstoff, Tetramethylenbiscarbaminsäure-δ-oxabutylester, die Kondensationsprodd. von Adipinsäure mit überschüssigen Glykolen oder Aminoalkoholen. Statt 2 einwertiger Mercaptane kann auch ein 2-wertiges Mercaptan bei der Veresterung von II angewandt werden. Als I sind genannt: Äthylen-, Trimethylen-, Hexamethylen-, N-Butylhexamethylen-, N,N'-Dimethylhexamethylen-, β-Methylhexamethylen-, Dekamethyldiamin, 12-Aminooctadecylamin, 1,4-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan oder -äthan, Dipiperidin, 1,3-Diaminobenzol, 3,3'-Diaminodipropyläther, Tetramethylenbis-3-aminopropyläther, 3,3'-Diaminodipropylsulfid, N-Methyl-di-3-aminopropylamin, Diäthylentriamin, Diäthylentetramin, Polyäthylenimine, Hydrazin, sym. Dimethylhydrazin, N,N'-Diaminopiperazin, Semicarbazid, Carbodihydrazid, ganz oder teilweise entacetyliertes Chitin, Cellulose-aminoäthyläther, die bei der Red. von Polyvinylketonen wie Polyvinylmethylketon in Ggw. von NH<sub>3</sub> oder prim. Aminen erhaltenen Polyamine, Gelatine, Casein, Fibrin, Zein, Hordenin, Sojaprotein, Wolle, Casein-, Sojaprotein- oder Arachisproteinkunstfäden. Bei Ggw. von Lösungsmitteln (Alkohole, Phenole, Amide, Sulfone, Dialkylcyanamide) wird die Vernetzung bei der Kondensation zurückgedrängt. Sofern die Stoffe zur Vernetzung neigen, läßt man sie auf Unterlagen wie Holzmehl, Faserstoffen, Textilien oder in der Presse reagieren. Anfangs kondensiert man bei 30–80° u. steigert später auf 130 bis 150°, auch bis 180°. Die bei der Rk. entstehenden Mercaptane werden entfernt, höhere Mercaptane, wie Dodecylmercaptan, Alkylthionaphthole können als Weichmacher in den Polyurethanen bleiben oder mit HCHO oder Alkylenoxyden weiter umgesetzt werden. Tert. Amine beschleunigen die Polyurethanbildung. Durch solche Kondensationen können auch niedrigmol. Polyamide mit endständigen H enthaltenden N-Gruppen weiterpolymerisiert werden. Die Polyurethane dienen zur Herst. von Fasern, Fäden, Haaren, Filmen, Platten, Überzügen, gelatinartigen Massen u. Formkörpern. Man imprägniert z. B. Caseinfäden mit einer wss. 10%ig. Lsg. der Verb. [CH<sub>3</sub>·S·CO·O·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>·HCl (III), trocknet bei 10°, heizt allmählich auf 120° u. hält 2 Stdn. bei dieser Temp.; das Quellen der Fäden ist verringert. III entsteht durch Rk. von 1 (Mol) N-Methyl-bis-5-aminopentanol-1 u. 2 S-Methylester der Chlorthioameisensäure bei 0–10° in Ggw. von soviel Däthylanilin, um 1 HCl zu binden. Man gibt zu einer Lsg. von einer Mischung aus 3 (Mol) N-Methyl-N-di(3-aminopropyl)amin u. 2 Butandiol-1,4 in N-Methyl-α-pyrrolidon bei 25° die äquimol. Menge des S-Methylesters der Hexamethylenglykolbismonothioicarbonsäure, heizt unter N<sub>2</sub> langsam auf 130° u. hält hier 4 Stdn., drückt den Druck auf 100 mm, heizt kurz auf 150° u. fällt in Wasser. Das bas. Polyurethan löst sich in verd. heißer Essigsäure. Die Lsg. gelatiniert beim Erkalten u. dient als Gelatineersatz zur Herst. von Platten, Überzügen, Verdickungen, Druckpasten. (F. P. 956 244 vom 27/5. 1944, ausg. 26/1. 1950. D. Prior. 24/10. 1942.)

PANKOW. 7181

**Dow Corning Corp., V. St. A.,** übert. von: Howard Nathan Fenn und Lawrence Allen Rauner, *Herstellung von Siloxanharzen.* Man hydrolysiert zu einer Mischung aus wenigstens 60 (Mol) Methylsiloxan, weniger als 30 Methylphenylsiloxan u. restlichem Phenylsiloxan. Die Hydrolyse erfolgt vorteilhaft in Ggw. eines arom. Lösungsm. wie Bzl. oder Toluol. Die erhaltenen Harze zeigen große physikal. Festigkeit u. sind nicht übermäßig thermoplastisch. Man kann sie mit Metallen, Pigmenten, Fasern, z. B. Asbest, zur Herst. von Bremsbelägen, mischen. Falls als zu hydrolisierender Bestandteil CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> vorliegt, gibt man zu der Mischung niedere aliph. wasserlösl. Alkohole, um eine Gelbdg. bei der Hydrolyse zu vermeiden; vorteilhaft wenigstens 1 Vol. Alkohol auf 2 Vol. Wasser. Dieser Zusatz gilt allg. für Verseifungen, bei denen weniger als 95 Mol-% CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub> vorhanden

sind, u. diese Siloxanharze dienen zur Herst. von Emailen, mit Glasfasern zur Herst. von Brettern. Man mischt z. B. 949 (Gewichtsteile)  $\text{CH}_3\text{-SiCl}_2$ , 667  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ , u. 95,5  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ , u. gibt diese Mischung in 2½ Stdn. in eine solche aus 332 W., 262 Isopropylalkohol (I) u. 1550 Toluol u. hält bei 25°, dann heizt man 1 Stde. am Rückflußkühler, treibt bei 110° Toluol, W. u. HCl ab, löst mit Toluol zu einer 25%ig. Lsg., wäscht mit W., hält mit 10% I am Rückfluß, wäscht u. konzentriert bei 117—220°. Weiteres Beispiel mit einer Mischung aus  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  u.  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  u. weitere Beispiele mit Mischungen aus Äthoxytrimethylsilan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ . (F. PP. 955 711 u. 955 712 vom 20/1. 1947, ausg. 18/1. 1950. A. Prior. 21/1. 1946.)

PANKOW. 7189

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

I. I. Tugow, *Über die Kennzahlen der technologischen Eigenschaften von Kautschuk, Gummimischungen und Regeneraten*. Vorschlag des Ersatzes der bisher in der UdSSR verwendeten KARBESchen Plastizitätszahlen durch 2 Kennzahlen: eine für die Weichheit u. eine für die eigentliche Plastizität. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 10. Nr. 2. 20—22. Febr. 1950.) ZELLENTIN. 7220

A. Thum und W. Derenbach, *Einflußgrößen auf die Zugfestigkeit von Natur- und Kunstgummiqualititäten*. An Naturgummi, Buna S u. Perbunan wurden Kurzzeit-Zerreißvers. u. Langzeit-Zugverss. bei 20°, im letzteren Falle auch bei 85°, durchgeführt. Die in Kurven u. Tabellen zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß sich die Kurzzeit-Zugfestigkeiten längs u. quer zur Kalandierlaufriechung um 10—20% voneinander unterscheiden. Der Festigkeitsabfall tritt mit zunehmender Zeit stärker hervor, bes. bei gekerbten Stäben. Bei 100 Stdn. Belastung ist die Festigkeit auf ungefähr die Hälfte gesunken. (Kunststoffe 40. 130—34. April 1950.) NOUVEL. 7220

Roland Gauthier, *Frantex B, ein verstärkender Füllstoff*. 1. Mitt. *Allgemeines*. Frantex B ist ein anorgan. Kautschukfüllstoff von hohem Verstärkungsvermögen. Es ist ein halloysit. Ton, feinpulverig, hellgrau, säure- u. alkalibeständig, vom pH 8 u. kautschuktechn. den Ofenrußen vergleichbar. (Rev. gén. Caoutchouc 26. 798—800. Dez. 1949.) OVERBECK. 7226

Roland Gauthier, *Frantex B, ein verstärkender Füllstoff*. 2. Mitt. *Eigenschaften der Frantex B-Mischungen*. Frantex B zeigt in Naturkautschukmischungen so starke Verstärkungseigg., wie sie dem akt. Ruß entsprechen. Es handelt sich um einen schnellheizenden Füllstoff; jedoch kann man die Gefahr der Anvulkanisation durch Verwendung von Beschleunigern mit verzögerter Wrkg. oder von Verzögerern (antiscorcher) umgehen. Die verstärkenden Eigg. lassen sich bei sehr verschied. Füllungsgraden erzielen, auch können große Mengen von Weichmachern ohne Schaden zugesetzt werden. (Rev. gén. Caoutchouc 27. 35—38. Jan. 1950.) OVERBECK. 7226

Roland Gauthier, *Frantex B, ein verstärkender Füllstoff*. *Charakteristische Frantex B-Mischungen*. Frantex B zeigt ein höheres Verstärkungsvermögen als alle anderen hellen Füllstoffe, liefert „kühle“ Mischungen u. ist daher bes. geeignet für Erzeugnisse, die häufigen starken Verformungen unterliegen wie schwere Autoreifen. Wegen seiner chem. Beständigkeit u. seiner guten elektrotechn. Eigg. ist es auch für chem. u. elektr. Isoliermischungen brauchbar. (Rev. gén. Caoutchouc 27. 89—93. Febr. 1950.) OVERBECK. 7226

M. A. Wolotschkowitsch und Ja. W. Nadolski, *Die Anwendung von thermischem Ruß in Gummimischungen der heißen Vulkanisation*. Bericht über den vorzugsweise 50%ig. Ersatz von Lampenruß durch therm. gewonnenen Ruß bei der Herst. von Schuhsohlenmischungen. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 10. Nr. 2. 23. Febr. 1950.) ZELLENTIN. 7226

G. A. Bloch, N. Je. Grad und G. I. Lajewskaja, *Über die Schnellvulkanisation des Schuhbodens*. Verkürzung der Vulkanisationszeit bei Gummisohlen auf 6 Minuten. Während die aus Natrium-Butadienkauschuk hergestellte Sohlen- u. Absatzmischung auf der Beschleunigerkombination „Captax-Thiuram“ aufgebaut bleibt, muß der Naturkautschuk-Klebsg. zu diesem Zweck ein Ultrabeschleuniger der Dithiocarbamidklasse zugesetzt werden. Die Temp. der Heizplatte beträgt 180°, die der Halbmatrize 135°. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 10. Nr. 1. 22—23. Jan. 1950.) ZELLENTIN. 7226

Co. Industrielle de Crédit, Frankreich, Seine, *Verwendung mikrokristalliner Tone in Natur- oder Kunstkautschukmischungen* als verstärkende Füllstoffe. Die Tone (Kaolinit, Halloysit, Allophan, Attapulgit) verlangsamten die Vulkanisation. Durch passende Dosierung von  $\text{NH}_4$ -Derivv., die bei oder unter Vulkanisationstemp.  $\text{NH}_3$  abgeben [ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4$ -Borat, ammoniakal. Zn-Hydrat, Hexamethylentetramin, Aldehydammoniak,  $\text{NH}_4$ -Salze von Carbonsäuren] kann man die Vulkanisationszeit wieder auf

n. Werte zurückführen. Man vulkanisiert z. B. eine Mischung aus 100 (Teilen) Smoked Sheets, 5 ZnO, 3 Stearinsäure, 2,5 S, 1 Benzothiazyl-disulfid, 0,4 Diphenylguanidin, 1 Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, 2 Kiefernteer, 30 mikrokristallinem Ton von Provins, 2  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  10 Min. bei 143°. (F. P. 955 265 vom 24/7. 1946, ausg. 9/1. 1950.) PANKOW. 7227

Soc. Chimique de Gerland (Soc. An.), Frankreich, Rhône (Erfinder: Jean Hirtz), Verbinden von Polyvinylchlorid- oder Polyvinylidenchloridmassen mit Natur- oder Kunstkautschuk. Man vermischt die Polyvinyl- u./oder Kautschukmasse vorher mit einem CN-Gruppen enthaltenden Kunstkautschuk. Man gibt z. B. in plastiziertes Polyvinylchlorid bei möglichst niedriger Temp. 2—10 Gew.-% mastiziertes *Perbunan* (I), das S u. Vulkanisationsbeschleuniger enthält; zu einer Füllstoffe u. Plastiziermittel enthaltenden Naturkautschukmischung gibt man 40—100 Gew.-% I, walzt die Kautschukmischung u. Polyvinylchloridmischung zu Platten aus, befeuchtet die Oberflächen mit Toluol, preßt zusammen u. vulkanisiert im Autoklaven bei 2—4 kg/cm<sup>2</sup> Dampfdruck. Man kann aus der Polyvinylchloridmischung I auch fortlassen. (F. P. 955 186 vom 20/10. 1947, ausg. 6/1. 1950.) PANKOW. 7227

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Edward Graffam Partridge, Stow, O., V. St. A., Herstellung von Schwammkautschuk. Man schlägt Kautschukmilch zu Schaum, bringt den Schaum zwischen die Elektroden eines Kondensators u. setzt sie einem Wechselstrom von Radiofrequenz (1000 Hertz) aus, bis die Schaumdispersion koaguliert u. bei Anwesenheit von Vulkanisierungsmitteln vulkanisiert ist. Kontinuierliche Durchführung des Verfahrens. (Can. P. 462 869 vom 15/1. 1945, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 22/3. 1944.) PANKOW. 7229

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, und Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Can., übert. von: Arthur Stanley Briggs und Godfrey Edward Scharff, Blackley, Manchester, England, Herstellung von schwamm- oder zellförmigem Kautschuk oder plastischem Material wie isocyanatmodifiziertem Polyesteramid. Als Blähmittel dient eine organ. Verb. mit 2 oder mehr Nitrosamingruppen u. ohne Aryl- oder substituierte Arylreste. (Can. P. 463 197 vom 29/11. 1945, ausg. 14/2. 1950.) PANKOW. 7229

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Elbert E. Gruber, Cuyahoga Falls, O., V. St. A., Emulsionspolymerisation von Butadien-(1,3)-Kohlenwasserstoffen, auch zusammen mit anderen ungesätt. organ. Verb., wie Styrol, in Ggw. eines Ketols, in dem ein H-Atom u. die OH-Gruppe an einem an der Ketogruppe sitzenden C-Atom sitzen, z. B. Benzoin, u. in Ggw. eines organ. Polysulfids, wie Dioxanthogen. (Can. P. 464 179 vom 29/10. 1945, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 7/12. 1944.) PANKOW. 7237

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Byron M. Vanderbilt, Westfield, N. J., und Frances Bascom, Staten Island, N. Y., V. St. A., Emulsionspolymerisation von Butadien-(1,3) mit geringeren Mengen Acrylnitril mit einer Mischung aus einer NH<sub>3</sub>-Seife u. freiem NH<sub>3</sub>, z. B. aus einer seifenbildenden Fettsäure u. 5—75% mol. Überschuß an NH<sub>3</sub> über die zur Bldg. der NH<sub>3</sub>-Seife erforderliche Menge. (Can. P. 464 225 vom 20/1. 1947, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 1/6. 1946.) PANKOW. 7237

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Joseph P. Haworth, Westfield, N. J., V. St. A., Vulkanisierungsmittel für Isobutyl-Diolefin-Temperaturmischpolymerisate von Mol.-Gew. 15 000—500 000 u. einer JZ. von 0,5—50. Es besteht aus einem Oxydationsmittel, wie PbO<sub>2</sub>, u. einem Stoff, der bei Oxydation einen chinonartigen Kern entwickelt, z. B. p-Chinondioxim, oder einer Verb. der Naphthalinreihe mit einem o-Chinonkern. (Can. P. 463 237 vom 23/12. 1942, ausg. 14/2. 1950. A. Prior. 14/1. 1942.) PANKOW. 7237

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Joseph P. Haworth, Westfield, und Francis P. Baldwin, Rahway, N. J., V. St. A., Plastifizierungsmittel. Die auf —40 bis —127° gekühlte Mischung aus einer größeren Menge Isobutylen u. einer kleineren Menge eines Polyolefins mit 4—14 C-Atomen pro Mol., bes. Isopren, wird durch Zugabe eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators bei tiefer Temp. polymerisiert, der in einem keine Komplexverb. bildenden Lösungsmittel mit niedrigerem F. gelöst ist. Das nicht vulkanisierte Polymere wird mit 0,05—7,5% eines Arylmercaptans, bes. Xyl-yl-,  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylmercaptan, plastifiziert. (Can. P. 464 084 vom 18/10. 1944, ausg. 28/3. 1950. A. Prior. 27/1. 1944.) ASMUS. 7237

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

Kurt G. Wagner, Die Kenntnis möglicher Fehlleistungen des Geruchs- und Geschmacksinnes als Voraussetzung für die organoleptische Prüfung von Lebensmitteln. 7. Mitt. über „Geruch und Geschmack der Lebensmittel“. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 8—11. Jan. 1950. Kürten [Bez. Köln].) GRIMME. 7630

**T. Hedley Barry**, *Trocknung von Nahrungsmitteln*. Vf. gibt eine Übersicht über die Entw. der Trocknung, definiert die Qualitäten der Trockenerzeugnisse u. beschreibt die für Herst. u. Verpacken gebräuchlichen Betriebsmaterialien unter Hinweis auf das Schrifttum. (Food 19. 139—42. April 1950.)  
LIEBNER. 7636

**H. Diller**, *Zur Qualitätsbestimmung von Sauerkrautkonserven*. Vf. fordert einen Geh. an W. zwischen 91 u. 93%, an NaCl von 0,5 bis (höchstens) 2%, an Gesamtsäure von 0,5—1,2%, an Zucker über 0,8%, ein Säure-Zucker-Verhältnis von 1:1,5 u. einen Vitamin C-Geh. von 8—20 mg-%. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90. 180—87. März 1950. Hallstadt.)  
LIEBNER. 7690

**Wilhelm Andersson**, *Rohrzuckerinversion bei der Herstellung von Süßigkeiten*. Vf. leitet für verd. Zuckerlsgg. (unter 15%) die Beziehungen zwischen  $p_H$ , Temp. u. Geschwindigkeit der Inversion ab u. gibt ein Diagramm, aus dem die Zeit für 1% u. 50% Inversion bei  $p_H$  2—6 u. Tempp. zwischen 20 u. 120° entnommen werden kann. (Confect. Product. 15. 660—61. Nov. 1949. Malmö, Schweden, Mazetti AB.)  
L. LORENZ. 7704

**Heinrich Maaß und Fritz Mayer**, *Über Heißgetränke*. Angaben über die Zus. von alkoholfreiem Aroma-Heißtrank u. alkoholfreiem künstlichem Heißtrank. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 401—02. Dez. 1949. Hamburg.)  
SALM. 7706

**L. Malsch**, *Untersuchungen über die Erhaltung des Vitamins C in Obstsaften und Süßmosten*. Die Haltbarkeit des Vitamins C (I) in Säften kann durch Verminderung des O<sub>2</sub>-Geh. durch Evakuieren, Durchleiten von N<sub>2</sub> oder Übersichten mit Paraffinöl nicht merklich beeinflusst werden. Auch Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HPO<sub>3</sub>, unterphosphoriger Säure, Hefe u. Hefeautolysaten war ohne Wirkung. Pasteurisierte u. kaltentkeimte Säfte zeigten ebensowenig Unterschiede wie vorgeklärte u. unbehandelte Säfte. Im Saft von Johannisbeeren der Sorte „Lees Schwarze“ wurden 400 mg-% I gefunden. Die Haltbarkeit von I in diesen Säften war recht gut u. ist offenbar vom Witterungsverlauf des Erntejahres abhängig. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90. 26—36. Jan. 1950. Stuttgart-Hohenheim, Landwirtschaftl. Hochschule.)  
EBERLE. 7706

**Karl Schiller**, *Puddingpulver und ähnliche Stärkeerzeugnisse*. Überblick. (Stärke 2. 10—14. Jan. 1950.)  
SCHINDLER. 7710

**Constantin Pyriki**, *Untersuchung von neu angebauten deutschen Tabaken*. I. Mitt. *Tabake der Ernte 1947*. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90. 276—84. April 1950. Dresden.)  
LIEBNER. 7734

**A. M. El-Sokkary und H. A. Hassan**, *Die Zusammensetzung der Milch von ägyptischen Kühen und Büffeln*. Die analyt. Werte für D., Fett, fettfreie Trockensubstanz u. N-Substanz liegen bei der Milch von Büffeln merklich höher als bei der von Rindern. (J. Dairy Res. 16. 217—26. Okt. 1949. Fouad 1st Univ., Egypt., Faculty of Agric.)  
HÜCKSTÄDT. 7756

**F. Hübler**, *Über den gesundheitlichen Wert der Molke*. Wegen des Mineralsalzgeh. wird die Verwendung der Molke als Kochhilfsmittel empfohlen. (Dtsch. Gesundheitswes 4. 1212—13. 17/11. 1949. Dresden.)  
MEYER-DÖRING. 7756

**G. J. E. Hunter**, *Wirkung von Penicillin auf die Reduktasereaktion der Milch*. Penicillin hemmt die Entw. einiger Milchmikroben u. stört die Reduktase-Rk. mit Methylenblau (vgl. auch C. 1950. I. 928). (J. Dairy Res. 16. 149—51. Okt. 1949. Palmerstone North, New Zealand, Dairy Res. Inst.)  
HÜCKSTÄDT. 7756

**G. J. E. Hunter**, *Der Einfluß von Penicillin in Milch auf die Herstellung von Cheddar-Käse*. Die Empfindlichkeit der einzelnen Stämme von Str. cremoris gegen Penicillin ist verschieden. Einige stellen ihre Milchsäureproduktion bereits bei einer Konz. von 0,07 E/cm<sup>3</sup>, zwei bei 0,1 E/cm<sup>3</sup> ein, während drei weitere Stämme 20—40 Min. länger benötigen zur Erreichung eines bestimmten Säuregrades als Kontrollversuche. (J. Dairy Res. 16. 235—41. Okt. 1949. Palmerston North, New Zealand, Dairy Res. Inst.)  
HÜCKSTÄDT. 7756

**A. Eserman**, *Casein hoher Qualität*. Körniges Casein hoher Qualität darf nicht mehr als 0,1% Fett enthalten. Es wird aus frischer entfetteter Milch hergestellt, wobei das Fällen unter Verwendung von genormtem Lab bei 35° erfolgt. Nach dem Absetzen wird die Molke entfernt, das Casein mit W. von 75° behandelt, mit kalter Molke (10—12%) versetzt, 10 Min. stehengelassen, die Molke abgegossen u. wiederholt gewaschen. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 10. Nr. 10. 42. Okt. 1949. Kasachische Hauptverwaltung der Butterind.)  
R. RICHTER. 7756

**Vogl**, *Zur Ermittlung des Zuckergehaltes in Limonadensirupen und Fertigerzeugnissen*. Die möglichen Fehlerquellen bei der Spindelung werden besprochen. Beim Gebrauch der Zuckerspindel müssen 0,15% vom festgestellten Zuckerwert wegen des Salzgeh. des Leitungswassers abgezogen werden bei einem Zuckergeh. von 7% in der Limonade. Wenn

Mineralwasser oder Fruchtsaft verwendet werden, müssen diese für sich gespindelt u. die erhaltenen Werte vom gefundenen Zuckerwert der damit hergestellten Limonaden in Abzug gebracht werden. (Brauerei 4. 33—34. 4/3. 1950.) SALM. 7809

W. Hackenschmied und K. E. Meier, *Eine einfache Methode zur  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung unmittelbar im Käse*. Die  $p_{\text{H}}$ -Best. erfolgt mit der stabförmigen Glaselektrode. Als Bezugselektrode dient eine Kalomelektrode. Der Vorteil liegt in der Ermöglichung der kontinuierlichen Messung des  $p_{\text{H}}$ -Verlaufes während der Reifung. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 70. 1484—86. 25/11. 1949. Weihenstephan, Südd. Versuchs- u. Forschungsanst. für Milchwirtschaft.) SALM. 7850

I. Bolgar, *Zur Bestimmung von Fett in Casein*. Vf. hat bei der Best. von Fett in Säure- u. Labcasein festgestellt, daß das letztere sich langsamer auflöst u. beim Erwärmen auf 65—70° leicht verkohlt, wodurch die Best. ungenau wird. Er schlägt daher vor, das Casein im Butyrometer bis zum Benetzen mit Säure zu schütteln, dann 16 Std. stehen zu lassen, 10 Min. zu erwärmen, zu zentrifugieren u. nochmals 5 Min. zu erwärmen. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 10. Nr. 10. 27—28. Okt. 1949. Dnepropetrowsk, Landwirtschaftl. Inst.) R. RICHTER. 7850

Nathaniel Michael Henry Blumenkranz, Peckskill, N. Y., V. St. A., *Halbbare Fruchtsäfte*. Während der Gewinnung der Fruchtsäfte aus den Früchten u. während des Einfüllens in lichtdichte Behälter wird jegliches Licht, bes. das unter 4900 Å u. über 8000 Å, ferngehalten. (Can. P. 462 154 vom 23/12. 1944, ausg. 3/1. 1950.) OVERBECK. 7707

American Meat Institute Foundation, übert. von: Jay Bowman, Chicago, Ill., V. St. A., *Kochen von Fleischerzeugnissen in Blockform*. Nach Formen der Fleischmasse zu einem Block erfolgt Erhitzung der M. in einem Behälter mittels hochfrequenter Ströme unter gleichzeitiger Einw. eines äußeren Flüssigkeitsdruckes auf den Behälter zum Ausgleich des entstehenden Innendruckes. Anschließend wird der Behälter gekühlt u. die Fleischmasse in ein Konservengefäß übergeführt. Das verschlossene Gefäß wird zur Erhitzung der Außenteile des Blockes der Einw. von Dampf ausgesetzt, worauf wiederum gekühlt wird. (A. P. 2 488 164 vom 2/3. 1946, ausg. 15/11. 1949.) MAASS. 7751

American Meat Institute Foundation, übert. von: Jay Bowman und Buell W. Beadle, Chicago, Ill., V. St. A., *Kochen von Fleischerzeugnissen in Blockform*. Rohes Fleisch wird zum Block geformt, der in Pergamentpapier eingeschlagen u. in einem offen endenden isolierten Behälter zwecks Erhitzung der Innenteile mit hochfrequenten Strömen behandelt wird. Anschließend wird gekühlt, das Papier entfernt u. der Fleischblock in einem verschlossenen Konserviergefäß zur Erhitzung der Außenteile der Einw. von Dampf ausgesetzt. Zum Schluß wird gekühlt. (A. P. 2 488 165 vom 4/3. 1946, ausg. 15/11. 1949.) MAASS. 7751

Calcium Carbonate Co., Chicago, Ill., übert. von: Brack B. McHan, Quincy, Ill., V. St. A., *Kalkfutmittel*.  $\text{CaCO}_3$  wird mit koll. S oder einem Sulfid oder Sulfid des Ca oder K, einem Vitaminkonzentrat u. einem Alkali gemischt. (Can. P. 464 148 vom 22/5. 1946, ausg. 4/4. 1950.) OVERBECK. 7791

Waldemar Kröner und Wilhelm Völkens, *Die Kartoffel. Die wichtigsten Eigenschaften der Knolle als Lebensmittel und Rohstoff*. 2. Aufl. Leipzig: J. A. Barth. 1950. (172 S. m. 4 Abb. im Text) gr. 8° = Die Ernährung. H. 9. DM 6,20.

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

Leo M. Christensen, *Saffloröl*. Das in USA aus *Carthamus tinctorius* gewonnene Safflor- (Safstrandistel-)öl (I) enthält: gesätt. Säure 5—7,6%, Ölsäure 15,5—19,0%, Linolsäure 71,9—76,9%, Linolensäure 0—2,6%; Kennzahlen: D.<sup>25</sup>/<sub>20</sub> 0,922, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4750, VZ. 190,0, SZ. max. 1,0, JZ. (Wijs) 150,0, JZ (Hanus) 142—148, Unverseifbares max. 0,5%, Farbe (Gardner) 8, Farbe (Lovibond) 0,7—0,8 Rot, 6,0—14,0 Gelb. Zus. der Saat: Öl 27—36%, Protein 12—18%, Feuchtigkeit 4—8%, Hülsen 32—48%. Rohes I enthält Carotinoide, die sich in Hitze rasch zers.; 5 Min. Erhitzen auf 250° hellt von 8 auf 1—2 (Gardner) auf. Das reine I bleibt bis —15° klar. Polymerisationsgeschwindigkeit ca. 75% derjenigen von Leinöl; I benötigt etwas mehr Trockenstoff (Pb-, Mn-, Co-Naphthenat) als Leinöl. I-Standöl ist heller u. von niedrigerer SZ. als Leinöl-Standöl von gleicher Viscosität. Verwendung von I für Lacke, Alkydharze, Hausanstrichfarben, Druckfarben, Linoleum. (Amer. Paint J. 34. 54—63. 6/2. 1950. Longmont, Col., Western Solvents, Inc.) SCHEFFELE. 7894

E. T. Webb, *Phaseneinflüsse auf die Seifenqualität*. Seifen derselben Zus. können durch verschied. Verff. im Anschluß an die Verseifung verschied. Eigg. in bezug auf Aussehen, Wasserlöslichkeit u. Qualität annehmen. Diese Änderung der Eigg. beruht auf

der Umwandlung der Omegaphase in die Betaphase, was einer Änderung in der Kristallstruktur gleichkommt. Vf. gibt einige Herstellungsvorschriften nach neuen Patenten. (Soap, Parfum, Cosmet. 22. 838—40. Aug. 1949.) GRAU. 7910

C. Carriò und H. Neuhaus, *Die Beeinflussung des Fettgehaltes der Hautoberfläche durch Waschmittel*. Nach den tabellar. aufgezeichneten Unterss. kann der durch gewöhnliche Toiletteisen provozierten Entfettung der Haut durch nicht näher bezeichnete Zusätze, zumindest aber durch fettreiche Seifen mit schwach alkal., gegebenenfalls sogar neutraler oder schwach saurer Rk., vorgebeugt werden. Sie bestätigen die früher ausgesprochene Vermutung, daß die Wahrung des natürlichen Fettgehalt. der Haut oder die Kompensation von Fettverlusten durch geeignete Stoffe einen wesentlichen Faktor des Hautschutzes darstellen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 333—36. 1/11. 1949. Düsseldorf, Med./Akademie, Hautklinik.) LAUBSCHAT. 7910

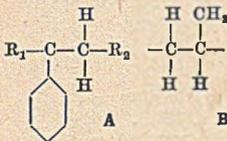
Carlo Pegorari, *Einige Methoden zur Bestimmung der beiden physikalischen Konstanten Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von Wachsen*. 1. Mitt. Übersicht über die verschied. Methoden zur Best. des F. u. des E. von Wachsen. (Ind. Vernice 3. 167—68. Aug. 1949.) K. FABER. 7924

Werner Zöllner, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl, besonders bei Wachsen*. Die schwer verseifbaren Wachsester werden nach der Meth. HEZEL mit n/2 äthylglykol. KOH bei 130° 2 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln verseift. Anschließend wird heiß mit n/2 HCl zunächst gegen Thymolphthalein, dann gegen Bromphenolblau titriert. Das Verf. wird an 15 verschied. Wachsarten mit der Bestimmungsmeth. der VZ. nach den Richtlinien der „Internationalen Kommission zum Studium der Fettstoffe“ verglichen u. liefert bei Zeit-, App.- u. Materialersparnis gute Ergebnisse. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 385—90. Nov. 1949. Krefeld, Textilingenieurschule.) KNOBLAUCH. 7944

Universal Oil Products Co. (Erfinder: Bernard S. Friedman und George L. Hervert), V. St. A., *Herstellung von oberflächenaktiven alkylierten aromatischen Sulfonsäuren*. Ein Bzl.-KW-stoff, welcher wenigstens 2 ersetzbare H-Atome im Kern enthält, wird mit einer olefin. Erdölfraction (Kp. 160—240°) alkyliert, wobei Alkylgruppen mit 10—16 C-Atomen gebildet werden. Das Alkylierungsgemisch wird fraktioniert dest. u. dabei das Alkylierungsprod. mit einem Kp. von 275—325° gewonnen. Gegebenenfalls wird das Alkylierungsgemisch vor der Dest. mit W. oder mit wss. Alkalilsgg. extrahiert. Die erhaltene Fraction des Alkylierungsprod. wird durch Behandlung mit einer 80—96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gereinigt u. danach einer Sulfonierung unterworfen. — Es ist ferner vorgesehen, gegebenenfalls die zur Alkylierung verwendete Olefinfraction (Kp. 160—240°) vor der Alkylierung mit einem Lösungsm. u. Adsorptionsmittel, z. B. mit aliphat. Äthern des Äthylenglykols oder des Diäthylenglykols oder mit nitrirten aliphat. Verb. oder ungesätt. aliphat. Alkoholen, zu behandeln u. dabei die aromat. Verb. mit kondensierten Ringen sowie die N- u. S-haltigen organ. Verb. zu entfernen. — Bzl. wird z. B. mit dem Olefingemisch in Ggw. von HF bei 0° alkyliert. Das Alkylierungsprod. wird mit 80—96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorbehandelt u. anschließend wird mit 96%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 50° sulfoniert u. das Na-Salz der Alkylbenzolsulfonsäure gewonnen, welches eine gute Reinigungswrkg. auch in hartem W. besitzt. — In gleicher Weise wird das Na-Salz der Alkyltoluolsulfonsäure hergestellt. (F. P. 955 397 vom 7/8. 1947, ausg. 11/1. 1950. A. Prior. 25/10. 1945.) F. MÜLLER. 7913

California Research Corp., Allen H. Lewis, Arthur C. Ettlting, Lloyd F. Brooke, William E. Elwell und Richard L. Meier, V. St. A., *Herstellung von Reinigungsmitteln und ihren Zwischenprodukten*. Man stellt ein Olefingemisch mit verzweigten Ketten, das keine Spaltung unter Alkylierungsbedingungen bei Ggw. von HF erleidet, z. B. dadurch her, daß man in Ggw. von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Katalysator bei 190—260° 1 Vol. Propylen mit ca. 0,2—10 Vol. eines acycl. Olefins C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub>, das unverzweigt ist oder höchstens die Verzweigung der Polypropylenkette hat, interpolymert u. eine Fraction aus dem Prod. isoliert, die eine solche Verteilung des Mol.-Gew. im Bereich C<sub>12</sub>—C<sub>15</sub> hat, daß der Anfangs-Kp. bei ca. 185°, der End-Kp. bei 260—270° liegt u. mindestens 80% zwischen 190 u. 225° sieden. Die Substanz C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub> kann aus Polypropylenen bestehen. In der Polymerisationszone beträgt die Raumschwindigkeit ca. 0,02—0,2 Vol. (Fl.) Olefine pro 1 Vol. Katalysator in der Stde. u. wird das Polymerisat kontinuierlich abgezogen. Der Druck kann bei 14—42 kg/cm<sup>2</sup> liegen. Aus dem Prod. wird eine unterhalb 185° sd. Fraction abgetrennt, diese wenigstens teilweise in die Polymerisationszone zurückgeschickt u. in eine Fraction vom Kp. 182—270° übergeführt. — Ein derart hergestelltes acycl. Polypropylen mit 9—18, bes. 12—15 C-Atomen wird mit einer aromat. Verb., wie Bzl., Phenol, Naphthalin, unter Verwendung von HF als Katalysator zu einem monoarylsubstituierten verzweigten Alkan C<sub>9</sub>—C<sub>15</sub> umgesetzt. Nun isoliert man den zwischen 175 u. 345°, bes. 260—330°

sd. Monophenylalkan-Anteil, der keinen unsulfonierbaren Rückstand enthält u. hauptsächlich aus einem KW-stoffgemisch mit Alkanstruktur, die derjenigen des ursprünglichen Polypropylengemisches entspricht, besteht, sulfoniert die Phenylgruppe dieses substituierten Alkans zu einem Sulfonsäuregemisch, das kaum noch unsulfoniertes Öl umfaßt, u. neutralisiert das Gemisch. — Die Struktur der Arylalkane soll diejenige der nebenst. Formel A sein, in der R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> für Reste C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> stehen, von denen mindestens der eine mehrere Gruppen B trägt. — Die Monophenolalkane können zu Salzen mehrwertiger Metalle (Al, Ca, Ba) umgesetzt werden, die als *Zusätze* zu *Schmierölen* dienen, oder mit Phosphor- oder Thiophosphorsäuren verestert werden. — Die Olefine C<sub>12</sub>—C<sub>15</sub> (tetra- u. pentamere Propylene) lassen sich nicht nur zu Phenylalkanen umsetzen, sondern auch



zu langkettigen Alkanen hydrocieren, die mittels Chlorsulfonierung u. Verseifung zu Alkoholsulfonaten führen. — Hydrochlorierung der Olefine u. Hydrolyse der entstehenden Alkylchloride gibt Alkohole. — Ferner Umsetzung mit Isobuten in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HF zu gesätt. Alkylverbb., usw. — Die neuen Sulfonate können für sich allein oder zusammen mit anderen Stoffen (Salzen, Netzmitteln u. a. m.) angewendet werden. Durch Trockenzerstäubung gelangt man zu festen Erzeugnissen. — Zahlreiche Beispiele für die einzelnen Verfahrensstufen, für die Bereitung von Reinigungsmassen, auch Entfettungs-, Poliermitteln, Appreturen, Dispersionen usw. — Zeichnungen. (F. P. 948 938 vom 3/5. 1947, ausg. 16/8. 1949. A. Priorr. 4/5., 21/5. u. 26/12. 1946.) DONLE. 7917

**Aimé-Léon Escudie**, Toulouse, Frankreich, *Verbesserung von Schuhwiche, Lederbehandlungsmitteln, Bohnermassen*. Man setzt Massutöl oder dgl. zu, das durch 50—90% an Stearin oder Wachsen verfestigt ist. Die Mischung erfolgt bei ca. 70°. — Die Prodd. machen das Leder usw. undurchlässig u. verleihen ihm Hochglanz. (F. P. 948 220 vom 12/5. 1947, ausg. 26/7. 1949.) DONLE. 7927

### XVIIIb. Textilfasern.

**F. H. Müller**, *Mechanische Kreisprozesse, mechanische Messungen an Fasern*. 2. Mitt. *Biegungsversuche an Einzelfasern*. (1. vgl. C. 1950. I. 470.) Biegungsvers., durchgeführt als ein geschlossener Verformungszyklus, müssen ein Maß für die irreversibel, d. h. durch plast. Verformung verlorenegegangenen Arbeit, ergeben. Ideale Faserbaustoffe sollten mechan. Hystereseschleifen vom Flächeninhalt Null aufweisen. Da die zu messenden Kräfte außerordentlich klein sind u. die geometr. Definition sich nur schwierig gestalten läßt, bereiten diese Biegungsvers. an Einzelfasern wesentliche Schwierigkeiten. In der vorliegenden Arbeit sind die Verss. zur Entw. einer geeigneten App. u. einige mit ihr erhaltene Diagramme wiedergegeben. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 53—59. April 1949. Marburg/L., Univ., Physikal.-chem. Inst.) P. ECKERT. 8040

**F. H. Müller**, *Mechanische Messungen an Einzelfasern*. 3. Mitt. *Dehnungsversuche an Serien von Einzelfasern unter besonderer Berücksichtigung des Titers*. Mit dem in der 2. Mitt. (vgl. vorst. Ref.) beschriebenen App. wurden Reihenunterss. von Spannungs-Dehnungsdiagrammen an Einzelfasern bei gleichzeitiger Best. des Titers vorgenommen. Geprüft wurden: *Telusa* (Trichterspinnverf., Schwarza W.), *Zehlendorf F* (Müllerbadfaser, mit CH<sub>2</sub>O behandelt), *Baumwolle*, *Schafwolle*, *Thiolan* (Caseinfaser mit S gehärtet), *PC* (Polyvinylchlorid), *Perlon* (verstreckt u. unverstreckt) u. Polyvinylalkoholfaser (*PV*) aus wss. Lsg. in Methanol versponnen. Die Ergebnisse werden an Hand von Diagrammen diskutiert. — 10 Abbildungen. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 82—90. Mai 1949. Marburg/L., Univ., Physikal.-chem. Inst.) P. ECKERT. 8040

**F. H. Müller**, *Mechanische Messungen an Einzelfasern*. 4. Mitt. *Über Veränderungen von Fasern nach Quellungs-Kreisprozessen*. (3. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Dehnungs-Spannungsdiagramme von Einzelfasern, die einer vielfachen Quellung u. Entquellung unterworfen worden waren, bestimmt. Für die Unterss. wurden verschied. Fasertypen verwendet. Es wurde gefunden, daß bei der Müllerbadfaser (*Zehlendorf-F-Faser*) u. bei der Eiweißfaser (*Thiolan*) die Reißfestigkeit konstant bleibt, während die maximale Dehnung abnimmt. Bei der Trichterspinnfaser (*Schwarza W 1*) bleibt die Dehnung, je nach Art der Mittlung, konstant oder sinkt ab. Die Reißfestigkeit steigt jedoch an. Die Quellungsbehandlung wirkt sich auf die relative Knoten- u. Schlingenfestigkeit im Sinne eines starken Absinkens aus. Abgesehen von *Baumwolle* übt die Quellung u. Entquellung auf die Knickbruchfestigkeit einen mindernden Einfl. aus. Der Vf. erklärt diese Tatsache durch die bei der Quellung u. Entquellung eintretenden Veränderung der Packungsdichte der Fasern, ferner durch das gegenseitige Einspringen einzelner Molekülteile in energet. tiefere Lagen. — 10 Abbildungen. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 91—96. Mai 1949. Marburg/L., Univ., Physikal.-chem. Inst.) P. ECKERT. 8040

F. H. Müller, *Messungen an Einzelfasern*. 5. Mitt. *Zug-Dehnungsdiagramme mit eingeschobener Entlastung an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten*. (4. vgl. vorst. Ref.) Es wurden Dehnungs-Spannungsdiagramme von Einzelfasern aufgestellt, wobei in bestimmten Zeitintervallen jeweils eine Entlastung eingeschaltet wurde. Die Diagramme wurden gleichzeitig mit verschied. Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen. Untersucht wurden *Wolle*, *Thiolan*, *Zehlendorf F* u. *Schwarza W 1*. Als Prüfgerät fand der früher (vgl. C. 1950. I. 470) beschriebene App. Verwendung. Die Untersuchungsergebnisse werden an Hand von 14 Kurvenbildern diskutiert. Die ausgeführten Spannungs-Dehnungsdiagramme lassen Schlüsse auf die Relaxationserscheinungen zu. Sie gestatten fernerhin die Trennung des plast. u. elast. Anteils bei einer Verformung. Bei Perlon beispielsweise braucht die elast. Verformung nicht unbedingt nur auf einer Valenzwinkelverzerrung zu beruhen. Weitere Einzelheiten finden sich im Original. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 159—65. Juni 1949. Marburg/L., Univ., Physikal.-chem. Inst.)

P. ECKERT. 8040

F. H. Müller, *Messungen an Einzelfasern*. 6. Mitt. *Zug-Dehnungsdiagramme mit variiertem Temperatur an verschiedenen organischen Fasern und bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten*. (5. vgl. vorst. Ref.) Gegenstand der Unters. ist die Aufnahme von Dehnungs-Spannungsdiagrammen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Diagramme wurden mit kontinuierlichem Schub bis zum Reißen der Probe ohne zwischenzeitliche Entlastungen aufgenommen. Zur Prüfung gelangten nur synthet. Prodd., u. zwar die *PeCe*-Faser, die Polyvinylalkoholfaser, *Perlon* in gestrecktem u. ungestrecktem Zustand sowie *Styroflox*-Seide (Polystyrol). Es wurde gefunden, daß bei sinkenden Spannungen die prozentualen Dehnungen zunehmen. Bei der *Styroflox*-Seide sowie bei der Polyvinylalkoholfaser ist die Veränderung der Kurven mit der Temp. auf einen gewissen engen Temperaturbereich deutlich zusammengedrängt. Der mittlere E-Modul sinkt im allg. mit wachsender Temperatur. Bei verstrecktem Perlon dagegen ist der E-Modul nahezu unempfindlich gegenüber einer mäßigen Erwärmung. Die *PeCe*-Faser zeigt den Übergang von einem Zustand, in dem noch eine Kaltver Streckung vorhanden ist, zu einem anderen, oberhalb von 80°, bei dem die gewöhnliche Fließkurve auftritt. — 8 Abbildungen. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 113. 166—70. Juni 1949. Marburg/L., Univ., Physikal.-chem. Inst.)

P. ECKERT. 8040

—, *Neue Ausrüstung. Große Beständigkeit der Gewebe und Garne*. 1. Mitt. Einleitend wird das Schrumphen von baumwollenem u. kunstseidenem Material während des Waschens besprochen u. dann näher auf die verschied. Ursachen des Schrumphvorganges, u. zwar unter Berücksichtigung der Eigenart der Faser, eingegangen. Erwähnt werden ferner die Faserquellung sowie die Änderungen, die die Faser während der Durchfeuchtung erfährt. An Hand schemat. Darstellungen wird die Hydrophobie künstlicher Fasern sowie der Vorgang der Durchdringung der Faser mit Flüssigkeiten behandelt. Abschließend äußert sich Vf. über den Streckungsvorgang u. die Elastizität der Faser, über Garnänderungen im Verlaufe des Waschprozesses u. über den Einfl. der ersten Wäsche auf das Textilgut. (Text. Mercury 121. 498. 501. 503. 505. 23/9. 1949.)

P. ECKERT. 8044

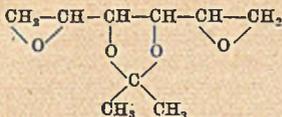
—, *Neue Ausrüstung*. 2. Mitt. *Antischrumphverfahren für Baumwolle und Kunstseide*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die schrumphbeständige Ausrüstung läßt sich auf mechan. Wege u. mit Hilfe des RIGNEL u. SANFORISING-Verf. erzielen. Während das erstere Verf. auf Streckung beruht, bedienen sich die beiden letzteren chem. Mittel. In diesem Zusammenhang wird eingehend die Behandlung celluloseartiger Textilien mit Formaldehyd besprochen u. dabei auf die Bldg. von Methylenbrücken zwischen zwei Cellulosemoll. hingewiesen. (Text. Mercury 121. 537—38. 540. 30/9. 1949.)

P. ECKERT. 8044

H. L. Parsons, *Alkalische Behandlung von trocken gesponnenen Flachsgarnen. Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften der Garne und der daraus hergestellten Gewebe*. Ausgegangen wurde von Röstflachs, Röstwerg u. ungeröstetem Material. Die Fasern wurden zu Kette u. Schuß versponnen u. dann verwebt. Garne u. Gewebe wurden in bekannter Weise mit verd. NaOH-Lsg. u. Sodalsg. eine bestimmte Zeit gekocht u. dann die Alkalilöslichkeitszahl (alkali solubility number) ermittelt. Weiter festgestellt wurden die Gewichtsabnahme des Prüfgesetzes sowie die Festigkeit der Fasern. Die Ergebnisse werden tabellar. u. kurvenmäßig wiedergegeben. (J. Textile Inst. 40. T. 424—44. Juli 1949.)

P. ECKERT. 8050

C. W. Capp und J. B. Speakman, *Die Vernetzung von tierischen Fasern*. 1. Mitt. *3.4-Isopropyliden-1.2.5.6-dianhydromannit*. Epoxyverbb. reagieren mit Aminen, Alkoholen, Phenolen, Thiolen u. Carbonsäuren, Gruppen, die unter den Seitenketten der Proteine vorkommen. Monofunktionelle Rkk. zwischen Proteinen u. Epoxyverbb. sind bekannt



(FRAENKEL-CONRAT, J. biol. Chemistry 154. [1944.] 227). Vff. gelang eine Vernetzung tier. Haare durch Behandlung mit 3,4-Isopropyliden-1,2,5,6-dianhydromannit bei 50° in 24 Stunden. Es wird angenommen, daß die Carboxylgruppen von Menschenhaar verestert wurden. Zum Nachw. dieser

Rkk. dienten mechanochem. Methoden (Dehnungsarbeit, Schrumpfung beim Walkvers.). (J. Soc. Dyers Colourists 65. 402—06. Aug. 1949. Leeds, Univ., Textile Chemistry Labor.) ZAHN. 8060

A. Manderfeld, *Die Carbonisation und ihre Bedeutung für den Färber*. Hingewiesen wird auf die heute wieder zunehmende Bedeutung der Carbonisierung infolge steigender Verarbeitung unsauberer Reißwollen. Kurz erwähnt wird die Schwefelsäure-Carbonisation u. deren Ausführung. Ferner wird die Vermeidung von Carbonisationsflecken erläutert u. das Färben carbonisierter Wollwaren behandelt. (Melliand Textilber. 30. 424—25. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8040

Ernest E. Tallis, *Struktur der Textilfasern*. 12. Mitt. *Die Alginatfasern*. (11. vgl. WORMELL, C. 1950. II. 600.) Alginsäure ist ein Hauptbestandteil der Zellwand vieler Seealgen. Nach Extraktion mit Sodalg. erhät man Na-Alginat, welches als Alginsäure oder ihr Ca-Salz wieder ausgefällt wird. Da Ca-Alginatfasern alkalilösl. sind, lassen sich spezielle Effekte in Geweben erzielen, wobei die Faser nachträglich leicht wieder entfernt wird. Die strukturellen Unterschiede zwischen der Alginatfaser u. Cellulose werden aufgezählt u. die Tatsache wird hervorgehoben, daß das Mol. der Alginatfasern weniger regelmäßig als dasjenige von Cellulose ist, so daß sich weniger H-Brücken zwischen benachbarten Ketten ausbilden können. Beryllium- u. Chromalginatfasern sind in schwachen Alkalien unlöslich. (J. Textile Inst. 41. Proc. 52—55. Febr. 1950.) ZAHN. 8070

Kurt Ramthaler, *Analyse der Faserfestigkeitsverteilung einer Zellwollmischung durch statistische Verfahren und Großzahlforschung*. 2. Mitt. Im weiteren Verlauf seiner Ausführungen (vgl. C. 1950. I. 139) geht V. auf die Analyse der Häufigkeitskurven durch Großzahlforschung ein u. gibt abschließend Hinweise bzgl. der prakt. Anwendung. (Textil Praxis 4. 438—40. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8072

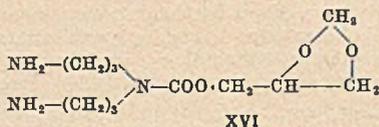
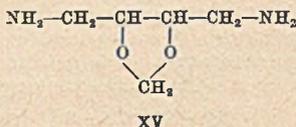
D. L. Wilson, *Struktur der Textilfasern*. 10. Mitt. *Die Struktur von Celluloseacetat*. (9. vgl. ROSE, C. 1950. II. 722; vgl. auch vorvorst. Ref.) Behandelt werden die Konst. der Acetylcellulose, die Acetylierungs-Rk. u. Hydrolyse, die Wasserstoffbrücken in Celluloseacetat sowie dessen Röntgenstruktur u. schließlich das Spinnverf. u. die Mattierung der Faser. (J. Textile Inst. 40. Proc. 1070—76. Dez. 1949.) ZAHN. 8076

Imperial Chemical Industries Ltd., England, *Behandeln von Textilstoffen*. Zwecks Veredlung von Textilstoffen, z. B. aus Wolle, regenerierter Cellulose, Celluloseestern oder -äthern, bes. um sie schrumpffest bzw. auch wasserabstoßend zu machen, imprägniert man sie mit Lsgg. (in geeigneten organ. Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Aceton, Bzl., Toluol, Chlf., Dichloräthylen oder Dioxan) oder wss. Dispersionen von Verb. der allg. Formel  $R \cdot (O \cdot CO \cdot NR' \cdot CH_2 \cdot OR'')_n$  (R = gegebenenfalls substituierter aliph. Rest, R' = H oder organ. Rest, R'' = H oder Alkylrest, n = ganze Zahl > 1) z. B. Tristearin- oder Triolein-11.11.11"-triol-trimethylolcarbammat oder Äthylen-bis-methylolcarbammat, gegebenenfalls in Verb. mit Al-Salzen, Paraffin oder Wachsen oder auch mit knitterfestmachenden Verb., wie Phenol- oder Harnstoff-CH<sub>2</sub>O-Kondensationsprod.; alsdann schleudert man die so imprägnierten Textilstoffe ab, trocknet sie z. B. bei 50°, erhitzt sie 3 Min. lang bei 145° u. reibt sie 15 Min. lang mit der Hand in 5%ig. Seifenlg.; 9 Beispiele. — Schrumpffeste, auch wasserabstoßende bzw. schmiegsame Textilstoffe erhält man ferner, wenn man anstatt der oben genannten Verb. solche der allg. Formel  $R \cdot (O \cdot CO \cdot NR' \cdot CH_2 \cdot A \cdot X)_n$  verwendet (R = gegebenenfalls substituierter aliph. Rest, R' = H oder organ. Rest, A = aliph. oder heterocycl. tert. Amin oder gegebenenfalls substituierte, Harnstoff bildende Atomgruppe, X = Halogen u. n = ganze Zahl > 1), z. B. Tristearin- oder Triolein-11.11.11"-tris-(carbamatomethylpyridinium)-trichlorid oder Äthylen-1,2-bis-(carbamatomethylpyridinium)-dichlorid; außer den oben genannten wasserabstoßenden Verb. kann man in diesem Falle für denselben Zweck auch noch Verb., wie Methylolstearoylamid, Methylendistearoylamid, Methylolactadecylcarbammat, Methylendistearat oder Methylol- oder Alkylmethyliderrivv. von Polycarbamaten, mitverwenden. — 23 Beispiele. (F. PP. 952 090 u. 952 091 vom 14/8. 1947, ausg. 9/11. 1949. E. Prior. 14/8. 1946 u. 18/7. 1947.) RAETZ. 8037

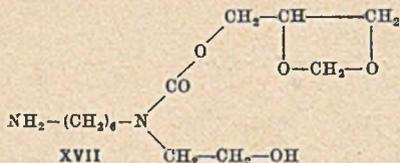
British Artificial Resin Co., Ltd., Großbritannien, *Verbundmaterial*. Textilstoffe oder Papierfolien werden mittels Phenol- oder Harnstoff-Formaldehydharzen mit dichten Glasgespinsten bei 150° zusammengepreßt, so daß die auf den Außenseiten befindlichen Glasgespinsten wasserabstoßend wirken. (F. P. 952 491 vom 26/8. 1947, ausg. 17/11. 1949. E. Prior. 25/6. 1943.) KISTENMACHER. 8037



2.3-Formal-1.4-diaminobutan (Formel XV). Die Verb. XVI wird erhalten durch Umsetzung von Dipropylentriamin mit einem Ameisensäureester, Kondensation des restlichen sek.



Amins mit Chlorameisensäureester, welcher aus Glyceromonoformal erhalten wurde, u. anschließende Verseifung mit Alkali bei tiefer Temperatur. Ein als Ausgangsstoff geeigneter Aminoalkohol wird hergestellt aus N-Oxyäthyl- $\epsilon$ -aminocapronsäurenitril u. einem Chlorameisensäureester, der erhalten wird aus Methylenglycerin, mit anschließender



katalyt. Reduktion (Formel XVII). Von den als Ausgangsstoffe in Betracht kommenden Diisocyanaten u. -thiocyanaten sind z. B. genannt: Butan-1.4-diisocyanat, Hexan-1.6-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2.4-diisocyanat, Diphenyl-4.4'-diisocyanat, Dipropyläther-3.3'-diisothiocyanat. — Die Umsetzung findet gegebenenfalls in Ggw. von Lösungsmitteln statt, z. B. von Äthylenchlorid, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Anisol, m-Kresol, Pyridin, Diäthylformamid, Formylpyrrolidin, N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon, Butyrolacton, Glykolkarbonat, Dimethylsulfon u. Tetramethylsulfon. — 1 Mol des Glykols III u. 4 Mol Butandiol-1.4 werden mit 5 Mol Hexan-1.6-diisocyanat in Ggw. der doppelten Menge Chlorbenzol als Lösungsmittel innerhalb 2½ Stdn. bei 130° umgesetzt. Dabei entsteht ein Polyurethan, welches aus der geschmolzenen M. verspinbar ist. Es ist in Äthylenchlorhydrin löslich. — 1 Mol eines Glykols IX u. 7 Mol Hexandiol-1.6 werden mit 8 Mol Hexan-1.6-diisocyanat nach Zusatz von 2 Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon als Lösungsm. 3 Stdn. bei 120° erhitzt. 1/10 der Isocyanatmenge wird erst nach ½std. Erhitzen zugegeben. Man läßt danach abkühlen, behandelt mit Aceton u. saugt ab. Das erhaltene Polyurethan schm. bei 140–150° u. ist im geschmolzenen Zustande verspinbar. Gegebenenfalls vorhandener Formaldehyd wird durch Behandlung mit 5%ig. Oxalsäure bei 40° entfernt. (F. P. 956 556 vom 8/4. 1944, ausg. 2/2. 1950. D. Prior. 9/4. 1943.)

F. MÜLLER. 8081

N. V. Maatschappij tot Beheer en Exploitatie van Oetrooien, Haag, Holland, *Behandeln von Glasfasern*. Zur Erhöhung der mechan. Festigkeit u. des elektr. Oberflächenwiderstandes in feuchtem Zustande werden die Glasfasern mit Salzsgg., wie solche aus SrCl<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Ba-Acetat, behandelt u. anschließend gewaschen. (Schwz. P. 262 747 vom 4/10. 1941, ausg. 17/10. 1949. A. Prior. 15/4. 1949.)

H. HOFFMANN. 8083

## XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

A. R. Myhill, *Zusammensetzung von Kohlen- und Koksasche*. Die Eig. der Asche von Kohle u. Koks sind für die techn. Verwendung der Brennstoffe wichtig. Die Asche kann feuerfeste Ofenbaustoffe angreifen, Vergasungs-Rkk. katalyt. beeinflussen oder die Qualität der Erzeugnisse etwa im Hochofen. Die Bldg. von Schlacken in Generatoren u. Feuerungen hängt vom Schmelzverh. der Aschen ab. Die chem. Analyse auf alle Aschenbestandteile ist genormt, doch sind in den letzten Jahren Verbesserungen u. Vereinfachungen gefunden worden, auf die im einzelnen hingewiesen wird. (Coke and Gas 12. 127–28. April 1950.)

F. SCHUSTER. 8126

Walter A. Schmidt, *Abgase*. Gewinnbare Bestandteile von industriellen Verbrennungsgasen. Abscheidungsverfahren: Schwerkraftabscheidung, Filtration, Waschung, elektr. Abscheidung, Abscheidung durch Ultraschall. (Chem. Engng. News 27. 3272–76. 7/11. 1949. Los Angeles, Calif.)

F. SCHUSTER. 8132

—, *Kohleverkokung*. Abscheidung von NH<sub>3</sub> u. Teer. Gewinnung fl. Brennstoffe aus dem Teer u. durch Benzolabscheidung aus dem Gas. Eig. der Erzeugnisse. (Chem. Prod. chem. News [N. S.] 13. 25–27. Dez. 1949.)

F. SCHUSTER. 8146

J. S. Wolfarth und R. A. Glenn, *Die chemische Natur von Kohlehydrierungsprodukten*. 3. Mitt. *Weitere chromatographische Trennung des Öls der Zonen III–IV an Aluminiumoxyd*. Der in Pentan lösl. Anteil der Zonen III–IV, des durch vorsichtige Hydrierung von Kohle erhaltenen Öls (vgl. BASU u. GLENN, Fuel 27. [1948.] 96) wurde an akt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weiter in mindestens 7 Fraktionen getrennt. Die letzten (fest adsorbierten) enthielten mehr O u. weniger N als die übrigen. Analysen der Fraktionen vor u. nach Ausschüttelung mit Säure u. Alkali zeigten, daß nur wenig Phenole u. Basen, aber (bes. in

den letzten Fraktionen) reichlich acetylierbare u. im Infrarot absorbierende OH- (Alkohole u. dgl. neben Äthern) u. NH- (wahrscheinlich kondensierte Pyrrolringe) Gruppen vorliegen. Gelh. an arom. Verb. (bes. in den ersten Fraktionen) wurden durch UV-Absorptionskurven nachgewiesen. (Fuel 28. 253—57. Nov. 1949. Pittsburgh, Pa., Carnegie Inst. of Technol., Coal Res. Labor.) BLUMRICH. 8198

**Ernst Terres**, *Der Stockpunkt von Schmierölen und die Grundlagen von Entparaffinierungsverfahren*. Vf. zeigt, welche außerordentlichen u. kostspieligen Leistungen bei den großtechn. Anlagen aufgewendet werden müssen, um die drei Verff. zur Erniedrigung des Stockpunktes von Schmierölen auszuführen, von denen das erste auf der Ausscheidung der Festparaffine u. Abtrennung von dem fl. Anteil durch selektive Lösungsmittel, das zweite auf dem Zusatz bestimmter Stoffe, die die Ausscheidung der Festparaffine u. ihre Kristallbildg. verhindern u. das dritte auf der Umwandlung der Festparaffine in tiefer schm. Verb. beruht. Eine ebenso umfangreiche Entwicklungsarbeit wie bei der Herabsetzung des Stockpunktes ist auch bei der Forderung auf höhere Viscosität u. auf flacheren Viscositäts-Temp.-Kurvenverlauf bei der Herst. der Schmieröle nötig gewesen. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 89—95. März/April 1950. Karlsruhe.) MEYER-WILDHAGEN. 8220

**W. Gothan**, *Bemerkungen zu der Äußerung von H. Mallison zur Bitumenklassifikation*. Stellungnahme des Vf. zu einer Arbeit von H. MALLISON (vgl. C. 1950. II. 602), die sich krit. mit Veröffentlichungen des Vf. u. seiner Mitarbeiter (C. 1949. I. 1192 u. C. 1949. II. 1354) befaßt. Es werden Entstehungs- u. Nomenklaturfragen von bituminösen Stoffen behandelt. (Erdöl u. Kohle 2. 438—39. Okt. 1949. Berlin.) GERHARD GÜNTHER. 8224

**Walter Riedel**, *Teere verschiedener Lieferwerke*. 28 Muster von eingebauten Teeren wurden den Unters. unterworfen. Es kamen die Vorschriften nach DIN 1995 zur Anwendung. Daneben wurden noch Vorschriften von MALLISON, MOLL u. solche des Vf. angewendet. Letztere Vorschriften werden ausführlich beschrieben. Aus den Verss. ergab sich, daß Unterschiede bitumenfreier Teere der verschied. Lieferfirmen nicht festgestellt werden konnten, dagegen sind Unterschiede im Gebrauchswert zweifellos vorhanden. Die festgestellten Unterschiede konnten nach den Vorschriften DIN 1995 u. eigenen des Vf. nicht nachgewiesen werden. Sie sind feststellbar durch mkr. Beobachtungen, durch Best. des Klebvermögens u. des Splittbindevermögens. Die Unterschiede zeigen sich in der prakt. Verwendung. Möglicherweise kann auch die Mikronenzahl ein Maßstab für die Bewertung der Teere sein. Die Eigg. der Teere werden durch die Zugabe von Bitumen nicht verbessert, sondern verschlechtert, bes. im Hinblick auf die Klebefähigkeit, das Splittbindevermögen u. die Gleichmäßigkeit, also gerade die Eigg., die für die prakt. Verwendung ausschlaggebend sind. (Straßen- u. Tiefbau 3. 345—50. Nov. 1949. TH Dresden, Inst. für Straßenbau.) ROSENDAHL. 8236

**Universal Oil Products Co.**, Chicago, übert. von: **Joseph A. Chenicek**, Riverside, Ill., V. St. A., *Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen mittels Fluorsulfonsäure*. Die Behandlung der KW-stoffe bzw. KW-stoffgemisches wie Bzn., Leuchtöl, Dieselöl, Gasöl, Treiböl, Heizöl, mit HSO<sub>3</sub>F kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen, u. zwar bei n. Temp. bis höchstens 200° F u. Drucken, die genügen, um die Reaktionskomponenten in fl. Phase zu halten, d. h. ca. 100 at oder mehr. Man rechnet z. B. auf 755 g KW-stoff 72 g HSO<sub>3</sub>F. Die Abtrennung der S-Verb. von der mit ihnen beladenen HSO<sub>3</sub>F kann durch fraktionierte Dest. erfolgen, sofern beide verschied. Kp. aufweisen; haben sie gleichen Kp., verd. man mit W., wobei sich zwei Schichten ergeben, die leicht voneinander getrennt werden können. (A. P. 2 486 519 vom 22/3. 1946, ausg. 1/11. 1949.) BEIERSDORF. 8195

**N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.** (Erfinder: **William E. Vaughan** und **Denham Harman**), V. St. A., *Synthetisches Schmieröl für tiefe Tempp. u. sehr hohe Drucke*, bestehend im wesentlichen aus organ. Disulfiden der allg. Zus. XO-R-S-S-R-OX (R = organ. KW-stoffrest, X = H, KW-stoffrest oder Acylgruppe). Solche Verb. sind z. B. Bis-(3-oxypropyl)-disulfid, Bis-(2-oxyäthyl)-disulfid, Bis-(3-äthoxypropyl)-disulfid u. 3-Oxypropyl-2-oxyäthyl-disulfid. — Die Disulfide werden durch Oxydation der entsprechenden Mercaptane erhalten. Genannt sind z. B. die Mercaptoalkohole u. die Äther von Mercaptoalkoholen, wie 1-Oxy-3-mercaptopropan, 2-Oxy-5-mercaptopentanol, 1-Oxy-4-mercaphexanol, 1-Oxy-4-isopropyl-6-mercaphexanol, 1-Mercapto-2-äthyl-3-methoxypropan, 1-Mercapto-3-isopropyl-7-butoxyheptan, 2-Mercapto-3-methoxypropan, 3-Mercapto-5-äthoxyhexan, 2-Mercapto-3-äthyl-4-methoxypropan. — 92 (Teile) *γ*-Mercapto-propylalkohol werden mit 56 KOH in wss. Lsg. in das K-Salz übergeführt. Dazu werden 126 Jod allmählich eingetropt. Es entsteht das *Bis-(γ-oxypropyl)-disulfid*. (F. P. 954 723 vom 28/10. 1947, ausg. 30/12. 1949. A. Prior. 28/10. 1946.) F. MÜLLER. 8221

**Standard Oil Development Co.**, Linden, N. J., übert. von: **Joseph A. Smith**, V. St. A., *Herstellung von geschwefelten Mineralschmier- und -schneidölen aus einem Mineralöl mit*

dem Viscositätsindex 100—600 Sek. SAYBOLT bei 100° F. Dieses Öl wird durch Vorbehandlung mit einer 50—100%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von den teerigen Bestandteilen befreit. Das noch saure teerfreie Öl wird mit 1,2% Schwefel verrührt, mit NaOH neutralisiert u. auf 180—220° F erhitzt. Das raffinierte geschwefelte Öl enthält wenigstens 0,8% akt. Schwefel. — Die Schwefelung kann gegebenenfalls in Ggw. eines Beschleunigers, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder sulfonierten Schmierölen, ausgeführt werden. (Can. P. 462 713 vom 31./3. 1943, ausg. 24/1. 1950. A. Prior. 6/6. 1942.) F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co. of California, Wilmington, Del., übert. von: William E. Campbell jr., V. St. A., *Nichtwäßrige Bohrflüssigkeit auf einer Ölbasis* im Gemisch mit einem feinpulverigen Material u. einem feinverteilten Material zur Verhinderung des Absetzens der Feststoffe. Letztere Zusatzstoffe bestehen aus einem Ca- u. Si-haltigen Tonmaterial, z. B. aus Diatomeenerde, welches befähigt ist, die thixotropen Eigg. der Fl. zu erhöhen. (Can. P. 462 746 vom 6/6. 1944, ausg. 24/1. 1950.) F. MÜLLER. 8221

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland (Erfinder: C. Morris und J. L. van Winkle), *Schmiermittel*, bestehend aus Mischpolymerisaten, welche Äther- u. Thioäthergruppen enthalten u. der folgenden allg. Formel entsprechen,  $[-(O-R)_m-[O-R-CH_2-(S)p-CH_2-R]_n-]$ , worin m, n u. p ganze Zahlen u. R gesätt. KW-stoffreste bedeuten. — 800 (Teile) *Trimethylglykol (I)* u. 200 *Bis-(β-oxyäthyl)-sulfid* werden in Ggw. von 40 p-Toluolsulfonsäure (II) 12 Stdn. bei 170—200° polymerisiert, wobei das gebildete Reaktionswasser überdestilliert. Das Polymerisationsprod. hat das Mol.-Gew. 385, welches bei 18std. Polymerisieren auf 605 steigt. Viscositätsindex 153 bzw. 136. — 900 (Teile) I u. 100 *Bis-(γ-oxypropyl)-sulfid (III)* werden in Ggw. von 40 II 15 Stdn. bei 160—200° polymerisiert. In einem zweiten Ansatz werden 200 Teile III verwendet. Das Polymerisationsprod. hat das Mol.-Gew. 782 bzw. 857 u. den Viscositätsindex 135 bzw. 136. — Ein Polymerisationsprod. aus 800 (Teilen) Glykol u. 200 β-Oxyäthyl-γ-oxypropylsulfid hat den Viscositätsindex 146 u. das Mol.-Gew. 635. (F. P. 953 839 vom 25/8. 1947, ausg. 14/12. 1949. A. Prior. 24/8. 1946.) F. MÜLLER. 8223

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Ivan E. Pattillo, Beaumont, Tex., V. St. A., *Gewinnung von hochschmelzendem Paraffin*. Das aus Erdöl in üblicher Weise durch Kühlen u. Filtrieren durch eine Filterpresse abgetrennte Paraffin enthält noch eine gewisse Menge Öl, oft 20—40%. Um aus diesem „slack wax“ hochschm. Paraffin zu gewinnen, verflüssigt man es durch Erwärmen u. kühlt es dann soweit ab, daß sich Paraffinkristalle bilden. Dann wird bei Temp. zwischen 50 u. 100° F durch eine Filterpresse unter Anwendung von Drucken von ca. 28 kg filtriert. Zeitersparnis. (A. P. 2 484 728 vom 18/3. 1947, ausg. 11/10. 1949.) BEIERSDORF. 8227

Richard Lee Huntington, Natural gas and natural gasoline. New York: Mc Graw-Hill. 1950. (605 S. m. Kart. u. Diagr.) \$ 8,—.

B. Pugh and J. M. A. Court, Fuels and Lubricating Oils for Internal-Combustion Engines. London: Isaac Pitman. 1949. (IX + 169 S. m. 51 Abb.) s 15,—.

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

G. Mauthe, *Ledertechnische Fragen als gemeinsame Aufgaben von Lederindustrie und chemischer Industrie*. Vf. behandelt kurz die neuen Hilfsmittel für Weiche, Äscher, Entkalkung, die Verwendung von Adipin- u. Phthalsäure u. von Naphthalinsulfosäure-Kondensationsprodd. bei der Cr-Gerbung, die Zr-Gerbung u. befaßt sich eingehend mit synthet. Austauschgerbstoffen. Bzgl. der Analyse von Gerbstoffen bes. Austauschgerbstoffen lassen die Analysenzahlen (Gerbstoffgeh., Anteilzahl, Gerb- u. Bindungswert) allein beim Vgl. verschied. Gerbstoffe gegeneinander keinen Schluß auf das prakt. Verh. zu, da hierzu eine Ausgerbung nötig ist. Die Analysenzahlen, die gerber. Befunde u. die Lederqualität scheinen sich oft zu widersprechen. In seine Betrachtungen bezieht Vf. die sogenannte Analysierbarkeit von Austauschgerbstoffen, d. h. die Abhängigkeit der Anteilzahl von der Einwaage, ein. Auch hier zeigen mitunter Austauschgerbstoffe mit sehr ähnlichen Kurven gerber. ganz unterschiedliche Verhalten. Diese Widersprüche beruhen auf dem chem. völlig verschied. Aufbau der Produkte. Vf. schlägt die Ausarbeitung neuer Analysenmethoden vor, die dem gerber. Verh. mehr angepaßt sind. (Leder [Darmstadt] 1. 33—39. 15/2. 1950. Leverkusen, Farbenfabriken Bayer.) GIERTH. 8330

W. Hausam, *Sammelreferat über Häute- und Fellsalzung*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 1936.) Vf. behandelt die Zusätze zum Häutesalz zu Zwecken der Vergällung u. Verbesserung der keimwidrigen Eigg. des Salzes. Für letzteren Zweck werden die Vor- u. Nachteile von Soda, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, Katadyn-Silber, Alaun, NH<sub>4</sub>Cl, Na- u. Ca-Perborat, Ba-Borat, BaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Fettsäurehalogeniden, N.N'-Dichlorazodicarbonamidin u. KW-

stoffen, eingehender Na-Silicofluorid, Rohzephirol (= Germex), Raschit (p-Chlor-m-kresol) u. Merpin WS besprochen. (Leder [Darmstadt] 1. 47—50. 15/2. 1950.) GIERTH. 8336

**W. Hausam, Sammelreferat über Häute- und Fellsalzung.** 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtet über die Veröffentlichungen zur Salzlakenbehandlung, über weitere Salzungsmethoden u. über die Pickelung von Wollschaffellen u. Schafsblößen. (Leder [Darmstadt] 1. 69—70. 1950. 15. März.) GIERTH. 8336

**E. Immendörfer, Gerbende Öle: Tran und Immergan.** Verss. über die Wrkg. von Tran u. oxydiertem Tran auf die Lederfaser u. dessen Austauschmöglichkeit durch Oxydationsprod. anderer fettartiger oder fettähnlicher Körper veranlaßten den Vf. Hautblöße mit aromatisierten Säurechloriden wie Benzoylchlorid nach der Meth. SCHOTTEN-BAUMANN zu behandeln, um die Aminogruppen des Kollagens zu acylieren. Erst Verss. mit einem Gemisch sulfochlorierter Paraffinketten von etwa 15 C-Atomen ergaben ein weißes, sehr zähes, zunächst noch flaches Leder. Das Verseifungsprod. desselben Sulfochlorids ergab ein hervorragend zähes, elast. Binderiem Leder, das jedoch im Gegensatz zum Sulfochloridleder gegen n/10 NH<sub>3</sub>-Lsg. wie jedes andere Sulfosäureleder unbeständig ist. Bei der Sulfosäuregerbung nimmt Vf. eine salzartige Bindung zwischen Aminogruppe der Hautsubstanz u. der Sulfosäure an, beim Sulfochloridleder dagegen eine alkalibeständige Sulfamidbindung. Mit dem Immergan wurde die Sulfochloridgerbung als Sägemisch-austauschgerbung in die Praxis eingeführt. Bei der Immergangerbung werden zweckmäßig leicht formalinvorgegerbte, gut ausgepreßte Blößen in einem Brei von 12% Immergan u. 2,4% calc. Soda kurz durchknetet u. im Heißluftstrom getrocknet. Die Immergangerbung gibt ein beständiges, weiches, warmes, weißes, alkali- u. lösungsmittellechtes sehr zähes Leder, auch mit Narben, das auch nach 10 Monaten Belichtung an der Sonne seiner reinweißen Eigenfarbe nicht ändert. (Leder [Darmstadt] 1. 39—42. 15/2. 1950.) GIERTH. 8336

**F. Stather und H. Herfeld, Vergleichende Auswertung statistischer Analysenmaterials von pflanzlich gegerbten Unterledern langsamer Gruben- und beschleunigter Gruben-Faßgerbung.** (Untersuchungen zur Qualitätsbeurteilung von Leder. 11. Mitt.) (10. vgl. C. 1950. II. 367.) Zur Ermittlung der Zusammenhänge zwischen Gerbert, chem. Zus. u. physikal. Eigg. wurden 791 Unterss. von Boden- u. Brandsohlledern fast aller deutschen Fabrikate statist. ausgewertet u. dabei festgestellt: Mineralstoff- u. Fettgeh. weisen einen Anstieg vom altgrubengegerbten zum modernen Leder auf. Der organ. Auswaschverlust liegt bei altgerbten Ledern unter 9%, bei modernen im wesentlichen darüber. Die Geh. an gebundenem Gerbstoff, an Hautsubstanz u. die Durchgerbungszahl liegen bei altgerbten Ledern etwas höher als bei Gruben-Faßgerbung. Die Ledersubstanz beträgt bei altgrubengegerbten Ledern immer über 75%, während beschleunigt gegerbte Leder meist beträchtlich weniger aufweisen. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg/Sa. 1950. 39—44.) GIERTH. 8340

**F. Stather, Langsame oder schnelle Gerbverfahren bei der Herstellung pflanzlich gegerbten Unterleders?** (Untersuchungen zur Qualitätsbeurteilung von Leder. 12. Mitt.) (11. vgl. vorst. Ref.) Um die Frage zu klären, ob für Unterleder den langsamen oder den schnellen Gerbmethoden der Vorzug einzuräumen ist, wurden sämtliche in der Literatur vorliegenden Experimentalarbeiten zusammengestellt u. krit. ausgewertet, um die grundsätzlichen Unterschiede zwischen beiden Gerbart zu ermitteln. Hinsichtlich der chem. Zus. ergeben sich gewisse Unterschiede bei Mineralstoffgeh., Fettgeh., Geh. an auswaschbaren Stoffen, Hautsubstanzgeh., Durchgerbungszahl u. Ledersubstanzgehalt. Hinsichtlich der physikal. Eigg. sind die Luftdurchlässigkeit u. Wasserdampfdurchlässigkeit bei langsam gegerbten Ledern verhältnismäßig hoch. Prakt. Trageverss. sprechen für längere Haltbarkeit altgrubengegerbter Leder. Diese Unterschiede sind jedoch zu gering, um eine grundsätzliche Überlegenheit der einen über die andere Gerbart zu rechtfertigen. Die Beschaffenheit des Rohhautmaterials nach Provenienz, Rasse, Alter, Geschlecht, Art der Konservierung, die Wasserwerkstattarbeiten u. Zurichtoperationen wirken sich auf den Gebrauchswert wesentlich stärker aus als langsame oder schnelle Gerbweise. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg/Sa. 1950. 45—68.) GIERTH. 8340

**G. H. W. Humphreys, Einige Sohllederprobleme.** Wirtschaftliche u. techn. Fragen auf dem Sohlledergebiet. (Leather Trades' Rev. 95. 117—20. 11/1. 165—66. 18/1. 1950.) GIERTH. 8340

**G. H. W. Humphreys, Einige Sohllederprobleme.** Inhaltlich ident. mit vorst. referierter Arbeit. (Rev. techn. Ind. Cuir 42. 21—28. 15/2. 1950.) GIERTH. 8340

—, **Pickers und Schlagriemenleder.** Kurze Arbeitsvorschriften. (Leather Trades' Rev. 94. 71—73. 12/10. 1949.) GIERTH. 8340

**Pascal Huc, Fettungsversuch von braunem Schafleder mit Babassu-Öl.** Das Öl der Babassu-Nuß, der Frucht der Babassu-Palme (Orbignia speciosa Barb. Rod.) des Amazonas-

gebiets, von heller Farbe, für Speisezwecke sehr geeignet, benutzte Vf. mit Erfolg zum Fetten von pflanzlich gegerbtem Schafleder. Als Emulgatoren erwiesen sich Fettalkoholsulfonate (1%) geeignet. (Rev. techn. Ind. Cuir 42. 31—32. 15/2. 1950.) GIERTH. 8340

**Fritz Stather**, *Zur mikroskopischen Anatomie einiger einheimischer Pelzfelle*. 1. Mitt. (Untersuchungen zur Pelzzurichtung u. Pelzveredlung.) (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg/Sa. 1950. 3—16.) GIERTH. 8340

**F. Stather, H. Herfeld und K. Sohre**, *Über den Einfluß der wichtigsten Pelzzurichtverfahren auf die Eigenschaften des Pelzleders*. (Untersuchung über Pelzzurichtung und Pelzveredlung. 2. Mitt.) (1. vgl. vorst. Ref.) Um die bisher üblichen Zurichteverff. hinsichtlich der Qualität der damit zu erhaltenden Pelzfelle vergleichen zu können, wurden 24 verschied. Zurichteverss. mit einheitlich sortierten Kürschnerkaninfellen durchgeführt u. die erhaltenen Pelzleder auf äußere Beschaffenheit, chem. Zus., physikal. Eigg. u. Alterungsbeständigkeit untersucht. Der Säurepickel (Leipziger Zurichtung) ist als Alleinrichtung völlig ungeeignet, da er nur eine reversible Hautkonservierung darstellt u. die Rauchware nicht alterungsbeständig ist. Er ist jedoch als Vorbehandlung bei der Formalin-, Al- u. Cr-Gerbung wichtig, da er das Fasergefüge auflockert u. damit den Pelzfellen die weiche, geschmeidige u. zügige Beschaffenheit vermittelt. Der Säurepickel kann auch durch einen Enzympickel vertreten werden. Zur Erreichung einer wasserechten Zurichtung sind die Zurichtungen mit Formalin, Formalin-Alaun u. Chrom geeignet. Die Formaldehyd-Zurichtung für sich allein oder in Kombination steigert wesentlich die Echtheit der Gerbung, doch kann die im schwach alkal. Gebiet vorgenommene Formalinbehandlung bei Nachbehandlung mit sauren Lsgg. teilweise wieder rückgängig gemacht werden. Die Alaunrichtung ist für sich allein nicht zweckmäßig, wohl aber in Kombination. Nach vorherigem Säurepickel ist vor der Alaunbehandlung erst teilweise zu neutralisieren, damit genügende Al-Ablagerung erreicht wird. Die Cr-Zurichtung ergibt eine weiche, zügige Beschaffenheit des Pelzleders, wenn nach Vorschaltung eines Säure- oder Enzympickels der Cr-Geh. nicht zu hoch u. die Neutralisation nicht zu weitgehend gewählt werden. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg/Sa. 1950. 17—38.)

GIERTH. 8340

**P. Chambard und A. Jamet**, *Gerbstoffanalyse. Über den Einfluß der Schütteldauer bei der Bestimmung der Nichtgerbstoffe*. Die Schütteldauer von 15 Min. führt bei fast allen pflanzlichen Gerbstoffen zu gleichen Analysenwerten u. zu vollkommener Entgerbung, ob n. nach der offiziellen Meth. oder nach der Meth. der direkten Entgerbung gearbeitet wird. Bei Mangrove ergeben sich jedoch verschied. Nichtgerbstoffwerte. Rinde von Eucalyptus sideroxylon gibt nach beiden Methoden bei 15 Min. Schütteldauer bei der Gelatine-NaCl-Rk. positiven Befund. Durch umfangreiche Versuchsreihen kommen die Vff. zu dem Ergebnis, daß in solchen Fällen nicht die Analysenkonz. zu verringern, sondern die Schüttelzeit bis zur negativen Gelatine-NaCl-Rk. zu verlängern ist. (Bull. Assoc. franc. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 12. 1—8. Jan. 1950. Lyon, Inst. de Recherches pour les Industries du Cuir.)

GIERTH. 8368

**A. Küntzel und H. Erdmann**, *Über die Kontrolle der pflanzlichen Gerbung durch die Bestimmung des Salz- und Säuregehaltes der Gerbrühen*. (Fortschrittsbericht auf Grund neuerer englischer Arbeiten.) 1. Mitt. Die Säuren u. Salze in den pflanzlichen Gerbrühen bestimmen das Quellungsverh. der Hautsubstanz u. damit den Charakter des Fertgleders. Die Best. der Säuren kann durch potentiometr. u. konduktometr. Titration erfolgen. Während in gewissen Fällen verschied. starke Säuren nebeneinander durch eine einzige potentiometr. Titration bestimmt werden können, wenn sich diese Säuren in ihrer Stärke (Dissoziationskonstante) genügend voneinander unterscheiden, sind die in den Säuregemischen der pflanzlichen Gerbrühen vorliegenden Säuren ihrer Stärke nach zu wenig abgestuft, als daß die Titrationskurve eine Unterscheidung der Einzelsäuren zuließe. Sie zeigt bei pflanzlichen Gerbrühen immer einen stetigen Verlauf ohne  $p_H$ -Sprung, der die beendigte Neutralisation einer bestimmten Säure bzw. Säuregruppe anzeigen würde. Bei der für schwache Säuren sonst üblichen Titration auf  $p_H$  8 werden schon eine Reihe von nicht quellenden Säuren (Kohlen-, Gallussäure), die meisten Carboxylgruppen von Pyrogallolgerbstoffen u. teilweise deren phenol. Hydroxylgruppen (bis 20%) miterfaßt, während bis  $p_H$  5 die am häufigsten vorkommende Essigsäure nur zu 67% titriert wird. Bei Titration auf  $p_H$  6,5 werden Essigsäure zu 98%, die phenol. Gruppen der Pyrogallolgerbstoffe zu 1% erfaßt. — Die potentiometr. Titration auf ein  $p_H$  um 6,5 kann entweder mit unverd. Brühen oder im Zusammenhang mit der Salzbest. nach A. CHESHIRE, W. B. BROWN u. N. L. HOLMES an stark verd. Lsgg. durchgeführt werden, da sonst der Austausch der Salzkationen gegen die H-Ionen des Kationenaustauschers nicht vollständig ist. Nach D. BURTON können zur Säurebest. Anionenaustauscher verwendet werden, so daß in der durch das Austauschfilter durchgegangenen Lsg. W. an Stelle von freier Säure auftritt. Da Gerbstoffe mit Carboxylgruppen (z. B. Myrobalanen) vom Harzfilter



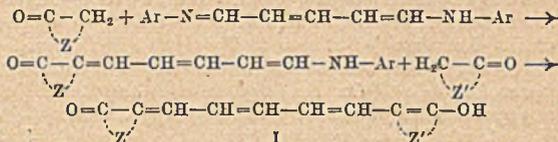
222 mg 1-Phenyl-3-äthyl-2-thiohydantoin in 2,5 cm<sup>3</sup> A. u. gibt bei 40° eine Lsg. von 23 mg NaOH in 1 cm<sup>3</sup> A. zu. Orangefarbene Kristalle von 3-Äthyl-5-(3'-äthyl-2'-benzoxazolyliden-äthyliden)-1-phenyl-2-thiohydantoin. — Aus 2-(β-Acetamidovinyl)-chinolinjodäthylat u. 3-Äthylrhodanin 3-Äthyl-5-(1'-äthyl-2'-chinolyldenäthyliden)-rhodanin, bläulichgraue Kristalle. — Ferner genannt: 3-Äthyl-5-(3'-äthyl-2'-benzothiazylidenäthyliden)-1-phenyl-2-thiohydantoin. — 3-Äthyl-5-(1'-äthyl-2'-chinolyldenäthyliden)-1-phenyl-2-thiohydantoin. — 3-Äthyl-5-(3'-äthyl-2'-benzoxazolylidenäthyliden)-rhodanin. — 3-Äthyl-5-(3'-äthyl-2'-benzothiazylidenäthyliden)-rhodanin. — 5-(3'-Äthyl-2'-benzoxazolylidenäthyliden)-1,3-diphenylrhodanin. — 5-(3'-Äthyl-2'-benzothiazylidenäthyliden)-1,3-diphenylrhodanin. — 5-(1'-Äthyl-2'-chinolyldenäthyliden)-1,3-diphenylrhodanin. — Photograph. Sensibilisatoren. (F. P. 947 129 vom 28/8. 1946, ausg. 23/6. 1949. E. Prior. 28/3. 1945.) DONLE. 8605

**Gevaert Photo-Produkten N. V.**, Oude-God, Antwerpen, Belgien, *Übersensibilisatoren*. Zu F. P. 885 376; C. 1944. I. 631 ist nachzutragen: In der Formel bedeuten Y Wasserstoff, Aryl, Alkyl, Alkenyl oder Aralkyl; Y' Aryl oder heterocycl. Rest; X u. X' Wasserstoff, Alkyl oder Aryl. Ferner sind genannt: α-Mercaptodiphenyllessigsäure-p-chloranilid, F. 75 bis 80°; α-Mercaptophenyllessigsäure-p-chloranilid, F. 130—136°. (E. P. 615 430 vom 24/9. 1945, ausg. 3/2. 1949. D. Prior. 5/9. 1941.) HOPPE. 8605

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: Douglas William Stammers, Blackley, Manchester, England, *Asymmetrische Cyanine*. Man kondensiert ein Quaternärsalz einer heterocycl. N-Verb., die in α- oder γ-Stellung eine reaktionsfähige (Alkyl- oder Aralkyl-) mercapto-, Alkyl- oder Aralkyl-)mercapto-(vinyl- oder butadienyl-), Alkoxybutadienyl- oder N-Aryl-(amino- oder -acylamino)-(vinyl- oder -butadienyl)-Gruppe oder ein Halogenatom enthält, mit einer anderen heterocycl. N-Verb., die in α- oder γ-Stellung zum tert. oder quaternären N eine reaktionsfähige Methyl-, Cyanomethyl- bzw. Methylengruppe enthält, oder mit einer cycl. oder acyl. Verb., die eine reaktionsfähige Methylengruppe benachbart zu einer CO-Gruppe enthält, wobei mindestens eine der heterocycl. Verb. ein 1,5-Phenanthrolin ist, das in 2-Stellung die reaktionsfähige Gruppe enthält. Die neuen Cyanine sind hervorragende Sensibilisatoren. — Man erhitzt 5,15 g Anilino vinyl-chinolin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, 3,6 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid, 0,5 cm<sup>3</sup> Triäthylamin (I) 5 Min. auf 110°, verd. mit 330 cm<sup>3</sup> A., setzt 4,6 g 2,6-Dimethyl-1,5-phenanthrolin-CH<sub>3</sub>J (II) zu, erhitzt unter Zutropfen von 5 cm<sup>3</sup> I 20 Min. auf 80° u. krist. den in der Kälte abgeschiedenen Farbstoff (1,6-Dimethyl-1,5-phenanthrolin-2)-(1-äthylchinolin-4)-trimethylcyaninjodid aus CH<sub>3</sub>OH um, F. 289—290° (Zers.); sensibilibiert zwischen 650 u. 720 mμ, Maximum bei 690 mμ. — Weitere Beispiele erläutern die Herst. folgender Cyanine: Aus 2,6-Dimethyl-1,5-phenanthrolin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (III) u. 2-β-Acetylanilino vinylbenzoxazol-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, F. 273—274°; aus 2-Anilino vinyl-6-methyl-1,5-phenanthrolin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J u. 2,3,3-Trimethylindolenin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, F. 281—282° (Zers.); aus III u. 2-Methylmercapto-2',1'-naphthothiazol (IV), F. 281°; aus 2-Methylmercapto-1,5-phenanthrolinmethyl-p-toluolsulfonat (V) (erhältlich durch Oxydation von 1,5-Phenanthrolinmethylsulfat zu 1-Methyl-2-phenanthrolin, Überführung mittels P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> in 1-Methyl-2-thiophenanthrolin u. Einw. von p-Toluolsulfonsäuremethyl-ester) u. Lepidin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, F. 261°; aus II u. 2-β-Acetylanilino vinylbenzthiazol (VI), F. 272—273°; aus III u. 2-β-Methylmercapto-β-methylvinylmercaptobenzthiazoläthyl-p-toluolsulfonat, F. 268 bis 269°; aus III u. 2-β-Äthylmercaptovinyl-6-phenylbenzoxazolmethyl-p-toluolsulfonat (erhältlich durch Kondensation von 2-Methyl-6-phenylbenzoxazolmethyl-p-toluolsulfonat mit Äthyltrithioorthoformiat), F. 211°; aus 2-Methyl-1,5-phenanthrolin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (VII) u. 2-δ-Acetylanilino butadienyl-(1',3')-benzthiazol-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, F. 270—271°; aus 2-δ-Acetylanilino butadienyl-(1',3')-6-methyl-1,5-phenanthrolin-CH<sub>3</sub>J (erhältlich aus II u. β-Anilinoacrolein-HCl in Essigsäureanhydrid) u. 2-Methyl-5-furylthiazol-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, F. 235°; aus 2-Cyano-methyl-6-methyl-1,5-phenanthrolin (aus dem Oxim der 6-Methyl-2-phenanthrolylbrenztraubensäure durch Erhitzen) u. VI, F. 249°; aus 2-β-Acetylanilino vinyl-6-methyl-1,5-phenanthrolin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (VIII) (erhältlich durch Kondensation von III mit Diphenylformamidin u. Acetylierung) u. Acetylacetone, F. 222—223°; aus VIII u. Rhodanin, F. 312°; aus II u. 2-Methylmercaptochinolin, F. 284°; aus III u. 2-Methylmercaptobenzthiazoläthyl-p-toluolsulfonat, F. 272°; aus V u. 2-Methylbenzselenaazol-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (IX), F. 283°; aus V u. 2-Methyl-4-furylthiazol-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (X) (erhältlich durch Bromieren von Furylmethylketon, Kondensation mit Thioacetamid u. Einw. von C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J), F. 263°; aus V u. 2-Methylthiazolin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, F. 250 bis 251°; aus 2-Methylmercapto-1,5-phenanthrolinäthyl-p-toluolsulfonat (XI) u. X, F. 262°; aus XI u. III, F. 298°; aus IV u. VII, F. 265°; aus II u. 2-β-Acetylanilino vinyl-1,3,3-trimethylindoleninjodid (XII), F. 270—271°; III u. XII, F. 288°; aus 2-β-Äthylmercaptovinyl-1,5-phenanthrolin-CH<sub>3</sub>J (XIII) u. IX, F. 293°; aus XIII u. N-Äthylrhodanin, F. 312 bis 314°; aus 2-[δ-Methyl-δ-äthylmercaptobutadienyl-(1,3)]-6-methyl-1,5-phenanthrolin-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (erhältlich durch Einw. von HCl-Gas auf das Kondensationsprod. von VIII mit Acetylacetone [s. vorst.] in CH<sub>3</sub>OH u. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH u. Umsetzung mit KJ) u. 2-Methylbenzthiazol, F. 202°; aus 2-[δ-Methyl-δ-äthylmercaptobutadienyl-(1,3)]-1,3,3-trimethylindolenin-

chlorid u. III, F. 240°. (A. P. 2 464 537 vom 28/6. 1945, ausg. 15/3. 1949. E. Prior. 17/7. 1944.) HOPPE. 8605

**Photo-Produits Gevaert Soc. An.**, Belgien, *Photographische Lichtschutz- und Filterschichten*. Man verwendet zum Färben der Schichten *asymm. Oxonolfarbstoffe* der allg. Formel I, die nach dem nachst. Reaktionsschema erhältlich sind. (Ar = Aryl); Z u. Z' = Restatome verschied. heterocycl. Kerne.) Gegenüber den entsprechenden symm. Farbstoffen hat man den Vorteil größerer Variationsmöglichkeiten für den Absorptionsbereich. — Man erhitzt z. B. 5 g 4-(*ω*-Anilido-Δ-2.4-pentadienyliden)-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II), F. 185–7°, (erhältlich aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon u. Glutacondialdehyddianilid-HCl (III) in alkohol. Lsg. in Ggw. von Triäthylamin) mit 3 g *N*-Methylrhodanin (IV), 30 cm<sup>3</sup> Pyridin u. 6,5 cm<sup>3</sup> Triäthylamin 3 Stdn. rückfließend u. scheidet den Farbstoff, F. 230° (Zers.), mit Ae. ab. — Analog erhält man folgende Farbstoffe: aus II u. Thiobarbitursäure (V), F. 240° (Zers.); aus 5-(*ω*-Anilido-Δ-2.4-pentadienyliden)-3-methylrhodanin (VI), F. 205° (aus IV u. III) u. V, F. 180° (Zers.); aus VI u. 1-*p*-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon; aus VI u. *N*-Phenylrhodanin, F. 113° (Zers.). — Setzt man diese Farbstoffe in alkoh. Lsg. einer wss. Gelatineslg. zu u. behandelt hiermit die Rückseite von photograph. Material, so erhält man violettrote Schichten. (F. P. 955 748 vom 15/11. 1947, ausg. 18/1. 1950. E. Prior. 22/11. 1946.) HOPPE. 8605



**Eastman Kodak Co.**, übert. von: William H. Griggs, Rochester, N. Y., V. St. A., *Empfindlichkeitssteigerung von Bichromatschichten*. Bichromatgelatineschichten, die ein waserunlös., weiches Polyacrylat-, Polyvinylacetat-, Polystyrol- oder Polyvinylidenharz enthalten u. demzufolge bei Belichtung alkalilös. werden, können in ihrer Empfindlichkeit auf das 25fache durch Zusatz von Bleisulfid (I) in einer Menge von 25–40% der festen Bestandteile der Schicht gesteigert werden. Andere Pb-Salze haben diese Wrkg. jedoch nicht. Das Mengenverhältnis von Harz zu Gelatine soll in diesen Schichten 1 : 0,5–2 betragen. Nach bildmäßiger Belichtung u. Entw. kann in den Bildteilen das I leicht in einen gutdeckenden Nd. von PbS verwandelt werden. In dieser Ausführungsform wird das Verf. vorzugsweise zum Aufbringen von Dekorationen auf keram. Material benutzt, da sich das PbS leicht einbrennen läßt. (A. P. 2 484 451 vom 5/7. 1948, ausg. 11/10. 1949.)

KALIX. 8609

**General Aniline & Film Corp.**, New York, N. Y., übert. von: Thomas R. Thompson, Binghamton, N. Y., V. St. A., *Pyryliumsalze als Lichtschutz- und Filterfarbstoffe*. (E. P. 615 252 vom 23/4. 1946, ausg. 3/2. 1949. A. Prior. 17/4. 1945. — C. 1950. I. 484 [A. P. 2 461 484].) HOPPE. 8609

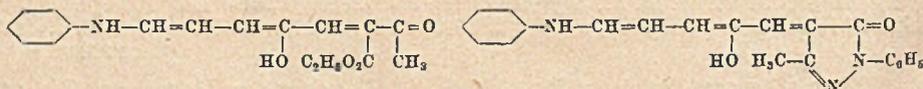
**Edwards Devores**, Brighton, Mass., V. St. A., *Korrektur von Lichtpausen*. Die zu verbessernde Stelle wird zunächst mit einer Ausbleichlg. (I) behandelt, die neuen Linien werden mit einer Spezialtusch (II) gezeichnet, die ausgebleichte Stelle mit einer dunklen Deckfarbe (III) überzogen, die von II abgestoßen wird, u. schließlich II ausgebleicht bzw. zerstört. Als I wird z. B. verwendet: Chlorkalksuspension, Chlorwasser, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; II hat z. B. folgende Zus.: 50 (Teile) W., 15 Stärke, 20 Gummi arabicum, 5 Glycerin, 5 NaHCO<sub>3</sub>, 5 A., dazu ein Indigofarbstoff; für III wird folgende Mischung verwendet: 25 Harzpulver, 10 Terpentin, 40 CuO, 15 Glasmehl, 5 Firnis, 5 Ruß. Als letzte Ausbleichlg. wird verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl oder Essigsäure verwendet. (A. P. 2 484 019 vom 6/8. 1945, ausg. 11/10. 1949.) KALIX. 8615

**Eastman Kodak Co.**, übert. von: Arnold Weissberger und Ilmari F. Salminen, Rochester, N. Y., V. St. A., *Farbkuppler für die Farbenphotographie*. Für das PETERSON-Verf. (A. P. 2 296 306) bes. geeignete Farbkuppler erhält man durch Kondensation von 2 verschied., prim. oder sek. Aminen, von denen eins oder beide an sich schon einen Farbkuppler darstellen. Eines davon kann auch ein nichtkuppelndes aliph. oder arom. Amin oder eine heterocycl. Verb. mit einer reaktionsfähigen Mercapto- oder NH-Gruppe sein. Die Kondensation wird in 2 Stufen ausgeführt: in der ersten läßt man das Amin mit einem Acylhalogenid, z. B. Bromacetylbromid oder Sulfobenzylchlorid, reagieren, dessen Halogenatome verschied. Reaktionsfähigkeit gegenüber dem 1. Amin zeigen, das so erhaltene Zwischenprod. läßt man mit dem 2-Amin bzw. der heterocycl. Verb. reagieren, wobei die Rk. z. B. nach folgendem Schema verläuft: 1. R·NH<sub>2</sub> + Br·CH<sub>2</sub>·COBr → R·NHCO·CH<sub>2</sub>Br + HBr, 2. R·NHCO·CH<sub>2</sub>Br + R'NH<sub>2</sub> → R·NH·CO·CH<sub>2</sub>·NHR' + HBr, in dem R u. R' die Kupplermoll. bedeuten. Es entstehen dabei folgende 4 Verbindungstypen: Kuppler—NH—CH<sub>2</sub>—CO—NH—Heterocyclus (I), Kuppler—NH—

CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>2</sub>—NH—Heterocyclus, Heterocyclus—NH—CH<sub>2</sub>—CO—NH—Kuppler (III) u. Heterocyclus—NH—CO—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>2</sub>—NH—Kuppler (IV). Für diese Kondensation sind bes. geeignet Amine wie CH<sub>3</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)NH<sub>2</sub>, HO·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·NH<sub>2</sub>, HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>(Cl)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)NH<sub>2</sub>, ferner Tetrazol, Pyrimidin u. Benzimidazol. Auf diese Weise werden z. B. hergestellt: *m*-(2'-Oxyphenyl)-carbamylobenzolsulfonylchlorid, F. 186<sup>o</sup>, 5-[*m*-(2'-Oxyphenyl)-carbamylobenzolsulfonamido]-2-mercaptobenzimidazol, 2-[3'-[3''-(4''-*p*-tert. amyphenoxy)-benzolcarbamy]-benzolsulfonamido]-benzamidol-4-chlor-5-methylphenol, 1-Phenyl-3-[3'-[3''-(4''-*p*-tert. amyphenoxybenzolcarbamy]-benzolsulfonamido)-benzamidol]-5-pyrazolon, 1-Phenyl-3-anilino-acetylamino-5-pyrazolon, 5-[α-(5'-Oxyaphthylamino-1)-acetylamino]-tetrazol, 1-Phenyl-3-[(2'-mercapto-4'-oxy-pyrimidyl-6'')-aminoacetylamino]-5-pyrazolon, 5-[(1'-Phenyl-5'-pyrazolon-3'-carbamy)-methylamino]-2-mercaptobenzimidazol, 1-Phenyl-3-[(2'-[2''-mercapto-4''-oxy-pyrimidyl-6'')-sulfamyl]-benzamidol]-5-pyrazolon, 5-[*m*-(1'-Phenyl-5'-pyrazolon-3'-carbamy)-benzolsulfonamido]-2-mercaptobenzimidazol, 1-Phenyl-3-[(2'-[2''-mercapto-4''-oxy-pyrimidyl-6'')-carbamy]-benzolsulfonamido)-5-pyrazolon, 5-[3'-[3''-(Benzoylacetylamino)-benzolcarbamy]-benzolsulfonamido]-2-mercaptobenzimidazol, 5-[3'-[2''-Oxyphenylcarbamy]-benzolsulfonamido]-2-mercaptobenzimidazol, 5-[3'-[2''-Oxy-4''-methyl-5'-chlorphenylcarbamy]-benzolsulfonamido]-2-mercaptobenzimidazol, 5-[3'-[2''-Oxy-4''-methoxyphenylcarbamy]-benzolsulfonamido]-2-mercaptobenzimidazol, 5-[(2'-Oxy-4''-methyl-5'-chlorphenylcarbamy)-methylamino]-2-mercaptobenzimidazol, 5-[*m*-(2'-Oxyphenylsulfamyl)-benzamidol]-2-mercaptobenzimidazol, 2,2'-Dioxy-sulfobenzylidianilid, *m*-(2'-Oxyphenyl)-carbamylobenzolsulfanilid, 1-Phenyl-3-(3'-phenylsulfamyl)-benzamidol-5-pyrazolon, *m*-(2'-Oxyphenylcarbamy)-benzol-*N*-amylsulfanilid u. 2-Anilinoacetylamino-4-chlor-5-methylphenol. Diese Kuppler werden der Halogensilberemulsion vorzugsweise in Form ihrer in A. gelöststen Na-Salze zugefügt, u. zwar ca. 3 g in 50 cm<sup>3</sup> A. auf 1 Liter Emulsion. Entwickelt werden diese Emulsionen mit den üblichen Mono-, Di- u. Triaminoarylverb., z. B. Alkylphenylen- u. Alkyltoluylenaminen. (A. P. 2 484 477 vom 30/10. 1943, ausg. 11/10. 1949.)

KALIX. 8617

**Photo-Produits Gevaert Soc. An., Belgien, Herstellung gefärbter photographischer Überzüge.** Zur Herst. von Lichthofschutzüberzügen u. Filter auf photograph. Unterlagen verwendet man Lsg. von Verb. die man aus aromat. Aminen u. Verb. der nebenst. Formel (P = organ. Gruppe, wie CN, CO<sub>2</sub>H, Carbalkoxy, Aryl, Q = organ. Gruppe, wie Acyl, Aryl, Alkylamino, Arylamino, OH, Alkoxy, Carbalkoxy oder P + Q = nichtmetall. Atome, die zur Bldg. eines heterocyclus. Ringes nötig sind, A = Chalco-



gen) erhält.  $\alpha$ -Furfurylidenacetessigsäureäthylester, aus Furfurol (I) u. Acetessigester, behandelt man in A. mit Anthranilsäure u. Methylendisalicylsäure (II); man erhält die obenst. Verb., ihre Lsg. gibt einen intensiv violetten Lichthofschutz von guter Deckkraft. Aus 4-Furfuryliden-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, aus I u. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon in A. Anilin u. II entsteht eine violette Verb. der obenst.

Formel. Verwendet man an Stelle von Anilin N-Methylanilin, so erhält man eine analoge Verbindung Furfurylidenacetylanilid in A., gibt mit Piperidin u. II in eine rote Verb., Kristalle aus A., F. 178 bis 179<sup>o</sup>. (F. P. 953 529 vom 26/9. 1947, ausg. 7/12. 1949. E. Prior. 27/9. 1946.)

FRANZ. 8617

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 59 79; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteure 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 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 14 53 14 u. Berlin (West) 74 30, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell-u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/1217 II. Das Chemische Zentralblatt erscheint wöchentlich. Bezugspreis: vierteljährlich DM 62,50, Einzelheft DM 6,—, zuzüglich Porto- u. Versandkosten. Abbestellungen können nur bis 4 Wochen vor Quartalsende anerkannt werden, andernfalls wird das folgende Quartal noch beliefert. Verantwortlich für den Anzeigenteil: Curt F. W. Schreiber, Berlin. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — Lizenz 196.

International Nickel Co., Inc. 814.	Lindenstruth 770.	Muller 734.	Richardson, F. D. 810.	Simon 807.	Tugow 831.
Irsang 791.	Linker 733.	Myhill 840.	Richardson, J. F. 802.	Skinner 827.	Twedy 810.
Jackson Iron and Steel Co. 814.	Lilbounty 737.	N. V. Maatschappij tot Beheer en Exploitiatie van Octroolen 840.	Richardson, J. R. 734.	Smart, J. S. 738.	Umbach 793.
Jäncke 745.	Lloyd 787.	Nadolski 831.	Richou 782.	Smart, P. M. T. 803.	Union Oil Co. of California 820.
Jaffe 811.	Lodigiani 824.	Naum 800.	Ridbo Laboratories Inc. 821.	Smith, C. L. 734.	United States of America 805.
Jamet 844.	Lohausen 814.	Nechaj 733.	Riedel 841.	Smith, H. 804.	Universal Atlas Cement Co. 800.
Jander [802].	Loo 773.	Neiman 749.	Riemensneider 809.	Smith jr., H. L. 825.	Universal Oil Products Co. 835.
Janot [796].	Lotmar 797.	Nestsmejanow 749.	Rienacker 729.	Smith, J. W. 751.	841.
Jeffes 810.	Lowry 800. 810.	Nesterenko 745.	Risfeldt 778.	Smith, P. A. S. 774.	Universal-Platten-Fabrik Kost & Co. 807.
Jenny 807.	Luckenbaugh 755. 757.	Neu 808.	Roberts, A. 751.	Snook 736. 787.	Urban [817].
Jensen 802.	Lukownikow 749.	Neuert 733.	Roberts, B. 813.	Soc. Chimique de Gerland (Soc. An.) 832.	Urbanski 753.
Jepson 811.	Lurje 790.	Neuhaas 835.	Roberts, D. F. T. 812.	Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc 821.	Vadott-Trust 814.
Jesserer 787.	Lurke [793].	New Jersey & Zinc Co. 816.	Robertson 787.	Soc. Produits Chimiques de Clamecy (Soc. An.) 804.	Vancouver 731.
Jockusch 774.	Lurje 790.	Nixon 803.	Robinson, F. A. 794.	Socony-Vacuum Oil Co., Inc. 842.	Vander Werf, C. A. 770.
Joffe [809].	Lwoff 783.	Noekolds 747.	Robinson, R. 772.	Sohre 844.	Vaughan 841.
Johneseu 826.	Maab 833.	Noelke 827.	Robson 788.	Solvay Process Co. in Allied Chemical & Dye Corp. 820.	Vershofen [729].
Johnson, G. W. 742.	MacGregor 761.	Nojan 747.	Röhmer 777. 791.	Soud [802].	Völkens [834].
Johnson, E. A. 786.	Macrae 792.	Northcott 748. 751.	Röhm & Haas Co. 819.	Sowden 771.	Vogel, v. 800.
Johnston 809.	Maehly 778.	Novton Co. 807.	Röhnert 800.	Speakman 837.	Vogl 834.
Jones, H. E. 817.	Magat, M. 736.	Nusser 792.	Rogers jr. 733.	Spielmann 762.	Vogt 789.
Jones, E. E. 804.	Magat, D. M. 751.	Oakley 785.	Rollason 812.	Springer 792.	Wacker 780. 781.
Jummel 791.	Magnesium Electron Ltd. 816.	Ockley [802].	Rollet 751.	Sprull 789.	Wagner, G. H. 758.
Juza 741.	Maisin [777].	Ohio-Ferro Alloys Corp. 814.	Rosenberg 741.	Stackelberg, v. 739. 740.	Wagner, H. 817.
Kaiser, B. 791.	Makarov 743.	Olbrich, A. 800.	Rostoker 813.	Stably 817.	Wagner, K. G. 832.
Kaiser, F. 776.	Mallisa 797.	Olbrich, O. 788.	Rotbrock 773.	Standard Oil Development Co. 828. 832. 841.	Wagner, S. 792.
Kalman, A. 821.	Malm 825.	Oliva 785.	Rotter 777.	Standard Oil Development Co. of California 842.	Wahl 781.
Kalman, N. L. 821.	Malsch 836.	Olshanski 730.	Ruddle 801.	Stather 843. 844.	Waksman [793].
Rappler 736.	Mamalis 783.	Ontario Paper Co. Ltd. 820.	Runde 743.	Stearie 730.	Walkkova-Kandaurowa 808.
Karrer 765. 772.	Mandorfeld 838.	Opitz 808.	Rupperecht 792.	Stewart 788.	Walker 806.
Katan 802.	Manes 797.	Orlandi 825.	Saunders Akt.-Ges. 822. 823.	Stocking [784].	Wang Chang 733.
Kathen 783.	Manollow 776.	Osoba 734.	Schaack 774.	Stöckl 803.	Waser 765. 784. 788.
Kelm 734.	Manske [776].	Othmer 741.	Schatko 809.	Stoker 804.	Waterstrat 789.
Kern 774.	Marel, van der 807.	Pallt 774.	Schawerdina 749.	Stoll 771.	Weaver 797.
Khouri [788].	Mathieson Alkali Works 828.	Palmer, A. 775.	Scheele 774.	Stout 738.	Webb 834.
Krehberg 809.	Mathieu-Lévy 730.	Palmer, F. G. 825.	Schell 744.	Strehlow 739.	Wedenejewa 737.
lein 780.	Matlack 751.	Parjaud 748.	Scheraga 797.	Sturdivant 743.	Well-Malherbe 784.
ling 764.	Matter 812.	Parke, Davis & Co. 796.	Schiller 833.	Sturgeon 786.	Weinland 785.
nott 845.	Matulat 826.	Parr 750.	Schläfer 736.	Subramanian 805.	Weinman 741.
loch 735.	Maurath 776.	Parsons 837.	Schlaepfer 782.	Surdut 751.	Weiss 761.
Kodak-Pathé 845.	Mauthe 842.	Partington 744.	Schlechten 816.	Suter 765.	Welling 817.
Koddebusch 754.	Mayer 833.	Paul 821.	Schmahl 729.	Sutter 804.	Wells 782.
Kölzger 805.	Mays 734.	Pavlik 782.	Schmid 760.	Svensden 802.	Wendt [802].
Kollath 785.	McClure 736.	Pearson 729.	Schmidt, O. 817.	Svit, narodnipodnik 820.	Wentland 785.
Koppers Co., Inc. 821.	McCConnell 745.	Pegorari 835.	Schmidt, W. A. 840.	Tallis 838.	Wert 743.
Kraatz 789.	McElwee 811.	Persoz 824.	Schmidtberg [740].	Tamm 808.	Westenberg 750.
Kramer 741.	McGrath 785.	Petrow 736. 787.	Schöniger 752.	Taylor, J. 810. 814.	Westendorp [847].
Kratz 798.	McLaughlin 805.	Pfannstiel 754. 827.	Schöpf 773.	Taylor, J. H. 747.	Weygand 780. 781.
Kraus 742.	Mechelke 792.	Photo-Products General Soc. An. 845. 847. 848.	Schröder 736.	Tchelitcheff 821.	Whitehead 796.
Krause 785.	Medwedew 749.	Pinder 802.	Schubert 780.	Teicher 790.	Wibaut [776].
Kreis 782.	Meler, K. E. 834.	Pines 758.	Schuch 743.	Terpstra 746.	Wibaut-van Gnstel [770].
Krijgsman 809.	Meler, R. J. 835.	Pittsburgh Plate Glass Co. 825.	Schulz, H. 817.	Terres 841.	Wlessmann 809.
Kroner [834].	Melner 729.	Pjatnizki 751.	Schulze, R. B. [817].	Thels 812.	Wilber 784.
Kroll 816.	Merek & Co., Inc. 819. 821.	Podgor 732.	Schulze, W. M. H. 824.	Thompson, A. R. 804.	Williams, E. G. 808.
Kück 789.	Merten 777.	Pomo, Del 784.	Schuschunow 749.	Thompson, F. C. 811.	Williams, T. W. 731.
Küntzel 844.	Metals and Controls Corp. 815.	Popov 745.	Schott 738.	Thum 831.	Wilson, D. L. 838.
Kuhlmann 790.	Meyer 798.	Poth 738.	Seipold 827.	Tillman 804.	Wilson, J. E. B. 750.
Kundtner-Schwarzkopf 782.	Michaux 787.	Prasad 737.	Seipold 827.	Tollstrup 733.	Wilson, J. T. 751.
Kunin 730.	Mikot 790.	Price jr. 734.	Selwood [731].	Torrey 732.	Wilson, R. 732.
Kusin 787.	Miller, H. F. 818.	Pugh [842].	Semmler 791.	Townes 732. 734.	Winokurowa 751.
Kuss 740.	Miller, E. 741.	Purcell 732.	Sengupta 774.	Transontana 785.	Wingfoot Corp. 829.
Kussmaul 771.	Milton 733.	Pyrki 833.	Shah, D. N. 780.	Trautman 824.	Winkle, van 842.
Kützelngg 799.	Möller 780.	Rake [793].	Shah, N. M. 780.	Treits 800.	Wohlfarth 737.
Lajewskaja 831.	Mond Nickel Co., Ltd. 815. 816.	Ramsthaler 838.	Shawinigan Resins Corp. 829.	Tschenkowa 737.	Wolfarm 840.
La Mer 741.	Mooradian 760.	Ratzer 777.	Shell Development Co. 819.	Tscheplkowa 783.	Wolfarth 774.
Lamond 801.	Moore 742.	Reich 780.	Sherrington 799.	Thun 831.	Wolotschkowitsch 831.
Lamoureddeu 812.	Morris 842.	Reichart 822.	Shull, C. G. 738.	Tillman 804.	Woods 804.
Landé 732.	Morse [731].	Reid 789.	Shull, E. R. 750.	Tollstrup 733.	Wucher 738.
Landler 775.	Moser, F. 812.	Reiner 761.	Siergrist 793.	Torrey 732.	Yerkes 816.
Langer 734.	Moser, P. 785.	Reinlein 787.	Serp 803.	Townes 732. 734.	Yost 744.
Langmuir [736].	Mosig 791.	Reiss 741.	Siggel [729].	Trautman 824.	Yuan 735.
Lorsen 738.	Motzkus 827.	Reith 808.		Treits 800.	Zabel 733.
Lauritsen 733.	Mousseu 781.	Reynolds 734.		Tschenkowa 737.	Zacharias 733.
Lay 796.	Mozingno 821.	Richard 774.		Thompson, A. R. 804.	Zener 743.
Lecomte 797.	Müller, A. F. 778. 779.			Thompson, F. C. 811.	Zöllner 835.
LeFèvre 751.	Müller, F. H. 836. 837.			Thum 831.	
Lefalve 810.	Müller, Fr. 740.			Tillman 804.	
Lemonnier 810.	Müller, M. 827.			Tollstrup 733.	
Leroy 787.	Müller, P. 809.			Torrey 732.	
Leuthardt 778. 779.	Müller-Lamschik 792.			Townes 732. 734.	
Lewis 835.	Mukherji 752.			Transontana 785.	
Lieb 752.				Trautman 824.	
Lieser 774.				Treits 800.	
Lincoln 764.				Tschenkowa 737.	

Neuerscheinung!

in der Schriftenreihe „Scientia Chimica“

**Karl Fredenhagen †**

## **Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme**

Während man in der Frühzeit der Entstehung der Theorie der Zweistoffsysteme geneigt war, das Lösungsmittel als eine Art leeren Raum aufzufassen, in dem sich der gelöste Stoff molekulardispers verteilt, zeigt der Verfasser hier, daß man die Mischphasen als Gleichgewichtszustände aller Kräfte auffassen muß, welche die Komponenten unter- und gegeneinander ausüben. Indem der Verfasser diesen Gedanken konsequent weiterverfolgt, zeigt er die Wege, auf denen man zu einer erfolgversprechenden Weiterentwicklung der Theorie der Zweistoffsysteme gelangen kann und belegt die von ihm abgeleiteten Gleichungen an einer großen Zahl praktischer Beispiele mit Hilfe vieler Tabellen und Abbildungen. Das Buch zwingt jeden Physikochemiker, die Grundlagen seiner Wissenschaft in ihrer Anwendung auf die Fragen nach dem Wesen der Zweistoffsysteme erneut zu durchdenken, und gibt dafür und für die Weiterentwicklung der Theorie zahlreiche Anregungen.

XL und 114 Seiten,  
39 Textabbildungen,  
37 Tabellen · 1950  
broschiert DM 32,—  
in Ganzl. DM 35,—  
(Bestell- und Verlags-  
nummer 2019/3)

**Akademie-Verlag · Berlin NW 7**

**Kurt Thinius**

## **Wissenschaftlich-technische Fortschrittsberichte auf dem Gebiet der nichthärtbaren Kunststoffe 1942-1945**

Das Werk hat sich die Aufgabe gestellt, einen kritischen Übersichtsbericht über die wissenschaftlich-technischen Arbeiten auf dem Gebiet der Kunststoffe zu geben, wie sie in der Zeitschriften- und Patentliteratur des In- und Auslandes in den Jahren 1942 bis Ende 1945 etwa ihren Niederschlag fand. Für einige Gebiete sind Hinweise der eigenen experimentellen Arbeiten des Verfassers mitgeteilt. Die Forschungsberichte wenden sich gleichmäßig an den auf dem Gebiet der plastischen Massen und seiner Industrie wissenschaftlich oder praktisch tätigen Chemiker, Ingenieur oder Techniker. Der Verfasser hat durch seine außerordentlich weitsichtige Sammeltätigkeit alles berücksichtigt, was in bezug auf Neuerung und Fortschritte zu berichten ist.

VIII und 468 Seiten,  
broschiert DM 26,—  
gebunden DM 29,—  
(Bestell- und Verlags-  
nummer 5033)

**Akademie-Verlag · Berlin NW 7**