

# Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

herausgegeben von

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

121. Jahrgang

1950

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

## Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie .....	849	H. Angewandte Chemie .....	923
A <sub>1</sub> Atombausteine. Atome, Moleküle .....	851	I. Allgemeine chemische Technologie ..	923
A <sub>2</sub> Elektrizität. Magnetism. Elektrochemie ..	859	II. Feuerschutz. Rettungswesen .....	925
A <sub>3</sub> Thermodynamik. Thermochemie .....	862	III. Elektrotechnik .....	925
A <sub>4</sub> Grenzschnittforschung. Kolloidchemie ..	863	IV. Wasser, Abwasser .....	927
A <sub>5</sub> Strukturforschung .....	865	V. Anorganische Industrie .....	—
B. Anorganische Chemie .....	867	VI. Siliciumchemie. Baustoffe .....	928
C. Mineralogische und geologische Chemie ..	—	VII. Agrarkulturchemie. Schädlings-	
D. Organische Chemie .....	868	bekämpfung .....	931
D <sub>1</sub> Allgemeine und theoretische organische		VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall-	
Chemie .....	868	verarbeitung .....	933
D <sub>2</sub> Präparative organ. Chemie, Naturstoffe	874	IX. Organische Industrie .....	939
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside ..	891	X. Färberei. Organische Farbstoffe .....	943
Alkaloide .....	893	XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur-	
Terpene .....	—	harze .....	944
Natürliche Farbstoffe .....	—	b) Polypaste (Kunstharze, Plast-	
Hallensäuren, Sterine .....	—	Massen) .....	947
Hormone, Vitamine, Antibiotica .....	894	XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata ..	951
Andere Naturstoffe .....	894	XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik. —	
D <sub>3</sub> Makromolekulare Chemie .....	895	XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke ..	—
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin ..	897	XV. Gärungsindustrie .....	953
E <sub>1</sub> Allgemeine Biologie und Biochemie ..	897	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	954
E <sub>2</sub> Enzymologie. Gärung .....	898	XVII. Fette, Seifen, Wasch- u. Reinigungs-	
E <sub>3</sub> Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. ..	900	mittel, Wäsche, Bohnermassen usw. ..	956
E <sub>4</sub> Pflanzenchemie und -physiologie .....	904	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier,	
E <sub>5</sub> Tierchemie und -physiologie .....	905	Papierdruck, Celluloid, Linoleum ..	—
E <sub>6</sub> Pharmakologie. Therapie. Toxikologie,		b) Textilfasern .....	957
Hygiene .....	908	XIX. Brennstoffe. Erdöl, Mineralöle ..	959
F. Pharmazie, Desinfektion .....	914	XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel. —	
G. Analyse, Laboratorium .....	916	XXI. Leder, Gerbstoffe .....	961
a) Elemente u. anorganische Verbindungen.	917	XXII. Leim, Klebstoffe usw. .....	—
b) Organische Verbindungen .....	921	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a.	
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren ..	—	Spezialpräparate .....	—
d) Medizinische und toxikologische Analyse	—	XXIV. Photographie .....	—

Bibliographien: 851. 859. 862. 863. 865. 866. 868. 897. 898. 903. 905. 908. 913. 916. 923. 925. 927. 928. 930. 933. 939. 944. 947. 951. 956. 961.

## Namenregister

- Abadie 902.      Boden 911.      Cook 855.      Fan 858.      Gustavson 903.  
 Abderhalden 905.      Bokhoven 874.      Cooper, H. P. 931.      Faraday [897].      Gutensohn 958.  
 Acid Handling [925].      Boothe 942.      Cooper, R. 860.      Farrington [851].      Gysling 849. 917.  
 Adler 900.      Boschjan [903].      Coor 852.      Feinberg 854.      Haardick 901.  
 Aellon 947.      Bowden 874.      Crawford 853.      Flnar 889.      Haberland 914.  
 Aktiefbolaget Cen-      Brandt 894.      Crockford [851].      Findlay [913].      Halckerton 905.  
 trallaboratorium      Breit 853. 854.      Crosby 945.      Fink [898].      Halpern, J. 896.  
 940.      Breuchley [933].      Czaja 954.      Finston 856.      Halpern, O. 854.  
 Aleschin 904.      Brews 922.      Dalln 960.      Fischer 903.      Hamburg 905.  
 Alexander, G. B.      Brewster [807].      Dannenberg 899.      Flygare 954.      Hancock 920.  
 919.      Brick [939].      Dannenmuller 944.      Fokejew 916.      Hancock 925.  
 Alexandrow 931.      British Insulated      Davidson 955.      Fongdarai 908.      Hanke 952.  
 Alexejewa 853.      Callendor's Cab-      Davies, C. N. 925.      Fontana 895.      Hannaford 867.  
 Allehanzan 852.      les Ltd. 926.      Davies, C. W. 862.      Fonthm 916.      Hansen 868.  
 Allcott [951].      British Resin Pro-      Davies, J. H. 852.      Ford 923.      Hardenbergh [928].  
 Allen 867.      ducts Ltd. 943.      Davies, W. 870.      Forestier 851.      Harnish 922.  
 Allen-Bradley Co.      British Rolling Mills      Dawydog 865.      Forke [851].      Hartford National  
 926.      Ltd. 938.      Dice 874.      Forrest 885.      Bank & Trust Co.  
 Altar 857.      Brown, D. J. 913.      Dickinson 927.      Fowler, P. H. 852.      926.  
 American Cyanamid      Brown, F. 897.      Directie van de      Fowler, W. A. 857.      Hartmann 868.  
 Co. 937. 940. 941.      Brown, G. E. 853.      Staatsmijnen in      Fraham 899.      Harvel Corp. 944.  
 942. 943. 946. 958.      854.      Limburg 940.      Frankl 911.      Harvey 961.  
 American Steel and      Brown, S. C. 859.      Dischkant [852].      Frazler 908.      Hauser 931.  
 Wire Co. of New      Bruner 959.      Distillation Pro-      Fredericq H. [908].      Hein 914.  
 Jersey 937. 938.      Buehanau 937.      ducts Inc. 924.      Freimuth 956.      Heine 907.  
 Amstutz 881.      Buchs 906.      Distillers Co., Ltd.      Fridland 931.      Heinrich 908.  
 Anaconda Wire &      Buckeley 936.      940.      Fridland 917.      Heinsius 908.  
 Cable Co. 926.      Budnikow 851.      Dominion Oxygen      Fuchel 927.      Held, van der 862.  
 Andersen 955.      Buechner 854.      Co., Ltd. 924.      Fuchs 917.      Hellefors Brugs Ak-  
 Anderson 922.      Buinow 867.      Co., Ltd. 952.      Fucks 860.      tiebolag 938.  
 Andrew, E. R. 861.      Bundy 863.      Donavan 911.      Fünfer 857.      Henbest 878.  
 Andrew, K. F. 923.      Burk [865].      Douglas, A. M. B.      Fünmaier 909.      Henneberg 910.  
 Annarill 955.      Butler 867.      866.      Gäbler 933.      Heury 859.  
 Antipin 867.      Buttle 909.      Douglas, B. 889.      Garbuny 857.      Heppenrich 868.  
 Arfken 853.      Campbell, A. 884.      Dow Chemical Co.      Gardner, G. M. 902.      Herfeld 962.  
 Arland 932.      Campbell, E. C. [859].      961.      Garrod 913.      Hess 906.  
 Arlman 896.      Campbell, N. R. 874.      Drechsler 899.      Gapon [923].      Hetterich 944.  
 Armstrong 875.      Camerini 852.      Dreyfus 943. 944.      Gate 948.      Heymann 859.  
 Artjuechow 851.      Canadian Cetanese      Drill 907.      Gantier 907.      Hickman 924.  
 Atanasiu 932.      Ltd. 941.      Drozd 934.      Gawrlowa 872.      Hinshelwood 900.  
 Atlantic Refining      Canadian General      Dubouloz 908.      Gehlhoff 862.      Hippenmeyer 915.  
 Co. 961. 948. 949.      Electric Co., Ltd.      Dunning 929.      Geigy (I. R.) A. G.      Hirst 897.  
 Au 937.      927. 930. 950.      Dunoyer 851.      915. 916.      Hockett 891.  
 Awbery [863].      Canadian Industries      Du Pont de Ne-      Geld 867.      Hodgkin 898.  
 Badger 870.      Ltd. 942. 948.      mours (E. I.) &      General Aniline &      Hoffmann 888.  
 Badische Anilin- &      Cannon 857.      Co. 942. 948. 957.      Film Corp. 942.      Hofsaß 900.  
 Soda-Fabrik 941.      Carborundum Co.      Duval 919.      948. 949. 950.      Hohenstein 947.  
 Bagarjatski 865.      930.      Dyer 856.      General Electric Co.      Holz 933.  
 Baker 933.      Carmody 940.      Eastman Kodak Co.      927.      Horn 887.  
 Ballou 892.      Caron [923].      915. 958.      General Motors      Hotel [863].  
 Bambauer 912.      Cartwright [939].      Eckard 939.      Corp. 930.      Hottenroth 954.  
 Bank 923.      Caspersson [898].      Eckardt 866.      Gerlicke 905.      Hotz 958.  
 Barrett Co. 941.      Cassel 944.      Eckert, F. 960.      Gerold 934.      Hubacher 922.  
 Bastisse 863.      Cassidy [897].      Ehrenberg 860.      Gillard [930].      Hüchel [868].  
 Beach 865.      Cassignol 857.      Ehrensward 875.      Gilles 897.      Hüter 933.  
 Beck, G. 918.      Caswell 856.      Ehret [851].      Gilman 951.      Hughes 922.  
 Beck, H. 947.      Cattelain 888.      Eichel 940.      Gindin 865.      Humbert 917.  
 Becker, G. E. 856.      Cavier [933].      Eichler 932.      Givaudon 960.      Humphreys Invest-  
 Becker, M. 858.      Cazalis 947.      Elduss 851.      Glasman 864.      ment Co. 924.  
 Belowa 861.      Chabrier 888.      Elender 937.      Goddard 855.      Hunsberger 881.  
 Belowitzki 852.      Chalmers [866].      Eischens 862.      Goldeck 909.      Hunt 873.  
 Benzing 910.      Charley [956].      Eitel-McCullough,      Goodrich (B. F.) Co.      Hunter, A. R. 910.  
 Beresstetzi 856.      Chatfield [947].      Inc. 926.      952. 953.      Hunter, G. J. E. 900.  
 Berzin 867.      Chavannes 948. 951.      Ekert 913.      Gorbatski 857.      Huntress 869.  
 Bergold 903.      Chodolow 867.      Elder 850.      Gottschewski 897.      Hutton 867.  
 Bergström 905.      Chrinjan 852.      Elektriska Svets-      Goutarel 893.      Institut Internatio-  
 Berz 859.      Chrisstianssen 852.      ningsaktie bola-      Graaf, van den 937.      nal Financier 938.  
 Besinger 954.      Ciba A. G. 940.      get 939.      Grabe 958.      Interchemical Corp.  
 Bharucha 931.      Claus 933.      Eliker [903].      Grabar [908].      944.  
 Bhuwara 916.      Clendon 909.      Ellis 862.      Graf 929.      I. G. FarbenIndu-  
 Bibby (J.) & Sons      Clinton 874.      Emes 927.      Graßmann 962.      strie Akt.-Ges.  
 Ltd. 924.      Cohen, E. 937.      Endell 959.      Gravitz 962.      942. 949. 950.  
 Bickford jr. 861.      Cohen, S. G. 878.      Enderlin 943.      Gray 910.      Imperial Chemical  
 Bijvoet 874.      Collinge 857.      English jr. [897].      Grebinski 904.      Industries Ltd.  
 Birkofer, A. 901.      Comp. des Lampes      Erlenmeyer 921.      Griffith 870.      939. 944. 958.  
 Birkofer, L. 901.      927.      Euler, v. 905.      Grün 914.      Iwanowa 867.  
 Birleo Ltd. 939.      Comp. Française      Evans 932.      Gründer 929.      Jakuschkina 905.  
 Bishop 900. 901.      Thomson-Hous-      Eyt [939].      Grummitt [865].      James 853.  
 Björling 934.      ton 950. 951.      Fabre [933].      Grunert 868.      Janot 893.  
 Blalr [865].      Connors 959.      Fairbank 854.      Günther 934.      Jastrebrow 904.  
 Blanchaer 906.      Consolidated Paper      Fairbank, H. A. 863.      Guillaume 932.      Jellinghaus 937.  
 Biochinzw 854.      Co., Ltd. 930.      Fairhall [913].      Gullemilin 960.      Jenks 857.  
 Blumer, M. 921.      Cook 855.      Fan 858.      Gullbransen 923.      Jewstajnew 872.  
 Blumer, M. E. 877.      Cooper, H. P. 931.      Faraday [897].      Gunnar 868.      Johannsen 935.

# Chemisches Zentralblatt

1950. II. Halbjahr

Nr. 8

23. August

## A. Allgemeine und physikalische Chemie.

**J. Sugarman, Wärmemenge. Eine Ableitung nach Diagrammen.** Durch schemat. Figuren mit bezifferter Kennzeichnung von Temp., Massen, Aggregatzuständen usw. werden für den Unterricht Wärmeeinheiten, spezif. u. latente Wärmen dargestellt, sowie zusammengesetzte Aufgaben gelöst. (School Sci. Rev. 31, 202—06. März 1950. S. W. Essex County Techn. School.)

BLUMRICH. 6

**S. A. Scheka und I. A. Scheka, Refraktometrische Untersuchung der Komplexverbindungen von Aluminiumbromid und Alkalihalogeniden in Benzol.** Die Mol.-Refr. von  $\text{AlBr}_3$  u. seinen Komplexverb. mit den Chloriden u. Bromiden von Na, K u. Li in Bzl. wurde bei  $20^\circ$  in der Na-Lampe ( $\lambda = 589,3 \text{ m}\mu$ ) bestimmt. Die zu  $32,12 \text{ cm}^3$  ermittelte Mol.-Refr. von  $\frac{1}{2} \text{Al}_2\text{Br}_6$  entspricht einer ca. 50%ig. Kovalenzbindung. Der Unterschied zwischen den experimentell ermittelten u. aus der Elektroaffinität der Elemente berechneten Werten ist durch die Bldg. zusätzlicher Ionenstrukturen bedingt. Gegenüber den aus den Komponenten berechneten Werten ist die Mol.-Refr. der Komplexverb. herabgesetzt. Die Abweichung von der Additivität beträgt bei den Chloriden 3,3, bei den Bromiden  $4,1 \text{ cm}^3$ . Dies zeigt eine starke Deformation der an der Verb. beteiligten Ionen an. Die Cl- u. Br-Ionen des Alkalihalogenids werden an  $\text{AlBr}_3$  vorwiegend homöopolar gebunden. Die Herabsetzung der Mol.-Refr. bei der Komplexbldg. ist größer als die durch ein Cl oder Br bedingte Herabsetzung bei der Bldg. von  $\text{AlCl}_3$  u.  $\text{AlBr}_3$ . Sie ist bedingt durch die kovalente Bindung des Halogenidions an Al u. die teilweise Resonanzstörung der Ionenstrukturen in  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  infolge der Komplexbildung. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23, 1275—80. Nov. 1949. Kiew, Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

LEBTAG. 17

**H. Gysling und G. Schwarzenbach, Metallindikatoren. 2. Mitt. Beziehungen zwischen Struktur und Komplexbildungsvermögen bei Verwandten des Murexids.** (1. vgl. C. 1950. II. 917.) Vff. führten systemat. Unters. über die Zusammenhänge zwischen Struktur, Komplexbildungsvermögen u. Lichtabsorption bei einigen Azin- u. Methinfarbstoffen durch. Untersucht wurden die Verb. mit den Anionen: Azinbisbarbitursäure (I), Methinbisbarbitursäure (II), Azinbis-[1,3-dimethylbarbitursäure] (Tetramethylmurexid) (III), Methinbis-[1,3-dimethylbarbitursäure] (IV), Azinbisdimedon (V), Methinbisdimedon (VI), Azinbisindandion (VII), Methinbisindandion (VIII), Barbiturylazinindandion (Indandionyl-azinbarbitursäure) (IX), Azinbismalondiamid (Violith) (X), Azinbis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon] (Rubazonsäure) (XI), Methinbis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon] (XII) u. Barbituryl-azin-[4-methyluracil] (XIII). Die Verb. II, IV, V u. XIII wurden erstmalig dargestellt. Die Absorptionsspektren von I, III, V, VII, IX u. XII sind einander sehr ähnlich. Die vom Purpuration bekannte Fähigkeit zur Metallkomplexbldg. wird durch Ersatz der Harnstoffgruppen wenig verändert. Bei den Farbstoffen ohne Imidogruppen ist die Komplexbldg.  $p_{\text{H}}$ -unabhängig u. auch in alkal. Lsg. gering. Durch Austausch des zentralen  $=\text{N}-$  gegen  $=\text{CH}-$  geht das Komplexbildungsvermögen verloren. Die Absorptionsspektren der Azinkomplexe nehmen eine Mittelstellung zwischen dem Spektr. des metallfreien Azinfarbstoffes u. dem Spektr. des Methinfarbstoffes ein.

**Versuche:** Methin-bisbarbitursäure (II),  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$ , durch Kondensation von Barbitursäure (XIV) mit  $\text{HCOOH}$  bei  $110-112^\circ$ ; blaßgelbe Blättchen, in W. mit intensiv gelber Farbe lösl., in nichtbas. organ. Lösungsmitteln prakt. unlösl. Das Na-Salz  $\text{Na}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_4)$  fällt als blaßgelbe Nadeln bei der Neutralisation der wss. II-Lsg. mit  $\text{NaOH}$  aus u. ist in Laugelüberschuß wieder löslich. II zeigt weder in neutraler noch in alkal. Lsg. mit Erdalkalien,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  u.  $\text{Cu}^{2+}$  Farbänderungen u. ist also nicht zur Bldg. stabiler Metallkomplexe befähigt. In alkal. Lsg. wird es langsam unter Verblässen der Farbe hydrolysiert, bes. schnell in Ggw. von Aminen (z. B. Äthylendiamin); wahrscheinlich handelt es sich um eine Basenkatalyse. Zunächst erfolgt Anlagerung von OH-Ionen, wobei aus der einprotonigen II eine zweiprotonige Säure entsteht. Die Hydrolyse wird durch Ca-Ionen stark katalysiert, was auf die Existenz sehr loser Ca-Komplexverb. hindeutet. Die Red. von II mit Al-Amalgam oder mit Pd-Kohle u.  $\text{H}_2$  liefert Methylenbisbarbitursäure,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4$ , die auch erstmalig durch Kondensation von Methylenimalonester mit Harnstoff (XV) sowie aus XIV u. Formaldehyd in Ggw. von Diäthylamin dargestellt

wurde. — Äthylendisbarbitursäure,  $C_{10}H_{10}O_6N_4$ , durch Kondensation von Äthylendimalonester mit XV. — Azin-bis-[1,3-dimethylbarbitursäure] (III), aus Tetramethylalloxanthin u.  $(NH_4)_2CO_3$  bei 60°; gibt in neutraler u. schwach saurer Lsg. den entsprechenden Murexidverbb. sehr ähnliche Metallkomplexe. Die Bildungskonstanten des Ca- u. Zn-Komplexes betragen 2,7 bzw. 3,2. Hingegen tritt in alkal. Lsg. bei  $p_H$ -Erhöhung kein Farbwechsel ein u. die Komplexbildungskonstante ist  $p_H$ -unabhängig. Oberhalb  $p_H$  11 findet schnelle hydrolyt. Spaltung statt. Tetramethylmurexid,  $NH_4(C_{12}H_{12}O_6N_6)$ , rote Nadeln. — Methin-bis-1,3-dimethylbarbitursäure (IV),  $C_{13}H_{11}O_6N_4$ , durch Kondensation von 2 Mol N, N'-Dimethylbarbitursäure mit 1 Mol  $HCOOH$  bei 120°; blaßgelbe, perlmutterartig schimmernde Blättchen, in W. mit intensiv gelber Farbe löslich. Die mit Lauge ausfallenden Alkalisalze  $Na(C_{13}H_{13}O_6N_4)$  u.  $K(C_{13}H_{13}O_6N_4)$  sind in Laugüberschuß unlöslich. Da IV keine Imidogruppen enthält, bleibt seine Farbe im  $p_H$ -Bereich 1—13 unverändert. Die katalyt. Red. von IV führt zu Methylen-bis-[1,3-dimethylbarbitursäure]. — Azin-bis-dimedon (V), aus 5-Aminodimedon durch Oxydation mit peroxydhaltigem Ac.; sehr schwache Säure u. nur in Lsgg. mit  $p_H$  7,5—9 begrenzt beständig; unterhalb  $p_H$  5 u. oberhalb  $p_H$  9 wird es schnell irreversibel hydrolysiert. Die violettblaue Lsg. wird durch Ca-Ionen violettrot gefärbt. Die Bildungskonstante des Ca-Komplexes hat den Wert 3,0. Mit den anderen Erdalkalitionen findet keine Rk. statt; Schwermetallionen geben in dem der Unters. zugängigen  $p_H$ -Bereich Hydroxydfällungen. Im Gegensatz zu allen anderen Azinen, die auf Zusatz von Säure erst bei niedrigen  $p_H$ -Werten einen Farbumschlag nach Gelb geben, wird das V-Anion durch Säure bereits bei  $p_H$  5 völlig entfärbt. In Analogie zu dem beständigen u. farblosen 1,2-Cyclopropanbisdimedon, das sich nicht in die tautomere Form VI umlagern läßt, wird für die Konst. von V eine Spiralform vorgeschlagen. — Azin-bis-indandion (VII), aus Hydrindantin u.  $NH_4$ -Acetatlg. oder aus Aminoidandion u. Ninhydrin; rote Nadeln, in W. unlösl., in Bzl. u. Chlf. mit orangegelber Farbe löslich. Das in wss. Lsg. blaue Farbstoffanion zeigt in Ermangelung abspaltbarer Protonen bei  $p_H$ -Erhöhung von 5 auf 15 keine Farbänderung. Starke Ca-Konz. verursachen in der neutralen u. alkal. Lsg. einen Farbwechsel nach Rotviolett. Die Bildungskonstante des Ca-Komplexes beträgt ca. 8. Die übrigen Erdalkalitionen zeigen keinen Effekt. Zn-, Cu- u. Cd-Ionen geben rote Niederschläge. — Methin-bis-indandion (VIII), aus 2 Mol Indandion u. 1 Mol Orthoameisensäureester (XVI); ziegelrote Nadeln, in W. unlösl., wird von NaOH u.  $Ca(OH)_2$ -Lsg. nicht hydrolysiert u. gibt in neutraler u. alkal. Lsg. mit Metallionen keine Farbänderungen. — Barbiturylazinindandion (IX), aus Uramil u. Ninhydrin; gibt ein in W. mit rotvioletter Farbe leichtlösl.  $NH_4$ -Salz. Bei  $p_H$ -Erhöhung findet unter Abgabe von aus den Imidogruppen der Barbitursäurekomponenten stammenden Protonen Farbvertiefung nach Violettblau statt. Die  $p_H$ -abhängige Bildungskonstante des Ca-Komplexes hat bei  $p_H$  6 den Wert 2, bei  $p_H$  12,5 den Wert 4,0. Zn-Ionen verursachen einen Farbumschlag von Rotviolett nach Gelborange; die Bildungskonstante des Zn-Komplexes beträgt bei  $p_H$  6 2,3. — Azin-bis-malondiamid (X). Die rotviolette Lsg. des  $NH_4$ -Salzes von X,  $NH_4(C_6H_8O_4N_6)$  (aus Mesoxalsäurediäthylester u. Tartronsäurediäthylester in  $NH_4OH$  u. chromatograph. Isolierung) zeigt im  $p_H$ -Bereich 1—12 keine Veränderung; auf Zusatz von Mineralsäure ( $p_H$  0) tritt die orangefarbene freie Säure auf. X gibt in neutraler u. schwach saurer Lsg. Farbänderungen mit  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  u.  $Cu^{+2}$ , mit  $Ca^{+2}$  erst in alkal. Medium ( $p_H > 11$ ). Die Anlagerung von Metallionen ist bei X im Gegensatz zu allen anderen Azinen mit einer bathochromen Farbänderung von Violettrot nach Violett bis Violettblau verbunden. Möglicherweise sind die Metallionen in den X-Komplexen an die frei drehbaren Amidgruppen gebunden. — Azin-bis-[1-phenyl-3-methylpyrazolon] (XI), durch Oxydation von 4-Amino-1-phenyl-3-methylpyrazolon mit  $FeCl_3$ -Lsg., weinrote Nadeln, in W. unlösl., in Aceton, Chlf. u. Bzl. mit dunkelgelber Farbe löslich. Die Alkalisalze sind in W. mit tiefvioletter Farbe löslich. Erdalkalitionen verursachen keine Farbänderung, mit Schwermetallionen erfolgt Niederschlagsbildung. XI ist ebenso wie XII (durch Kondensation von 1 Mol 1-Phenyl-3-methylpyrazolon mit  $\frac{1}{2}$  Mol XVI in Eisessig) hydrolysebeständig. — Barbiturylazin-[4-methyl-uracil] (XIII),  $C_9H_7O_5N_5$ , durch Kondensation von 5-Amino-4-methyluracil mit Alloxan in Dioxan u. Eisessig bei 80°; löst sich wenig in W. mit weinroter Farbe. Mit Lauge erfolgt Umschlag nach Blauviolett u. schnelle Zersetzung. Mit M. tallionen tritt in neutraler u. alkal. Lsg. kein Farbwechsel ein. Anscheinend vermögen nur solche Azine stabile Erdalkalikomplexe zu liefern, die ein vollständiges zentrales „Purpureatsyst.“ mit 4 O-Atomen haben. (Helv. chim. Acta 32. 1484—1504. 1/8. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

FORCIE 17

M. A. Reschetnikow, Über die Zusammensetzung der Gasphase einer binären Lösung und über die von der Waalssche Gleichung. Es wird gezeigt, daß die Gleichung  $N''_1 = N'_1 + N'_1(1 - N'_1)/P \cdot dP/dN'_1$  ( $N'$  bzw.  $N''$  sind die Molenbrüche der Komponenten in der fl. bzw. Gasphase, P ist der Gesamtdruck des gesätt. Dampfes), die den Zusammenhang zwischen der Zus. der Gasphase u. der Zus. der Lsg. darstellt, nicht den von VAN DER

WAALS angenommenen Einschränkungen ihres Geltungsbereiches unterliegt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 531—34. 21/9. 1949. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

REINBACH. 22

S. S. Penner, *Angenäherte Gleichgewichtskriterien für komplexe chemische Reaktionen während der Strömung durch eine Düse.* (Vgl. C. 1950. I. 1311.) Die früheren Berechnungen des Einfl. der unvollständigen Einstellung von Schwingungs- u. chem. Gleichgewichten auf die Ausströmungsgeschwindigkeit der Verbrennungsprodd. in einem Düsenmotor werden durch Berücksichtigung der gegenseitigen Abhängigkeit einzelner der chem. Gleichgewichte oder Schwingungsverteilungen verallgemeinert. Bei komplexen Systemen ist dabei die Lsg. einer Anzahl simultaner linearer oder nichtlinearer Gleichungen erforderlich. Zur prakt. Anwendung der erhaltenen allg. Formeln ist meist die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu unvollständig; es kann jedoch der quantitative Schluß gezogen werden, daß bei einem Reaktionskomplex das Gleichgewicht annähernd eingestellt wird, wenn einige der möglichen Rkk. mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen, um ein nahezu vollständiges thermodynam. Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, u. wenn diese schnellen Rkk. in ihrer Anzahl ausreichend sind, um die erforderlichen Änderungen der Atom- u. Molekülkonz. zu erlauben. Als Beispiel wird die Rk.  $H_2 + F_2$  betrachtet. (J. chem. Physics 17. 841—42. Sept. 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Jet Propulsion Labor.)

REITZ. 28

Jean-Michel Dunoyer, *Experimentelle Untersuchung der Kinetik einer Reaktion zwischen einem Gas und einem festen Körper.* Es wird ein Gerät zur geeigneten Dispersion eines feinteiligen festen Körpers in einem Gas beschrieben. Speziell untersucht wird die Rk.  $MoO_3 + H_2$  im Temperaturintervall 375—450°, wo die Red. nur bis  $MoO_2$  verläuft. Der zeitliche Verlauf der Rk. wird durch  $N = N_0 \exp(-H' \cdot t)$  dargestellt mit  $N$  u.  $N_0 =$  den Molzahlen zur Zeit  $t$  u. Null u. einer Konstanten  $H'$ . (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 205—07. 18/7. 1949.)

SCHÜTZA. 28

Hubert Forestier und Jean-Pierre Kiehl, *Untersuchung der Reaktion zwischen festen Oxyden im Vakuum.* Es wird die Bildungsgeschwindigkeit von  $Fe_2C_3 \cdot NiO$  aus  $Fe_2O_3$  u.  $NiO$  im Vakuum bei 600, 650 u. 700° untersucht u. dem Logarithmus des Druckes proportional gefunden. Bei etwa  $10^{-8}$  mm Hg ist die Bildungsgeschwindigkeit Null. Zur Erklärung der unterhalb der Diffusionstemp. mit steigendem Druck wachsenden Reaktionsgeschwindigkeit wird eine Löslichkeit des festen Körpers in der adsorbierten Gasschicht angenommen. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 197—99. 18/7. 1949.)

SCHÜTZA. 28

P. P. Budnikow, O. P. Mtschedlow-Petrossjan und Ss. E. Schou-Schachbudagjan, *Einfluß des Magnetfeldes auf die Reaktion in fester Phase im System Calciumoxyd-Kieselsäure.* Bei der Rk. zwischen  $CaO$  u.  $SiO_2$  im Verhältnis 1:1 im Temperaturbereich von 300—1000° in einem Magnetfeld von 10000 Gauß wurde festgestellt, daß mit steigender Temp. unter Einfl. des Magnetfeldes die in fester Phase verlaufende Rk. beschleunigt wird. Die reagierende  $CaO$ -Menge beträgt bei 600° ca. 45% gegenüber 38% ohne Magnetfeld. Bei Temp. über 800° nimmt der Einfl. des Magnetfeldes stark zu, vermutlich infolge Bldg. von Kristallisationszentren einer neuen Phase. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 285—86. 11/1. 1950.)

ТРОФИМОВ. 28

H. D. Crockford and Samuel B. Knight, *Fundamentals of physical chemistry for premedical students.* New York: Wiley. 1950. (377 S. mit Abb. u. Diagr.) § 4,25.

William Frederik Ebrat, *Smith's Introductory college chemistry.* 3rd ed. New York: Appleton-Century-Crofts. 1950. (519 S. m. Abb. u. Diagr.) § 4,25.

Daniel Farrington, J. H. Mathews and J. W. Williams, *Experimental physical chemistry.* New York: Mc Graw-Hill Book Co. 1949. (568 S.) § 4,50.

Norbert Adolph Lange and Gordon M. Forker, *Handbook of Chemistry.* 7th ed. Sandusky, Ohio: Handbook Publishers, Inc. 1949. (XVI + 1920 S.) § 7,—.

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

P. T. Matthews, *Die S-Matrix für Meson-Nucleon-Wechselwirkungen.* Es wird untersucht, inwieweit man auf dem Weg der Masse- u. Ladungsrenormalisierung eine divergenzfreie S-Matrix für die Wechselwrg. zwischen Mesonen u. Nucleonen erhalten kann. Es zeigt sich, daß dieses Verf., neben dem bereits bekannten Fall der Vektor-Wechselwrg. neutraler Vektor-Mesonen mit Nucleonen, nur im Fall der skalaren Wechselwrg. skalärer u. pseudoskalärer Mesonen mit Nucleonen zu einer divergenzfreien S-Matrix führt. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 41. 185—95. Febr. 1950; Physic. Rev. [2] 76. 1254—55. 15/10. 1949. Cambridge, England, Clare Coll.)

O. ECKERT. 83

G. Ja. Artjuchow, G. T. Satzepin, L. I. Ssarytschewa und L. Ch. Eiduss, *Bildung von Elektronen und Photonen hoher Energie durch kosmische Strahlen in der Atmosphäre.* Bei

der Unters. der Elektronen-Photonen-Komponente hoher Energie stellt sich heraus, daß diese Komponente in den oberen Schichten der Atmosphäre durch prim. Protonen gebildet wird, u. daß im Gegensatz hierzu in tieferen Schichten die Teilchen, die besondere Schauer bilden, neutral, also sek. sind. Daraus wird geschlossen, daß auch die Elektronen-Photonen-Komponente in unteren Schichten der Atmosphäre durch sek. akt. Teilchen gebildet wird. Die Bldg. sek. akt. Teilchen erfolgt bei der Erzeugung der besonderen Schauer. Dieses führt zu Kern-Kaskaden-Prozessen, denen grundlegende Bedeutung für die Entw. breiter Schauer u. für die Bldg. der Elektronen-Photonen-Komponente hoher Energie in den unteren atmosphär. Schichten zukommt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 465—68. 21/9. 1949. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

U. Camerini, T. Coor, J. H. Davies, P. H. Fowler, W. O. Lock, H. Muirhead und N. Tobin, *Durch kosmische Strahlen großer Energie hervorgerufene Kernumwandlungen*. 2. Mitt. *Beobachtungen in großen Höhen mittels Freiballons*. (1. vgl. Philos. Mag. [7] 40. [1949.] 862.) In 75000 Fuß Höhe besteht die Strahlung, die zur Erzeugung von Sternen führt, aus geladenen u. neutralen Teilchen, deren Bewegungsrichtungen eine viel größere Streubreite zeigen als in tieferliegenden Schichten der Atmosphäre; ferner treten energiereiche Prozesse häufiger auf als in 11000 Fuß Höhe. Durch Messung der Abweichungen in den Spuren von schnellen Teilchen auf Grund der COULOMBSchen Streuung war es in günstig gelagerten Fällen möglich, die Energie der Teilchen oder die Mindestwerte dieser Energie abzuschätzen. In vier der sieben gemessenen Fälle wurde gefunden, daß die Schauerteilchen eine geringere M. als das Proton hatten. Die Untersuchungsbedingungen erwiesen sich als günstig zur Beobachtung der Erzeugung von  $\pi$ -Teilchen in der Nähe der Platten u. zur Schätzung der Erzeugungsgeschwindigkeit von Mesonen in dem Energiebereich unterhalb etwa 60 MeV. (Philos. Mag. [7] 40. 1073—88. Okt. 1949. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.) GOTTFRIED. 85

G. Je. Belowitzki, N. W. Masslennikowa, W. F. Smirnow und L. W. Ssuchow, *Zerfall der Teilchen kosmischer Strahlen, die Kernspaltungen hervorrufen*. VII. untersuchen das Wesen der Teilchen, die zu der Komponente kosm. Strahlen gehören, die sternartige Kernspaltungen hervorrufen. Die Ergebnisse gestatten den Schluß, daß in den kosm. Strahlen instabile Teilchen vorhanden sind (wahrscheinlich neutrale Mesonen), die die Kernspaltung bedingen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 321—24. 21/11. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

G. Dischkant, *Energiespektrum der einfachsten kosmischen Induktionsbeschleuniger*. Für den einfachsten Fall des Zusammentreffens des magnet. u. geograph. Sternpols wird das Spektr. nach den Energien der Teilchen berechnet, die durch das elektromagnet. Feld des rotierenden Sterns beschleunigt werden. Aus den Gleichgewichtsbedingungen der positiven u. negativen Teilchen wird die Ladung solcher Sterne errechnet. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 20. 206—10. März 1950. Moskau, Univ.) G. SCHMIDT. 85

A. Alichanjan, W. Morosow, A. Chrimjan, G. Musschelischwili und W. Kamaljan, *Untersuchung des Massenspektrums von Varitronen*. 1. Mitt. Mit Hilfe der Magnetspektalanalyse untersuchen Vff. das Massenspektr. von Varitronen, die zu den kosm. Strahlen gehören. Das vergrößerte Auflösungsvermögen des Gerätes gestattet genauere Werte der Varitronenmassen. Mit Hilfe von Zählern geringer Wirksamkeit wurde die ionisierende Eig. der Varitronen bestimmt, die in Pb absorbiert werden. Die Absorption von Varitronen im Filter ist durch die Ionenbremsung bedingt, worauf sich die Best. der M. des Varitrons u. sein Impuls gründet. Im ursprünglichen Impulsspektr. der Teilchen in Luft werden Unregelmäßigkeiten beobachtet. Die geringe Breite der Maxima deutet auf eine geringe Lebensdauer einiger Varitronen hin ( $< 10^{-9}$  Sek.). In einer Höhe von 3250 m sind ca. 13% aller Teilchen schnelle Protonen. In der Luft ist ein großer Überschuß an positiven Varitronen vorhanden, die schwerer als Protonen sind. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 1021—56. Nov. 1949. Physikal. Inst. der Akad. der Wiss. der ArmenSSR u. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

G. T. Satzepin, I. L. Rosental, Ss. A. Slawatinski, G. B. Christiansen und L. A. Schuwajew, *Dichtespektrum der Ströme durchdringender Teilchen der breiten atmosphärischen Schauer der Höhenstrahlen*. Durchdringende Teilchen, die in breiten atmosphär. Schauern beobachtet werden, entstehen nicht durch die Elektronen-Photonen-Komponente im Pb, das die Versuchsanordnung umgibt, sondern gehören hauptsächlich zu den Schauern in der Luft. Die Charakteristik des Entstehungsprozesses für die durchdringenden Teilchen wird diskutiert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad.

Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 341—43. 21/11. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

K. I. Alexejewa und Ss. N. Wernow, *Untersuchung der Absorption primärer kosmischer Strahlen in der Stratosphäre*. Ergänzung der bisherigen Unterss. über die Bldg. von Schauern durch Teilchen kosm. Strahlen in einem 4 cm dicken Pb-Filter. Zur Ausschaltung der Elektronen u. zur Unters. der Schauer, die von durchdringenden Teilchen gebildet werden, wurden ähnliche Verss. mit 8 cm Pb durchgeführt. Als Ergebnis wird das Exponentialgesetz der Absorption prim. kosm. Strahlen aufgestellt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N.S.] 69. 317—19. 21/11. 1949.)

G. SCHMIDT. 85

M. F. Crawford und A. L. Schawlow, *Über Elektron-Kern-Potentialfelder aus der Hyperfeinstruktur*. Vff. vgl. die theoret. Voraussagen über die Beziehung zwischen Kernzustand u. Hyperfeinstruktur mit experimentellen Beobachtungen. Abweichungen werden bei der diskontinuierlichen Änderung des Kernradius während der Aufnahme von Neutronen festgestellt, sofern die Ladung als gleichmäßig verteilt angenommen wird u. das Vol. der M. proportional ist. Ein Vgl. zeigt, daß die aus der Hyperfeinstruktur erschlossenen magnet. Kernmomente 15% niedriger liegen als die mittels Hochfrequenzinduktion gemessenen Werte. Vff. beweisen, daß diese Diskrepanz fortfällt, wenn die Kerngröße korr. oder eine reine Oberflächenladung des Kernes angenommen wird. Es ergibt sich weiter, daß die nichtelektr. Kräfte zwischen Kern u. Elektronen relativ klein sind. (Physic. Rev. [2] 76. 1310—17. 1/11. 1949. Toronto, Can., Univ., McLennan Labor.) SPEER. 90

Hubert M. James, *Energiebänder und Wellenfunktionen in periodischen Potentialen*. Das Verh. der Lsgg. der eindimensionalen Wellengleichung für ein streng period. Potential wird untersucht. Die Konstruktion von Lsgg. für den gesamten Bereich der Linearkoordinate  $x$  aus sogenannten Zellenlsgg., die nur in einer Periode von  $x$  gültig sind, wird angegeben u. verschied. Zellenlsgg., die vom Symmetriecharakter des Potentials abhängen, werden diskutiert. Die Bandstruktur der erlaubten Energieterme wird bes. klar durch die Unters. sogenannter „sich selbst anschließender Zellenlsgg.“ dargestellt. Der effektive Impuls des Teilchens für die verbotenen Bänder wird definiert u. zur Vorbereitung auf die Behandlung gestörter period. Potentiale der Parameter  $\sigma(E)$ , die logarithm. Ableitung der Zellenlsg. am Bereichsrand, eingeführt. Für die Lsgg. der Wellengleichung, bes. an den Bandrändern, werden die analyt. Ausdrücke vollständig angegeben. (Physic. Rev. [2] 76. 1602—10. 1/12. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) O. ECKERT. 90

Hubert M. James, *Elektronische Zustände in gestörten periodischen Systemen*. Es wird das Auftreten von lokalisierten Zuständen mit diskreter Energie in gestörten period. Systemen vom qualitativen Standpunkt aus diskutiert. Halbklass. Betrachtungen lassen erkennen, daß Mangel- oder Überschußatome zu Verunreinigungszuständen ober- oder unterhalb der erlaubten Energiebänder führen, je nachdem ob die Ladung des Zusatzions kleiner oder größer ist als diejenige des Ions, das von ihm ersetzt wird. Auch die lokalisierten Kristallzwischenflächen u. freien Kristalloberflächen werden so behandelt. Im quantitativen Teil der Arbeit wird die PECKARsche Gleichung für die effektive M. hergeleitet u. die Konstruktion der vollständigen Lsg. für die Wellengleichung im gestörten period. Potential aus „Zellenlsgg.“ durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 76. 1611—24. 1/12. 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) O. ECKERT. 90

G. Breit, G. E. Brown und G. B. Arfken, *Die Wirkung der Kernbewegung auf die Hyperfeinstruktur von Wasserstoff*. Ausgehend von der bis zur Ordnung  $v^2/c^2$  relativist. HAMILTON-Gleichung erhalten Vff. bei der Berechnung des Einfl. der Kernbewegung auf die Hyperfeinstruktur von H<sub>2</sub> eine strengere Trennung des nicht relativist. Korrekturgliedes 1—3 m/M von den relativist. Wirkungen als bisher. Dadurch kann die potentielle Energie für kleine Entfernungen ohne Widerspruch zum streng relativist. Vorgang abgeschätzt werden. Unter Einführung einer neuen effektiven Ladung gelingt die exakte Berechnung für einen Teil des Kernbewegungseffektes sowie die Best. der relativist. Korrektur für die Feinstruktur. Schließlich diskutieren Vff. den Einfl. der Protonenbeschleunigung auf die Hyperfeinstruktur. (Physic. Rev. [2] 76. 1299—1304. 1/11. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ.) SPEER. 90

G. E. Brown und G. B. Arfken, *Der Einfluß des Protonenradius auf die Kernbewegungskorrektur für die Hyperfeinstruktur von Wasserstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. verwenden die aufgestellte Transformation unter Einführung einer effektiven Ladung zur Behandlung der Hyperfeinstruktur des Grundzustandes von H<sub>2</sub>. Es wird ein endlicher Protonenradius in Verb. mit einer besonderen Modifizierung des COULOMB-Feldes innerhalb des Protons angenommen. Da Radius u. Form des Protonenfeldes nicht genau bekannt sind, entstehen Unsicherheiten einer angebbaren Größenordnung für die von der Kernbewegung herrührende Hyperfeinstruktur. (Physic. Rev. [2] 76. 1305—06. 1/11. 1949.) SPEER. 90

G. Breit und G. E. Brown. *Störungsmethoden zur Lösung der Diracschen Radialgleichungen*. Vff. diskutieren die Anwendbarkeit zweier Methoden zur Berechnung der DIRACSchen Elektronengleichungen. Bei den betrachteten Effekten gehen die beiden Radialfunktionen von DIRAC symm. ein. Die 1. Meth. steht in Zusammenhang mit der Lösungsmeth. für die RICCATISChe Differentialgleichung, bezieht sich allerdings auf das Verhältnis der beiden Radialfunktionen. Die 2. Meth. hat Ähnlichkeit mit der Phasen-Amplitudenmeth. von MILNE. Beide Methoden werden mit Erfolg zur Berechnung des Einfl. der Kernbewegung auf die Hyperfeinstruktur herangezogen. (Physic. Rev. [2] 76. 1307—10. 1/11. 1949.)  
SPEER. 90

W. Ja. Fainberg und Je. L. Feinberg, *Elektromagnetische Strahlung beim Zusammenstoß Proton-Neutron*. Wird die elektromagnet. Ausstrahlung nicht in einer Richtung festgestellt, die einen Winkel von 180° mit der Richtung der prim. Stoßes bildet, so ist eine wesentliche Vermischung von Kräften ausgeschlossen, die den Austausch nur durch die Potentialschwelle erhalten. Diese Betrachtungen sind bei der Behandlung der Ausstrahlung von Bedeutung, die experimentell bei der Streuung von Deuteronen hoher Energie durch Kerne festgestellt wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 68. 45—47. 1/9. 1949. Lebedew-Inst. für Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.)  
G. SCHMIDT. 100

Otto Halpern, *Über die Magnetooptik von Neutronen und einige verwandte Erscheinungen*. Im Anschluß an frühere Arbeiten des Vf. (vgl. Physic. Rev. [2] 75. [1949.] 343) werden Beziehungen zwischen der Totalreflexion von Neutronen an einem Ferromagneten u. dessen Magnetisierungszustand hergeleitet. Es wird gezeigt, wie Experimente dieser Art Aufschluß über die Wechselwrg. zwischen Neutronen u. den magnet. Momenten der Atome zu geben vermögen. Eine Meth., wie gut polarisierte Neutronenstrahlen mit einem Intensitätsverlust von nur 50% erhalten werden können, wird angegeben. Die Wrkg. der reinen magnet. Streuung u. ihr Einfl. auf die Durchlässigkeit wird diskutiert, u. eine experimentelle Anordnung dazu beschrieben. Einige Bemerkungen, die die Möglichkeit des Auffindens von Wandeffecten in magnetisierten Bezirken durch die Depolarisation von Neutronenstrahlen betreffen, schließen die Arbeit ab. (Physic. Rev. [2] 76. 1130—33. 15/10. 1949. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern Calif.)  
O. ECKERT. 100

D. I. Blochinzew, *Durchgang der Nucleonen durch Materie*. Unter Berücksichtigung der Umladung Proton-Neutron bestimmt Vf. die Abbremsung der Nucleonen bei Durchdringung eines Stoffes. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 953—58. Nov. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)  
G. SCHMIDT. 100

A. Ss. Karamjan und G. Je. Kogan, *Über die Erhöhung der Konzentration künstlich-radioaktiver Elemente*. Die Unters. an mit langsamen Neutronen bestrahlten  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_4Br_2$  u.  $CHBr_3$  zeigte, daß die Konz. des radioakt. Elements (Br) von der Geschwindigkeit der Synth. von Moll. aus den aus den organ. Verb. herausfliegenden radioakt. Atomen abhängt, u. daß die Gesamtzahlen der aus den 3 Verb. gebildeten radioakt. Atome das gleiche Verhältnis (1:1,75:2,56) wie die Zahl der Br-Atome in der entsprechenden organ. Verb. aufweisen. So konnte festgestellt werden, daß die Gesamtzahl der sich bildenden radioakt. Atome in  $CHBr_3$  2,5mal größer ist als im  $C_2H_5Br$ , während die Zahl der radioakt. Atome, die aus der bestrahlten Substanz isoliert werden konnte, im Falle der  $C_2H_5Br$  um einige zehnmal größer ist als bei  $CHBr_3$ . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 68. 477—79. 21/9. 1949.)  
KLEVER. 103

W. W. Buechner und E. N. Strait, *Magnetische Analyse der Reaktionen  ${}^9Be(d,\alpha){}^7Li$  und  ${}^9Be(d,p){}^{10}Be$* . Die aus dem D-Beschuß von Be resultierenden  $\alpha$ -Teilchen- u. Protonengruppen werden mit einem hochauflösenden Magnetspektrometer untersucht. Außer dem bekannten Anregungsterm von 480 keV wurden in  ${}^7Li$  keine Anzeichen für weitere Anregungsterme zwischen dem Grundzustand u. 3,4 MeV gefunden. Der Q-Wert der Rk.  ${}^9Be(d,\alpha){}^7Li$  wurde zu  $7,145 \pm 0,024$  MeV bestimmt. Die Unters. der Protonengruppen ergab, daß in  ${}^{10}Be$  keine Anregungsterme zwischen dem Grundzustand u.  $3,375 \pm 0,010$  MeV liegen. Der Q-Wert für die Rk.  ${}^9Be(d,p){}^{10}Be$  wurde zu  $4,576 \pm 0,012$  MeV bestimmt. (Physic. Rev. [2] 76. 1547—49. 1/12. 1949.)  
O. ECKERT. 103

W. W. Buechner, E. N. Strait, A. Sperduto und R. Malm, *Magnetische Analyse der Reaktionen  ${}^{12}C(d,p){}^{13}C$  und  ${}^{16}O(d,p){}^{17}O$* . (Vgl. vorst. Ref.) Die Protonengruppen, die durch D-Beschuß von  ${}^{12}C$  u.  ${}^{16}O$  ausgelöst wurden, wurden mit einem hochauflösenden Magnetspektrometer gemessen. Für die Rkk.  ${}^{12}C(d,p){}^{13}C$  u.  ${}^{16}O(d,p){}^{17}O$  werden die Q-Werte zu  $2,729 \pm 0,009$  MeV u.  $-0,370 \pm 0,003$  MeV bestimmt. Anzeichen für einen Anregungsterm  $< 3,098 \pm 0,008$  MeV wurden nicht gefunden. Die Reaktionsenergien für die beiden aus der Rk.  ${}^{16}O(d,p){}^{17}O$  stammenden Protonengruppen sind  $1,925 \pm 0,008$  MeV



u.  $1,049 \pm 0,007$  MeV; der erste Anregungsterm von  $^{17}\text{O}$  liegt bei  $0,876 \pm 0,009$  MeV. Für die Massen von  $^{13}\text{C}$  u.  $^{17}\text{O}$  werden die Werte  $13,007716 \pm 0,000022$  bzw.  $17,004522 \pm 0,000010$  gefunden. (Physic. Rev. [2] 76. 1543—46. 1/12. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol. Labor. for Nuclear Sci. and Eng.) O. ECKERT. 103

**B. E. Robertson, W. E. Scott und M. L. Pool, Radioaktives Yttrium 84, 88 und Zirkon 87.** Durch 10 MeV-Deuteronenbeschuß von  $^{84}\text{Sr}$  entsteht nach Beobachtungen der Vff. das 3,7 Stdn.  $^{84}\text{Y}$  unter Emission von 2,0 MeV Positronen, Röntgen- u.  $\gamma$ -Strahlen. 20 MeV  $\alpha$ -Beschuß von natürlich vorkommendem Sr u.  $^{84}\text{Sr}$  liefert das 2,0 Stdn.-Isotop  $^{87}\text{Zr}$  mit ebenfalls 2,0 MeV Positronen,  $\gamma$ - u. Röntgenstrahlen. Bei Beschuß von  $^{87}\text{Sr}$  mit Deuteronen, von Y mit Neutronen u. von Rb mit  $\alpha$ -Teilchen entsteht jeweils  $^{88}\text{Y}$  mit einer Halbwertszeit von 105 Tagen. Die bisher dem  $^{88}\text{Y}$  zugeschriebene 2,0 Stdn. Positronenaktivität konnte nicht nachgewiesen werden. (Physic. Rev. [2] 76. 1649—50. 1/12. 1949. Columbus, O., State Univ.) SPEER. 103

**E. C. Mallery und M. L. Pool, Radioaktives Indium 107, 108, 109 und Zinn 108.** Durch Deuteronen- u. Protonenbeschuß von  $^{106}\text{Cd}$  entsteht das 33 Min.  $^{107}\text{In}$  mit 2 MeV Positronen u.  $\gamma$ -Strahlung. Deuteronen- u. Protonenbeschuß von  $^{108}\text{Cd}$  sowie  $\alpha$ -Beschuß von  $^{106}\text{Cd}$  liefern  $^{109}\text{In}$  bei einer Halbwertszeit von 4,3 Stdn. mit 0,75 MeV Positronen, K-Einfangelektronen u.  $\gamma$ -Strahlen. Das 4,3 Stdn.  $^{108}\text{Sn}$  entsteht bei  $\alpha$ -Beschuß von  $^{106}\text{Cd}$  unter Aussendung von K-Einfangelektronen, während durch Deuteronenbeschuß von  $^{108}\text{Cd}$  das 55 Min.  $^{108}\text{In}$  mit 2 MeV Positronen u.  $\gamma$ -Strahlen gebildet wird. (Physic. Rev. [2] 76. 1454—57. 15/11. 1949. Columbus, O., State Univ., Mendenhall Labor.) SPEER. 103

**C. E. Mandeville und E. Shapiro, Zum Zerfallsschema von Cer 141.** Die  $\beta$ -Strahlen von  $^{141}\text{Ce}$  haben die Maximalenergie 0,44 MeV. Mittels Absorptionsmessungen in Pb bestimmen Vff. die zu den  $\beta$ -Strahlen koinzidente  $\gamma$ -Energie zu 0,13 MeV.  $\beta$ - $\beta$ -Koinzidenzen zeigen, daß die  $\gamma$ -Strahlen zu einem gewissen Grade umgewandelt sind. Schließlich wird die  $\beta$ -Maximalenergie von  $^{141}\text{Pr}$  mit 0,835 MeV mitgeteilt. (J. Franklin Inst. 248. 174. Aug. 1949. Swarthmore, Pa., Franklin Inst., Bartol Res. Found.) SPEER. 103

**F. K. McGowan, Ein metastabiler Zustand mit der Halbwertszeit  $13 \cdot 10^{-8}$  Sekunden in  $^{177}\text{Lu}$ .** Mit Hilfe von Verzögerungskoinzidenzen wird festgestellt, daß der 1,8 Stdn.-Zerfall von  $^{177}\text{Yb}$  auf einen metastabilen Zustand  $^{177}\text{Lu}$  mit der Halbwertszeit  $13 \cdot 10^{-8}$  Sek. führt. Die variable Koinzidenzverschiebung geschieht in diskreten Impulsschritten von ca.  $10^{-8}$  Sek. Dauer. Mittels eines Scintillations-Spektrometers in Verb. mit einem Vervielfacher u. Anthracenkrystallen wird das Spektr. des isomeren Übergangs von  $^{177}\text{Lu}$  untersucht. Es ergeben sich Umkehrlinien bei 87 u. 140 keV sowie  $\gamma$ - u. Röntgenstrahlen. Zur Erklärung wird eine elektr. Achtpolstrahlung oder eine Kombination derselben mit einer magnet. Vierpolstrahlung angenommen. (Physic. Rev. [2] 76. 1730—31. 1/12. 1949. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge Nat. Labor.) SPEER. 103

**Louis A. Beach, Charles L. Peacock und Roger G. Wilkinson, Die Strahlungen von Tantal 182, Rhenium 186, 188 und Gold 199.** Überblick über die mit einem  $180^\circ$ -Spektrometer bis herab zu 5 keV untersuchten Strahlungen der oben angegebenen Isotope. Bei  $^{182}\text{Ta}$  ist das  $\beta$ -Spektr. von ca. 20 Umkehrlinien überlagert; die Maxima des Photoelektronenspektr. werden als 17 diskrete  $\gamma$ -Energien zwischen 80 u. 330 keV erkannt. Zusätzlich existieren noch  $\gamma$ -Strahlen mit 1,13, 1,22 u. 1,24 MeV. Das kontinuierliche Spektr. endet bei 0,53 MeV. Die Strahlungen von  $^{186}\text{Re}$  bestehen aus einer einfachen  $\beta$ -Gruppe mit maximal 1,07 MeV u. 2  $\gamma$ -Komponenten 0,138 u. 0,212 MeV, ferner einer 0,138 MeV  $\gamma$ -Umkehrlinie. Vff. vermuten, daß für die  $\gamma$ -Strahlen eine Kaskadenemission neben der  $\beta$ -Gruppe verantwortlich ist. Bei  $^{188}\text{Re}$  liegt der Endpunkt der  $\beta$ -Gruppe bei 2,10 MeV, während hier 5  $\gamma$ -Strahlen bereits bekannter Energien gemessen wurden. Alle Strahlungen von  $^{199}\text{Au}$  liegen unterhalb 0,32 MeV. Dem  $\beta$ -Spektr. sind 8 Umkehrlinien mit 4 zugeordneten  $\gamma$ -Strahlen von 0,024, 0,051, 0,156 u. 0,207 MeV überlagert. Die maximale  $\beta$ -Energie beträgt 0,32 MeV. (Physic. Rev. [2] 76. 1585—91. 1/12. 1949. Bloomington, Ind., Univ.) SPEER. 103

**C. Harold Goddard und C. Sharp Cook, Das Photoelektronenspektrum von Tantal 182.** Vff. untersuchen das Photoelektronenspektr. von  $^{182}\text{Ta}$  mit einem 14 cm-Feldspektrometer. Für  $\gamma$ -Energien bis 330 keV werden sowohl U- als auch Pb-Strahler mit je 50 mg/cm<sup>2</sup> Dicke verwendet, während für höhere Energien nur U in Frage kommt. Aus dem Photoelektronenspektr. können 8 bei U u. Pb gemeinsam auftretende Maxima entsprechenden  $\gamma$ -Energien zugeordnet werden, während im höheren Energiebereich die  $\gamma$ -Energien 1,12, 1,19 u. 1,23 MeV auftreten. (Physic. Rev. [2] 76. 1419—20. 1/11. 1949. St. Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Phys.) SPEER. 103

—, *Isotope als Werkzeuge der Ingenieurwissenschaften.* Verwendung von Radioisotopen für die Ingenieurwissenschaften u. für die Industrie. An Einzelbeispielen sind auf-

geführt: Unters. der Diffusion von Festkörpern in Festkörpern, Unters. von Metalllegierungen (hier Lokalisierung eines Legierungsbestandteiles), Unters. über Reibung u. Abrieb, Unters. über Strömungsgeschwindigkeiten, radioakt. Pegelanzeige u. Dickenmessung. (Mechan. Wld. Engng. Rec. 127. 402—04. 14/4. 1950.) O. ECKERT. 103

H. L. Finston und R. M. Dyer, *Ionenaustausch und Chromatographie*. (Kurzer Vortragsbericht.) Die Trennung von Aktivierungsprodd. seltener Erden (Tm) gelang durch Ionenaustausch nach KETELLE u. BOYD (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 2800) mit Abänderungen für kleine Halbwertszeiten. Kurze Säulen von „Dowex 50“ ließen sich nach Einfrieren ausstoßen, zerschneiden u. auf Verteilung der Aktivität untersuchen. — Nach der Austauschmeth. von SCHWAB u. JOCKERS (C. 1938. I. 4209) konnten aus mit Deuteronen beschossenem Cr Fraktionen mit Cr-, V-, U- Mn-Charakter erhalten werden (Physic. Rev. [2] 76. 465. 1/8. 1949. Ohio State Univ.) BLUMRICH. 103

M. Markow, *Über den Unterschied zwischen Teilchen und Antiteilchen, die der Diracschen Gleichung gehorchen*. Zum Unterschied von geladenen Teilchen u. Antiteilchen (Elektronen u. Positronen), die der DIRACschen Gleichung folgen, wird die prinzipielle Unterscheidbarkeit elektr. neutraler Teilchen u. Antiteilchen angezweifelt. Es zeigt sich, daß die Frage der Unterscheidbarkeit von Teilchen u. Antiteilchen nur in Bezug auf die mit ihnen in Wechselwrkg. stehenden Felder verstanden werden kann. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 20. 286—88. März 1950. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 110

W. B. Beresstetzi und L. D. Landau, *Über die Wechselwirkung zwischen Elektron und Positron*. Ableitung einer Wellengleichung für das Syst. Elektron-Positron mit Berücksichtigung ihrer Wechselwrkg. u. mit einer Genauigkeit von der Größenordnung  $v^2/c^2$  ( $v$  = Geschwindigkeit der bewegten Ladung). (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 673—79. Aug. 1949. Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 110

W. Paul und H. Reich, *Energieverlust schneller Elektronen in Be, C, H<sub>2</sub>O, Fe und Pb*. Mit einem Betaspektrographen wurde die Energieverteilung von Elektronen, die in der Elektronenschleuder auf 2,8 bzw. 4,7 MeV beschleunigt wurden, vor u. nach dem Durchgang durch die Versuchssubstanz gemessen. Die Form der Energieverteilungskurven zeigte einen stark ausgeprägten Gang mit der Ordnungszahl der Substanzen u. mit der Primärenergie der Elektronen. Die aus den Energiespektren ermittelten Werte für den mittleren Energieverlust wurden mit den aus der BETHE-BLOCHschen u. der HALPERN-HALLschen Theorie berechneten verglichen. Das Versuchsergebnis wird durch die Theorie besser beschrieben, wenn der von HALPERN u. HALL berechnete Polarisationseffekt berücksichtigt wird. (Z. Physik 127. 429—42. 13/3. 1950. Göttingen, Univ., II. Phys. Inst.) LINDBERG. 110

G. E. Becker und D. A. Caswell, *Die Arbeitsweise eines linearen Elektronenbeschleunigers*. Der betrachtete Wanderwellenbeschleuniger wurde stufenweise um je 2 ft. auf 14 ft. verlängert. Für jede Verlängerung wurde das jeweilige Energiespekt. gemessen. Es besitzt ein Maximum, das z. B. bei der Verlängerung von 14 ft. bei 5,7 MeV liegt u. eine Halbwertsbreite von ca. 1 MeV hat. Diese Breite ist für kürzere Länge entsprechend schmaler, da die Gruppenlaufzeit nicht mehr in der Größenordnung der Impulsbreiten liegt. Der Ausgang wird nicht wesentlich beeinflusst, wenn die Injektionsspannung von 80 kV sich in einem Bereich von 10 kV ändert. (Physic. Rev. [2] 76. 587. 15/8. 1949. Stanford Univ.) REICHARDT. 112

E. J. Lofgren, *Ein Cyclotron hoher Intensität*. Messungen an einem Cyclotron wurden ausgeführt, um seine Injektoreigg. für das Betatron zu untersuchen. Die Protonenstrahlstärke betrug 20 mA bei 1 MeV, hiervon konnten zunächst 7 mA ausgelenkt werden. Durch Anwendung eines magnet. Feldes wurden ca. 14 mA ausgelenkt u. in einem Fleck von  $\frac{1}{2} \times 1\frac{1}{2}$  inch fokussiert. Das magnet. Führungsfeld besitzt 7000 Gauß, die Hochfrequenzspannung 70—100 kV. Ein Longitudinaldeflektor wurde mit Erfolg angewandt. (Physic. Rev. [2] 76. 587. 15/8. 1949. Berkeley, Univ. of Calif.) REICHARDT. 112

W. F. Westendorp und R. F. Elder, *Elektronenkanonenemission und Röntgenstrahl- ausbeute für drei Betatrons*. Für drei Betatrons werden die Röntgenstrahl- ausbeuten als Funktion der Elektronenemission gemessen. Die Messungen werden bei 100 MeV, 50 MeV u. 10 MeV durchgeführt. Die Funktionen zeigen zunächst eine lineare Abhängigkeit, die schließlich in einen Sättigungsverlauf übergeht. Die Sättigungswerte der Röntgenstrahl- ausbeuten sind ca. 100  $\mu$ A Emission bei 100 MeV, 500  $\mu$ A bei 50 MeV, 1000  $\mu$ A bei 10 MeV. (Physic. Rev. [2] 76. 445. 1/8. 1949. Schenectady, N. Y., Gen. Res. Labor.) REICHARDT. 112

**W. Altar und M. Garbuny, Absoluter Geschwindigkeitsmesser für schnelle Teilchen.** Es wird eine Präzisionsmeth. beschrieben, die geeignet ist, die Reaktionsenergien geladener schwerer Teilchen in der Größenordnung einiger MeV mit einer Genauigkeit von 0,1% zu messen. Das Verf. arbeitet mit Laufzeiteffekten, die sich bei Ggw. schneller Hochfrequenzfelder ausbilden. U. a. wird eine e/m-Messung besprochen. (Physic. Rev. [2] 76. 496—501. 15/8. 1949. Pennsylvania, East Pittsburgh Westinghouse Res. Labor.)

REICHARDT. 112

**Denis Taylor, Radioaktivitätsmeßgeräte.** (Vgl. C. 1950. II. 5.) Zusammenstellung der gebräuchlichen Meßgeräte u. ihrer Funktion vom G.M.-Zählrohr bis zum Scintillationszähler. (Atomics 1. 37—44. 55. Sept. 1949.)

O. ECKERT. 112

**Fritz Sauter, Zur Statistik bei Elektronenvervielfachern.** Die Arbeit befaßt sich mit Proportionalverstärkern, also in erster Linie mit dem Sekundärelektronen-Vervielfacher u. dem Proportionalzählrohr. Bei Impulsverstärkung hängt die Streuung am Ausgang des Vervielfachers im wesentlichen von zwei Faktoren ab: 1. Der Streuung, die durch den Vervielfacher bedingt ist, sowie 2. von den Schwankungen der Eingangsimpulse. Es wird ein rechner. Zusammenhang zwischen den Schwankungserscheinungen bei den Eingangs- u. Ausgangsimpulsen sowie für den Verstärkungsfaktor gegeben. Hierdurch ist man in der Lage, bei Kenntnis der Ausgangsverteilung auf die Eingangsverteilung bzw. umgekehrt zu schließen. Die Rechnung wird mit Hilfe des Kombinationsprinzips von Eingangs- u. Ausgangsverteilung der Impulse durchgeführt. (Z. Naturforsch. 4a. 682—91. Dez. 1949.)

REICHARDT. 112

**E. Fünfer und H. Neuert, Proportionalzähler mit hohem Verstärkungsgrad.** Vff. untersuchen verschied. Zählrohr-Dampffüllungen mit dem Ziel, einen möglichst hohen Verstärkungsgrad im Proportionalitätsbereich zu erreichen. Als bes. günstig wird  $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$  mit einem Verstärkungsgrad von  $10^6$  für  $\alpha$ -Strahlen angegeben. Die Impulsdauer ist mit  $10^{-7}$  Sek. kurz genug, so daß diese Füllung für  $\alpha$ -Strahlen mit starken  $\beta$ -Komponenten bes. geeignet ist. (Naturwiss. 37. 20—21. 1950. Weil am Rhein.)

SPER. 112

**J. Pine und R. Sherr, Ein  $\gamma$ -Strahlendetektor konstanter Empfindlichkeit.** Für viele Experimente ist es wünschenswert, einen  $\gamma$ -Strahlendetektor zu besitzen, dessen Empfindlichkeit energieunabhängig ist. Letzteres wird mit Hilfe eines Scintillationszählers erreicht. Für diese Zwecke wurde u. a. Na I untersucht. Eine Ausbeute von 1,1% wurde im Energiebereich 0,51—1,24 MeV, u. für 1,8 MeV gemessen. (Physic. Rev. [2] 76. 455. 1/8. 1949. Princeton, Univ.)

REICHARDT. 112

**A. W. Schardt, E. J. Woodbury und W. A. Fowler, Anwendung eines Proportionalzählers auf  $p$ - $\alpha$ -Reaktionen bei 100 keV.** Es wird ein  $\beta$ -Zähler mit Glimmerfenster beschrieben, der entweder mit einer Originalfüllung, oder mit 20—30 cm Hg einer Mischung von 90% Ar u. 10%  $\text{CO}_2$  betrieben wird. Der verwendete Verstärker besitzt einen Verstärkungsfaktor von  $10^4$ — $10^5$  bei einer Zeitkonstanten von 1,6  $\mu\text{sec}$ . Das Glimmerfenster ist 1,8  $\text{mg}/\text{cm}^2$  dick u. mit 0,2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  Al bedeckt, so daß keine gestreuten Protonen in den Zähler gelangen. Es wurden u. a. Unterss. an der Rk.  $^{15}\text{N}$  ( $p, \alpha$ )  $^{12}\text{C}$  durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 76. 587. 15/8. 1949. California Inst. of Techn.)

REICHARDT. 112

**B. Collinge, Sperrzeiten von selbstlöschenden Zählrohren.** Die unvermeidlichen Sperrzeiten (Leerwerte) in selbstlöschenden Zählrohren, deren Dauer davon abhängt, wie schnell die bei der Entladung gebildeten positiven Raumladungen wieder verschwinden u. das ursprüngliche Feld wieder hergestellt wird, werden an langen u. kurzen Zählrohren erneut untersucht u. definiert, u. zwar mit Hilfe einer Schaltung, die es ermöglicht, das Drahtpotential nach jeder Entladung für eine bestimmte einstellbare Zeit auf einen ebenfalls einstellbaren Wert abzusinken. (Proc. phys. Soc., Sect. B 63. 15—24. 1/1. 1950. Liverpool, Univ., George Holt Phys. Labor.)

PIELOW. 112

**C. V. Cannon und G. H. Jenks, Ein Mikrocalorimeter zur Messung leicht absorbierbarer Kernstrahlung.** Das Calorimeter besitzt eine Empfindlichkeit von  $7 \times 10^{-8}$  cal/Sek. bei einer Meßgenauigkeit von 1%; es wird angewandt zur Messung radioakt. Zerfallsenergien, hier wird bes. der Fall  $^{32}\text{P}$  behandelt. (Physic. Rev. [2] 76. 455. 1/8. 1949. Oak Ridge, National Labor.)

REICHARDT. 112

**Charles Cassignol und Etienne Roth, Der Massenspektrograph.** Zusammenfassende Übersicht über das Prinzip, den Aufbau u. die Verwendung des Massenspektrographen. (Atomes 5. 117—22. April 1950.)

KLEVER. 112

**W. G. Gorbatzki, Erklärung der Änderungen im  $\gamma$ -Cassiopeiaspektrum.** Vff. betrachten die Änderung im Spektr. der  $\gamma$ -Cassiopeia 1936—1941 u. gibt Formeln für die Berechnung der Farbtemperatur. Zur Erklärung der beobachteten hellen Linien der BALMER-Serie ist die Theorie von CILLIE nicht anwendbar, wohl aber die von SSOBOLEW.

(Астрономический Журнал [Astronom. J.] 26. 307—19. Sept./Okt. 1949. Leningrad, Univ., Astronom. Shdanow-Observatorium.) AMBERGER. 113

Giulio Racah, *Theorie der komplexen Spektren*. 4. Mitt. (3. vgl. C. 1946. I. 853.) Vfbaut in Fortsetzung früherer Arbeiten seine Theorie der komplexen Spektren unter Verwendung der Gruppentheorie weiter aus. Es ergeben sich wesentliche Vereinfachungen. Tabellar. Zusammenfassung der Resultate. (Physic. Rev. [2] 76. 1352—65. 1/11. 1949. Jerusalem, Hebrew Univ.) SPEER. 114

H. Schüler und L. Reinebeck, *Über ein neues OD-Spektrum im Sichtbaren*. Es wird ein Spektr. beschrieben, das in der Glimmentladung mit D<sub>2</sub>O-Dampf beobachtet wird. Es liegt im Sichtbaren u. ist dem in H<sub>2</sub>O-Dampf gefundenen analog. Da in einer H<sub>2</sub>O-D<sub>2</sub>O-Mischung nicht das Spektr. des HDO-Mol. auftritt, kommen als Träger nur das 2-atomige OH, OH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, OD, OD<sup>+</sup> oder OD<sup>-</sup> in Frage. Außer den OH-Spektren im UV ist keine weitere Emission festzustellen, die den Anschluß zwischen diesen u. den neuen Termen herstellt. Die Deutung des Spektr. als neutrales OH- bzw. OD-Spektr. ist daher nicht sehr wahrscheinlich. Es steht also OH<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> bzw. OD<sup>+</sup>, OD<sup>-</sup> zur Diskussion. (Z. Naturforsch. 4a. 560—61. Okt. 1949. Hechingen, Max Planck-Inst., Kaiser Wilhelm-Inst. für Phys.) LINDBERG. 118

Hubert Schröder, *Die Bildung reflexvermindernder Oberflächenschichten auf Glas durch Lösungen mit p<sub>H</sub>-Werten nahe 7*. Wss. Lsgg. mit p<sub>H</sub>-Werten nahe dem Neutralpunkt können auf polierten Oberflächen der meisten Glasarten reflexvermindernde Schichten erzeugen, deren Bldg. durch partiellen, an Inhomogenitätsstellen ansetzenden Angriff auf die Kieselsäure begründet wird. Die Zahl der erzeugten Poren wird zu 5—10 · 10<sup>11</sup>/cm<sup>2</sup> Glasoberfläche ermittelt. Die Unters. der Kinetik der Schichtbldg. ergibt bei geeigneten Lsgg. verminderte Aktivierungsenergien für den partiellen Angriff gegenüber dem totalen Glasabbau. Das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden nebeneinander herlaufenden Korrosionsvorgänge ändert sich mit zunehmender Dicke der gebildeten Schicht, was mit der Wrkg. der auf diese Weise dickenmäßig bestimmbaren „Polierschicht“ in Zusammenhang gebracht wird. (Z. Naturforsch. 4a. 515—21. Okt. 1949. München, Labor. der Optischen Werke C. A. Steinheil.) LINDBERG. 122

K. Lark-Horovitz und K. W. Meissner, *Optische Eigenschaften von Halbleitern*. 1. Mitt. *Das Reflexionsvermögen von Germaniumhalbleitern*. Von 4 Ge-Halbleiterproben wurde das Reflexionsvermögen R bestimmt: Sorte P mit kleinem spezif. elektr. Widerstand W (I), Sorte P mit großem W (II), Sorte N mit kleinem W (III) u. Sorte N mit großem W (IV). Zwischen 0,6 u. 0,8 μ beträgt R von allen Sorten 47—51% u. fällt dann auf einen konstanten Wert von ca. 35% ab. Dieser Wert bleibt für II u. IV bis 152 μ fast unverändert bestehen, während R von I ab 40 μ auf 79% bei 117 μ ansteigt, um dann wieder auf 46% bei 152 μ abzufallen. R von III fällt oberhalb 20 μ ab auf 29% (52 μ), dann 81% (117 μ) u. 50% (152 μ). (Physic. Rev. [2] 76. 1530. 15/11. 1949. West Lafayette, Ind., Purdue Univ.) FUCHS. 122

M. Becker und H. Y. Fan, *Optische Eigenschaften von Halbleitern*. 2. Mitt. *Durchlässigkeit von Germanium im Ultraroten*. (1. vgl. vorst. Ref.) Von verschied. dicken Ge-Proben (d = 0,26, 0,77 u. 3,45 mm) wurde zwischen 1,6 u. 12 μ die opt. Durchlässigkeit gemessen. Mittels der Beziehung  $J/J_0 = (1 - R)^2 / [\exp(\epsilon d) - R^2 \exp(-\epsilon d)]$ , worin R den l. c. bestimmten Reflexionskoeff. bedeutet, wurde daraus der Extinktionskoeff.  $\epsilon$  berechnet.  $\epsilon$  fällt von ca. 90 cm<sup>-1</sup> bei 1,6 μ auf ca. 0,1 bei 3 μ ab, um dann wieder auf 0,5 bei 12 μ anzusteigen.  $\epsilon$  ist bei gleicher Wellenlänge um so höher, je kleiner der spezif. elektr. Widerstand der Probe. (Physic. Rev. [2] 76. 1530—31. 15/11. 1949. West Lafayette, Ind., Purdue Univ.) FUCHS. 122

M. Becker und H. Y. Fan, *Optische Eigenschaften von Halbleitern*. 3. Mitt. *Durchlässigkeit von Silicium im Ultraroten*. (2. vgl. vorst. Ref.) Das Reflexionsvermögen R u. der Absorptionskoeff.  $\epsilon$  von Si wurde zwischen 0,95 u. 2,3 μ u. —196 u. 380° gemessen. Während für R der konstante Wert 0,27 gefunden wurde, fällt  $\epsilon$  bei konstanter Temp. oberhalb 0,95 μ stark ab, geht dann durch ein Minimum, um schließlich bei wachsender Wellenlänge allmählich wieder zuzunehmen.  $\epsilon$  ist um so größer, je höher die Temperatur. Das Minimum von  $\epsilon$  verschiebt sich bei steigender Temp. nach höheren Wellenlängen (z. B. von 1,1 μ bei —196° nach 1,35 μ bei 380°). (Physic. Rev. [2] 76. 1531—32. 15/11. 1949.) FUCHS. 122

St. Petroff, *Photochemische Beobachtungen an KCl-Kristallen*. Es werden KCl-Kristalle untersucht, die durch additive Verfärbung in K-Dampf mit Farbzentren versehen worden sind. Als Partner der photochem. Rkk. durch Licht im Gebiet der Absorptionsbanden dienen außer den Farbzentren andere Zentren, deren Absorptionsbanden mit einer Ausnahme bei längeren Wellen liegen als die F-Bande. Die Umwandlung der verschied. Zentrenarten ineinander wird unabhängig von der Frage behandelt, ob an

der Bldg. dieser Zentren außer den n. Gitterbausteinen noch andere Atome (z. B. H) beteiligt sind. (Z. Physik 127. 443—54. 13/3. 1950. Göttingen, Univ., I. Phys. Inst.)  
E. G. HOFFMANN. 125

Hermann Römpp, Die Wunderwelt der Atome. München: Funck. 1949. (191 S. m. Abb. u. Tab.) 8° DM 7.—

Bruno B. Rossi and Hans H. Staub, Ionization Chambers and Counters: Experimental Techniques. New York, London: Mc Graw-Hill Book. 1949. (XVIII + 243 S.) s. 19 d. 6.

Harry Soodak and Edward C. Campbell, Elementary pile theory. New York: Wiley. 1950. (82 S. m. Diag.) § 2,50.

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

Arnulf Schlüter, *Dynamik des Plasmas*. 1. Mitt. *Grundgleichungen, Plasma in gekreuzten Feldern*. Schematisierung des Plasmas. als Fl. ohne neutrale Teilchen u. nur bestehend aus zwei entgegengesetzt gleich geladenen Ladungsträgern ohne innere u. nur mit gegenseitiger Reibung. Räumlich u. zeitlich gleich große Elektronen- u. Ionendichte wird ebenfalls vorausgesetzt. Die Gleichungen dieses Modells ermöglichen die Diskussion eines HALL-Effektes im Plasma u. der Wirkungen eines homogenen elektr. Feldes. (Z. Naturforsch. 5a. 72—78. Febr. 1950. Göttingen, Max Planck-Inst. für Phys.) PIEPLOW. 130

Feodora Berz, *Bemerkungen über Potentiale aus Achsenwerten in der Elektronenoptik*. In rotationsymm. Potentialfeldern ist durch eine längs der Achse vorgegebene Feldverteilung das Feld auch außerhalb der Achse eindeutig bestimmt. Es genügt die genaue Kenntnis der Feldverteilung längs eines beliebig kurzen, aber endlichen Stückes der Achse. Die Feldverteilung längs der übrigen Achse ist dann auch bestimmt, so daß ihre Vorgabe im streng mathemat. Sinne entweder überflüssig oder sogar widerspruchsvoll ist. Die physikal. Felder auf der Achse kennt man jeweils nur mit einer gewissen Unschärfe. Setzt man diese bei der Berechnung der zugehörigen Feldverteilung im achsenfernen Raum ein, so zeigt sich dort eine unendliche Mannigfaltigkeit von Feldformen, die mathemat. mit der vorgegebenen Achsenfeldverteilung vereinbar sind. (Philos. Mag. [7] 41. 209—20. März 1950. Mullard Electr. Res. Labor.) v. BORRIES. 130

J. W. Trischka, *Trägheitsmoment und elektrisches Dipolmoment von CsF aus Radiofrequenzspektren*. Vt. verwendet die elektr. Resonanzmeth. der Molekularstrahlspektroskopie zur Unters. der Änderung des Quantenzustandes von CsF, gegeben durch die Drehquantenzahl  $J = 1$ , bei Anlegen eines homogenen elektr. Feldes. Daraus werden u. a. folgende Werte errechnet: Trägheitsmoment =  $151 \cdot 10^{-40}$  g cm<sup>2</sup> u. elektr. Dipolmoment =  $7,88 \cdot 10^{-18}$  elektrostat. Einheiten. (Physic. Rev. [2] 76. 1365—68. 1/11. 1949. New York, Columbia Univ.) SPEER. 131

R. L. Young and Hugh F. Henry, *Anodensfunktendurchbruch bei Oberflächen aus destilliertem Wasser*. Kurze Mitt. über Unters. der Faktoren, die die maximale Durchbruchentfernung beeinflussen. Die Fl. befand sich in einer paraffinierten Zelle von 100-100 cm u. 5 cm Höhe. Die Cu-Kathode (12,6·7,6 0,18 cm) hatte längs ihrer größten Ausdehnung mit der Wasseroberfläche Kontakt. Anode war ein 0,26 cm dicker Cu-Stab, der mit der Spitze in die Fl. gehängt war. Beim Eintauchen der Anodenspitze bis zu 4 mm nahm die Durchbruchentfernung, die proportional 0—14 kV ist, zu. (Physic. Rev. [2] 76. 198. 1/7. 1949. Univ. of Georgia.) STEIL. 132

Lawrence J. Varnerin jr. und Sanborn C. Brown, *Ein Verfahren zur Bestimmung der mittleren Elektronenenergie in einer Gasentladung*. (Kurzer Vortragsbericht.) Bei Wechsel-feld-Durchbruchmessungen mit u. ohne gleichzeitig angelegte Gleichspannung wird das Verhältnis des Diffusionskoeff. der Elektronen zu ihrer Beweglichkeit bestimmt. Dieser Quotient ist ein direktes Maß der mittleren Elektronenenergie. Aus theoret. Erwägungen folgt außerdem, daß er dem Verhältnis aus dem ersten TOWNSEND-Ionisationskoeff. u. demjenigen bei Wechselfeldionisierung gleich ist. Die Verss. wurden an He durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 76. 457. 1/8. 1949. Massachusetts Inst. of Technology.) STAHL. 133

F. G. Heymann, *Der Durchbruch in Röhren mit kalter Kathode bei geringem Druck*. Wiederholung der bekannten Entladungstheorien bei niedrigem Gasdruck u. Korrekturen zur Berücksichtigung der endlichen Elektrodenabmessungen. Messungen an K- u. Ni-Kathoden in Ar u. Ne-Ar-Gemischen belegen die Richtigkeit der Theorie. Statist. Durchschlagsverzögerungen u. Aufbauzeiten der Entladung werden ebenfalls theoret. u. experimentell bestimmt. (Proc. physic. Soc., Sect. B 63. 25—41. 1/1. 1950. Witwatersrand, Südafrika, Univ.) PIEPLOW. 133

D. R. Young, *Elektrischer Durchbruch in CO<sub>2</sub> von niedrigen Drucken bis zur flüssigen Phase*. (Kurzer Vortragsbericht.) CO<sub>2</sub> erlaubt die Unters. von Durchbrucherscheinungen in einem weiten Dichtebereich bis einschließlich der fl. Phase. Bei niedrigem Druck

bestätigen sich die Ähnlichkeitsgesetze von PASCHEN, dagegen treten bei höheren Drucken systemat. Abweichungen auf, die von der Funkenschlagweite abhängen. Gleichzeitig wird die Steuerung der Durchbruchfeldstärke unabhängig von der Belichtung der Funkenstrecke u. die Durchbruchspannung von dem Kathodenmaterial — offenbar infolge einsetzender Feldemission. Aus Vordurchbruchs-Strommessungen werden der erste TOWNSEND-Koeff. sowie die Feldemissionskonstanten abgeleitet. Bei kleinen Schlagweiten ist der Vorstrom höher als theoret. zu erwarten, so daß auf das Vorhandensein eines bisher nicht berücksichtigten Effektes zu schließen ist. Die Durchbruchspannung weist während der Verflüssigung keine Unstetigkeitsstelle auf. (Physic. Rev. [2] 76. 457. 1/8. 1949. Massachusetts Inst. of Technology.) STAHL. 133

Benjamin Lax und Sanborn C. Brown, *Hochfrequenzdurchbruch im Magnetfeld.* (Kurzer Sitzungsbericht.) Ein Ultrahochfrequenzfeld, transversal von einem magnet. Feld überlagert, wirkt auf die Elektronen in einer Gasentladung in zweifacher Hinsicht. Die von einem Gleichspannungsfeld auf die Elektronen übertragene Energie weist einerseits ein Resonanzmaximum u. andererseits eine diffusionsvermindernde Wrkg. auf. Beide Effekte treten mit niedrigeren Gasdrucken immer mehr hervor, so daß in der Nähe des Resonanzpunktes eine auffällige Erniedrigung der Durchbruchspannung vorliegt. Die Verss. wurden an Luft u. He durchgeführt. (Physic. Rev. [2] 76. 457. 1/8. 1949. Massachusetts Inst. of Technology.) STAHL. 133

Wilhelm Fucks, *Schwankungen von Entladungsparametern bei Vorstromentladungen und Schwankungsmessungen.* Nach theoret. Vorbemerkungen werden gemessene Kurvenscharen mitgeteilt, die für stark vorionisierte TOWNSEND-Entladungen u. positive Kugelcorona die Abhängigkeit des Entladungsstromes von Änderungen des Gasdrucks, der Strömungsgeschwindigkeit des Gases u. des Elektronenabstandes wiedergeben. Die daraus ermittelten Steilheiten u. Empfindlichkeiten werden in Hinblick auf prakt. Anwendungen diskutiert. Meßbeispiele aus der Akustik u. Strömungsphysik. (Z. Naturforsch. 5a. 89—98. Febr. 1950. Aachen, Phys. Inst. der TH.) PIEPLOW. 133

W. Ehrenberg, *Die elektrische Leitfähigkeit von einfachen Halbleitern.* Für die Abhängigkeit der elektr. Leitfähigkeit von Halbleitern von der Temp., von der Zahl der freien Elektronen u. der Zahl der Störzentren wird unter verschied. Annahmen (mittlere freie Weglänge der Elektronen sei bestimmt durch die Zusammenstöße mit den akust. Gitterschwingungen, Anwesenheit nur einer Art von Verunreinigung, Leitung soll nur in einem Band stattfinden) eine Beziehung abgeleitet. (Proc. physic. Soc., Sect. A 63. 75—76. 1/1. 1950. London, Univ., Birkbeck Coll.) FUCHS. 135

R. Cooper, *Kapazitätsmessungen bei Selengelelektroden. Beweis für anomale Dispersion.* Vf. zeigt, daß im Gegensatz zur allg. Ansicht die Kapazität eines Selengelelektroden mit der Messungsfrequenz verändert wird. Die Größe des Effektes ist von dem Metall der Gegenelektrode abhängig. Bei Sb u. Bi ist der Effekt gering, bei Cd nimmt die Kapazität von 200—3000 Hz beträchtlich ab. Der Effekt wird aus der Bewegung von negativen Verunreinigungen im Se u. der Diffusion von positiven Ionen aus der Gegenelektrode in das Se erklärt. (Proc. physic. Soc., Sect. B 63. 176—79. 1/3. 1950. Alderminster, Berks., Assoc. Electr. Ind., Ltd.) DRECHSLER. 135

T. S. Moss, *Eine Beziehung zwischen dem Brechungsindex und der ultraroten Schwelle der Empfindlichkeit bei photoleitfähigen Verbindungen.* Vf. zeigt, daß bei Photoleitern zwischen dem Brechungsindex  $n$  u. der spektralen Empfindlichkeitsgrenze  $\lambda$  angenähert die Beziehung  $n^2 = 77$  gilt. Aus dieser Gleichung wird die bei Bleisulfiden u. anderen Verb. beobachtete Abhängigkeit der Empfindlichkeitsgrenze von der Temp. abgeleitet. Von  $Cd_3As_2$  hat Vf. den Widerstand als Funktion der Temp. u. die spektrale Empfindlichkeit als Funktion der Wellenlänge gemessen.  $Cd_3As_2$  ist für Ultrarotmessungen geeignet. (Proc. physic. Soc., Sect. B 63. 167—76. 1/3. 1950. Cambridge, Dep. of Colloid. Sci.) DRECHSLER. 135

A. B. Pippard, *Kinetik der Zustandsänderungen in Supraleitern.* Der Übergang vom supraleitenden zum normalleitenden Zustand u. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der normalleitenden Phase beim Anlegen eines zur Oberfläche parallelen u. die krit. Feldstärke übersteigenden Magnetfeldes wird unter vereinfachenden Annahmen für einen einseitig unendlich ausgedehnten Halbkörper u. einen Zylinder berechnet. Diskussion des Zwischenstadiums, in dem supra- u. normalleitende Phase nebeneinander existieren, u. der Zerstörung der Supraleitfähigkeit durch das Magnetfeld eines den Supraleiter durchfließenden Stromes. (Philos. Mag. [7] 41. 243—55. März 1950. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.) PIEPLOW. 136

K. Mendelssohn und J. L. Olsen, *Wärmetransport in Supraleitern.* Vff. bestimmten die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von einigen supraleitenden Metallen u. Metallegierungen im n. u. im supraleitenden Zustand (= Zustand I bzw. II, entsprechend  $\lambda_I$  u.  $\lambda_{II}$ ). Daneben

wurde  $\lambda$  unterhalb des Umwandlungspunktes  $T_u$  in Ggw. von den Schwellenwert übersteigenden Magnetfeldern gemessen ( $= \lambda'_I$ ).  $\lambda_I$  von reinem Ta (Messungen zwischen 2,75 u. 8° absol.) fällt mit abnehmender Temp. gleichmäßig ab u. geht glatt in die  $\lambda'_I$ -Kurve über; dagegen fällt  $\lambda_{II}$  von  $T_u$  ab wesentlich steiler ab. Qualitativ ganz ähnlich verlaufen die  $\lambda$ -Werte einer Legierung aus 70% Pb u. 30% Sn (3—11°). Auch bei der Legierung aus 90% Pb u. 10% Bi (2,5—18°) bildet  $\lambda'_I$  die Fortsetzung von  $\lambda_I$ , doch biegt die ( $\lambda_{II}$ , T)-Kurve bei  $T_u$  rechtwinklig von der ( $\lambda_I$ , T)-Kurve nach oben ab u. geht bei ca. 3° durch ein Maximum. Bei Nb (2—10°) äußert sich der Übergang von I nach II nicht so stark wie vorher, doch liegen die  $\lambda'_I$ -Werte bis 4° höher als  $\lambda_{II}$ , unterhalb 4° ist  $\lambda_{II} > \lambda'_I$  (Auftreten von Hysteresiskurven bei 2,7 u. 4,4° bei Variation des Magnetfeldes zwischen 0 u. 4000 Gauß).  $\lambda_I$  von 99,9% Pb + 0,1% Bi (2,8—9°) steigt bei fallender Temp. zunächst etwas an u. geht dann durch ein Maximum; an der Stelle des Maximums zweigt die ( $\lambda_{II}$ , T)-Kurve ab, u. zwar ist durchweg  $\lambda_{II} < \lambda'_I$ , doch wird die Differenz  $\lambda'_I - \lambda_{II}$ , die bei ca. 5° am größten ist, bei 2,8° wieder sehr klein. Auch hier wurden Hysteresiskurven aufgenommen (0—1300 Gauß, 2,7 u. 4,8°). Vff. schließen aus diesen Verss., daß in supraleitenden Metallen eine neue Art der Wärmeleitung vorliegen kann. Wieweit die Erscheinung mit den therm. Eigg. des He II vergleichbar ist, läßt sich noch nicht entscheiden (ein entsprechendes Modell wird diskutiert). Die Abhängigkeit von  $\lambda_{II}/\lambda_I$  von  $T/T_u$  stimmt nur für Ta angenähert mit der HEISENBERG-schen Theorie (vgl. C. 1949. I. 963) überein, sonst ist  $\lambda_{II}/\lambda_I$  größer als nach der Theorie. Vff. glauben, die Ergebnisse auf eine Bldg. u. eine Unterbrechung von therm. Konstanten bei tiefen Temp. zurückführen zu können. (Proc. physic. Soc., Sect. A 63. 2—13. 1/1. 1950. Oxford, Clarendon Labor.)

FUCHS. 136

E. R. Andrew und J. M. Lock, *Die Magnetisierung von supraleitenden Platten in transversalen Magnetfeldern*. Von Sn-Scheiben (spektroskop. reines Sn) verschied. Dicke ( $d = 2,1 \cdot 10^{-4}$ — $449 \cdot 10^{-4}$  cm) wurden in transversalen Magnetfeldern zwischen etwa 0 u. 100 Gauß im supraleitenden Zustand (2,50, 2,99 u.  $3,49^\circ$  absol., Übergangstemp. des Sn  $3,72^\circ$ ) die Magnetisierungskurven aufgenommen. Sie gehen in allen Fällen durch ein Maximum, das viel größer als  $H_c/4\pi$  ( $H_c =$  krit. Feldstärke) ist. Vff. schließen daraus, daß die Feldstärke an den Scheibenrändern viel größer als  $H_c$  ist. Ferner wurde bei  $3,5^\circ$  die Abhängigkeit des elektr. Widerstandes R von der magnet. Feldstärke H gemessen; endliche R-Werte treten erst wieder bei viel größeren H-Werten auf, als zur Zerstörung der Supraleitung notwendig sind. Auf die Theorie der Erscheinungen (Annahme der Anwesenheit von Zwischenzuständen neben einer stabilen Struktur) wird ausführlich eingegangen. (Proc. physic. Soc. Sect. A 63. 13—25. 1/1. 1950. Cambridge, Univ., Royal Soc. Mond Labor.)

FUCHS. 137

W. D. Knight, *Verschiebung der magnetischen Kernresonanz in Metallen*. An den Metallen u. Chloriden von Li, Na, Al, Cu I u. Ga wird die magnet. Kernresonanz in Magnetfeldern von 5—10000 Oe mit einem automat. Radiofrequenz-Spektrometer gemessen u. dabei gefunden, daß bei den Metallen die Resonanzfrequenz um einige Zehntel % höher liegt als bei den entsprechenden Salzen. Diese Verschiebung der Resonanzlinien scheint nicht allein durch die paramagnet. Wrkg. der Leitungselektronen in der Nähe der Atomkerne der Metalle zustande zu kommen, da die elementare Berechnung dieses Effekts zu größeren Verschiebungen führt, als beobachtet wurde. (Physic. Rev. [2] 76. 1259—60. 15/10. 1949. Upton, Long Island, N. Y., Brookhaven National Labor.)

FAHLENBRACH. 137

L. R. Bickford jr., *Ferromagnetische Resonanzabsorption von Magnetit*. Die Ergebnisse über die Resonanzabsorption von natürlichen Einkristallen aus Magnetit (Physic. Rev. [2] 75. [1949.] 1298) werden an synthet. Einkristallen bestätigt. Die Unterss. erfolgten mit 3 cm- u. 1 cm-Wellen an dünnen Kreisscheiben, die in der (100)-Ebene geschnitten waren u. erstreckten sich über einen Temperaturbereich von Raumtemp. bis  $-155^\circ$ . Aus den Ergebnissen in [100]- u. [110]-Richtung erhält man die Anisotropiekonstante K u. den g-Faktor. Bei  $-143^\circ$  herrscht Isotropie, oberhalb ist K negativ, unterhalb positiv. Die Anfangspermeabilität von  $Fe_3O_4$  hat bei  $-140^\circ$  ein Maximum, was nach Ansicht des Vff. mit den Nulldurchgang der Anisotropiekonstanten u. weniger entgegen früheren Annahmen, mit einer Phasenumwandlung bei  $-160^\circ$  zusammenhängt. Dort verschwindet die Resonanzabsorption bei 3,3 cm Wellenlänge, die bei 1,25 cm Wellenlänge jedoch nur zu geringeren Feldstärken hin verschoben wird. (Physic. Rev. [2] 76. 137—38. 1/7. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Labor. for Insulation Res.)

FAHLENBRACH. 137

Ja. K. Ssyrkin und W. I. Belowa, *Die diamagnetische Suszeptibilität der Komplexverbindungen des vierwertigen Platins*. Die spezif. u. die mol. Suszeptibilitäten einiger Pt-Br-Komplexverb. wurden gemessen u. sind in einer Tabelle mit den berechneten Werten zusammengestellt, wobei sich Differenzen von 2—5% ergeben. Untersucht wurden:  $X_2[PtBr_6]$  mit  $X = K, Na, NH_4; Na_2[PtBr_6] \cdot 6H_2O$ ; die Cis- u. Transisomere von

$K_2[PtBr_4Cl_2]$ ,  $K_2[PtBr_2Cl_4]$ ,  $[Pt(NH_3)_2Br_4]$ ;  $[Pt(NH_3)_4Br_2]X_2$  mit  $X = NO_3, Br$ ;  $[Pt(NH_3)_4(NH_2)Br]Br_2$ ;  $[Pt(NH_3)_5X]Br_3$  mit  $X = Br, Cl$  u. endlich  $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3 \cdot H_2O$ , das zum erstenmal mit Kristallwasser aus einer angesäuerten Lsg. auskrist. wurde. Es ist beständiger als die wasserfreie Verbindung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 873—74. 11/10. 1949. Kurnakow-Inst. für allg. u. anorgan. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.) KIRSCHSTEIN. 137

Erich Krautz, *Der Hall-Effekt von Rubidium*. Präzisionsmessung der HALL-Konstante für Rb zu  $-5920 \cdot 10^{-6}$  cgs-Einheiten. Damit gilt für Rb die Theorie des freien Elektronengases am genauesten von allen Alkalimetallen. (Z. Naturforsch. 5a. 13—15. Jan. 1950. Braunschweig, Inst. techn. Phys. der TH.) PIEPLOW. 137

P. O. Gehlhoff, E. Justi und M. Kohler, *Der Hall-Effekt von Iridium*. Zusammenhang zwischen Hall-Effekt und Elektronenanzordnung der Edelmetalle. Best. der HALL-Konstante für Ir zu  $+318 \cdot 10^{-6}$  cgs-Einheiten bei Zimmertemperatur. Diskussion der Elektronenanzordnung bei Pt-Metallen. Ein einfaches Zweibändermodell befriedigt noch nicht in Hinblick auf die bekannten extrem positiven HALL-Koeffizienten von Ru u. Re. Als mögliche Erklärung wird diejenige diskutiert, daß bei diesen Atomen auch die fast gefüllten s-Bänder mit ihren Löchern Defektelektronen für das anomale Vorzeichen des HALL-Effektes beisteuern. (Z. Naturforsch. 5a. 16—18. Jan. 1950. Braunschweig, Inst. techn. u. theoret. Phys. der TH.) PIEPLOW. 137

H. W. Jones, C. B. Monk und C. W. Davies, *Die kondensierten Phosphorsäuren und ihre Salze*. 4. Mitt. Dissoziationskonstanten einiger Trimetaphosphate. (3. vgl. MONK, C. 1950. I. 850.) Vff. versetzen Lsgg. von  $Na_3P_3O_9$  mit Lsgg. von Chloriden zweiwertiger Metalle, u. zwar  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MnCl_2$  u.  $NiCl_2$ , bestimmen die resultierende spezif. Leitfähigkeit u. berechnen daraus die Dissoziationskonstanten K der gebildeten  $MP_3O_9^-$ -Ionen. Dabei werden folgende Durchschnittswerte für  $K \cdot 10^4$  erhalten:  $CaP_3O_9^- = 3,56$ ;  $BaP_3O_9^- = 4,50$ ;  $MgP_3O_9^- = 4,89$ ;  $MnP_3O_9^- = 2,72$ ;  $NiP_3O_9^- = 6,03$ . Daraus ergeben sich nach der elektrost. Theorie der Ionenassoziation von BJERRUM folgende Werte für den kürzesten Abstand in Å zwischen dem  $M^{2+}$  u.  $P_3O_9^{3-}$ -Ion: Ca = 4,2; Ba = 4,4; Mg = 4,5; Mn = 4,0; Ni = 4,8. — Im Zuge der Unters. wird die Leitfähigkeit von  $NiCl_2$ -Lsgg. bei 25° im Konzentrationsbereich zwischen 0,0002 u. 0,004 n bestimmt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2693—95. Okt. Aberystwyth, Wales, Edward Davies Chem. Laborr.) B. REUTER. 139

P. W. Selwood, R. P. Eischens, Maryllyn Ellis und Kathryn Wethington, *Über die disperse Struktur von Manganoxiden und eine magnetische Methode zur Untersuchung der Depolarisatorwirkung im Leclanché-Element*. (Vgl. C. 1950. I. 671.) Nach magnet. Unters. sind krist. u. gelartige  $MnO_2$ -Präpp. ebenso wie die meisten natürlichen  $MnO_2$ -Vorkk. „magnet. verd.“ im Gegensatz zu dem „magnet. konz.“ krist. reinen Pyrolusit. Durch magnet. Messungen an LECLANCHÉ-Elementen, in denen derartige disperse  $MnO_2$ -Präpp. als Depolarisator benutzt wurden, verfolgten Vff. die Änderung des Oxydationszustandes des Mn während der Benutzung der Zelle. Bei intermittierender Entladung ergab sich, daß die Änderung des Oxydationszustandes während der Entladung u. nicht während der Ruhe stattfindet. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3039—43. Sept. 1949.) SAREY. 142

Jean Pirene, *Über die Ferroelektrizität von  $KH_2PO_4$ - und  $KD_2PO_4$ -Kristallen*. Es wird versucht, die in der Isotopie begründeten Unterschiede der ferroelektr. Charakteristika (Curietemp., Sättigungspolarisation usw.) von  $KH_2PO_4$  u.  $KD_2PO_4$  theoret. zu begründen. Als Modell wird angenommen, daß die Protonen sich in einem bestimmten Potentialtopf bewegen u. die spontane Polarisation von elektrost. Dipol-Dipol-Wechselwrkg. herrührt. Es gelingt, die experimentellen Werte sehr gut zu reproduzieren. Die theoret. Durchführung wird nicht angegeben. (Physica 15. 1019—22. Dez. 1949. Liege, Belge, Univ.; Zürich, ETH.) O. ECKERT. 142

G. L. Reynolds, *Electricity and Magnetism*. London: G. Bell and Sons, Ltd. 1949. (X + 366 S.) s. 7. d. 6.

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

E. F. M. van der Held, *Wärmeleitung*. Die reine Leitung, der Wärmetransport durch freie Teilchen u. bes. die Wärmeleitung durch Strahlung in homogenen u. inhomogenen Stoffen werden besprochen. Für einen einfachen Fall werden eine Formel für die in größerer Entfernung von den Begrenzungsflächen gültigen Verhältnisse sowie ein Diagramm angegeben, aus dem die Abhängigkeit des mittleren Strahlungsanteils von der Dicke einer Platte abgelesen werden kann. Die Einflüsse von Feuchtigkeit u. Gasströmung durch die Poren auf die Wärmeleitung von porösen Stoffen werden besprochen. Die innere Strahlung in inhomogenen Stoffen ist verwickelter, aber jedenfalls infolge der Zerstreuung



niedriger als in homogenen Stoffen. (Chem. Weekbl. 46. 161—65. 18/3. 1950. Utrecht, Labor. der Warmte-Stichting.) WESLY. 147

Henry A. Fairbank und C. T. Lane, *Über den Rollin-Effekt des Flüssigkeitstransportes bei He II*. Vff. untersuchen die Wanderungsgeschwindigkeiten von Flüssigkeitsfilmen bei He II im Temperaturbereich von 1,34° K bis zum  $\lambda$ -Punkt. Man unterscheidet einen durch Temperaturgefälle hervorgerufenen u. einen durch Differenz der potentiellen Energie bedingten Fluß. Beide rufen die von ROLLIN beobachtete starke Verdampfung von fl. He hervor. Vff. finden, daß auf die erstgenannte Weise ein größerer Flüssigkeitstransport stattfindet als bei Potentialdifferenzen. Der Dampfdruck des Films ist nicht sehr verschied. von dem der Stamm-Fl., so daß schon bei tiefen Temp. Verdampfung einsetzt. Die Transportgeschwindigkeit hängt von Temp. u. kleinstem Umfang der Wandfläche im oberen Flüssigkeitsniveau ab. Die Annahme von BOWERS u. MENDELSSOHN, wonach die adsorbierte Luft auf den Wandflächen für anomal hohe Transportgeschwindigkeiten verantwortlich sei, kann nicht gestützt werden. (Physic. Rev. [2] 76. 1209—11. 15/10. 1949. New Haven, Conn., Yale Univ., Sloane Phys. Labor.) SPEER. 151

F. P. Bundy und H. M. Strong, *Temperaturmessungen in zusammengesetzten Flammen durch Spektroskopie der Natrium-D-Linien bei hoher Auflösung*. 1. Mitt. (Kurzer Sitzungsbericht.) Durch ein Interferometer wird die Intensitätsverteilung der von Na-haltigen Flammen ausgestrahlten D-Linien untersucht. Die Na-Atome sind hierbei als in therm. Gleichgewicht mit den Flammengasen stehend vorausgesetzt, so daß die Intensitätsverteilung innerhalb der D-Linien nur von der Temp. u. dem Emissionsvermögen der Flamme für die betreffende Wellenlänge abhängt. Die Flammenhelligkeit wird densitometr. gemessen; die Temperaturverteilung in der Flamme ergibt sich aus einer photograph. Aufnahme. (Physic. Rev. [2] 76. 457—58. 1/8. 1949. General Electric Co.) STAHL. 157

H. M. Strong und F. P. Bundy, *Temperaturmessungen in zusammengesetzten Flammen durch Spektroskopie der Natrium-D-Linien bei hoher Auflösung*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) (Kurzer Sitzungsbericht.) Die Temperaturverteilung in komplexen Flammen oder Kohlebögen kann durch das im obigen Bericht angegebene Verf. nicht bestimmt werden. Eine Möglichkeit hierzu ergibt aber die Verteilung der Selbstumkehrtemp. in einer Na-haltigen Flamme. Es ist hierzu eine Vergleichslichtquelle erforderlich; die Beobachtung des Umkehrpunktes erfolgt photograph. durch ein Interferometer nach FABRY-PÉROT. Das Verf. ermöglicht auch Absorptionsmessungen innerhalb der Flamme durchzuführen. (Physic. Rev. [2] 76. 458. 1/8. 1949.) STAHL. 157

J. H. Awbery, A Textbook on Heat. London, New York, Toronto: Longmans, Green & Co. 1949. (X + 302 S.) s. 15.

H. C. Hotel, G. C. Williams und C. N. Satterfield, Thermodynamic Charts for Combustion Processes: Part I. Text. Part 2. Charts. New York: John Wiley. 1949. (75 S.; 23 S.) s. 30 d. 6.

### A<sub>2</sub>. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Etienne-Marcel Bastisse, *Über die Herstellung und Eigenschaften einiger durch neutrale Moleküle stabilisierter Kolloidkomplexe*. Kolloidkomplexe der früher (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. [1949.] 521) beschriebenen Art entstehen allg. aus einem wenig lösl. Hydroxyd als Kation u. einem stabilisierenden Anion mit mehreren Säurefunktionen oder wenigstens einer Säure- u. einer Alkoholfunktion; sie wandern bei der Elektrophorese gegen die Anode u. verhalten sich physikochem. als echte Kolloide. Die Bindung des Anions erfolgt durch seine Alkohol- u. nicht über seine Säurefunktion, da sonst die Wanderung im elektr. Feld nicht zu erklären wäre, eine Erscheinung, die zur Annahme einer Stabilisierung durch neutrale Moll. berechtigt. Zur Prüfung wurden aus einer FeIII-Salzlsg. (0,1 g/Liter) unter Zusatz der geeigneten Menge eines Stabilisators (Glycerin, Glucose, Saccharose, Stärke, Senegalgummi) durch Neutralisation mit NH<sub>3</sub> stabile Komplexe hergestellt. Sie waren augenscheinlich indifferent im elektr. Feld u. infolge ihrer Teilchenfeinheit dialysierbar, wenn der Komplexbildner es auch war. Zusatz von CaCl<sub>2</sub> (bis 50 Milliäquivalent/Liter) gab bei Glucose u. Glycerin eine gelatinöse gelbrote Ausflockung von FeIII-Oxyd u. mitgerissenem Komplexbildner. Bei den anderen Komplexbildnern bewirkte selbst eine CaCl<sub>2</sub>-Konz. von 1 Äquivalent/Liter keine Flockung, wohl aber eine Zugabe von A. bis zu 50%. Die Wechselwrg. solcher organ. Stoffe mit dem FeIII-Kation erschwert dessen Best. erheblich u. spielt andererseits eine Rolle beim Transport von FeII u. FeIII bei der Bodendrainage. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230. 570—72. 6/2. 1950.) SCHULENBURG. 161

E. M. Natansson, *Organosole von Wolfram, Molybdän und Zirkonium in Xylol*. Die Darst. der Organosole von W, Mo u. Zr in Xylol (I) erfolgt nach der Meth. des Vf. in der Weise, daß das Metallhydrosol mit I geschüttelt wird, das gegen die Grenzfläche Metall-I oberflächenakt. Chinin (II), o-Oxychinon (III) oder Phenylhydrazin (IV) enthält.

Nach der Entfernung von W. u. I wird das Koagulat mit Aceton entwässert, im Vakuum-exsiccator über  $P_2O_5$  getrocknet u. mit der 0,03%ig. Lsg. von II, III oder IV in I peptisiert. Die Peptisation erfolgt hauptsächlich bei 0,01—0,04%. Bei höherer Konz. von II, III oder IV ist sie nur wenig stärker. Ihr Optimum liegt bei 20—30°. Oberhalb u. unterhalb dieser Temp. wird die Peptisation stark vermindert, bes. bei Mo u. Zr. Kautschuk allein peptisiert die entwässerten Koagulate nicht. In Mischung mit II, III oder IV bewirkt er eine starke Erhöhung der Peptisation. Die Dispersität der Organosole entspricht der der Hydrosole u. liegt nur in einigen Fällen unter diesem Wert. Die so erhaltenen Organosole von Mo, W u. Zr sind stark empfindlich gegen Tageslicht. In der Dunkelheit koagulieren sie innerhalb 36—45 Tagen. Nach vorläufigen Verss. eignet sich diese Meth. auch zur Darst. anderer Metallorganosole in verschied. KW-stoffen. Die Koagulationsbeschleunigung beim Schütteln mit der II-, III- oder IV-Lsg. in I u. die peptisierende Wrkg. auf das entwässerte Koagulat sind durch die Rk. dieser Stoffe mit den Oxydhäutchen der Metallkolloidteilchen bedingt. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 336—45. Sept./Okt. 1949. Kiew, Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR, Labor. für Kolloidchemie.)

LEBTAG. 161

**B. G. Saprometow**, *Struktur-mechanische Eigenschaften von Koagulaten*. 3. Mitt. *Schubdeformation der Koagulate von Arsen- und Antimonsulfiden*. (2. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 10. [1948.] 339.) An  $As_2S_3$ -Sol (I) feiner, mittlerer u. grober Dispersion untersucht Vf. die koagulierende Wrkg. von K-, Ba-, u. Al-Nitrat,  $K_2SO_4$  u.  $K_4Fe(CN)_6$  (II) u. an  $Sb_2S_3$ -Sol (III) die Wrkg. von K-, Ba- u. Al-Chlorid. Die mechan. Strukturfestigkeit der Koagulate wird nach der Grenzschubspannung im WELLER-REHNBINDER-Elastometer oder nach dem unteren krit. „Abrutschwinkel“ ermittelt. Bei allen Elektrolyten wird der Abrutschwinkel von der Dispersität des Ausgangssols beeinflusst. Den niedrigsten Tangenswert besitzt I-grob. Erhöhte Wertigkeit des koagulierenden Kations oder Anions bewirkt bei I u. III eine starke Senkung der Grenzschubspannung u. eine merkliche Herabsetzung des Tangens des krit. Abrutschwinkels. Am stärksten ist diese Wrkg. bei I-fein. Von der Wertigkeit des koagulierenden Ions wird der Abrutschwinkel stärker beeinflusst als von der Wertigkeit des stabilisierenden Ions. Die zunächst voluminösen I- u. II-Koagulate werden mit der Zeit dichter u. untereinander weniger fest verbunden. Die Geschwindigkeit der Strukturvergrößerung richtet sich nach der Wertigkeit der koagulierenden Ionen. Die durch vielwertige Kationen gebildeten Ndd. besitzen eine große zeitliche Stabilität. Das mit II gebildete I-Koagulat besitzt neben der geringen Strukturdicke die niedrigste, zeitlich wenig veränderliche Grenzschubspannung, bedingt durch die hohe elektr. Restladung der Teilchen. Die Werte der mechan. Schubfestigkeit von I u. III zeigen eine große Verschiedenheit der Koagulatstrukturen an, die durch die gegenseitige Aggregation der Kolloidteilchen bedingt ist. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 328—35. Sept./Okt. 1949. Taschkent, Mittelasiat. Univ., Labor. für Kolloidchemie.)

LEBTAG. 163

**Ju. M. Glasman** und **B. E. Tartakowskaja**, *Erscheinung der Gewöhnung bei der Koagulation hydrophober Kolloide durch Elektrolyte*. Bei der Koagulation des durch Dialyse u. Elektrodialyse gereinigten  $AgJ$  (I)-Sols bei einmaliger oder allmählicher Zugabe von  $KCl$ ,  $BaCl_2$  u.  $CeCl_3$  wird eine negative Gewöhnung beobachtet, die für die verschied. Elektrolyte prakt. gleich ist. Die früher (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 9. [1947.] 241) abgeleitete Formel für die Beziehungen zwischen dem Gewöhnungseffekt u. den Versuchsbedingungen wird präzisiert. Die Versuchsergebnisse bestätigen, daß zwischen der Koagulationsgeschwindigkeit des Sols u. der Elektrolytkonz. annähernd eine exponentielle Abhängigkeit besteht. Die numer. Werte der Konstanten der Koagulationsgeschwindigkeit sind näherungsweise umgekehrt proportional der Koagulationsschwelle. Damit erklärt sich der gleiche Effekt der negativen Gewöhnung der verschied. Elektrolyte. Die theoret. ermittelten Effekte zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Versuchswerten. Vf. untersuchen die Kinetik der Koagulation bei der allmählichen Zugabe des Elektrolyten u. die Beeinflussung des Grades der negativen Gewöhnung. Die Versuchsergebnisse über die Gewöhnung bei der Koagulation des dialysierten u. undialysierten I-Sols werden theoret. gedeutet. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 299—307. Sept./Okt. 1949. Kiew, Technolog. Inst. für Leichtind. u. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

LEBTAG. 163

**F. H. Krenz**, *Konzentrationschwankungen von Röntgenstrahlerfallprodukten bei wäßrigen Dispersionen*. Es wird über einige Verss. über die ionisierende Wrkg. von Röntgenstrahlen auf  $H_2O$  u. wss. Lsgg. zur Aufklärung des CROWTHER-Effekts in Graphitsolen (Nature [London] 140. [1937.] 28) berichtet. Bei intensiver Bestrahlung gewisser  $H_2O$ -Proben im Vakuum soll der Druck p des Zersetzungsgases über den Proben zeitlich regelmäßig steigen u. fallen. Die Versuchsbedingungen werden eingehend beschrieben. Um einen möglichen Hg-Einfl. auszuschalten, wurde das MACLEOD-Manometer durch ein auf  $H_2$ -Druck geeichtes PIRANT-Gerät ersetzt. Die zeitlichen p-Schwankungen werden

gänzlich H<sub>2</sub> zugesprochen, auch über einem bestrahlten Graphitsoil u. auch nach Beendigung der Röntgenbestrahlung. Es wird vermutet, daß diese zeitlichen p-Schwankungen über den bestrahlten Proben durch unreines H<sub>2</sub>O verursacht sind u. daß die Erscheinung der period. p-Werte in Beziehung zum period. Anstieg u. Abfall der elektrophoret. Beweglichkeit bei gewissen Kolloiden unter Röntgenstrahleinw. steht. (Proc. phys. Soc., Sect. B 63. 297—99. 1/4. 1950. Chalk River, Ontario, Nat. Res. Council.) MICHELSEN. 164

A. P. Porchajew, *Kinetik der Flüssigkeitsaufnahme durch elementare Capillaren und poröse Materialien*. Bei verschied. Capillarweite, Temp. u. Neigungswinkel der Capillare zur Oberfläche der Fl. untersucht Vf. die Kinetik der capillaren Aufnahme von *Ricinusöl*, *Glycerin*, *Fisch-* u. *Maschinenöl* durch die zylindr. Capillare, Filterpapier u. schwach gebrannte Tonzylinder. Die Geschwindigkeit der Aufnahme ist abhängig von der Viscosität u. Oberflächenspannung der Fl., ihrer Temp. u. der Capillarweite. Bei erhöhter Temp. steigt sie an. Die Zeitkurven erinnern an die Sorptionskurven u. nähern sich asymptot. einem Maximum. Der Einfl. der Benetzungshysterese auf die Kinetik der Aufnahme wird formelmäßig erfaßt. Die unter Berücksichtigung der unstationären Bewegung der Fl. in der Capillare u. der Massenänderung der aufgesaugten Fl. abgeleitete Gleichung für die capillare Flüssigkeitsaufnahme durch die zylindr. Capillare gilt bei Laminarbewegung, u. wenn die Strecke der anomalen Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe des Meniskus vernachlässigt werden kann. Aus der Gleichung u. den Versuchsergebnissen ergibt sich für die vertikale Capillare eine lineare Abhängigkeit der Aufnahmegeschwindigkeit von der reziproken Länge der Flüssigkeitssäule. Für die Migration der Fl. im capillarporösen Körper u. in der zylindr. Capillare gilt das Gesetz  $d\omega/d\tau = K_1 \cdot 1/\omega - K_2$ , wenn K<sub>1</sub> u. K<sub>2</sub> Versuchs- u. Materialkonstanten darstellen. Die prakt. ident. volumetr. u. gravimetr. Kurven für die Kinetik an capillarporösen Körpern sind typ. Quellungskurven. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 346—53. Sept./Okt. 1949. Moskau, Technol. Inst. der Nahrungsmittelind.) LEBTAG. 165

A. T. Dawydow und G. M. Lissowina, *Untersuchung der Kationen-Austauschadsorption an Bentonit*. Die Austauschadsorption des mit Mg-, Ca-, Sr- oder Ba-Chlorid gesätt. Bentonits (I) in 0,05—1nNaCl oder KCl gehorcht dem GAPONschen Gesetz  $1/a_2 = 1/S + K/S \cdot \sqrt{a_1/1000} c_2 - a_1$ , wenn a<sub>1</sub> = adsorbierte Menge des einwertigen Kations, a<sub>1</sub> = S - a<sub>2</sub> = nichtverdrängtes Kation im Adsorbenten, S = a<sub>1</sub> + a<sub>2</sub> = Aufnahmekapazität, c<sub>0</sub> = Anfangskonz. des einwertigen Kations in Mol/Liter. Mit Ausnahme der Systeme Ca-I + NaCl u. Sr-I + NaCl ist die aus der Gleichung ermittelte Grenzsorption kleiner als die bei langer Auswaschung experimentell bestimmte Aufnahmekapazität. Nach dem Austauschadsorptionsvermögen ergibt sich die Reihe Ca<sup>2+</sup> > Ba<sup>2+</sup> > Sr<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 308—10. Sept./Okt. 1949. Charkow, Univ., Lehrstuhl für allg. Chem.) LEBTAG. 176

G. W. S. Blair, A survey of general and applied rheology. 2nd ed. London: Pitman. 1949. (XV + 314 S.)  
R. E. Burk and O. Grummitt, Frontiers in colloid chemistry. Frontiers in chemistry. Vol. 8. London: Interscience Pubshrs. 1950. (167 S.)

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

A. S. Shmudski, *Präzisionsbestimmung der Konstanten eines Kristallgitters*. Bei der neuen Meth. wird der Abstand D zwischen Kristall u. Platte um ca. 5—10 mal gegenüber den bisher üblichen Methoden vergrößert; dadurch wird der Abstand zwischen den gestreuten K<sub>α1</sub>- u. K<sub>α2</sub>-Linien größer u. genauer meßbar. Auf eine Platte werden zwei Aufnahmen bei verschied. D (D<sub>1</sub> - D<sub>2</sub> auf 0,02 mm meßbar) aufgenommen, wobei einmal der äußere u. einmal der mittlere Teil der Platte durch Pb abgedeckt wird. Der fokussierende Spalt wird durch den Fokus der Anode der Röntgenröhre ersetzt. Die Meth., deren mittlerer relativer Fehler ca. 2 · 10<sup>-3</sup>% beträgt, wurde an Elektrolyteisen u. Al geprüft. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1055—61. Sept. 1949. Kiew, Univ.) KIRSCHSTEIN. 181

Ju. A. Bagarjatzki und Je. W. Kolonzowa, *Bestimmung der Orientierung großer Einkristalle*. Es werden die Grundlagen u. die Durchführung des Verf. der „umgekehrten Aufnahmen“ dargestellt. Dazu werden für raum- u. für flächenzentrierte kub. Kristalle je 3 Standard-Projektionen in den Richtungen [0 0 1], [1 1 1] u. [1 0 1] angegeben, die die Identifizierung der jeweils erhaltenen Diagramme erleichtern sollen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1062—71. Sept. 1949. Moskau, Univ.) KIRSCHSTEIN. 181

W. G. Prochwatilow und Je. I. Gindin, *Eine zerlegbare Ionen-Röntgenröhre für die Strukturanalyse*. Beschreibung einer neuen Röhre, bei deren Konstruktion auf möglichste Einfachheit der Handhabung Wert gelegt wurde, vor allem darauf, daß innerhalb der App. die wichtigsten Einstellungen u. Regulierungen vorgenommen werden können ohne

Erneuerung des Vakuums. (Zаводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1071—74. Sept. 1949.) KIRSCHSTEIN. 181

A. Eckardt, *Neuere Fragen der Grobstrukturdurchleuchtung, besonders Anwendung der Elektronenschleuder*. Das Problem der Grobstrukturdurchleuchtung wird allg. dargestellt u. bes. die Elektronenschleuder (Betatron) als Röntgenstrahlengenerator eingehend beschrieben. Der Entwicklungsstand im In- u. Ausland wird dargestellt. (Elektronentechnik 4. 15—17. Jan. 1950. Jena.) REUSSE. 181

John E. Kilpatrick und Kenneth S. Pitzer, *Energieniveaus und thermodynamische Funktionen für Moleküle mit innerer Rotation*. 3. Mitt. *Zusammengesetzte Rotation*. (2. vgl. C. 1946. I. 586.) Vff. dehnen die in früheren Arbeiten entwickelte Meth. zur Berechnung der Matrixelemente der Rotationsenergie auf den allg. Fall von rotierenden Molekülgruppen aus. Hierbei werden einschränkende Voraussetzungen über Symmetrie oder Anzahl der Gruppen fallengelassen. Die Theorie schließt alle Effekte ein, die von beliebig vielen durch Rotation verketteten Molekülgruppen hervorgerufen werden, gleichgültig, ob sie sich im Gleichgewicht befinden oder nicht. Vff. führen die entstehende Matrix in eine solche von inneren Rotationen über u. berechnen so Energieniveaus u. die thermodynam. Funktionen. (J. chem. Physics 17. 1064—75. Nov. 1949. Houston, Tex., Rice Inst., Dep. of Chem. u. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem.) SPEER. 182

Audrey M. B. Douglas, *Die Struktur von Co<sub>2</sub>Al<sub>9</sub> aus Pulver-, Schwenk- u. WEISSENBERG-Aufnahmen* ergeben sich für die Elementarzelle des monoklin kristallisierenden Co<sub>2</sub>Al<sub>9</sub> die Dimensionen  $a = 8,5565 \pm 0,0005$  Å,  $b = 6,290 \pm 0,005$  Å,  $c = 6,2130 \pm 0,0005$  Å,  $\beta = 94,760 \pm 0,005^\circ$ . In dieser Elementarzelle sind 2 Moll. Co<sub>2</sub>Al<sub>9</sub> enthalten; Raumgruppe ist P2<sub>1</sub>/a. Die Struktur wurde durch zweidimensionale PATTERSON-Projektionen parallel der b- u. c-Achsen sowie durch einen dreidimensionalen PATTERSON-HARKER-Schnitt bei  $y = \frac{1}{2}$  aufgeklärt. In der obigen Zelle liegen 2 Al<sub>6</sub>-Atome in den Symmetriezentren u. je 4 Co-, 4 Al<sub>1</sub>-, 4 Al<sub>2</sub>-, 4 Al<sub>3</sub>- u. 4 Al<sub>4</sub>-Atome in der allgemeinsten Punktlage mit den Parametern für Co: ( $x =$ ) 0,3335; ( $y =$ ) 0,6149; ( $z =$ ) 0,2646; Al<sub>1</sub>: 0,2682; 0,9619; 0,4044; Al<sub>2</sub>: 0,2309; 0,2899; 0,0889; Al<sub>3</sub>: -0,0014; 0,1931; 0,3891; Al<sub>4</sub>: 0,0417; 0,6148; 0,2159. In dem Gitter liegen die Al-Atome in Schichten parallel zu (1 0 0) in den Höhen  $x = 0$  u.  $\frac{1}{4}$ . Die Co-Atome liegen zwischen diesen Schichten, u. zwar derart, daß jedes Co-Atom neun nächste Al-Nachbarn hat. Der mittlere Abstand Co—Al beträgt 2,47<sub>0</sub> Å, der Abstand Al—Al 2,84<sub>0</sub> Å. Der mittlere Abstand von 2,47 Å für Co—Al ist ident. mit dem für Co<sub>2</sub>Al<sub>9</sub> u. CoAl gefundenen Werten, ist jedoch beträchtlich kürzer als der, den man aus den Durchmessern von reinem Co (2,51 Å) u. reinem Al (2,86 Å) berechnet. Die möglichen Gründe für diese Red. werden besprochen. Hierauf wurde aus den beiden PATTERSON-Projektionen parallel den b- u. c-Achsen die Anzahl der mit den einzelnen Atommaxima verbundenen Elektronen abgeschätzt. Es ergaben sich für Co 29,2 bzw. 28,9; Al<sub>0</sub> 12,4 bzw. 11,6; Al<sub>1</sub> 12,7 bzw. 12,3; Al<sub>2</sub> 12,5 bzw. 12,8; Al<sub>3</sub> 11,6 bzw. 12,9 u. Al<sub>4</sub> 11,8 bzw. 12,7. Die Elementarzelle enthält 4 Co, 2 Al<sub>0</sub> u. je 4 Al<sub>1</sub>, Al<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub> u. Al<sub>4</sub>; die gesamte Anzahl von Elektronen in der Zelle ist demnach 342. Aus der vorhergehenden Auszählung ergeben sich die Zahlen 336 bzw. 342. Die Differenz zwischen der Anzahl von Elektronen, die mit dem Co-Maximum verbunden sind, u. der Atomzahl von Co (27) beträgt demnach ca. 2. Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme von RAYNOR u. WALDRON (Philos. Mag. 40. [1949.] 198) einer Elektronenabsorption durch die Übergangsmetalle, die eine mittlere Absorption von 1,71 Elektronen pro Co-Atom vorhersagt. Es wird weiter gezeigt, daß auch die Form der ersten hervorragenden BRILLOUIN-Zone in Übereinstimmung mit der Annahme von RAYNOR u. WALDRON ist. (Acta crystallogr. [London] 3. 19—24. Jan. 1950. Cambridge, Cavendish Labor., Crystallographic Labor.) GOTTFRIED. 195

Ling Yang, *Elektronenbeugungsuntersuchung der Struktur von Zinkoxyd nach Behandlung mit Wasserstoff*. Vf. heizt 3 verschied. ZnO-Proben, darunter einen Einkristall, bei 400° im Vakuum aus u. behandelt sie dann mit H<sub>2</sub> von 1 at 10 Std. lang bei 25, 200 u. 280°. Dabei tritt bei keiner der Proben irgendeine Änderung der Struktur, Kristallgröße oder Orientierung ein. Beim Erhitzen des Einkristalls auf 350° wird die Struktur dagegen teilweise zerstört dadurch, daß bei dieser u. nur dieser Temp. H<sub>2</sub> in das Gitter einwandert u. eine grundlegende Neuorientierung bewirkt. Hierdurch werden die Vorstellungen von TAYLOR u. LIANG (J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 1306. 1989) über die Anomalien der Adsorption gestützt, die im Gegensatz zu der Auffassung von BECK, RITCHE u. WHEELER (J. Colloid Sci. 3. [1948.] 505) stehen. (J. electrochem. Soc. 97. 91C. April 1950. Princeton, N. J., Univ., Frick Chem. Labor.) B. REUTER. 195

Bruce Chalmers, *Progress in Metal Physics — I*. London: Butterworths scientific publications, Ltd. Berlin: Springer. 1949. (409 S. m. 132 Abb.) s. 46 d. 3.

F. Teal, *The properties of metallic materials at low temperatures*. Vol 1. London: Chapman & H. 1950. (222 S.) s. 21.—

## B. Anorganische Chemie.

J. A. Allen und I. Lauder, *Sauerstoffaustausch mit Oxyden*. (Vorläufige Mitt.) Überschüssiger gasförmiger Sauerstoff, der 1,4%  $^{18}\text{O}$  enthielt, wurde bei einem über dem Dissoziationsdruck liegenden Druck über erhitzte Metalloxyde ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ) geleitet. Die Best. des Reaktionsumsatzes erfolgte nach Red. mit  $\text{H}_2$  durch densimetr. Unters. des gebildeten Wassers. Es wird geplant, die Zeit-, Druck- u. Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. — Die benutzten Oxyde wurden durch elektrolyt. Oxydation der entsprechenden Metallfolien hergestellt. Die Ergebnisse sind in einer Tabelle u. 2 Diagrammen wiedergegeben. (Nature [London] 164. 142—43. 23/7. 1949. Brisbane, Univ. of Queensland, Chem. Dep.)

KNAUEL. 230

Kenneth Hutton, *Ein gefährlicher Vorfall bei der Bereitung von Schwefeleisen*. Heftige Explosionen treten beim hohen Erhitzen von Mg- u. S-Pulvergemischen auf, wie anlässlich einer Flaschenverwechslung durch einen Schüler (Mg anstatt Fe) festgestellt wurde. (School Sci. Rev. 31. 264—65. März 1950. Winchester Coll.)

BLUMRICH. 238

Keith H. Butler, Martha J. Bergin und Virginia M. B. Hannaford, *Calciumantimonat*. *Calciumpyroantimonat*,  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , wird durch Rk. eines Gemischs von  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  bei  $925^\circ$  hergestellt. Die Struktur stimmt mit der von BYSTRÖM (Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 18. [1944.] Nr. 21) beschriebenen überein. Als Gitterkonstanten für die orthorhomb. Zelle finden Vff.  $a_0 = 7,28$ ,  $b_0 = 7,43$ ,  $c_0 = 10,17$ .  $D_{\text{PKN}}$  4,97;  $D_{\text{RÖNTG.}}$  5,19. — *Calciummetaantimonat*,  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$ , erhalten Vff. gleichfalls aus  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , jedoch bei  $1050^\circ$ .  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  tritt dabei als Zwischenprod. auf. Das Röntgenogramm stimmt gut mit der von MAGNÉLI (C. 1941. II. 3035) gefundenen rhomboedr. Zelle überein, obwohl die beobachtete  $D$ . (5,65) etwas über dem röntgenograph. errechneten Wert (5,29) liegt. — *Calciumfluoroantimonat (Fluoromeit)* wird durch Rk. von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  mit einem Gemisch von  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{CaF}_2$  dargestellt. Die Rk. ist bei  $825^\circ$  vollständig u. erfolgt bevorzugt vor der Bldg. von  $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  oder  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$ . Die Analyse zeigt, daß der O-Geh. deutlich unter dem für Sb(V) zu erwartenden Wert liegt. Vff. nehmen daher die Formel  $\text{Ca}_4\text{Sb}_2\text{III}\text{Sb}_2\text{VO}_{11}\text{F}_2$  an. Mit dieser Zus. steht die auf Sb(V) basierende Struktur von ZEDLITZ (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 81. [1932.] 253) in Widerspruch. Daher ist eine engere Verwandtschaft mit den von DIHLSTRÖM (Z. anorg. allg. Chem. 235. [1937.] 153; 239. [1938.] 57) für  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  u. seine Hydrate gefundenen Strukturen wahrscheinlich, in denen das Sb teilweise dreiwertig u. teilweise fünfwertig ist. Die Darst. von Ca-Hydroxyantimonat (Romeit) auf analogem Wege aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u.  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  gelingt nicht; doch nehmen Vff. an, daß der Romeit eine dem Fluoromeit entsprechende Zus.  $\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2$  hat. — Das in Calciumhalogenphosphat-Phosphore als Aktivator eingeführte  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bildet nach Oxydation zu  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  zunächst Fluoromeit, geht dann in ein Gemisch von säureunlös.  $\text{CaSb}_2\text{O}_6$  u. säurelös. Sb über, das als feste Lsg. in das Phosphatgitter eingeht, vielleicht als Substitutent für Ca. Bei längerem Glühen geht auch das Metaantimonat in säurelös. Sb über. (J. electrochem. Soc. 97. 117—22. April 1950. Salem, Mass., and Bayside, N. Y., Sylvania Electric Prodd., Inc.)

B. REUTER. 267

P. F. Antipin und L. I. Iwanowa, *Bildung von Siliciumcarbid bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerde-Schmelzen*. Bei der Elektrolyse von Kryolith-Tonerde-Schmelzen kommt eine besondere Bedeutung der Red. von Kieselsäure mit Al zu, gemäß der Gleichung  $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$ . 65—75% der in das Syst. eingeführten Kieselsäure wird red. u. geht in Schmelze mit Al über. Die Verss. wurden im Graphittiegel bei  $1000^\circ$  durchgeführt. Als Kathode diente geschmolzenes Al auf dem Tiegelboden, als Anode ein Graphitstab. Aus der Schmelze wurde SiC als eine graugrüne, feinkörnige, stark lichtbrechende Substanz getrennt. Nach röntgenograph. Unters. ist das isolierte Prod. eine kub. Form des Tieftemperatur-SiC mit  $D$ . 3,3. Die Carbidbldg. in der Schmelze verläuft entweder nach der Rk. des doppelten Austausches oder nach der Rk. der Verdünnung, eine direkte Bldg. aus den Elementen ist ebenfalls möglich. Eine Bldg. von SiC in Abwesenheit von metall. Al findet bei  $1000^\circ$  nicht statt. Die Red. von Kieselsäure mit Kohlenstoff verläuft erst bei ca.  $1600^\circ$ . In Ggw. von metall. Al nimmt der SiC-Geh. mit steigender Versuchsdauer zu. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 283—84. 11/1. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Aluminium u. Magnesium.)

TROFIMOW. 270

P. W. Geld, A. I. Cholodow und N. N. Buinow, *Siliciumoxyd beim Erschmelzen von saurem Stahl*. (Vgl. C. 1950. II. 390.) Beim Stahlschmelzen unter reduzierenden Bedingungen ist mit dem Auftreten von SiO zu rechnen, bes. in der reduzierenden Periode des Schmelzens von Elektrostahl unter Diffusionssäuerung unter sauren Schlacken (60 bis 65%  $\text{SiO}_2$ , 20—25%  $\text{CaO}$ , <3%  $\text{FeO}$ , <7%  $\text{MnO}$ ). Die in einer Versuchsschmelze dieser Art erhaltene wollige Flugschlacke von mattblauer Farbe ergibt bei Berechnung alles Si als  $\text{SiO}_2$  Zahlenwerte über 100%. Auch die mkr. u. elektronenmkr. Unters. läßt koagulierte

Teilchen von SiO erkennen. Der in der Raffinationsperiode abgehende Rauch stellt ein Aerosol mit (elektronenmkr.) kugeligen Teilchen dar, deren Größe im Verlauf des Prozesses von ca. 1  $\mu$  bis unter 0,1  $\mu$  abnimmt, entsprechend der Abnahme der SiO-Bldg. beim Verbrauch des Reduktionsmittels. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 70. 679—82. 1/2. 1950. Uraler Kirow-Polytechnikum u. Inst. für Metallphysik der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 272

Robert S. Hansen und Keith Gunnar, *Die Herstellung von hafniumfreiem Zirkonium*. Aus methanol. Lsgg. von ZrCl<sub>4</sub> wird vorhandenes Hf in einer mit Silicagel besickelten Kolonne so selektiv adsorbiert, daß aus dem Ablauf 90% des angewandten ZrO<sub>2</sub> mit weniger als 0,1% Hf erhalten werden. Durch nHCl in Methanol wird das Hf der Kolonne wieder entzogen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4158. Dez. 199. Ames, Iowa, State Coll., Inst. Atomic Res. u. Dep. Chem.; Atomic Energ. Comm., Ames Labor.) BLUMRICH. 319

Walter Hückel, *Lehrbuch der Chemie*. T. 1: Anorganische Chemie. 4. Aufl. Leipzig: Akadem. Verl. Ges. 1950. gr. 8° (XXI + 720 S. m. 74 Abb. u. 5 Taf.) DM 18.—.

B. A. Pawlow, *Anorganische Chemie*. 2. Aufl. Moskau-Leningrad: Goschimisdat. 1950. (336 S.) 10 Rbl. [russ.]

## D. Organische Chemie.

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

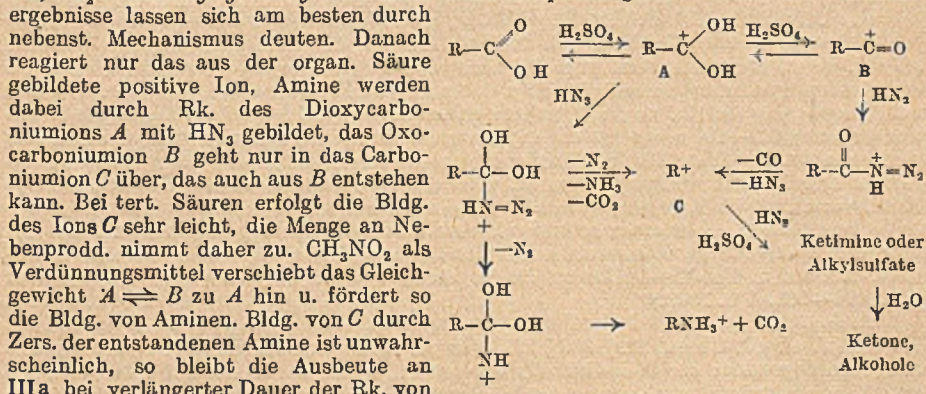
Hermann Hartmann und Heinz Grunert, *Über Addition von Maleinsäureanhydrid an phenylsubstituierte Anthracene*. Die quantenmechan. Theorie des arom. Zustandes verbietet unter der Annahme eines ebenen Molekülbaues des 9.10-Diphenylanthracens (I) eine Rk. von I mit Maleinsäureanhydrid (II). GILLET (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 227. [1948.] 853) zeigte jedoch, daß I mit II unter Addition in einem Seitenring reagiert. Die Berechnung der Resonanzenergie  $\Delta E_S$  für einen Verdrehungswinkel von 0 u. 90° läßt den Schluß zu, daß in I die beiden Phenylgruppen um ca. 25—30° aus der Ebene des Anthracensyst. herausgedreht sind. Modellbetrachtungen am 9-Phenylanthracen, bei dem auch eine Rk. mit II stattfindet, schließen auch hier den streng ebenen Bau des Mol. aus u. deuten ebenfalls auf einen Verdrehungswinkel von 25—30° hin. (Z. Naturforsch. 5a. 168—70. März 1950. Frankfurt/Main, Univ., Inst. für physikal. Chem.) ZIMMER. 400

W. D. Treadwell und H. Hepenstrick, *Über die Löslichkeit der Alkalisalze von Hexanitrodiphenylamin in Wasser*. Die Darst. von Hexanitrodiphenylamin (Dipikrylamin) (I) sowie seiner Li-, Na-, K-, Rb- u. Cs-Salze wird angegeben. Die Schlagempfindlichkeit einiger Salze wird geprüft, das Ag-Salz explodiert am leichtesten. Analyt. kann I durch Verdünnungstitration des Na-Salzes mit HCl bestimmt werden, für I ergibt sich dabei die Dissoziationskonstante zu  $7,08 \cdot 10^{-9}$  bei 20°. Weiter ist bei I eine spektralphotometr. u. eine titanometr. Best., die auf der Red. zu Amin beruht, möglich. Die Löslichkeiten von I u. der Alkalisalze werden bei 20 u. 25° bestimmt, weiter wird auf theoret. Wege aus dem Löslichkeitsquotienten des K- u. Rb-Salzes der des Rb- u. Cs-Salzes abgeleitet. (Helv. chim. Acta 32. 1903—10. 15/10. 1949. Zürich, ETH.) SCHÜTZA. 400

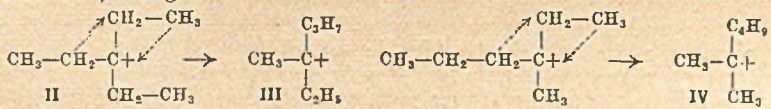
I. M. Kolthoff und W. Stricks, *Löslichmachung von Dimethylaminoazobenzol in Lösungen von Netzmitteln*. 2. Mitt. *Der Einfluß von Elektrolyten auf die kritische Konzentration und die Löslichmachung von Dimethylaminoazobenzol, Orange OT und trans-Azobenzol in Netzmittellösungen*. (1. vgl. C. 1949. I. 1225.) In Lsgg. reiner Seifen sowie techn. Netzmittel wurde die Löslichmachung von Dimethylaminoazobenzol (I) u. für einige Fälle auch von Orange OT (II) u. trans-Azobenzol (III) bei 30 u. 50° mit u. ohne Ggw. starker Elektrolyte gemessen. Die krit. Konz. der verschied. Netzmittel in Ggw. von Elektrolyten wird mit den entsprechenden Werten ohne Elektrolytzusatz verglichen. Es zeigt sich, daß die krit. Konz. der Netzmittel um den gleichen Betrag durch den Zusatz verschied. Alkalisalze gleicher Normalität herabgesetzt wird. Dies wird bei I, II u. III als zu lösenden Stoffen bei 30 u. 50° beobachtet. Der Einfl. des Salzzusatzes auf die krit. Konz. des Dodecylaminhydrochlorids (IV) ist größer als auf jene von Fettsäuresalzen bei gleicher krit. Konz. wie IV ohne Salzzusatz. Die Löslichkeitserhöhende Wrkg. der Netzmittel in Ggw. von Elektrolyten wird tabellar. zusammengestellt u. mit derjenigen der reinen Netzmittel verglichen. Die Wrkg. der Elektrolyte auf die Löslichmachung ändert sich mit Art u. Konz. des Netzmittels u. auch des zu lösenden Stoffes sowie (verhältnismäßig wenig) mit der Temperatur. So ist z. B. die lösende Wrkg. von Laurat auf I in Ggw. von Salzen bei Konz.  $< 0,5n$  etwas vermindert, während die lösende Wrkg. von Caprinat auf diesen Farbstoff in Ggw. von Elektrolyten erhöht ist. Die Löslichmachung durch IV bei den 3 Azoverbb. steigt bei Ggw. von Elektrolyten bei 30° u. auch bei 50° an. In den meisten Fällen nimmt der Temperaturkoeff. der Löslichmachung bei Elektrolytzusatz ab. Die Änderung in der Löslichmachung von III mit der Temp. ist größer als diejenige bei den beiden anderen Azoverbb., sowohl bei K-Laurat als auch bei IV. Die Ergebnisse der

Trübungs-messungen an Lsgg. von IV nach DEBYE werden mit den Löslichkeitswerten der Vff. zur Abschätzung der von einer Micelle durchschnittlich in Lsg. gebrachten Zahl Moll. von Azoverbb. benutzt. (J. physic. Chem. 53. 424—54. März 1949. Minneapolis, Minn., Univ.) HENTSCHEL, 400

Conrad Schuerch jr. und Ernest H. Huntress, *Die Schmidt-Reaktion*. 1. Mitt. *Bedingungen und Mechanismus bei Verwendung von primären, sekundären und tertiären aliphatischen Säuren*. Vff. untersuchten den Verlauf des Abbaus von *Essigsäure* (I), *Isobuttersäure* (II), *Trimethyllessigsäure* (III), *Dimethyläthyllessigsäure* (IV) u. *1-Methylcyclohexancarbonsäure* (V) durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaN<sub>3</sub> zu den entsprechenden Aminen (SCHMIDT-Rk.). Sie bestimmten dazu den Anteil an CO<sub>2</sub> u. N<sub>2</sub> in den entstehenden Gasen sowie die Prodd., die durch Neben-Rkk. gebildet werden. Gefunden wurde, daß ein Molverhältnis 7—9 : 1 für H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : organ. Säure zur vollständigen Rk. notwendig ist. *Trichloressigsäure* u. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> können die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht ersetzen, als Verdünnungsmittel ist nur Nitromethan geeignet. Die günstigste Reaktionstemp. liegt bei 40°, nur bei I überwog bei dieser Temp. die direkte Zers. des Azides, hier war Erhitzen auf 60° zur Rk. notwendig. *Acetanhydrid* reagiert besser als I, *Mono-u. Trichloressigsäure* werden nicht abgebaut. — Bei den in α-Stellung verzweigten Säuren treten Neben-Rkk. auf; so entsteht aus II neben 84% *Isopropylamin Isopropylalkohol*, aus III nur 33% *tert.-Butylamin* (IIIa), Aceton, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> u. CO; durch Verdünnen mit CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> kann die Bldg. von CO verhindert u. die Ausbeute an IIIa auf 55% gesteigert werden. Ähnlich reagiert IV, bei V konnten außer CO, CO<sub>2</sub> u. *1-Methylcyclohexylamin* keine Reaktionsprodd. gefaßt werden. Die Versuchsergebnisse lassen sich am besten durch nebenst. Mechanismus deuten. Danach reagiert nur das aus der organ. Säure gebildete positive Ion, Amine werden dabei durch Rk. des Dioxycarboniumions A mit HN<sub>3</sub> gebildet, das Oxocarboniumion B geht nur in das Carboniumion C über, das auch aus B entstehen kann. Bei tert. Säuren erfolgt die Bldg. des Ions C sehr leicht, die Menge an Nebenprodd. nimmt daher zu. CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> als Verdünnungsmittel verschiebt das Gleichgewicht A ⇌ B zu A hin u. fördert so die Bldg. von Aminen. Bldg. von C durch Zers. der entstandenen Amine ist unwahrscheinlich, so bleibt die Ausbeute an IIIa bei verlängerter Dauer der Rk. von III unverändert. Zum Übergang B → C ist Rk. von B mit HN<sub>3</sub> notwendig, ohne Zusatz von NaN<sub>3</sub> waren die untersuchten Säuren unter den Reaktionsbedingungen beständig. — Das besondere Verh. von V wird durch den Mechanismus nicht erklärt. — *Methylaminhydrochlorid*, aus I (20 g) in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (232 g) mit NaN<sub>3</sub> (27,9 g) bei 60°, Verdünnen, Alkalisichmachen, Dest. in konz. HCl u. Eindampfen, aus absol. A., F. 186 bis 220° (87%). — *Isopropylamin*, aus II in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaN<sub>3</sub> bei 40°, Kp. 31—32°; *N,N'-Diisopropylloxamid*, F. 209—211°. — *tert.-Butylamin*, analog aus III, Kp. 43—44°; *np*<sup>20</sup> 1,3779; *Hydrochlorid*, F. 299—300°. — *tert.-Amylamin*, analog aus IV, Kp. 63—75°, Nebenprodd. *Aceton*, *Methyläthylketon*, NH<sub>3</sub> u. CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>. — *1-Methylcyclohexylamin*, aus V, Kp. 143—146°; *Benzoylverb.*, F. 97—99°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2233—37. Juni 1949. Cambridge 39, Mass., Massachusetts Inst. of Technol.) KRESSE, 400



Conrad Schuerch jr. und Ernest H. Huntress, *Die Schmidt-Reaktion*. 2. Mitt. *Eine neue Umlagerung, beobachtet bei dem Abbau von Triäthyllessigsäure*. (1. vgl. vorst. Ref.) In Analogie zu den Ergebnissen der 1. Mitt. sollte *Triäthyllessigsäure* (I) bei der SCHMIDT-Rk. Diäthylketon u. Äthylamin als Nebenprod. bilden. Statt dessen fanden Vff. als Reaktionsprodd. neben CO<sub>2</sub>, CO u. N<sub>2</sub> Aceton, Methyl-n-propylketon, verschied. Hexanone, NH<sub>3</sub>, n-Propylamin, n-Butylamin u. Triäthylacetamid. Wahrscheinlich gemacht wurde außerdem die Ggw. von Methyl-n-butylketon, Diäthylketon, Methyläthylketon, Äthyl-n-propylketon u. Äthylamin in den Reaktionsprodukten. Während der Rk. muß also eine Umlagerung stattgefunden haben. Da I ohne Zusatz von NaN<sub>3</sub> unter den Reaktionsbedingungen beständig ist, nehmen Vff. an, daß diese Umlagerung in dem Carboniumion C (vgl. vorst. Ref.) erfolgt:



Die Ionen II—IV bilden durch Rk. mit  $\text{HN}_3$  dann die beobachteten Prodd.; da keine Verb. gefunden wurden, die durch Rk. von Neopentylionen entstanden sein können, muß bei der Umlagerung gleichzeitige Wanderung von 2 Alkylgruppen angenommen werden. Als Beispiele für solche gleichzeitigen Wanderungen von 2 Gruppen führen Vff. die Rk. von 2-Methyl-2-phenylbutanol-1 mit  $\text{SOCl}_2$  (WALLIS u. BOWMAN, J. org. Chemistry 1. [1936.] 383) u. die BECKMANNsche Umlagerung an. — Verss., analoge Umlagerungen bei ähnlich wie I aufgebauten Verb. zu erreichen, schlugen fehl, *Triäthylcarbinol* u. *3-Äthylpenten-2* polymerisieren unter den Reaktionsbedingungen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2238—40. Juni 1949.) KRESSE. 400

E. H. M. Badger, R. H. Griffith und W. B. S. Newling, *Die katalytische Zersetzung einfacher heterocyclischer Verbindungen*. 1. Mitt. *Herstellung und Eigenschaften von Molybdänsulfid und Nickelsulfidkontakten*. Es wird die katalyt. Zers. von einfachen heterocycl. Verb., wie *Thiophen*, *Furan* u. *Pyrrrol*, durch Hydrierung an *Nickel-* u. *Molybdänsulfid* beschrieben. Dieser erste Teil der Arbeit beschreibt die Herst. u. die physikal. Eig. der Kontakte. Außerdem wird die Adsorption von  $\text{H}_2$  u. der heterocycl. Verb. am Kontakt gemessen u. die chem. Gleichgewichte im Syst. *Nickelsulfid-Nickel-H<sub>2</sub>*, untersucht. Der Nickelkontakt wird aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  durch Behandeln mit reinem  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $90^\circ$  hergestellt. Der Kontakt ist pyrophor. Das Gleichgewicht  $3\text{NiS} + \text{H}_2 = \text{Ni}_3\text{S}_2 + \text{H}_2\text{S}$  wird mit Hilfe magnet. Messungen bestimmt u. an Hand einer Kurve wiedergegeben. Die Adsorptionswerte sind in Tabellen wiedergegeben. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 197. 184—93. 7/6. 1949. Fulham, Labor., Gas Light and Coke Co.) NOWOTNY. 400

R. H. Griffith, J. D. F. Marsh und W. B. S. Newling, *Die katalytische Zersetzung einfacher heterocyclischer Verbindungen*. 2. Mitt. *Kinetik und Mechanismus der Reaktion*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die Zers. von *Thiophen* an  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  wurde bei verschied. Konz. im strömenden Syst. u. bei verschied. Temp. unter großem  $\text{H}_2$ -Überschuß gemessen. In bezug auf *Thiophen* ist die Rk. an  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nahezu erster Ordnung. An  $\text{MoO}_2$ - $\text{MoS}_2$  ist die Reaktionsordnung 0,2—0,6 u. wächst mit der Temperatur. Mercaptane u. Tetrahydrothiophen werden kaum gebildet. Die KW-stoffe bestanden zu ca. 60% aus Buten u. 40% aus Butan. Durch Verunreinigungen im  $\text{H}_2$  wird die Rk. stark verzögert. Der verzögernde Einfl. verschied. im Kokereigas vorkommender Verb. wurde gemessen. An *Molybdänsulfid* reagieren die hydrierten heterocycl. Verb. etwas schneller, während an  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  der umgekehrte Befund gemacht wurde. Der Reaktionsmechanismus wird eingehend diskutiert. Kurven u. Tabellen erläutern die Ergebnisse. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 197. 194—201. 7/6. 1949.) NOWOTNY. 400

A. A. Sinowjew, *Kinetik der Fetthydrierung*. 2. Mitt. (1. vgl. Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. [1949.] 1253.) In der 1. Mitt. wurde die Kinetik der Hydrierung von *Glyceriden der Oleinsäure* (I) untersucht, wobei zur Unters. 2 Methoden, die analyt. u. die gasometr. (Messung des  $\text{H}_2$ -Verbrauches), angewandt wurden. In der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Hydrierung von *Glyceriden der Linolensäure* (II) u. *Glyceriden der Linolensäure* (III) nach den gleichen beiden Methoden untersucht. Der angewandte Katalysator enthielt 16,5% Ni. Die Aktivierungsenergie der Hydrierung von Glyceriden wurde zu 9000 cal für II berechnet u. zu 17000 cal für III. Im Vgl. zu der Hydrierung von I verläuft die Hydrierung von III 10—40mal u. von II sogar 60mal so schnell. Ein Vgl. der Geschwindigkeitszunahme bei erhöhter Katalysatormenge ergab für I eine proportionale Beziehung zur Katalysatormenge, für III aber tritt die proportionale Beziehung nicht auf, was durch Diffusionsstörung erklärt wird, die durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit für III bedingt wird. Bei II treten die Diffusionsstörungen entsprechend der noch höheren Geschwindigkeit stärker auf. Mit steigender Temp. nimmt die Aktivität von I stärker zu als von III. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 23. 99—111. Jan. 1950. Moskau, Chem.-Technolog. Inst. der Fleischind., Lehrst. für allg. Chemie.) V. FÜNER. 400

H. P. Koch, *Absorptionsspektren und Strukturen organischer Schwefelverbindungen*. 1. Mitt. *Ungesättigte Sulfide*. Es werden die UV-Spektren folgender Verb. aufgenommen: *Di-n-butylsulfid*, *Propylallylsulfid*, *Diallylsulfid*, *Dicyclohexen-2-ylsulfid*, *Dibenzylsulfid*, *Acetylcyclohexylsulfid*, *Monochloracetylcyclohexylsulfid*, *Dichloracetylcyclohexylsulfid*, *Trichloracetylcyclohexylsulfid*, *Thioessigsäure*, *Monochlorthioessigsäure*, *Dichlorthioessigsäure*, *Trichlorthioessigsäure*, *Benzoylcyclohexylsulfid*, *Salicylcyclohexylsulfid*, *Cyclohexylphenylsulfid*, *1-u. 2-Methylcyclohexylphenylsulfid*, *Thiophenol* (alle in Cyclohexan gelöst), *Diphenylsulfid*, *Phenyl-p-nitrophenylsulfid*, *Phenyl-o-nitrophenylsulfid* (in A. gelöst). Auf Grund der Resonanz-(Mesomerie)-Lehre wird versucht, die mit der Absorption verbundenen Anregungszustände durch plausible polare Grenzformeln darzustellen u. diese den gefundenen Spektraltypen zuzuordnen.  $\beta$ -y-ungesätt. Sulfide zeigen gegenüber Olefinen u. gesätt. Sulfiden Rotverschiebung u. Intensitätserhöhung der UV-Banden, die einer Hyperkonjugation entspricht. Dies äußert sich auch in einer Verschmierung

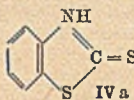
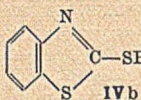
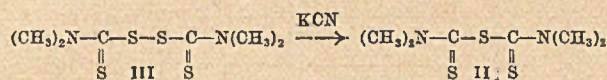


der dem aromat. Kern sonst zukommenden Feinstruktur im Falle des Dibenzylsulfids. C u. S besitzen nach PAULING gleiche relative Elektronenaffinitäten, die wesentlich kleiner sind als die des O. Darin kommt die leichtere Polarisierbarkeit der C—S-Bindung, die die Hyperkonjugation vermittelt, zum Ausdruck, im Gegensatz zur C—O-Bindung; Im Spektr. des Dibenzyläthers ist die aromat. Feinstruktur verwirklicht u. auch sonst keine Anzeichen für Hyperkonjugation feststellbar. Eine Verkleinerung der charakterist. C—S-Frequenz sowie die leichtere Spaltbarkeit der C—S-Bindung in  $\beta$ - $\gamma$ -ungesätt. Sulfiden weist auf die Bedeutung der angeführten polaren Strukturen hin, gegebenenfalls in dem Grundzustand. Aus den Spektren der  $\alpha$ - $\beta$ -ungesätt. Sulfide läßt sich auf Konjugation der Doppelbindung mit dem „einsamen Elektronenpaar“ des Schwefels schließen (Acetylsulfide). Successive Chlorierung der Acetylgruppe bewirkt lediglich Rotverschiebung des Spektr., d. h. Anhebung des Grundzustandes. Ähnlich verhalten sich die entsprechenden Thioessigsäuren. In Benzoylcyclohexylsulfid tritt gekreuzte Konjugation auf zwischen S u. C=O einerseits, Phenyl u. C=O andererseits, die sich, da sie senkrecht aufeinander stehen, in der Absorption als unabhängig voneinander erweisen. Dagegen modifiziert eine in o-Stellung eingeführte Hydroxylgruppe die Konjugation zwischen Phenyl u. C=O wesentlich. Die isomeren 1- u. 2-Methylcyclohexylphenylsulfide unterscheiden sich spektroskop. voneinander. In der 1-Methylverb. ist die Konjugation im wesentlichen aufgehoben, wohl aus ster. Gründen. Im Diphenylsulfid tritt neben Phenyl-S-Konjugation offenbar noch zusätzliche Konjugation zwischen den beiden Ringen auf, die durch die nicht an der Bindung beteiligten 3 p-Elektronen des Schwefels vermittelt wird. Das unterschiedliche spektrale Verh. von o- u. p-Nitrophenylsulfiden wird diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1949, 387—94. Febr. Welwyn Garden City, British Rubber Producers Res. Assoc.)  
E. G. HOFFMANN. 400

H. P. Koch, *Absorptionsspektren und Strukturen organischer Schwefelverbindungen*. 2. Mitt. *Disulfide und Polysulfide*. (1. vgl. vorst. Ref.) Gesätt. Dialkyldisulfide (*Diisoamyl-disulfid* u. *Dicyclohexylsulfid*, beide gelöst in A.) zeigen neben einer sehr intensiven Absorption bei 2000 Å, die der der Monosulfide entspricht u. von der Polarisierung der C—S- u. S—S-Bindung herrühren dürfte, ein relativ schwaches u. breites Maximum bei 2500 Å. Letzteres wird einer Änderung der Ladungsverteilung zugeschrieben, die die Orientierung der beiden R—S-Gruppen zueinander stabilisiert. Wie für *Wasserstoffperoxyd* (ZUMWALT u. GIGUÈRE, C. 1942. I. 1344) u. *Wasserstoffdisulfid* (FEHER u. BAUDLER, C. 1942. I. 1597) wird für die Disulfide eine Verdrehung der Gruppen um ca. 100° angenommen. Aus dem Fehlen der selektiven Absorption bei 2500 Å für *Di-tert.-butylsulfid* (gelöst in A.) wird geschlossen, daß obengenannte Orientierung in diesem Falle ster. verhindert ist. — Wie bei den Monosulfiden stabilisiert eine Doppelbindung in  $\beta$ - $\gamma$ -Stellung die Polarisierung der C—S- (u. S—S-) Bindung, was zu einer erheblichen Verstärkung u. Rotverschiebung des kurzwelligen Bandenteils führt. Die selektive Absorption bei 2500 Å ist als Knick im langwelligen Ast der Bande angedeutet. Als Beispiele für diese Art einer Hyperkonjugation werden die Spektren von *Dialkylsulfid* u. *Dibenzylsulfid* (F. 69—70°, aus A.) (beide Verb. gelöst in A.) gezeigt. Im Falle der letzteren Verb. wird die aromat. Feinstruktur durch die Hyperkonjugation völlig verwischt. Dem läuft parallel, daß nach TROTTER u. THOMPSON (C. 1947. 1175) die charakterist. C—S-Valenzfrequenz im Dibenzylsulfid gegenüber dem *Dipropylsulfid* verkleinert erscheint (Bindungsschwächung). — Aus dem Vgl. der UV-Absorptionsspektren von *Schwefelmonochlorid*, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Schwefeldichlorid u. Thionylchlorid (alle in n-Hexan gelöst gemessen) wird unter Zuhilfenahme von vorliegenden RAMAN- u. Dipolmessungen für S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf eine den Disulfiden entsprechende unverzweigte Kettenstruktur geschlossen. Weiter werden die Spektren von *Diphenylsulfid* (aus Thiophenol durch Luftoxydation, F. 61°, aus A.), *p,p'*-*Dichlordiphenylsulfid*, *p,p'*-*Dibromdiphenylsulfid*, *Diäthyltetrasulfid* (Verb. aus Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br oder S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH liefern ident. Spektren), *Diphenyltetrasulfid*, *Dicyclohexylhexasulfid* (alle in A. gelöst), sorgfältig gereinigtem Schwefel (in Chloroformlsg.) sowie der *Thiole Polyäthylensformaldisulfid* [(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·O·CH<sub>2</sub>·O[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·S<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (in Dioxaulsg.) u. *Polyäthylentetrasulfid* [(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (in Äthylenchloridlsg.) verglichen. Sie zeigen durchweg den gleichen Spektraltryp. Daraus wird auf analoge Struktur, nämlich unverzweigte S-Ketten, geschlossen. Anwachsen der Extinktion pro S-Atom u. Rotverschiebung vom Disulfid zum Hexasulfid deuten auf Konjugation innerhalb der Schwefelkette. In den Diphenylderiv. vermittelt weiter die S-Kette die Konjugation der beiden Ringe miteinander. Es wird versucht, diese u. einige chem. Eigentümlichkeiten (Radikalbildg. anzeigende Thermochromie, leichte Schwefelabspaltung) durch Angabe geeigneter Anregungsformeln zu interpretieren. (J. chem. Soc. [London] 1949, 394—401. Febr.)  
E. G. HOFFMANN. 400

H. P. Koch, *Absorptionsspektren und Strukturen organischer Schwefelverbindungen*. 3. Mitt. *Vulkanisationsbeschleuniger und damit zusammenhängende Verbindungen*. (2. vgl.

vorst. Ref.) UV-Absorptionskurven von folgenden Verb. werden aufgenommen: *Tetramethylthioharnstoff* (I), *Methyl-N-dimethyldithiocarbamat*, *Tetramethylthiuramdisulfid* (III), *Methyl-N-Diäthylthiocarbamat*, *Na-Diäthylthiocarbamat*, *Zn-Diäthylthiocarbamat*, *2-Mercaptobenzthiazol* (IV) (alle in A. gelöst, letzteres auch in wss. 2nNaOH-Lsg.), *Zn-2-Mercaptobenzthiazol*, *Dibenzthiazolyl-2-disulfid* (V), u. die zugrundeliegenden Anregungsformen erörtert. III u. V färben sich beim Erwärmen in Lsg. reversibel gelb (Thermochromie), was auf Dissoziation in freie Radikale hindeutet. Zur Erklärung der leichten Überführung von III in II durch KCN (v. BRAUN u. STECHELE, Ber. dtsch. chem. Ges. 36. [1903.] 2275) u. der therm. Zers. in I, CS<sub>2</sub> u. S oberhalb des F. 146° sowie des von II abweichenden Spekt. von III werden Reaktionsformeln aufgestellt. Absorptionskurven u. Strukturen von IV u. seiner verschied. Derivv. lassen sich entweder der Ketoform (IVa) oder Enolform (IVb) zuordnen, wobei IV selbst nur in der Ketoform vorliegt. Daß die Zn-Verb. des Diäthylthiocarbamates u. des 2-Mercaptobenzthiazols zum Unterschied von den entsprechenden Na-Salzen nicht ionogen, sondern covalent-komplex gebundenes Zn enthalten, läßt sich, abgesehen von der Unlöslichkeit in W., auch an der Veränderung der Spektren ablesen.



Zn enthalten, läßt sich, abgesehen von der Unlöslichkeit in W., auch an der Veränderung der Spektren ablesen.

**Versuche:** Das leuchtend gelbe *Bis-[dimethylthiocarbamyl]-sulfid* (*Tetramethylthiurammonosulfid*, *MS* oder *Thionex*) u. *Bis-[dimethylthiocarbamyl]-disulfid* (*Tetramethylthiuramdisulfid*, *TMT* oder *Tuads*) wurden durch Umkristallisieren gereinigt. Das fast farblose Disulfid zers. sich unter Gelbfärbung bei F. 146°. — *Tetramethylthioharnstoff*, F. 78°. — *Methyl-N-dimethyldithiocarbamat* (weiße Nadeln, F. 46°), aus CS<sub>2</sub>, Dimethylamin u. CH<sub>3</sub>J (DELEPINE, Bull. Soc. chim. France, Mém. 27. [1902.] 591). — *Na-Diäthylthiocarbamat*, als *Trihydrat* (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>Na·3H<sub>2</sub>O) in dünnen unregelmäßigen Platten aus Aceton, umkristallisiert, F. 92–102°. — *Zn-Diäthylthiocarbamat*, lange durchsichtige Kristalle aus Bzl., F. 177°. Röntgenanalyse der Verb. ergab 4 Mol in monokliner Elementarzelle (a = 9,96; b = 10,62; c = 15,45 Å; β = 105°; Symmetriertyp P 2<sub>1</sub>/n). — *Methyl-N-diäthylthiocarbamat*, aus dem entsprechenden Na-Salz u. CH<sub>3</sub>J in A., Kp. 110–120°. — *2-Mercaptobenzthiazol* (*MBT*), F. 178°, aus Bzl, lange ockergelbe, monokline Nadeln (a = 15,2; b = 6,01; c = 8,04 Å; β = 100°; Symmetriegruppe P 2<sub>1</sub>/n. Lichtabsorption in Bzl.: λ<sub>max</sub> = 3290 Å; ε = 25000; in Chlf.: λ<sub>max</sub> = 3209 Å; ε = 24500). — *Dibenzthiazolyl-2-disulfid* (*MBTS*), irreguläre weiße Blättchen aus Bzl., färbt sich beim Schmelzen, F. 179–180°, gelb u. erstarrt beim Abkühlen wieder zu einer weißen M. (Thermochromasie). — Verb. aus 2-Mercaptobenzthiazol u. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erwies sich spektroskop. als *Dibenzthiazolyl-2-tetrasulfid*. — *2-Benzthiazolyl-N'-cyclohexylsulfenamid* (*HBS* oder *Santocure*), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, F. 102–103°, schwach ockerfarbene Nadeln aus wss. A., erwies sich spektroskop. als Deriv. der Enolform IV b. (J. chem. Soc. [London] 1949. 401–08. Febr.)

E. G. HOFFMANN. 400

**H. P. Koch**, *Absorptionsspektren und Strukturen organischer Schwefelverbindungen*. 4. Mitt. *Ungesättigte Sulfone*. (3. vgl. vorst. Ref.) Vf. stellt an Hand einer Reihe von Arbeiten Überlegungen an über den Valenzcharakter der Sulfongruppe u. über deren Fähigkeit zu Hyperkonjugation u. Konjugation. Von folgenden Stoffen wird die UV-Absorption gemessen u. im Zusammenhang mit einigen vorliegenden Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse diskutiert: *Dimethylsulfon*, Darst. nach LISTER u. SUTTON (Trans. Faraday Soc. 35. [1939.] 495), F. 108°, nach Umkristallisation aus W.; *Benzolsulfonamid*, F. 151–152°, u. *Diphenylsulfon*, F. 123–124°, aus A.; *Dibenzylsulfon*, Darst. nach SHENNER, STRUCK u. JORISON (J. Amer. chem. Soc. 52. [1930.] 206), F. 149 bis 150°, aus A.; *Cyclohexylph nylsulfon*; *p,p'-Dibromdiphenylsulfon*; *α-Isoprenylsulfon*, Nadeln aus W., F. 78–79°, u. *β-Isoprenylsulfon*, F. 63–63,5°, aus W. umkristallisiert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 408–13. Febr.)

E. G. HOFFMANN. 400

**W. B. Jewstignejew**, **W. A. Gawrilowa** und **A. A. Krassowski**, *Der Einfluß von Fremdmolekülen auf das Absorptionsspektrum und die Fluorescenz von Magnesiumphthalocyanin und Chlorophyll in Lösung*. Vff. führen die Verringerung der Fluorescenz einer Chlorophyll-Lsg. in Toluol bei Evakuierung u. deren erneutes Ansteigen beim Einlassen von Luft nicht mehr wie in der vorhergehenden Arbeit (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 66. [1949.] 1133) auf O<sub>2</sub> zurück, sondern auf den Feuchtigkeitsgeh. der Luft. In ihren Verss. mit Phäophytin (I), Phthalocyanin (II) u. Mg-II sehen Vff. eine Bestätigung ihrer Vorstellung über die Koordinationsbindung des aktivierenden Zusatzes an das Zentralatom; denn sowohl I, das sich von Chlorophyll nur durch das Fehlen von Mg unterscheidet, wie II zeigen weder beim Evakuieren

noch beim Einlassen von Luft eine Änderung der Fluoreszenzintensität u. des Absorptionsspektr., während sich die Mg-II-Lsg. ganz ähnlich wie die Chlorophyll-Lsg. verhält. Zur Gewinnung einer genügend konz. Mg-II-Toluol-Lsg. lösten Vff. Mg-II zuerst in Ae., die erhaltene Lsg. in Toluol u. dampften den Ae. im Vakuum ab. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 261—64. 11/1. 1950. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 400

**Reinhard Mecke und Albert Reuter, Dielektrische Präzisionsmessungen an Lösungen assoziierender Stoffe.** 5. Mitt. *Dipolmoment und Assoziation von Alkoholen und substituierten Phenolen.* (4. vgl. C. 1950. I. 1465.) Messungen der DE. an verd. Lsgg. in CCl<sub>4</sub> sowie an den reinen Fl. ergaben bei 20° folgende Werte für das Dipolmoment  $\mu_0$  bei unendlicher Verdünnung bzw.  $\mu_1$  in der reinen Fl. (letzteres in Klammern): *Methanol* 1,69 (2,87), *A.* 1,73 (2,89), *n-Butanol* 1,79<sub>3</sub> (2,98), *n-Octanol* 1,80 (2,71), *Phenol* 1,40 (2,21), *p-Kresol* 1,43 (2,35), *o-Kresol* 1,29 (1,60), *o-Chlorphenol* 1,00 (1,46), *o-Oxyacetophenon* 2,86 (3,10), *Guajakol* 2,35 (2,33), *Salicylaldehyd* 2,78 (2,80), *Salicylsäuremethylester* 2,40 (2,23), *o-Nitrophenol* 3,01, *Nitrobenzol* 3,84 (3,97), *Benzaldehyd* 2,89 (2,77). Die Auswertung erfolgte nach ONSAGER. Bei den Alkoholen konnte mit Benutzung der spektroskop. bestimmten Assoziationskonstanten das OH-Bindungsmoment in den Assoziationskomplexen abgeschätzt werden. Es ist etwa halb so groß wie das Moment des freien Einermoleküls. Der Unterschied zwischen ausgeprägter Assoziation durch H-Brücken u. bloßer Dipol-Dipol-Wechselwrkg. kommt in der Konzentrationsabhängigkeit des Dipolmoments deutlich zum Ausdruck u. wird an den Phenolderivv. demonstriert. Nitrobenzol u. Benzaldehyd sind typ. Vertreter reiner Dipolwechselwirkungen. In weiteren Messungen wurden an n-Butanol die Temperaturabhängigkeit u. der Lösungsmiteleinfl. (CCl<sub>4</sub>, Bzl., Cyclohexan) auf die Assoziation untersucht. (Z. Naturforsch. 4a. 368—78. Aug. 1949. Freiburg i. Br., Univ., Inst. für physikal. Chem.) W. MATER. 400

**Charles M. Judson und Martin Kilpatrick, Der Einfluß der Substituenten auf die Dissoziationskonstanten substituierter Phenole.** 1. Mitt. *Experimentelle Messungen in wässrigen Lösungen.* Es wird die Konstruktion eines photoelektr. Colorimeters beschrieben u. dessen Anwendung auf Präzisionsmessungen des Verhältnisses  $K_{AB}$  der Dissoziationskonstanten bei 25° in wss. Lsg. eines Nitrophenolindicators u. jeweils eines anderen substituierten Phenols besprochen. Die möglichen Fehlerquellen bei der Durchführung dieser Meth. werden aufgezeigt. Die thermodynam. Dissoziationskonstanten u. das Verhältnis  $K_{AB}$  zwischen der Dissoziationskonstante eines substituierten Phenols u. der des Phenols für 12 substituierte Phenole (*o*-, *p*-, *m*-Nitro-; 2,5- u. 3,4-Dinitro-; *o*-, *m*- u. *p*-Chlor-; *o*-Brom-, *p*-Fluor-, 2,4-Dichlorphenol u. *m*-Nitromesitol) werden aus diesen Daten berechnet. Die erhaltenen Werte werden mit denen aus früheren Messungen verglichen u. die Abweichungen diskutiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3110—15. Sept. 1949. Pennsylvania, Univ., Dep. of Chem. and Chem. Eng.) NIEMITZ. 400

**Charles M. Judson und Martin Kilpatrick, Der Einfluß der Substituenten auf die Dissoziationskonstanten substituierter Phenole.** 2. Mitt. *Berechnungen nach der elektrostatischen Theorie.* (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. benutzen die von SAEMOUSAKIS (J. chem. Physics 12. [1944.] 277) eingeführte Modifikation der KIRKWOOD-WESTHEIMER-Meth. (C. 1938. II. 4052) der Berechnung des Verhältnisses der Dissoziationskonstante einer substituierten Säure zu der der unsubstituierten Säure, um die Werte für *m*- u. *p*-substituierte Phenole u. Benzoesäuren zu berechnen. Unter Benutzung einer gleichbleibenden Reihe von Voraussetzungen ist es möglich, die Parameter so anzupassen, daß Übereinstimmung zwischen den berechneten u. den beobachteten Werten für wss. Lsgg. von *m*-substituierten Phenolen u. von *m*-substituierten Benzoesäuren erzielt werden konnte. Die Differenzen bei den *p*-substituierten Säuren können als ein Maß für eintretende Resonanzeffekte angesehen werden. Einem Vorschlag von JENKINS (C. 1939. II. 1039 u. 2323) folgend, werden die Werte für das Verhältnis der Dissoziationskonstanten in Beziehung gesetzt zu der durch den Dipol des Ringkohlenstoffatoms hervorgerufenen Feldstärke. Abweichungen von dieser Beziehung bei entsprechenden *o*-, *m*- oder *p*-substituierten Säuren können qualitativ zurückgeführt werden auf Resonanz- u. Chelatbindungseffekte. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3115—20. Sept. 1949. Pennsylvania, Univ., Dep. of Chem. and Chem. Eng.) NIEMITZ. 400

**Miles V. Sullivan und Herschel Hunt, Verbrennungswärmen.** 4. Mitt. *Verbrennungswärmen von fünf aromatischen Aminen.* (3. vgl. C. 1946. I. 720.) Unter Benutzung des von MILLER u. HUNT modifizierten Calorimeters (l. c.) werden die Verbrennungswärmen folgender Amine bestimmt: *8-Oxychinolin* 1064,9 ± 0,2 kcal/Mol; *5-Nitro-*o*-toluidin* 910,44 ± 0,30; *3-Nitro-*p*-toluidin* 915,12 ± 0,12; *p-Aminoacetophenon* 1129,7 ± 0,2 u. *Äthyl-*p*-aminobenzoat* 1122,1 ± 0,2. (J. phys. Chem. 53. 497—500. April 1949. Lafayette, Ind., Univ.) SCHÜTZA. 400

C. Bokhoven, J. C. Schoone und J. M. Bijvoet, *Über die Kristallstruktur von Strychninsulfat und -selenat*. 2. Mitt. [0 1 0]-Projektion und Strukturformel. (1. vgl. Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 50. [1947.] 825.) Vff. berichten kurz über die FOURIER-Synth. der Elektronenverteilung in der [0 1 0]-Projektion von Strychninsulfat. Die FOURIER-koeffizienten wurden aus den photometr. gemessenen Intensitäten der WEISENBERG-Diagramme hergeleitet. Ihre Vorzeichen wurden erhalten durch einen Vgl. der Struktur-faktoren des Sulfats u. des hiermit isomorphen Selenats. Auf Grund des Elektronen-dichtediagramms wurde ein Modell für das Strychninsulfat vorgeschlagen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 51. 990. 1948. Utrecht, Rijksuniv., Van't Hoff Labor.)

GOTTFRIED. 400

C. Bokhoven, J. C. Schoone und J. M. Bijvoet, *Über die Kristallstruktur von Strychninsulfat und -selenat*. 3. Mitt. [0 0 1]-Projektion. (2. vgl. vorst. Ref.) Es wird kurz über eine FOURIER-Analyse von Strychninsulfat u. -selenat mit Projektion parallel [0 0 1] berichtet. Die Projektion bzw. die Elektronendichte ist wiedergegeben. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Strukturamplituden ist gut. Die genauen Einzelheiten der Struktur sollen später veröffentlicht werden. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 120—21. Febr. 1949.)

GOTTFRIED. 400

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

R. O. Clinton und S. C. Laskowski, *Darstellung von Methylestern*. Vff. stellen in guten Ausbeuten Methylester her mit Methylendichlorid oder Äthylendichlorid (I) als Lösungsm., wobei sich die Wahl nach dem Kp. des darzustellenden Esters richtet u. I bevorzugt wird. Sie verwenden pro Mol einer aliph. Carboxylgruppe 3 Mol Methanol, 300 ml I u. 3 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei aromat. Carboxylgruppen werden 15 ml der letzteren benötigt. Das Gemisch wird 6—15 Stdn. am Rückfluß gekocht, der Fortschritt der Veresterung gibt sich in der Ausbildg. einer oberen Schicht aus W., Methanol u. Schwefelsäure zu erkennen. Das gekühlte Reaktionsgemisch wird mit W. u. Soda gewaschen u. I abdestilliert. Die Darstellungsweise ist nicht beschränkt auf unempfindlichere Säuren; Anwendung eines milderer Katalysators, wie Äthansulfonsäure (II), an Stelle der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> führt auch hier zum Ziel (pro Mol Carboxylgruppe 0,5—1 ml II).

Versuche: *Cyclohexylestigsäuremethylester*, Kp.<sub>18</sub> 64—65°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4450. — *Adipinsäuremethylester*, Kp.<sub>13</sub> 113—115°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4265. — *Benzoesäuremethylester*, Kp. 80—80,5°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5155. — *Cumarin-3-carbonsäuremethylester*, F. 114—115°. — *Salicylsäuremethylester*, Kp.<sub>14</sub> 104—105°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5360. — *2,4-Dinitrophenylestigsäuremethylester*, F. 82—83°. — *Brenztraubensäuremethylester*, Kp. 136—140°, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,4046. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3135—36. Sept. 1948. New York, Rensselaer, Sterling-Winthrop Res. Inst.)

SCHIPKE. 450

N. R. Campbell und E. P. Taylor, *Die Darstellung von Estern*. Das Verf. von CLINTON u. LASKOWSKI (vgl. vorst. Ref.) zur Darst. von Methylestern wird auf die Darst. der Ester anderer Alkohole u. Säuren ausgedehnt.

Versuche (Ausbeute in [ ]): Folgende Ester werden durch 15std. Kochen von 1 Mol aliph. Säure u. 3 Mol des entsprechenden Alkohols in 300 cm<sup>3</sup> Äthylendichlorid bei Ggw. von 3 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt: *Sebacinsäuredimethylester*, Kp.<sub>12</sub> 164—168° [89%]; *Diäthylester*, Kp.<sub>25</sub> 192—197° [80—84%]; *Diisopropylester*, Kp.<sub>10</sub> 181—183° [55%], neben viel *Monoisopropylester*; *Di-n-butylester*, Kp.<sub>11</sub> 216—220° [92%]; *Di-tert.-butylester* entsteht nicht, statt dessen *Olefinbildung*. — *Oxalsäuredimethylester*, F. 51°, Kp. 163° [44—47%]; *Diäthylester*, sowohl aus hydratisierter als auch wasserfreier Oxalsäure sowie auch bei halber Menge A., Kp. 182—192° [48—51%]. — *Citronensäuretrimethylester*, F. 79° [56%]; *Triäthylester*, aus absol. A., Kp.<sub>2</sub> 136—138° [55%], aus 95% ig. A., Kp.<sub>12</sub> 179 bis 180° [40%], aus Industriesprit, Kp.<sub>10</sub> 176—178° [35%]; *Tri-[-β-chloräthyl]-ester*, Kp.<sub>0,5</sub> 215—216° [32%]; *Tri-[-β-bromäthyl]-ester*, Kp.<sub>0,4</sub> 226—228° [30%]; *Tri-n-butylester*, Kp.<sub>6,5</sub> 170—172° [65%]. — *Weinsäurediäthylester*, Kp.<sub>12</sub> 158—160° [39—41%]. — *Undecyl-(9)-säurediäthylester*, Kp.<sub>137</sub> 137—139° [88%]. — *p-Methoxyphenylpropionsäuremethylester*, F. 38°, Kp.<sub>16</sub> 154—156° [86%]. — *m-Methoxyphenylpropionsäuremethylester*, F. 29 bis 30°, Kp.<sub>16</sub> 154—156° [76%]. — *p-Oxybenzoesäuremethylester*, bei Ggw. von 15 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Mol Säure, F. 128° [85%]. — *Zimtsäuretetrahydrofurfylester*, Kp.<sub>11</sub> 207—209° [67%]. — *Piperonylsäuremethylester*, bei Ggw. von 15 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie vorst., F. 52°, Kp.<sub>11</sub> 146° [71%]. — An Stelle des *Benzoesäurebenzylesters* entsteht hauptsächlich *Dibenzyläther*. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 229—30. April 1950. Ware, Herts., Allen and Hanburys Ltd., Org. Chem. and Res. Depp.)

REISNER. 450

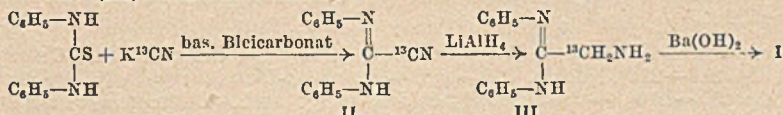
J. R. Dice und J. N. Bowden, *Eine neue Methode für die Darstellung von α-Bromestern*. Vff. stellen fest, daß die Rk., die mit Metallsalzen von Carbonsäuren u. Cl<sub>2</sub> bzw. Br<sub>2</sub> unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung zu Alkyl- oder Arylhalogeniden (vgl. KLEINBERG, C. 1948.

II. 570) führt, bei Anwendung der trockenen *K-Salze der Alkylmalonsäuremonoäthylester*

u. Br in CCl<sub>4</sub> die entsprechenden  $\alpha$ -Bromcarbonsäureester liefert:  $R \cdot CH \begin{matrix} \text{CO}_2C_2H_5 \\ \text{COOK} \end{matrix} + Br_2 = R \cdot CHBr \cdot CO_2C_2H_5 + KBr + CO_2$ .

Versuche (Ausbeute berechnet auf Alkylmalonsäurediäthylester in [ ]): *K-Salze der Alkylmalonsäuremonoäthylester*, aus äquimol. Mengen Alkylmalonsäurediäthylestern (aus Malonester u. Alkylhalogenid) u. KOH in absol. A., 4—12std. Stehen, Abfiltrieren vom Di-K-Salz u. Abdest. des A., zuletzt im Vakuum. — Folgende Ester werden aus äquimol. Mengen der *K-Salze* u. Br<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>, Abfiltrieren von KBr, Entfernen von CCl<sub>4</sub> im Luftstrom u. Dest. unter vermindertem Druck als zu Tränen reizende Fl. erhalten: *Bromessigsäureäthylester*, Kp.<sub>749</sub> 165—168° [23%], neben dem durch Substitution unter HBr-Entw. entstehenden *Dibromessigsäureäthylester*, Kp.<sub>749</sub> 185—192° [20%]. —  $\alpha$ -*Brombuttersäureäthylester*, Kp.<sub>745</sub> 177—180° [36%]. —  $\alpha$ -*Bromcapronsäureäthylester*, Kp.<sub>748</sub> 208 bis 209°;  $n_D^{25}$  1,4468;  $D_4^{25}$  1,2210 [67%]. —  $\alpha$ -*Bromisovaleriansäureäthylester*, Kp.<sub>754</sub> 185 bis 187°;  $n_D^{25}$  1,4392;  $D_4^{25}$  1,2325 [30%]. —  $\alpha$ -*Bromcyclohexylsuccinsäureäthylester*, Kp.<sub>13</sub> 133 bis 136°;  $n_D^{25}$  1,4708;  $D_4^{25}$  1,1466 [45%]. —  $\alpha$ -*Brom- $\beta$ -phenylpropionsäureäthylester*, Kp.<sub>15</sub> 155—159°;  $n_D^{25}$  1,5180 [80%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3107—08. Sept. 1949. Univ. of Texas, Chem. Labor.) REISNER. 800

G. Ehrensvärd und R. Stjernholm, Ein einfacher Weg zum an der Methylengruppe markierten Glykokoll. Ausgehend von K<sup>13</sup>CN wurde NH<sub>2</sub>·<sup>13</sup>CH<sub>2</sub>COOH (I) dargestellt: Die auf K<sup>13</sup>CN bezogene Ausbeute betrug 50%. Überraschend war die Erhaltung der Amidinstruktur bei der Red. II → III mit LiAlH<sub>4</sub>. Die Hydrolyse des *Glycin-N,N'-diphenylamidin* (III) verlief mit konz. HCl bei 100° sehr langsam.



Versuche: *N,N'-Diphenylcyanformamidin* (II), 7 g KCN (95% ig. mit 5% <sup>13</sup>C) in 20 ml W. + 30 g bas. Bleicarbonat, 20 g Diphenylthioharnstoff in 50 ml 95% ig. A., 1std. Erhitzen auf 50—55°. Nach Abkühlen a. filtrieren u. extrahieren mit 200 ml sd. A., hellgelbe Platten, F. 139°; Ausbeute 90%. — III, C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>: Zur Lsg. von 16 g LiAlH<sub>4</sub> in 500 ml wasserfreiem Ae. gibt man bei Zimmertemp. innerhalb 2 Stdn. eine Lsg. von 19 g II in 300 ml wasserfreiem Ae. (Red. unter N<sub>2</sub>). Nach Abkühlen auf 0° fügt man tropfenweise 500 ml W. hinzu u. extrahiert nach Abtrennung der Äthylätherschicht die wss. Phase 3mal mit 100 ml Äthyläther. Aus den vereinigten Äthylätherauszügen 17,5 g III, Kristalle aus PAe., F. 112°. — I, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>2</sub>: 16,5 g III werden mit 80 ml 10% ig. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Extraktion mit Ae., Entfernung der Ba<sup>++</sup> durch 10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle; Ausbeute 3,8 g. F. des *Äthylesterchlorhydrats* 143°. Gesamtglykokoll-C: 2,17% <sup>13</sup>C, Carboxyl-C: 0,01% <sup>13</sup>C. (Acta chem. scand. 3. 971—74. 1949. Stockholm, Univ., Wenner-Gren Inst., Dep. of Physiol. Chem.) K. F. MÜLLER. 940

Marvin D. Armstrong, Die Beziehung zwischen Homoserin und seinem Lacton. Es werden die Beziehungen zwischen *Homoserin* ( $\alpha$ -Amino-*oxybuttersäure*) (I),  $\alpha$ -Aminobutylolacton (II) u. *Homoserindiketopiperazin* (III) untersucht. Vf. findet, daß I in bas. u. neutraler Lsg. beständig ist, sich in saurer Lsg. jedoch im Gleichgewicht mit II befindet, wobei sich mit fallendem p<sub>H</sub> das Gleichgewicht nach II hin verschiebt. II bildet in bas. Lsg. I; in verd. (1% ig.) Lsgg. von II, die mehr als 1 Mol Säure/Mol II enthalten, bildet sich ein Gleichgewicht zwischen II u. I aus; in konz. neutralen u. schwach sauren Lsgg. werden I u. III nachgewiesen. Die polarimet. Unters. von opt.-akt. I u. II zeigen, daß L-I sich gegenüber Säure u. Alkali wie andere natürliche Aminosäuren verhält. Bei Ggw. von 1 Mol Base/1 Mol L-II tritt Ringöffnung unter Bldg. eines I-Salzes ein; mit fallendem p<sub>H</sub> tritt bei Ggw. von 1 Mol Säure/1 Mol L-II ein negatives Maximum der Drehung auf. I u. II zeigen in saurer Lsg. Mutarotation, wobei die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung mit wachsender Säurekonz. zunimmt.

Versuche: L-I, L-II-*Hydrobromid*, die entsprechenden D-L-*Verb.*, sowie inakt. III werden nach dem Verf. von ARMSTRONG (C. 1948. II. 1179) dargestellt. Die Löslichkeit für D-L-I wird bei 30° zu 125 g/100 g W., für L-I zu 110 g/100 g W. bestimmt. — *Meso*-III, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, beim mehrstd. Stehen von wss. D-L-II-Hydrobromidlsg. mit NaHCO<sub>3</sub>, Eindampfen, Lösen in W. u. Versetzen mit absol. A., Parallelogramme aus heißem W. u. Fällen mit A., F. 197—200°; im Filtrat wird nach Verdünnen mit absol. A. u. mehrtägigem Stehen D-L-I, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, Nadeln, F. 183—185° (Zers.), erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3399—3402. Okt. 1949. Salt Lake City, Utah, Univ., Coll. of Med., Labor. for the Study of Hereditary and Metabol. Disorders and the Depp. of Biol. Chem. and Med.)

Roger Pajeau, *Das Eisen (III)-chlorid bei der Kondensation von Alkoholen mit einigen aromatischen Verbindungen.* (Vgl. C. 1949. II. 969.) Im Gegensatz zu anderen Beobachtungen wird festgestellt, daß FeCl<sub>3</sub> die Kondensation zwischen prim. u. sek. Alkoholen u. Benzolhomologen begünstigt. Eine aus 2 Mol der arom. Verb., 1/3 Mol Alkohol u. 40 g FeCl<sub>3</sub> bestehende Mischung wird mäßig 1 Stde. zum Sieden erhitzt, mit W. versetzt, im Vakuum filtriert, dekantiert u. gereinigt. Die Ausbeute an Monoalkylderiv. kann 80% des auf den Alkohol bezogenen Wertes erreichen. Auf die angegebene Weise werden kondensiert: Toluol mit Isopropyl-, Isobutyl- u. Benzylalkohol; Äthylbenzol, *m*-Xylol, Anisol u. Phenetol mit Isobutylalkohol; *m*-Kresolmethyläther mit *tert*-Butylalkohol. Die Kondensationsprodd. (*o*-, *m*- u. *p*-Cymol, *m*- u. *p*-*tert*-Butyltoluol, Benzyltoluol, *p*-*tert*-Butyläthylbenzol, *symm*-*tert*-Butylxylyl, *p*-Methoxy-*tert*-butylbenzol, *p*-Äthoxy-*tert*-butylbenzol, isomere *tert*-Butyl-*m*-kresolmethyläther) werden durch ihre RAMAN-Spektren gekennzeichnet. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 590—91. Juli/Aug. 1949. Poitiers, Fac. des Sci., Labor. de Chimie minérale.)

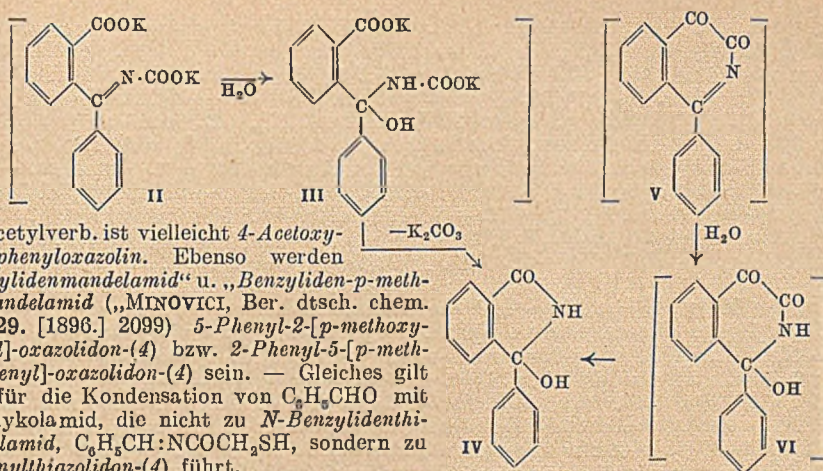
WESLY. 1020

Peter P. T. Sah, John F. Oneto, Ewald Rohrmann und E. C. Kleiderer, *Derivate von Bis-[4-aminophenyl]-sulfon.* 2. Mitt. *Kondensation von Bis-[4-aminophenyl]-sulfon mit einigen aromatischen Aldehyden.* (1. vgl. C. 1949. II. 769.) Es wird ein Überblick über die bekannten Mono- u. Dianile aus Bis-[4-aminophenyl]-sulfon (I) gegeben. Nach Umsatz von Aceton mit *o*-Chlorbenzaldehyd (II), *p*-Chlorbenzaldehyd (III), 2,4-Dichlorbenzaldehyd (IV) u. 3,4-Dichlorbenzaldehyd (V) zu den entsprechenden substituierten Benzalacetonen u. deren Prüfung auf ihre biol. Wirksamkeit wurde I mit II, III, IV, V u. 2-Oxy-1-naphthaldehyd kondensiert. Über die Wirksamkeit der Reaktionsprodd. auf verschied. Erreger wird berichtet.

Versuche: *o*-Chlorbenzaldehyd (II), aus *o*-Toluidin über *o*-Chlortoluol u. *o*-Chlorbenzalchlorid, Kp. 213—215°, Nadeln, F. 9—11°. — Ebenso *p*-Chlorbenzaldehyd (III), Plättchen, F. 47°, Kp. 213—215°. — 2,4-Dichlorbenzaldehyd (IV), aus 2,4-Dinitrotoluol über 2-Nitro-4-aminotoluol, 2-Nitro-4-chlortoluol, 2-Amino-4-chlortoluol, 2,4-Dichlortoluol u. 2,4-Dichlorbenzalchlorid, Prismen, F. 72°. — Ebenso 3,4-Dichlorbenzaldehyd (V), aus 3-Nitro-4-aminotoluol, Plättchen, F. 43—44°. — 2-Oxy-1-naphthaldehyd, aus Essigester prismat. Nadeln, F. 80—82°. — Bis-[4-*o*-chlorbenzalamino-phenyl]-sulfon, C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, 12,4 g Bis-[4-aminophenyl]-sulfon (I) wurden unter Erwärmen in absol. A. gelöst u. zu 2 Mol II in absol. A. gegeben. Das Gemisch wurde 1 Stde. gekocht. Nach Stehen über Nacht wurde der Nd. abgetrennt u. aus 95%ig. A. umkrist., blaßgelbe kleine Prismen, F. 68—71°; Ausbeute 75%. — Ebenso wurden dargestellt: Bis-[4-*p*-chlorbenzalamino-phenyl]-sulfon, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>S, blaßgelbe kleine Prismen aus 95%ig. A., F. 230—232°; Ausbeute 72%. — Bis-[4-*o*,*p*-dichlorbenzalamino-phenyl]-sulfon, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S, blaßgelbe Nadeln aus 95%ig. A., F. 210—215°; Ausbeute 78%. — Bis-[4-*m*,*p*-dichlorbenzalamino-phenyl]-sulfon, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>S, gelbe dicke Platten aus Essigester-Bzl., F. 78°; Ausbeute 50%. — Bis-[1-(2'-oxy-1-naphthal)-aminophenyl]-sulfon, C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S, gelbe Nadeln, F. 235° (A.); Ausbeute 85%. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 141—46. März 1949. San Francisco, Calif., Univ. Med. School and Coll. of Pharmacy, u. Indianapolis, Ind., Eli Lilly Res. Labor.)

HILDEGARD BAGANZ. 1040

W. Davies, T. H. Ramsay und E. R. Stove, *Einige Folgerungen aus der Additionseigenschaft der aktivierten Azomethingruppe.* Nach BANFIELD u. Mitarbeitern (Austral. J. Sci. Res. 1A. [1948.] 330) geben *N*-Acylketimine, CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>:NCOR<sub>3</sub>, oder *N*-Carbalkoxyketimine dann krist. Additionsverb. mit Aminen, Alkoholen u. Thiolen (z. B. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>·NHC(O)CH<sub>3</sub>), wenn R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> arom. Reste sind. Bei Vorliegen eines Naphthylrestes tritt ster. Hinderung auf, bei Vorliegen einer aliph. Gruppe können sich die Ketimine verhalten, als ob sie in der Form R<sub>1</sub>CH:CR<sub>2</sub>NHCOR<sub>3</sub> vorlägen. *N*-Acylaldimine werden mindestens so reaktionsfähig sein wie die entsprechenden Ketimine. — Diese Tatsachen erklären die Bldg. von 3-Oxy-3-phenylphthalimidin (IV) bei der KMnO<sub>4</sub>-Oxydation von 1-Phenylisochinolin (I): Das prim. Oxydationsprod. von I ist ein Arylphenylketimin II, das durch Wasseranlagerung III u. daraus durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung u. Ringschluß IV bildet; auch V u. VI könnten Zwischenprodd. der Oxydation sein. Ebenso wird die Erklärung für die Bldg. von Phthalimid aus Isochinolin in Ggw. von MgSO<sub>4</sub> sein (siehe nachst. Formel). — Das von FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 29. [1896.] 213) aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO u. Acetaldehydcyanhydrin erhaltene „Benzylidenlactamid“, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH:NCOCH(OH)CH<sub>3</sub>, wird 2-Phenyl-5-methylloxazolidon-(4) (VII) sein, denn eine OH-Gruppe kann nicht nachgewiesen werden u. Piperidin oder Alkohole werden nicht addiert u. Mg in sd. CH<sub>3</sub>OH wirkt nicht ein, so daß eine akt. Azomethingruppe nicht vorliegen kann; außerdem spricht das Infrarotspekt. für die Konst. VII. Ebenso ist das „Benzylidenmandelamid“ (MICHAEL u. JEANPRÉTRE, Ber. dtsh. chem. Ges. 25. [1892.] 1682) 2,5-Diphenylloxazolidon-(4).



Die Acetylverb. ist vielleicht 4-Acetoxy-2,5-diphenyloxazolone. Ebenso werden „Anisylmandelamid“ u. „Benzyliden-p-methoxymandelamid“ („MINOVICI, Ber. deutsch. chem. Ges. 29. [1896.] 2099) 5-Phenyl-2-[p-methoxyphenyl]-oxazolidon-(4) bzw. 2-Phenyl-5-[p-methoxyphenyl]-oxazolidon-(4) sein. — Gleiches gilt auch für die Kondensation von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  mit Thioglykolamid, die nicht zu *N*-Benzylidenthio-glykolamid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NCOCH}_2\text{S})\text{H}$ , sondern zu 2-Phenylthiazolidon-(4) führt.

Versuche: 3-Oxy-3-phenylphthalimidin (IV),  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ , aus 1 g 1-Phenylisochinolin (I) in viel W. durch 2std. Zugabe von 2 g  $\text{KMnO}_4$  in W. auf dem sd. Wasserbad; Ausbeute 0,7 g; Nadeln, F. 165°; wenig lösl. in kaltem W., lösl. in heißem W., Mineralsäuren u. NaOH, unlösl. in  $\text{NH}_4\text{OH}$ . — *N*-Propionylbenzhydrylamid,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$ , aus Diphenyl-N-propionylketimin durch Erwärmen mit Mg +  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Abdest. des  $\text{CH}_3\text{OH}$  u. Zugabe von 40%ig.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; aus Leichtbenzin Platten, F. 144,5°. Hydrolyse durch 4std. Erhitzen mit verd. HCl; die erhaltene Base liefert mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  *N*-Benzoylbenzhydrylamid, F. 172—174°. — Lacto-p-toluididiphenylurethan,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , aus Lacto-p-toluidid u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$  im Rohr bei 100°, F. 150—151° (A.). — 2-Phenyl-5-methyloxazolidon-(4) (VII), aus Acetaldehydcyanhydrin in Ae. u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  durch 1 monatige Rk. bei n. Temp. oder in besserer Ausbeute durch 4std. Erhitzen von Lactamid mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  auf 120—150°; aus W. oder Bzn. Nadeln, F. 133—134°. — 2,2-Diphenyl-5-methyloxazolidon-(4),  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , aus Lactamid u. der doppelten Menge Diphenylketimin durch 10std. Rk. bei 140°; aus A. Nadeln, F. 183—184°. — 2,5-Diphenyloxazolidon-(4),  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , aus Mandelsäurenitril u.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  in Ae. in 4tägiger Rk. bei Zimmertemp. u. Zugabe von Spuren Alkali; aus A. u. danach aus Bzn. Nadeln, F. 203—204°. — 2-Phenylthiazolidon-(4),  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ONS}$ , entsteht aus  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  durch Zugabe zu Thioglykolamid bei 52°; aus Bzl. Platten, F. 87 bis 88°; umkristallisierbar auch aus W., wenn schnell gearbeitet wird, andernfalls wird Dithiodiglykolamid,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , gebildet, F. 161,5—162,5°. — 2,2-Diphenylthiazolidon-(4),  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ONS}$ , aus etwas überschüssigem Diphenylketimin durch 5minütiges Erhitzen mit Thioglykolamid auf 180° in Ggw. von Spuren Dimethylaminhydrochlorid u. Ausziehen mit Xylol; aus Bzl. Nadeln, F. 227—228°. — Die Infrarotspektren einiger Verbb. werden erläutert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2633—37. Okt. Melbourne, Univ., Organ. Chem. Labor.)

NITZSCHKE. 1060

M. E. Blumer und E. Sorkin, Zur Spaltung von  $\beta$ -Ketodicarbonsäureestern. Vff. stellen fest, daß nichtenolisierungsfähige disubstituierte Malonester bei der Verseifung Säurespaltung, enolisierungsfähige monosubstituierte Malonester Ketonspaltung erleiden, doch wird als Ursache der beobachteten Säurespaltung auch die bekannte Schwerverseifbarkeit der tert. Estergruppe infolge ster. Hinderung in Betracht gezogen. So entsteht bei Umsetzung von 2-Methyl-5-nitrobenzoylchlorid (I) mit *Na*-Butylmalonester u. saurer, neutraler oder alk. Verseifung des entstehenden 2-Methyl-5-nitrobenzoyl-*n*-butylmalonsäurediäthylesters (III) bzw. dessen Reduktionsprod. 2-Methyl-5-aminobenzoyl-*n*-butylmalonsäurediäthylester (II) nicht durch Ketonspaltung das zu erwartende Keton, sondern durch Säurespaltung 2-Methyl-5-nitrobenzoesäure bzw. 5-Amino-2-methylbenzoesäure (vgl. ERLENMEYER u. Mitarbeiter, C. 1948. I. 475). Bei Wiederholung dieser Verss. mit dem 2-Methyl-5-nitrobenzoylmalonsäurediäthylester erhalten Vff. bei der Verseifung infolge Ketonspaltung fast quantitativ 2-Methyl-5-nitroacetophenon.

Versuche: 2-Methyl-5-nitrobenzoylchlorid (I), beim  $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen der Säure mit der 3fachen Menge  $\text{SOCl}_2$ , F. 58—59°; 82% (Ausbeute). — 2-Methyl-5-nitrobenzoylmalonsäurediäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}$ , beim Einrühren von I in absol. Bzl. in eine Suspension von *Na*-Malonester in Bzl., 2tägigem Stehen, Ansäuern mit verd. HCl, Abtrennen der Benzolschicht u. Dest. im Hochvakuum; Öl,  $K_{p_{0,02}}$  174°; 64%. — 2-Methyl-5-nitrobenzoyl-*n*-butylmalonsäurediäthylester (III),  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$ , aus I + *Na*-Butylmalonester

wie vorst.; Öl, Kp.<sub>0,5</sub> 198—200°; 53%. — 2-Methyl-5-aminobenzoyl-n-butylmalonsäure-diäthylester (II), C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>O<sub>5</sub>N, aus III durch Hydrieren in A. bei Ggw. von RANEY-Ni; Prismen aus Ac.-PAe., F. 75—76°; 90%. — 2-Methyl-5-nitrobenzoesäure, aus III bei 3std. Erhitzen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + W. + Eisessig (2 : 1 : 6) auf 105—110°, F. 174—175° (91%), bzw. beim 1std. Erhitzen mit W. auf 250° im Rohr (78%), bzw. beim 3tägigen Schütteln mit 0,3nBa(OH)<sub>2</sub> (85%), bzw. beim Kochen mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 12%ig. HCl. — 5-Amino-2-methylbenzoesäure, bei Verseifung von II nach den vorst. Verfahren. — 2-Methyl-5-nitroacetophenon, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N, beim Erhitzen von 2-Methyl-5-nitrobenzoylmalonsäure-diäthylester mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + W. + Eisessig wie vorst.; Spieße aus PAe., F. 54—55°; 95%. Semicarbazon, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Nadelchen aus Pyridin + wenig HCl, F. 222—223° (Helv. chim. Acta 32. 2547—51. 1/12. 1949. Basel, Univ., Anst. für anorgan. Chem.)

REISNER. 1150

John Miller, Einige Mono- und Diguandinverbindungen. Zwecks Unters. auf baktericide Wrkg. wurden nachst. Verb. hergestellt: p-Acetamidophenylguanidindihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>, aus p-Aminoacetanilidhydrochlorid u. Cyanamid durch 3std. Erhitzen in A., Kristalle aus W., F. 269°. — p-Aminophenylguanidindihydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus vorst. Verb. durch 5std. Erhitzen mit 50%ig. HCl, Kristalle aus A., F. 303° (Zers.). — Analog m-Acetamidophenylguanidindihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>Cl, Kristalle aus A., F. 224—225°, u. m-Aminophenylguanidindihydrochlorid, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus A., F. 232° (Zers.). — m-Phenylendiguandinid-p-toluolsulfonat, C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, aus m-Aminophenylguanidindihydrochlorid u. Cyana mid in A. (5 Stdn.) mit sd. p-Toluolsulfonsäure, Kristalle aus W., F. 251—252°; das intermediär entstehende Dihydrochlorid krist. nicht. Dipikrat, C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>14</sub>N<sub>12</sub>, kleine Nadeln aus 2-Äthoxyäthanol u. W., F. 265° (Zers.). — p-Acetamidomethylphenylguanidinipikrat, C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>8</sub>N<sub>7</sub>, analog aus N-p-Aminobenzylacetamidhydrochlorid in n-Butanol, gelbe krist. Körner aus A., F. 205—207°. — p-Nitrobenzylguanidindihydrochlorid, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, analog aus p-Nitrobenzylaminhydrochlorid, cremefarbene Kristalle aus A., F. 210—211°. Pikrat, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>7</sub>, aus A., F. 193—194°. — p-Aminobenzylguanidindihydrochlorid, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, aus vorst. Hydrochlorid durch Hydrieren mit RANEY-Ni in 90%ig. A., aus konz. HCl, F. 260—265° (Zers.). — N<sup>1</sup>-D-Glucosyldiguandinipikrat, C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>N<sub>8</sub>, aus D-Glucosaminhydrochlorid u. Cyanamid in 60%ig. A. (5 Stdn.), lange glänzendgelbe Nadeln aus W., F. 189—190°. Oxim, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>12</sub>N<sub>9</sub>, analog aus dem Oximhydrochlorid in 90%ig. A. (4 Stdn.), kleine gelbe Nadeln aus W., F. 180—185° (J. chem. Soc. [London] 1949. 2722—23. Okt. Loughborough, Leicestershire, Brit. Chem. and Biol. Ltd., Central Res. Organisation.)

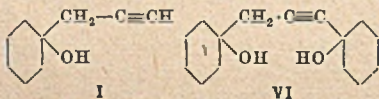
HANNS SCHMIDT. 1180

Saul G. Cohen, Henry T. Wolosinski und Paul J. Scheuer, α,β,β-Trifluorstyrol und α-Chlor-β,β-difluorstyrol. α,β,β-Trifluorstyrol (I) (Kp.<sub>75</sub> 68—70°, F. —23 bis —22°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4741) u. α-Chlor-β,β-difluorstyrol (II) (Kp.<sub>100</sub> 100—100,5°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5080) wurden durch Cl<sub>2</sub>-Abspaltung aus α,β-Dichlor-α,β,β-trifluoräthylbenzol (III) (Kp.<sub>38</sub> 92—94°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4766) bzw. aus α,α,β-Trichlor-β,β-difluoräthylbenzol (IV) (Kp.<sub>15</sub> 98—99°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5106) erhalten.

Versuche: Ba-Difluoracetat u. Na-Difluoracetat (V) wurden durch Oxydation von 1,2-Dichlor-3,3-difluor-1-propen dargestellt. — Chlordifluoracetylchlorid (Kp. 40°; das entsprechende Amid: F. 76,5°) wurde aus Na-Chlordifluoracetat u. PCl<sub>3</sub>, Trifluoracetylchlorid (VI) (entsprechendes Amid: F. 74—75°) aus Na-Trifluoracetat u. POCl<sub>3</sub> u. Difluoracetylchlorid (Kp. 32—35°) aus V u. PCl<sub>3</sub> erhalten. VI wurde mit Bzl. in Ggw. von AlCl<sub>3</sub> u. CS<sub>2</sub> zu α,α,α-Trifluoracetophenon (VII) (Kp.<sub>37</sub> 66—67°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4576) umgesetzt. Analog wurde α,α,α-Difluorchloracetophenon (VIII) (Kp.<sub>37</sub> 95—97°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4954) u. α,α-Difluoracetophenon (IX) (Kp.<sub>26-27</sub> 84—87°) dargestellt. VIII ergab mit PCl<sub>5</sub> α,α-Dichlor-β,β,β-trifluoräthylbenzol (X) (Kp.<sub>37</sub> 88—90°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4767), VIII lieferte IV u. IX α,α-Dichlor-β,β-difluoräthylbenzol (Kp.<sub>26-27</sub> 96—97°; n<sub>D</sub><sup>30</sup> 1,5046). X wurde mit SbF<sub>3</sub> zu α-Chlor-α,β,β-tetrafluoräthylbenzol (Kp.<sub>100</sub> 85—86°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4463) u. IV zu III fluoriert. Aus IV wurde durch Cl<sub>2</sub>-Abspaltung mit Zinkstaub II u. aus III Verb. I erhalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3439—40. Okt. 1949. Cambridge, Mass., Polaroid Corp., Chem. Res. Labor.)

SCHÄFF. 1410

H. B. Henbest, E. R. H. Jones und I. M. S. Walls, Untersuchungen über Acetylenverbindungen. 21. Mitt. Reformatski-Reaktionen mit Propargylbromiden. (20. vgl. C. 1950. I. 2105.) Anknüpfend an die zur Bldg. von I führende Umsetzung von Propargylbromid (II) mit Cyclohexanon in Ggw. von Zn (vgl. ZEILE u. MEYER, C. 1942. II. 891) untersuchen Vff. analoge Rkk. von II sowie von 1-Bromheptin-(2) (III) u. 3-Bromhezin-(1) (IV) mit verschied. Aldehyden u. Ketonen. Hauptprod. sind β,γ-dreifach ungesätt. Carbinole (bei den Aldehyden ~70%, bei den Ketonen ~40%). Daneben entstehen zu höchstens 10% Glykole vom Typ R—CHOH—CH<sub>2</sub>—C≡C—CHOH—R. Als Lösungsm. eignet sich bes. Tetrahydrofuran, zum Teil im Gemisch mit Äthyläther. Bei dieser Rk. läßt sich II,



binole (bei den Aldehyden ~70%, bei den Ketonen ~40%). Daneben entstehen zu höchstens 10% Glykole vom Typ R—CHOH—CH<sub>2</sub>—C≡C—CHOH—R. Als Lösungsm. eignet sich bes. Tetrahydrofuran, zum Teil im Gemisch mit Äthyläther. Bei dieser Rk. läßt sich II,



auch in Ggw. von aktiviertem Zn, nicht durch *Propargylchlorid* ersetzen. — Die  $\beta$ -*dreifach ungesätt. Carbinole*  $RR'COH-CH_2-C\equiv CH$  lassen sich durch Einw. von *2,4-Dinitrophenylhydrazinsulfat* (V) in Methanol charakterisieren, wobei die *2,4-Dinitrophenylhydrazone* der  $\alpha$ - $\beta$ -*ungesätt. Ketone*  $RR'C=CH-CO-CH_3$  gebildet werden. (Über Daten der Lichtabsorption vgl. Original.)

Versuche: Die für die REFORMATSKI-Rkk. erforderliche Zn-Wolle wird mit verd. HCl angeätzt u. nacheinander mit W., Methanol u. trockenem Ae. gewaschen. Nach Benzolzugabe u. Abdest. des meisten Bzl. werden II bzw. III oder IV u. das Keton bzw. der Aldehyd in einem geeigneten Lösungsm. zugesetzt, wobei die exotherme Rk. von selbst anspringt (gegebenenfalls  $HgCl_2$ -Zusatz). Nach kurzem Kochen am Rückfluß erfolgt Zers. mit Eis + 10% ig. Essigsäure sowie Äthylätherextraktion. — *3-[1'-Oxycyclohexyl]-propin-(I)* (I), nach dem Verf. von ZEILE u. MEYER (s. oben), aus Pentan Nadeln, F. 57°. — Aus dem Destillationsrückstand von I läßt sich das *Glykol* VI isolieren (F. 113°). Dieses kann durch Erhitzen mit  $Ba(OH)_2$  auf 170° bei 18 mm in I u. Cyclohexanon gespalten werden. — *2-Methylpentin-(4)-ol-(2)*,  $C_6H_{10}O$ , a) durch Zugabe einer in Dioxan gelösten Mischung von II u. Aceton zu Zn; 40% (Ausbeute); b) durch Zugabe von *Isobutylperoxyd* zu einer Lsg. von Na-Acetylid in fl.  $NH_3$ ; [19%]; Kp.<sub>756</sub> 124 bis 127°;  $n_D^{21}$  1,4381. — *Heptin-(1)-ol-(4)*,  $C_7H_{12}O$ , durch Zugabe einer Lsg. von II u. Butyraldehyd in Tetrahydrofuran zu Zn-Wolle, Kp.<sub>11</sub> 58—59°;  $n_D^{20}$  1,4443. *3,5-Dinitrobenzoat*,  $C_{14}H_{11}O_6N_2$ , aus Methanol Platten, F. 63°. — *Hepten-(5)-in-(1)-ol-(4)*,  $C_7H_{10}O$ , aus II, Crotonaldehyd u. Zn in Ae., Kp.<sub>15</sub> 61°;  $n_D^{19}$  1,4667; [67%]. — *4,8-Dimethylnonen-(7)-in-(1)-ol-(4)*,  $C_{11}H_{18}O$ , aus II, Methylheptenon ( $n_D^{22}$  1,4453) u. Zn in Tetrahydrofuran, Kp.<sub>0,03</sub> 53—54°;  $n_D^{22}$  1,4710. — *1-Phenylbutin-(3)-ol-(1)* (VII),  $C_{10}H_{10}O$ , aus II, Benzaldehyd u. Zn in Ae., Kp.<sub>0,4</sub> 72°;  $n_D^{20}$  1,5482. *p-Nitrobenzoat*,  $C_7H_5NO_2$ , aus Methanol blaßgelbe Nadeln, F. 134—135°. — *Benzylidenaceton*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, durch Zugabe von VII zu einer Lsg. von V in Methanol, F. 229°. — *1,5-Diphenylpentin-(2)-diol-(1,5)* (VIII),  $C_{17}H_{16}O_2$ . Aus dem Rückstand der Darst. von VII erhält man ein Gemisch der beiden Racemate; Trennung durch die verschied. Löslichkeit in Ae., F. 143—146° bzw. F. 105—108°. — *1,5-Diphenylpentadion-(1,5)*, durch Hydrierung des Isomeren-gemisches VIII in Essigester + Essigsäure in Ggw. von  $PtO_2$  u. anschließende Oxidation mit  $CrO_3$  in Essigsäure, aus PAc. sowie wss. Methanol Kristalle, F. 66—67°. — *2-Phenylpentin-(4)-ol-(2)* (IX),  $C_{11}H_{12}O$ , aus II, Acetophenon u. Zn in Tetrahydrofuran, Kp.<sub>0,1</sub> 77 bis 79°;  $n_D^{21}$  1,5406. — *4-Phenylpentin-(3)-on-(2)*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{17}H_{16}O_4N_4$ , aus IX u. V in Methanol, aus Essigester purpurrote Nadeln, F. 182°. — *1,1-Diphenylbutin-(3)-ol-(1)* (X),  $C_{16}H_{14}O$ , aus II, Benzophenon u. Zn in Tetrahydrofuran, Reinigung durch Chromatographieren an aktiviertem  $Al_2O_3$ , Dest. bei 85—90° (Badtemp.) u.  $10^{-5}$  mm;  $n_D^{20}$  1,5970. — *4,4-Diphenylbuten-(3)-on-(2)*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{22}H_{18}O_4N_4$ , aus Methanol + Essigester dunkelrote Kristalle, F. 155°. — *1-Bromheptin-(2)* (III), Darst. nach BARTLETT u. ROSEN (vgl. C. 1943. I. 1656), Kp.<sub>2</sub> 67°;  $n_D^{16}$  1,4572. — *1-Phenyl-octin-(3)-ol-(1)* (XI),  $C_{11}H_{18}O$ , aus III, Benzaldehyd u. Zn in Tetrahydrofuran, Kp.<sub>0,2</sub> 90°;  $n_D^{16}$  1,5320. — *1-Phenyl-octin-(1)-on-(3)*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{20}H_{22}O_4N_4$ , aus XI u. V in Methanol, aus Essigester dunkelrote Prismen, F. 162—163°. — *1,1'-Oxycyclohexylheptin-(2)*,  $C_{13}H_{22}O$ , aus III, Cyclohexanon u. Zn in Tetrahydrofuran, Kp.<sub>0,1</sub> 82°;  $n_D^{19}$  1,4913. — *3-Bromhexin-(1)* (IV),  $C_6H_5Br$ , durch Zugabe von in Ae. gelöstem  $PBr_3$  zu einer Mischung von *Hexin-(1)-ol-(3)* u. Pyridin bei  $-10^\circ$ , dann  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Verrihren bei Zimmertemp. u. Äthylätherextraktion, Kp.<sub>110</sub> 82—83°;  $n_D^{21}$  1,4731. — *1-Phenyl-2-propylbutin-(3)-ol-(1)* (XII),  $C_{13}H_{16}O$ , aus IV, Benzaldehyd u. Zn in Tetrahydrofuran, Kp.<sub>0,2</sub> 87—89°;  $n_D^{20}$  1,5232. — *4-Phenyl-3-propylbuten-(3)-on-(2)*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon*,  $C_{19}H_{20}O_4N_4$ , aus XII u. V in Methanol, aus Methanol + Essigester rote Nadeln, F. 186—187°. — Durch 24std. Erhitzen von XII mit  $HgSO_4$  u. 3% ig.  $H_2SO_4$  in Methanol erhält man neben unverändertem XII *Methyl-n-butylketon* u. *Benzaldehyd*. — *3-[1'-Oxycyclohexyl]-hexin-(1)*,  $C_{12}H_{20}O$ , aus IV, Cyclohexanon u. Zn in Tetrahydrofuran, Kp.<sub>0,01</sub> 54°;  $n_D^{16}$  1,4820. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2696—2700. Okt. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol., u. Manchester, Univ.) HENKEL. 1430

Richard Kuhn, Günter Quadbeck und Erich Röhm, *Zur Synthese des meso-Inosits*. Vff. bestätigen die von WIELAND u. WISHART angegebene Synth. des *meso-Inosits* (vgl. C. 1914. II. 534) durch katalyt. Hydrierung von *Hexaoxybenzol*, die von amerikan. Forschern (vgl. STETTEN u. DE WITT STETTEN, J. biol. Chem. 164. [1946.] 85; ferner ANDERSON u. WALLIS, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 2931) angezweifelt worden ist. Es kommt dabei — neben der Reinheit des Hexaoxybenzols — nur auf die Aktivität des Pd-Schwarz an. Die von WIELAND angegebene Vorschrift für die Darst. des Katalysators bürgt nach den Erfahrungen der Vff. für das Gelingen der Hydrierung. Erhöhung von Druck u. Temp. ist nicht notwendig. Die Synth. von WIELAND ist von den Vff. durch die unmittelbare Hydrierung des nunmehr gut zugänglichen u. weniger empfindlichen *Tetraoxy-*

chinons vereinfacht worden. Letztere Verb. entsteht durch cyclisierende Aldolkondensation von 3 Molen *Glyoxal* (in Form der Na-Bisulfit-Verb.) unter der Einw. von Mg-Hydroxyd + 0,33% KCN vom Gewicht der angewandten *Glyoxal-Bisulfit-Verbindung*.

**Versuche:** *Glyoxal-natriumbisulfit-monohydrat*, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Na · H<sub>2</sub>O, 11,6 kg techn. *Glyoxal-Lsg.* (10%ig.) werden mit 12 kg techn. Na-Bisulfit-Lsg. (35–38%ig.) versetzt u. nach dem Erkalten wird der Kristallbrei abgesaugt. Für die folgende Verarbeitung ist das Präp. genügend rein; Ausbeute 74–88%. — *Tetraoxychinon*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, 60 g der vorst. Verb. werden in 400 cm<sup>3</sup> W. von 50° gelöst u. mit einer 50° warmen Mg-Hydroxyd-suspension (aus 60 g Mg-Sulfat in 300 cm<sup>3</sup> W. u. 22,6 g NaOH in 100 cm<sup>3</sup> W.) + 0,2 g KCN (kleinere CN<sup>-</sup>-Zusätze wirken noch günstig, größere dagegen ungünstig!) versetzt. Die sich zunächst gelb, dann rot färbende Fl. wird zum Sieden erhitzt, der Mg-haltige Nd. abgesaugt, mit heißem W. gewaschen u. mit HCl-Gas (oder 2n HCl) behandelt, wobei die Temp. nicht über 45–50° steigen soll. Blauschwarze, metallglänzende Blättchen aus 2n HCl; Ausbeute 25–26%. — *Hexaoxybenzol*, aus Tetraoxychinon durch Red. mit ZnCl<sub>2</sub> bei Ggw. von Carboraffin entsprechend den Vorschriften von ANDERSON u. WALLIS (l. c.); Ausbeute 62%. — *meso-Inosit*, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, 2 g Tetraoxychinon (oder Hexaoxybenzol) werden mit 30 cm<sup>3</sup> W. u. 1 g Pd-Schwarz (dargestellt nach WIELAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 45. [1912.] 489) in einer doppelwandigen Schüttelbirne mit angeschlossenen Thermostaten hydriert (Zimmertemp.). Die von Pd abfiltrierte Reaktionslg. wird im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. NaOH eingeeengt u. der erhaltene Sirup mit 30 cm<sup>3</sup> Methanol behandelt. Mesoinosit scheidet sich zusammen mit anderen Cycliten aus u. wird einmal aus wenig 50%ig. Essigsäure + Methanol umkrist., F. 223–224°; Reinausbeute: 13,1%. — *Hexoacetat*, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>, F. 210–211°. — *Phloroglucin*, durch Hydrieren von Hexaoxybenzol in W. mit Pt-Oxyd bei 50–55° (Liebigs Ann. Chem. 565. 1–6. 31/10. 1949. Heidelberg, KWI für med. Forschung, Inst. für Chemie.) MOHR, 1820

W. H. Nebergall und O. H. Johnson, *Sterische Wirkung der Cyclohexylgruppe in siliciumorganischen Verbindungen*. SiCl<sub>4</sub> reagiert mit überschüssigem Cyclohexyl-Li ähnlich wie GeCl<sub>4</sub> (vgl. C. 1950. I. 399) nur bis zur Stufe des *Tricyclohexylsiliciumchlorids* (I). Die Einführung der 4. Cyclohexylgruppe scheiterte wegen ster. Hinderung. Abweichend von der Germaniumverb. ist es dagegen nicht möglich — weder durch GRIGNARD noch durch Li-organ. Verb. — in I das Chlor durch die Methyl-, Äthyl- oder Phenylgruppe zu ersetzen. I reagiert auch nicht mit Na nach WURTZ-FITTIG, mit LiAlH<sub>4</sub> bildet es *Tricyclohexylsilan* (II), das mit Br<sub>2</sub> u. J<sub>2</sub> die entsprechenden Halogenide liefert. Hydrolyse führt zum *Tricyclohexylsiliciumhydroxyd* (III), das mit Essigsäureanhydrid zum *Tricyclohexylsiliciumacetat* verestert wird.

**Versuche:** *Tricyclohexylsiliciumchlorid* (I), C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>ClSi, aus SiCl<sub>4</sub> u. C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Li in niedrigsd. PAe., Kristalle aus PAe., F. 101–102°; 60% Ausbeute. — *Tricyclohexylsilan* (II), C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>Si, aus I u. LiAlH<sub>4</sub> in Ae., Öl, Kp., 183–185°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1,5132; 90%. — *Tricyclohexylsiliciumbromid*, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>BrSi, aus II u. Brom in CCl<sub>4</sub>, Kristalle, F. 112–113°; 100%. — *Tricyclohexylsiliciumjodid*, C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>JSi, aus II u. Jod in CCl<sub>4</sub>, Kristalle aus absol. A., F. 97–98°; 52%. Die Verb. ist sehr unbeständig. — *Tricyclohexylsiliciumhydroxyd* (III), C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>Si, aus I u. alkoh. KOH, Kristalle aus niedrigsd. PAe., F. 176–177°; 87%. — *Tricyclohexylsiliciumacetat*, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>Si, aus III u. Essigsäureanhydrid, Kristalle, F. 82–83°; 80%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4022–24. Dez. 1949. Minneapolis 14, Minn., Univ., School of Chem.) GRALMEER, 2100

Sidney D. Ross, Moushy Markarian und Matthew Nazzewski, *Pentachlorphenylderivate*. 3. Mitt. *Der Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung des Chlorierungsproduktes aus Äthylpentachlorbenzol*. (2. vgl. C. 1948. II. 1295.) Vff. untersuchen die Chlorierung von *Äthylpentachlorbenzol* (I) bei 2 verschied. Tempp. u. finden nach FRIEDEL-CRAFTS-Rk. von Bzl. mit den Chlorierungsprodd., daß bei 70–75° das Verhältnis β-α-Chlorierung 1,6 : 1 u. bei 180° 4,6 : 1 beträgt; daraus wird eine niedrigere Aktivierungsenergie für α-Chlorierung als für die β-Chlorierung gefolgert.

**Versuche** (Ausbeute in [ ]): *1-Pentachlorphenyl-2-phenyläthan* (II), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>, bei Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf 1-Pentachlorphenyl-2-chloräthan in Bzl. unter Rühren, Zers. mit Eis + verd. HCl, Kristalle aus A.-Bzl. (1 : 1), F. 153–155°; [73,4%]. — *1-Pentachlorphenyl-1-phenyläthan* (III), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>, aus 1-Pentachlorphenyl-1-bromäthan wie vorst., Kristalle aus A., F. 110,5–112,5°; [100%]; III wird auch aus Pentachlorstyrol wie vorst. erhalten; [89%]. — *1-Pentachlorphenyl-1,2-diphenyläthan* (IV), C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>5</sub>, bei 3 std. Rk. von 1-Pentachlorphenyl-1,2-dibromäthan wie vorst. u. Zers. mit W. + 10% ig. NaOH, Kristalle aus A., F. 143–143,5°. — Chlorierung von I bei 70–75° unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe gibt nach Einw. von AlCl<sub>3</sub> in Bzl. wie vorst. Fraktion Kp.<sub>0,06</sub> 100 bis 160°, bestehend aus *Hexachlorbenzol* (V), II u. I, Fraktion Kp.<sub>0,06</sub> 160–187°, bestehend aus II u. III, Fraktion Kp.<sub>0,3</sub> 190–238°, bestehend aus II u. IV; Gesamtausbeute an II

u. III: 51%, davon II [60%] u. III [40%]. — Chlorierung von I bei 180° wie vorst.: Fraktion Kp.<sub>0,15</sub> 100—160°, bestehend aus V u. I, Fraktion Kp.<sub>0,2</sub> 168—180°, bestehend aus II u. III, Fraktion Kp.<sub>0,3</sub> 186—205°, bestehend aus II, Fraktion Kp.<sub>0,8</sub> 210—232°, bestehend aus 1-Pentachlor-2,2-diphenyläthan u. IV; Fraktion Kp.<sub>2,5</sub> 232°, bestehend aus V; Gesamt- ausbeute an II u. III: 41,4%, davon II [82,1%] u. III [17,9%]. (J. Amer. chem. Soc. 71. 396—98. Febr. 1949. Sprague Electric Comp., Res. Laborr.) REISNER. 2210

I. Moyer Hunsberger und E. D. Amstutz, *Studien in den Diphenyllessigsäurereihen*. 1. Mitt. Nitro- und Aminosäuren. Zwecks Synth. der 4,4'-Diaminodiphenyllessigsäure (I) wurde Diphenyllessigsäure mit rauchender HNO<sub>3</sub> bei 30° nitrirt. Aus dem harzigen Reaktionsprod. ließen sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig jedoch nur ca. 7% reiner 3,4'-Dinitrodiphenyllessigsäure (II) isolieren, deren Struktur durch Decarboxylierung zu 3,4'-Dinitrodiphenylmethan u. Oxydation zu 3,4'-Dinitrobenzophenon sichergestellt werden konnte. Die Nitrierung des Methylesters der Diphenyllessigsäure lieferte 4,4'-Dinitrodiphenyllessigsäuremethylester (III). Die freie Säure (IV), deren F. unscharf ist infolge bereits beim Umkristallisieren eintretender Decarboxylierung zu 4,4'-Dinitrodiphenylmethan, gibt bei der Oxydation 4,4'-Dinitrobenzophenon u. mit SnCl<sub>2</sub> + HCl in Essigsäure 4,4'-Diaminodiphenyllessigsäure (I). Aus III wurde bei der katalyt. Red. u. mit SnCl<sub>2</sub> nur ein öliges Prod. erhalten, das sich aber in das entsprechende Diacetylderiv. überführen ließ. Damit ident. ist das aus I durch Veresterung mit methylalkoh. HCl u. nachfolgender Acetylierung mit Acetanhydrid erhaltene Produkt. Die Methyl ester von II u. IV geben mit überschüssiger alkoh. Alkalilauge intensiv blaue Färbungen.

Versuche: Diphenyllessigsäure, durch Red. von Benzilsäure oder, neben dem entsprechenden Äthylen (F. 76,5—80°), bei der Hydrolyse von 1.1.1-Trichlor-2,2-diphenyläthan Kristalle aus W., F. 145,6—146,6°; 77% (Ausbeute). — 3,4'-Dinitrodiphenyllessigsäure (II), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, neben anderen Prodd. aus vorst. Verb. u. rauchender HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) bei 30°, Kristalle aus Eisessig, F. 180,5—183,5°; unlösl. in W., lösl. in Methanol, leicht lösl. in Aceton; wird aus der Lsg. in 10%ig. Sodalsg. beim Ansäuern wieder ausgefällt. — 3,4'-Dinitrobenzophenon, aus II bei der Oxydation mit CaO<sub>2</sub> in sd. Eisessig neben geringen Mengen einer Verb. vom F. ca. 148—151°, Kristalle aus Eisessig, F. 171,6 bis 172,6°. — 3,4'-Diaminobenzophenon, aus vorst. Keton bei der Red. mit SnCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O u. HCl in sd. Essigsäure, gelbliche Kristalle aus Bzl., F. 123—124°; 30%. — 3,4'-Diacetaminobenzophenon, Kristallpulver aus A., F. 221—222°; 80%. — 3,4'-Dinitrodiphenylmethan, aus II im Ölbad bei 185—205°, Kristalle aus A., F. 90—93,5°; 50%. — 3,4'-Dinitrodiphenyllessigsäuremethylester, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus II u. methylalkoh. HCl, Kristalle aus verd. Methanol, F. 91,5—94,8°. — 4,4'-Dinitrodiphenyllessigsäuremethylester (III), C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus Diphenyllessigsäuremethylester u. HNO<sub>3</sub> (D. 1,5) bei 30° neben einer Verb. vom F. 110,5—113,5°, Kristalle aus Eisessig oder A., F. 165,5—166,7°; 25%. — 4,4'-Dinitrodiphenyllessigsäure (IV), C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, aus III beim Kochen mit Essigsäure u. wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kristalle aus Eisessig, F. 168,5—171°. — 4,4'-Dinitrodiphenylmethan, aus IV beim Umkristallisieren aus A. oder Eisessig, F. 188,6—189,4°. — 4,4'-Dinitrobenzophenon, aus IV bei der Oxydation mit CrO<sub>3</sub> in sd. Eisessig, Kristalle, F. 189,6—190,6°; 57%. — 1.1.1-Trichlor-2,2-bis-[p-nitrophenyl]-äthan, Kristalle aus Eisessig, F. 167,8—168,4°. — 4,4'-Diaminodiphenyllessigsäure (I), aus IV bei der Red. mit SnCl<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O u. HCl in Eisessig bei 70°, Kristalle aus Nitromethan, schm. nach Sintern bei 189° bei 194,5—197°. — 4,4'-Diacetaminodiphenyllessigsäuremethylester, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, beim Schütteln von III in Eisessig u. Acetanhydrid mit Wasserstoff bei Ggw. von Pt-C oder aus I mit methylalkoh. HCl u. nachfolgender Acetylierung, Kristalle aus Essigsäure, F. 284—286° (Block) (98%). — 4,4'-Dibromdiphenyllessigsäure, bei der Hydrolyse von 1.1.1-Trichlor-2,2-bis-[p-bromphenyl]-äthan, Kristalle aus A., F. 188—189,2°; 27%. — 4,4'-Dibromdiphenylmethan, als Nebenprod. bei vorst. Rk., Kristalle aus A., F. 62—63,8; 39%. — 4,4'-Dijoddiphenyllessigsäure, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>J<sub>2</sub>, analog vorst. Verb. aus 1.1.1-Trichlor-2,2-bis-[p-jodphenyl]-äthan, Pulver aus verd. A., F. 192,5—195°; 12%. — 4,4'-Dijoddiphenylmethan, Kristalle aus A., F. 91,6—93°; 69%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2635—39. Aug. 1949. Bethlehem, Pa., Chandler Chem. Labor., Lehigh Univ.) HILLGER. 2300

Frederick Kurzer, *Die Darstellung von einigen Aminonaphtholderivaten*. 1-[Toluol-p-sulfonamido]-naphthol-(2) (I) u. 1-[Toluol-p-sulfonmethyramid]-naphthol-(2) (II) wurden durch alkal. Hydrolyse aus den entsprechenden Toluol-p-sulfonsäureestern dargestellt. Es gelang nicht 1-Methylaminonaphthol-(2) aus II, durch Hydrolyse mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Eisessig-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. alkoh. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu gewinnen. Einige SCHIFFSche Basen aus Aminonaphtholen u. Furfurol (III) werden beschrieben.

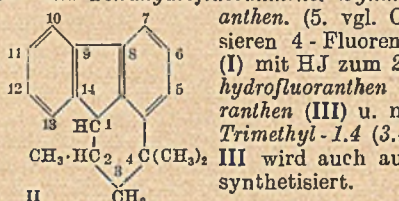
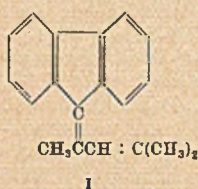
Versuche: 1-[Toluol-p-sulfonamido]-naphthyl-(2)-toluol-p-sulfonat (IV), C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 1-Aminonaphthol-(2) (V) in Pyridin wurde mit Toluol-p-sulfochlorid 2 Stdn. erhitzt, das Prod. in W. gegossen, nach Erstarren mit HCl, verd. NaOH u. W. behandelt

bis es neutral reagierte. Prismen aus Aceton + A. + W., F. 182—184°; Ausbeute 90 bis 96%. Unlös. in W., sehr wenig lös. in warmer NaOH, wenig lös. in kochendem A. u. lös. in Aceton. — I, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS, IV in alkoh. KOH wurde 2 Stdn. gekocht, die Lsg. nach Neutralisation eingeengt u. HCl hinzugefügt. Prismen aus verd. A., F. 176—178°; sehr lös. in A. u. Aceton. — 1-[Toluol-p-sulfonmethylenamido]-naphthyl-(2)-toluol-p-sulfonat (VII), C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, IV in Aceton wurde bei 65—75° mit 30%ig. NaOH u. Dimethylsulfat (VI) unter Schütteln behandelt. Nach Zugabe von Alkali wurde die Acetonschicht abgetrennt u. das Lösungsm. im Vakuum entfernt. Nadeln aus Aceton + A., F. 168—171°; lös. in heißem Aceton u. Ae., wenig in A. — II, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS, aus VI u. 10%ig. alkoh. KOH, Platten, F. 191—193° (A.); 94% (Ausbeute). — 1-[Toluol-p-sulfonmethylenamido]-2-methoxynaphthalin, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>NS, durch Methylierung von II in Aceton mit VII + NaOH. Platten, F. 132—134°; 82%. — 1-Furfurylidenamino-naphthol-(2), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Eine Lsg. von V in Bzl. (aus Na-Acetat, V-HCl in W. + Na-Dithionat) wurde mit III erhitzt. Die tiefgelbe Lsg. wurde vom W. abgetrennt, eingedampft u. mit Pae. versetzt, dunkelgelbe Kristalle, F. 174—176° (Zers.); 76—84%. — 4-Furfurylidenamino-naphthol-(1), C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, analog aus 5-Aminonaphthol-(1)-hydrochlorid. Das Reaktionsprod. wurde mit Bzl. extrahiert u. die Auszüge eingeengt. Blättchen, F. 156—157° (Zers.) (J. chem. Soc. [London] 1949. 3434—35. Dez. London, Univ., King's Coll. of Household and Social Science.)  
HILDEGARD BAGANZ. 2700

S. Horwood Tucker und Margaret Whalley, Die Kondensation von Fluoren mit Aceton.

6. Mitt. Methylierte Di- und Tetrahydrofluoranthene. Synthese von 2.3.4-Trimethylfluoranthen.

(5. vgl. C. 1950. I. 1354.) Vff. cyclisieren 4-Fluorenyliden-2-methylpenten-(2) (I) mit H<sub>2</sub> zum 2.4.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (II) u. 2.3.4-Trimethylfluoranthen (III) u. mit HBr u. SnCl<sub>4</sub> zum 2.4.4-Trimethyl-1.4 (3.4)-dihydrofluoranthen (IV). III wird auch aus 1.2.3-Trimethylnaphthalin synthetisiert.



Versuche (Ausbeute in [ ]): 4-Fluorenyliden-2-methylpenten-(2) (I)-Pikrat, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Nadeln aus A., F. 106—107° — Fluorenol (VI), bei 3std. Kochen von I mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Eisessig; [70%] — 4-[9-Fluorenyl]-2-methylpentan (VII), C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>, beim Hydrieren von I mit 2 Mol H<sub>2</sub> in A. bei Ggw. von Pd-Kohle, Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 51—55°; [76%]; gibt bei Oxydation (wie vorst.) VI; [57%]. — VII wird auch erhalten bei Einw. von HJ nach dem Verf. von MAITLAND u. TUCKER (C. 1930. I. 2560); [13%], neben 2.3.4-Trimethylfluoranthen (III), F. 133°; [14%]; bei Einw. von HJ (D. 1,50) wurde in einem Fall wenig 2.4.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (II), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>, Plättchen, F. 103—104°, erhalten. — 2.4.4-Trimethyl-1.4 (3.4)-dihydrofluoranthen (IV), C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>, beim Sättigen einer Lsg. von I in Eisessig mit HBr, Versetzen des in Bzl. gelösten Nd. mit benzol. SnCl<sub>4</sub> u. Hydrolyse mit konz. HCl u. wenig Ae.; Plättchen aus A., F. 106 bis 107°; [80%]. — Fluorenol-1-carbonsäure, bei 20std. Oxydation von IV wie oben; F. 189—192°. — 2.4-Dimethylfluoranthen (VIII), bei 5std. Erhitzen von IV mit Se auf 300°; aus A., F. 113—115°. *Symm. Trinitrobenzol*, F. 223°. — 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>, beim 4std. Hydrieren von VIII mit 1 Mol H<sub>2</sub> in A. bei Ggw. von 5%ig. Pd-Kohle; Blättchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 115—117°. Wenig 2.4-Dimethyl-1.2 (bzw. 1.4(?) oder 3.4(?) -dihydrofluoranthen, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>, bei Konz. des vorst. alkoh. Filtrats, hellgrüne Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 84—86°, Erweichungspunkt 78°. — 2.4.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (vermutlich Stereoisomeres von II), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>, beim Hydrieren von IV mit 1 Mol H<sub>2</sub> in A. bei Ggw. von Pd-Kohle; Nadeln aus A., F. 85—87; [93%]. — 2.3 (1.2)-Dioxy-2.4.4-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (V), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, bei mehrstd. Einw. von KMnO<sub>4</sub> auf IV in Aceton unter Schütteln; Nadeln aus Eisessig, F. 189—193°; [35%]. — II, bei 24std. Einw. von HJ (D. 1,70) auf V in Eisessig; Nadeln aus A., F. 103—104°. — 2.3.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen, (IX) C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>, bei 5std. Kochen von IV in Eisessig mit HJ (D. 1,70), Gießen in NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. u. Extraktion des Öls mit CCl<sub>4</sub>; Nadeln aus A., F. 102—104°; gibt bei 5std. Erhitzen mit Se auf 300° u. Ae.-Extraktion III; *symm. Trinitrobenzolderiv.*, F. 228—230°. — 2.3.4-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (Stereoisomeres von IX), C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>, bei 80 Min. Hydrierung von III in A. bei Ggw. von 5%ig. Pd-Kohle u. Extraktion des Katalysators mit sd. A. u. Ae.; Nadeln aus Eisessig u. CH<sub>3</sub>OH, F. 107—109°; [72%]; *Additionsprod. mit 2.4.7-Trinitrofluorenol*, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>·C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, beim Erhitzen der Komponenten in Bzl.; dunkelscharlachrote Prismen aus Bzl., F. 190—192°; Zers. bei 200°. — 1-Jod-2.3.4-trimethylnaphthalin, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>J, bei ca. 6std. Kochen von 1.2.3-Trimethylnaphthalin (dargestellt aus 2.3-Dimethylnaphthalin nach dem Verf. von HEWETT [C. 1940. II. 622]) mit KJ u. KJO<sub>3</sub> in Eisessig, Ab-

gießen vom KJO<sub>3</sub>, Schütteln mit NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. u. CCl<sub>4</sub>-Extraktion; Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 110—112°. — 1-[2'-Nitrophenyl]-2.3.4-trimethylnaphthalin, C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, bei 3std. Erhitzen vorst. Verb. mit o-Bromnitrobenzol u. Cu-Bronze, 5 Min. Erhitzen auf 250°, Äthylätherextraktion u. Vakuumsublimation des entstehenden Öls, gelbe Plättchen aus A., F. 111—114°; [51%]; daneben eine N-freie halogenhaltigen Verb., hellstrohfarbene Nadeln, F. 126—127°. — 1-[2'Aminophenyl]-2.3.4-trimethylnaphthalin, beim Hydrieren der Nitroverb. mit der theoret. Menge H<sub>2</sub> in A. bei Ggw. von RANEY-Ni u. wenig NaOH, Extraktion mit verd. HCl, Versetzen mit NaOH u. CCl<sub>4</sub>-Extraktion; Öl; [63%]; — III, beim Diazotieren vorst. Verb. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Versetzen mit wenig Harnstoff, ½std. Erwärmen mit Cu-Bronze u. Extraktion des Cu mit sd. A., F. 133°. 2.4.7-Trinitrofluorenon-komplex, C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>·C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, scharlachrote Nadeln, F. 208—210°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 632—35. März. Glasgow, Univ.) REISNER. 2750

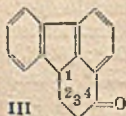
S. Horwood Tucker, Fluoranthensynthesen. 1. Mitt. Michael-Addition von Fluoren und von Fluorencarbonsäure-(9)-methylester an Crotonitril. Synthesen von 2-Methyl- und von 2.4-Dimethylfluoranthen. (Vgl. auch vorst. Ref.) Vf. stellt fest, daß Fluorencarbonsäure-(9)-methylester (I) mit Allylcyanid (II) bzw. dem genau so reagierenden Crotonitril unter MICHAEL-Addition 2-[9'-Carbomethoxy-9'-fluorenyl]-propylcyanid (IV) bildet, das direkt über die zu erwartenden Zwischenprodd. zur β-9-Fluorenylbuttersäure (V) hydrolysiert werden kann. V läßt sich zum 4-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (VI) cyclisieren, das dann durch Red. u. folgende Dehydrierung in 2-Methylfluoranthen oder durch GRIGNARD-Rk. u. folgende Dehydrierung in 2.4-Dimethylfluoranthen überführt werden kann. 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen, vermutlich ein Stereoisomeres der von TUCKER u. WHALLEY (l. c.) beschriebenen Verb., wird dargestellt.

Versuche (Ausbeute in [ ]): Fluoren-9-carbonsäuremethylester (I), bei 15—20 Min. Einleiten von HCl in eine absol. methanol. Suspension von Fluorencarbonsäure-(9) u. mehrstd. Stehen, Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 63—66°; [92%]; die von I abgesaugte Lsg. gibt mit W. grünliche Prismen, aus wss. CH<sub>3</sub>OH, F. 37—39°. — Fluorencarbonsäure-(9)-äthylester (X), dargestellt wie vorst., Kristalle aus CH<sub>3</sub>OX oder A., F. 42—45°; [83%]. — 2-[9'-Carbomethoxy-9'-fluorenyl]-propylcyanid (IV), C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, bei 4tägiger Einw. von 0,2 Mol KOH auf 1,5 Mol Allylcyanid (II) u. 1 Mol I in Dioxan, Versetzen mit überschüssiger verd. KOH u. Äthylätherextraktion; Oktaeder aus A., F. 72—75°; [73%] beim Ansäuern des alkal. Auszuges mit konz. HCl entsteht 2-[9'-Carboxy-9'-fluorenyl]-propylcyanid (XI), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N, Kristalle, F. 179°; [10%]. — 2-[9'-Carbäthoxy-9'-fluorenyl]-propylcyanid, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N, wie vorst. aus X, Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 74—76°; [70%]; daraus wird ebenfalls das entsprechende Säurecyanid [5%] erhalten. — XI wird auch direkt aus IV beim Versetzen mit 10 n NaOH in warmen A. u. Ansäuern mit konz. HCl nach 10 Min. Stehen erhalten [ca. 100%]. — 2-9'-Fluorenylpropylcyanid (VII), beim Erhitzen von XI mit 10nNaOH, F. 92—93°; gute Ausbeute, es entsteht auch durch Einw. von Fluoren auf Crotonitril u. Dioxan bei Ggw. von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in niedrigerer Ausbeute. — β-9-Fluorenylbuttersäure (V), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, beim 3std. Kochen von IV bzw. XI mit 20%ig. KOH; Prismen oder Plättchen aus Bzl. + Pae. u. CH<sub>3</sub>CN, F. 143—147°, neben anderen Prodd., oder aus IV beim 1std. Kochen mit 50%ig. wss. KOH in A. neben β-9-Fluorenylbutyramid, C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON, Blättchen aus Bzl., F. 158 bis 160°. V bildet sich ebenfalls bei 2—3std. Kochen von IV, bzw. XI oder VII mit 10nNaOH in 2-Methoxyäthanol, Gießen in W. u. Ansäuern mit konz. HCl, 86% bei Darst. aus IV, sowie beim 4—5std. Kochen von VII in Eisessig + halbkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Verdünnen mit W.; [82%] u. schließlich in direkter Synth. durch 7tägige Einw. von 1,5 Mol II, u. 0,2 Mol KOH auf 1 Mol I in 2-Methoxyäthanol unter gelegentlichem Schütteln, 3std. Kochen mit 10nNaOH, Gießen in W., Neutralisieren mit konz. HCl u. Ansäuern mit Eisessig; [79%]. — β-[9'-Carboxy-9'-fluorenyl]-buttersäure (VIII), C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, beim 3std. Kochen von IV in Eisessig + halbkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wie vorst., Abfiltrieren von 9.9'-Distuorenyl (aus CH<sub>3</sub>OH, F. 245°) u. Ansäuern mit HCl; Prismen aus CH<sub>3</sub>CN; F. 121—123°; [64%]; gibt beim Kochen in Toluol das Anhydrid, C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, Knötchen aus Toluol, F. 170°; VIII gibt beim Erhitzen über freier Flamme V in guter Ausbeute. — 4-Keto-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (VI), C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O, bei 10 Min. Kochen von 0,02 Mol V mit überschüssigem SOCl<sub>2</sub>, Versetzen mit 0,04 Mol SnCl<sub>4</sub> in Bzl. nach 1 Stde. mit konz. HCl u. Extraktion mit heißem Bzl.; cremefarbene Blättchen aus A. u. Essigester, F. 159—160°; [62%]; 2.4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, scharlachrote Nadeln aus Anisol, F. 276° (Zers.) — 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydrofluoranthen (IX), C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>, beim 1std. Kochen von VI mit 90%ig. N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> u. KOH in 2,2'-Dioxydiäthyläther, weiterem 3std. Erhitzen auf 195—200° u. Ansäuern mit HCl; hellgrüne Prismen aus CH<sub>3</sub>OH u. CH<sub>3</sub>COOH, F. 89—91°; [46%]; 2.4.7-Trinitrofluorenonkomplex, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>·C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Nadeln aus CH<sub>3</sub>COOH, F. 208—209°. — 2-Methylfluoranthen, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>, bei 1std. Kochen von IX mit Chloranil in Xylol, Abfiltrieren des Tetrachlorchinols, Versetzen mit Ae. u. Extraktion mit 5%ig. NaOH;

hellgelbe Blättchen aus PAe. u. A., F. 72—75°; *symm. Trinitrobenzolkomplex*, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, kanariengelbe Nadeln aus Bzl, F. 223—226°. — 2,4-Dimethyl-1,2(?)-dihydrofluoranthen (III), C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, bei ½std. Kochen von VI mit CH<sub>3</sub>MgJ in absol. Ae. u. Ansäuern mit verd. HCl; Plättchen aus Eisessig u. A., F. 98—100°; [70%]; 2,4,7-Trinitrofluorenonkomplex, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Rosetten aus Eisessig, F. 143—146°; Pikrat, scharlachrot; *symm. Trinitrobenzolkomplex*, orangefarben. — 2,4-Dimethylfluoranthen, bei ½std. Kochen von III mit Chloranil in Xylol, grünlichgelbe Prismen aus CH<sub>3</sub>CN, F. 116—117; [50%]; 2,4,7-Trinitrofluorenonkomplex, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>·C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Rosetten aus Eisessig, F. 143—146°; Pikrat, scharlachrot; *symm. Trinitrobenzolkomplex*, orangefarben. — 2,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydrofluoranthen, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>, bei ½std. Hydrieren von III in A. in Ggw. von Pd-Kohle; stahlblaue Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 79—81°; [77%]; 2,4,7-Trinitrofluorenonkomplex, orangefarbene Prismen aus Eisessig, F. 80 u. 190°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2182—86. Sept.) REISNER. 2750

Alfred Campbell und S. Horwood Tucker, Fluoranthensynthesen. 2. Mitt. Michael-Addition von Vinylcyanid an Fluorencarbonsäure-(9)-ester. (1. vgl. vorst. Ref.) Vff. erreichen Monoaddition von Vinylcyanid (I) an Fluorencarbonsäure-(9)-ester unter Bldg. von 9-Carbalkoxy-9-[2'-cyanäthyl]-fluoren, das direkt oder unter Isolierung von Zwischenprodd. zur β-9-Fluorenylpropionsäure (II) hydrolysiert wird. II wird bei Einw. von PCl<sub>5</sub> + SnCl<sub>4</sub> u. Bzl. in 44%ig. Ausbeute zum 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrofluoranthen (III) cyclisiert; andere Cyclisierungsverff. geben eine geringere Ausbeute. Eine neue Synth. der Fluorencarbonsäure-(9) (IV), ausgehend von Fluoren (V), Oxalsäuredimethylester (VI) u. CH<sub>3</sub>OK (1:2:2) über den Fluorenglyoxylsäure-(9)-methylester (VII) u. die Fluorenglyoxylsäure-(9) (VIII), sowohl ohne als auch mit Isolierung der Zwischenprodd., wird beschrieben.

V e r s u c h e (Ausbeute in []): Fluorencarbonsäure-(9) (IV), beim Kochen von 1 Teil V mit 2 Teilen VI u. 2 Teilen K in absol. CH<sub>3</sub>OH, Abdest. von überschüssigem CH<sub>3</sub>OH u. VI unter vermindertem Druck, 1std. Kochen mit Eisessig, n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 4std. Einw. von 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Kristalle aus CH<sub>3</sub>COOH oder CH<sub>3</sub>CN, F. 220—225°; [76%]. — Fluorenglyoxylsäure-(9)-methylester (VII), wie vorst., jedoch wird nach Abdest. des CH<sub>3</sub>OH in 5%ig. NaOH gelöst, von V abfiltriert u. mit konz. HCl angesäuert, Kristalle aus CCl<sub>4</sub>, F. 115—120°; [82%]. Äthylester, wie vorst., aus CCl<sub>4</sub> u. Füllen mit PAe., F. 75—78° [ca. 60%]; gibt beim Stehen Fluoren. — Fluorenglyoxylsäure-(9) (VIII), beim 1std. Kochen von VII mit Eisessig u. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Ansäuern mit konz. HCl, hellgrünlichgelbe Nadeln aus Toluol + PAe., F. 140—165°. — Hydrolyse von VII wie vorst. u. 4std. Einw. von 30%ig. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sowie Einw. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf VIII in Eisessig gibt ebenfalls IV; [95 bzw. 79%]. — β-9-Fluorenylpropionsäure (II), C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, bei 15 Min. Einw. von 1 Mol I u. 0,2 Mol KOH auf 1 Mol Fluorencarbonsäure-(9)-äthylester (IX), bzw. -methylester (X) in CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 30 Min. Kochen mit 10nKOH u. CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Gießen in W., Kochen mit Tierkohle u. Ansäuern mit konz. HCl, Prismen aus CH<sub>3</sub>CN, F. 140—145°; [90%]. — 9-[2'-Cyanäthyl]-fluorencarbonsäure-(9)-methylester (XI), C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, bei 15 Min. Einw. von 1 Mol I u. 0,2 Mol festes KOH bzw. 50%ig. Kallilauge, NaOH oder 35%ig. wss. Trimethylbenzylammoniumhydroxydls. auf 1 Mol X in Dioxan u. Ansäuern mit verd. HCl, Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 84—86°; [94%]; Äthylester (XII), C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, wie vorst. aus IX nach Äthylätherextraktion, gelbes Öl, das nach mehreren Tagen krist., Prismen aus PAe., F. 45—46°; [hohe Ausbeute]; Säure (XIII), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, bei Einw. von 10nKOH auf XI in warmem A. u. Ansäuern, Plättchen aus A., F. 115°. — 9-[2'-Cyanäthyl]-fluoren. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N, bei 1 Min. Erhitzen von XIII oder XI mit 10nKOH u. Gießen in W., Stäbchen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 73—75°. — Bei 15 Min. Kochen von XI mit 10nKOH in CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Gießen in W. u. Ansäuern mit konz. HCl entsteht ebenfalls II; [ca. 100%]; mit weniger KOH u. CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH entsteht wenig β-9-Fluorenylpropionamid, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ON, Plättchen aus A., F. 185—186°. — II wird auch bei Hydrolyse von XII wie vorst. erhalten; [84%], sowie beim 3std. Kochen mit Eisessig + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + W. (2:1:1) über die β-[9-Carboxy-9-fluorenyl]-propionsäure, C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>, Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 192°; [71%], beim Erhitzen auf 260° [68%]. — β-[9-Carbomethoxy-9-fluorenyl]-propionamid, C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, bei Einw. von schwach alkal.-alkoh. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf XI, Kristalle aus A., F. 207°. — 9,9-Di-2-carboxyäthylfluoren, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, beim ½std. Kochen von 9,9-Di-2-cyanoäthylfluoren mit 10nKOH in CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, Prismen aus Eisessig, F. 265—269°. — 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrofluoranthen (III), bei 15 Min. Einw. von 10% Überschuß an PCl<sub>5</sub> auf II in Bzl., 5 Min. Erhitzen, Versetzen mit 100%ig. Überschuß an SnCl<sub>4</sub>, Gießen in konz. HCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extraktion, Eindampfen zur Trockne, Kochen des Rückstandes mit Tierkohle in Ae. u. Eindampfen, cremefarbene Kugeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 92—96°; [44%]; 2,4-Dinitrophenylhydraton, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, orangefarbene Kristalle aus Dioxan oder Toluol, F. 255—259° (Zers.); Oxim, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>ON, cremefarbene Kristalle aus CH<sub>3</sub>OH, F. 178°. III entsteht auch bei Cyclisierung mit SOCl<sub>2</sub>; [35%], sowie beim Lösen von II in H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, F. 98—99°; [22%], sowie mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, AlCl<sub>3</sub> + NaCl u. CH<sub>3</sub>COOH + Acetanhydrid + ZnCl<sub>2</sub>; [nie-



III

drige Ausbeute]; von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird II sulfoniert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2623—26. Okt.)

REISNER, 2750

S. Horwood Tucker, Margaret Whalley und James Forrest, *Fluoranthensynthesen*. 3. Mitt. *Cyclisierung von Arylbutadienen. Synthese von 1.3-Dimethyl- und 1.2.3-Trimethylnaphthalin*. (2. vgl. vorst. Ref.) Für die Synth. methylierter Fluoranthene benötigte methylierte Naphthaline werden dargestellt. *1.2.3-Trimethylnaphthalin* (I) wird in geringer Ausbeute aus Hemellitol (1.2.3-Trimethylbenzol) nach dem von BARNETT u. SANDERS (C. 1933. II. 376) für die Darst. von *1.3-Dimethylnaphthalin* (II) aus m-Xylol angewendeten Verf. erhalten. In besserer Ausbeute wird II durch Cyclisierung von Phenylbutadienen mit HBr u. SnCl<sub>4</sub> u. weniger gut mit HJ, nach dem zur Synth. von Fluoranthenderivv. von TUCKER u. WHALLEY (drittvorst. Ref.) ausgearbeiteten Verf., anschließender Dehydrierung u. gegebenenfalls Entmethylierung dargestellt. II wird schließlich, ausgehend von *Benzylmethylketon* (III) u. *Cyanessigsäureäthylester* (IV), ebenso I aus  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -benzylbuttersäureäthylester (V), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Na u. 2 Mol CH<sub>3</sub>J synthetisiert. Die MICHAEL-Additionsprodd. von *Benzylcyanid* (VI) an *Mesityloxyd* (VII) bzw. *Äthylidenacetone* (VIII) werden isoliert, lassen sich aber nicht cyclisieren. Phenylessigsäureäthylester reagiert nicht mit VII. Die Darst. des *Benzyl-MgCl* (IX) wird verbessert u. durch Anwendung reiner Reagenzien u. Anwesenheit eines Mg-Aktivators Ausbeuten von über 90% erzielt.

Versuche (Ausbeute in []):  $\beta$ -[2.4-Dimethylbenzoyl]-propionsäure (X), aus m-Xylol, *Succinimid* (XI) u. AlCl<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub>-CHCl<sub>2</sub>, Kristalle aus Bzl., F. 111—112°; [84%]. —  $\gamma$ -[2.4-Dimethylphenyl]-buttersäure, beim 6std. Kochen von X mit amalgamiertem Zn in konz. HCl + Eisessig, Kristalle aus PAe., F. 74°; [93%]. — *1-Keto-5.7-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (XII), bei 15 Min. Einw. von PCl<sub>5</sub> auf vorst. Verb. in Bzl., 30 Min. Kochen, 15 Min. Einw. von SnCl<sub>4</sub> u. Dest., Kp.<sub>10</sub> 164°, F. 46°; [62%]; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, dunkelscharlachrote Prismen aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, F. 270—271° (Zers.). — *5.7-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, bei Red. von XII nach dem für X angewendeten Verf. [75%]; bei Abwesenheit von CH<sub>3</sub>COOH 50%. — *1.3-Dimethylnaphthalin* (II), aus vorst. Verb. bei 3std. Einw. von S bei >220°, Kp.<sub>10</sub> 125—135°; [60%]; *Pikrat*, F. 115—117°. —  $\beta$ -[2.3.4-Trimethylbenzoyl]-propionsäure, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, bei mehrstd. Einw. von AlCl<sub>3</sub> auf Hemellitol u. XI in Chlorbenzol, Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 142—145°; [30%]. —  $\gamma$ -[2.3.4-Trimethylphenyl]-buttersäure, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, beim 7std. Erhitzen vorst. Verb. mit Zn in konz. HCl + CH<sub>3</sub>COOH (2:1) u. Sättigen mit HCl, Rhomben aus PAe., F. 95°; [80%]. — *1-Keto-5.6.7-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (XIII), C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O, bei 15std. Erhitzen vorst. Verb. mit 80%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Gießen in W. u. Chloroformextraktion, hellgelbe Rhomben aus CH<sub>3</sub>OH, F. 52—53°; [70%]; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, dunkelorange-farbene Kristalle aus Anisol, F. ca. 210°. — *5.6.7-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, aus XIII durch CLEMMENSEN-Red., Öl, Kp.<sub>11</sub> 135—137°; [55%]. — *1.2.3-Trimethylnaphthalin* (I), beim 3std. Erhitzen vorst. Verb. mit Se auf 300°, Kp.<sub>10</sub> 155—160°; [35%]. — *Benzyl-MgCl* (IX), aus 1 Teil reinem Mg, 1 Mol Benzylchlorid u. 6 Mol Ae., [>90%]. — *1-Phenyl-2.4.4-trimethylbutadien* (XIV), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>, bei 10 Min. Kochen von *Mesityloxyd* (VII) mit IX, Versetzen mit HCl (1:1) u. Dest., Kp.<sub>765</sub> 235—250°, Kp.<sub>10</sub> 116—118°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,555; [70%]; wird mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu *Benzoessäure* oxydiert, u. bei Ggw. von 5% Pd-Tierkohle in A. in 5 Stdn. zum *2.4-Dimethyl-1-amylobenzol* (*4-Amyl-m-xylol*), C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>, Kp.<sub>10</sub> 105°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> 1,488, hydriert. — *1.1.3-Trimethyl-1.2- (oder 1.4)-dihydronaphthalin* (XV), C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>, beim 40 min. Sättigen einer benzol. XIV-Lsg. mit HBr bei Ggw. von wenig Phenyl- $\beta$ -naphthylamin u. 3std. Einw. von SnCl<sub>4</sub> in Bzl., Kp.<sub>760</sub> 235—240°, Kp.<sub>11</sub> 116—120°, n<sub>D</sub><sup>18</sup> 1,551; [83%]; gibt beim Hydrieren in Ggw. von 5% Pd-Tierkohle *1.1.3-Trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>, Kp.<sub>10</sub> 116°, n<sub>D</sub><sup>23</sup> 1,515. — 10std. Kochen von XIV mit HJ (D. 1.70) in Eisessig, Versetzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Äthylätherextraktion, Dest. u. Erhitzen mit S auf 220° gibt II; [10%]; dieses entsteht auch beim 12std. Kochen von XV mit Se, Dest. u. 3std. Erhitzen mit Na in Bzl.; [30%]; *Komplex mit 2.4.7-Trinitrofluorenon*, C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>·2 C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangefarbene Prismen aus Essigester, F. 142—145°. — *1-Phenyl-2.4-dimethylbutadien*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>, bei mehrstd. Einw. mol. Mengen von IX auf *Äthylidenacetone* (VIII) in Ae., Kp.<sub>20</sub> 110—115°; [48%]; gibt nach Cyclisierung u. folgender Dehydrierung mit Se bei 300° wenig II. — [*1-Propyläthyliden*]-cyanessigsäureäthylester, bei Einw. von *Benzylmethylketon* (III) (*2.4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>, orangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 150—152°) auf *Cyanoessigsäureäthylester* (IV) in Ggw. von Eisessig, Ammonacetat u. Bzl.; [73%]; die Rk. verläuft schneller bei Ggw. von Cl<sub>3</sub>C·COOH u. Cl<sub>3</sub>C·COONH<sub>4</sub>. —  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -benzylbuttersäureäthylester (V), C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N, durch Hydrierung vorst. Verb. in A. bei Ggw. von Pd-SrCO<sub>3</sub> oder Pd-Tierkohle, Kp.<sub>7</sub> 168—170°; [82%], oder beim 25std. Schütteln von III mit IV, Ammonacetat, Eisessig, A. u. Pd-Tierkohle unter Einleiten von H<sub>2</sub>; [30%]. —  $\beta$ -Benzylbuttersäure, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, beim 7std. Erhitzen von V mit Eisessig u. halbkonz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. CCl<sub>4</sub>-Extraktion, hellgelbes Öl, Kp. 275—277°; [84%]. — *1-Keto-3-methyl-*

*1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (XVI), bei 1std. Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf vorst. Verb. in Bzl., 5 Min. Erhitzen, Versetzen mit  $\text{SnCl}_4$  in Bzl. u. Zers. mit  $\text{HCl}$ , Eis u. Ac.; [94%]; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ , scharlachrote Nadeln aus Bzl., F. 241—242°; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , lachsarbene Plättchen aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 179—188°. — *1-Oxy-1.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$ , bei mehrstd. Einw. von  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  auf XVI in Ae u. Zers. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., hellgelbe Fl., Kp.<sub>0,9</sub>, 103—105°; [66%]. — Beim 3std. Erhitzen von vorst. Verb. mit wasserfreiem  $\text{KHSO}_4$  auf 150°, 3std. Dehydrierung mit Pd-Tierkohle bei 220—260° u. Äthylätherextraktion wird **II**, [86%], erhalten; *symm. Trinitrobenzolkomplex*, F. 132—134°. —  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -benzyl- $\alpha$ -methylbuttersäureäthylester,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}$ , beim 2std. Kochen von V,  $\text{CH}_3\text{J}$  u.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. u. Behandeln mit W. Öl, Kp.<sub>12</sub> 160—162°; [84%]. —  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -methylbuttersäure (XVII), bei 24 std. Kochen von vorst. Verb. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  u. W., gelbes Öl, Kp.<sub>754</sub> 278—281°; [95%], neben dem Säureamid, das mit  $\text{NaNO}_2$  u. 80%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in *1-Keto-2.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin* (XVIII) übergeht. — XVIII,  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$ , bei Cyclisierung von XVII mit  $\text{PCl}_5$  u.  $\text{SnCl}_4$ , Kp.<sub>11</sub> 155—160°; [92%]; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4$ , rote Nadeln aus Essigester, F. 201—203°. — *1-Oxy-1.2.3-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin*, bei Einw. von überschüssigem  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  auf XVIII, Öl, Kp.<sub>9</sub> 120—125°, neben dem Wasserabspaltungsprodukt. — Bei 5std. Erhitzen vorst. Verb. mit Se auf 300° u. Benzolextraktion I, [55%], erhalten; *Pikrat*, F. 141—142°; *Styphnat*, F. 142—144°; *symm. Trinitrobenzolkomplex*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_3$ , gelbe Nadeln aus A., F. 154—156°. — *4-Keto-1-phenyl-2.2-dimethylamylcyanid* (XIX),  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ON}$ , bei 20 Min. Erhitzen von VII, *Benzylcyanid* (VI), u. 35%ig. Benzyltrimethylammoniumhydroxyd u. Versetzen mit verd.  $\text{HCl}$  nach 2std. Stehen, aus A., F. 94—96°; [85%]; bei Ggw. von 50%ig.  $\text{KOH}$  75%; bei Ggw. von festem  $\text{KOH}$  70%]; *Semicarbazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ON}_3$ , aus Bzl., F. 185—187°; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_5$ , orangefarbene Prismen, F. 187—188°. —  $\delta$ -Keto- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ - $\beta$ -dimethylhectansäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , bei 1std. Kochen von XIX mit Eisessig u. halbkonz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Prismen aus Bzl. + PAc., F. 84—86°. — *4-Keto-1-phenyl-2-methylamylcyanid*,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ON}$ , aus VI u. VIII, aus A., F. 92—94°; [25%]; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_5$ , hellorangefarbene Nadeln aus Essigester, F. 186—188°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3194—99. Dez.)

REISNER. 2750

**S. Horwood Tucker und Margaret Whalley, Fluoranthensynthesen.** 4. Mitt. *10- und 11-substituierte Fluoranthene*. (3. vgl. vorst. Ref.) Aus *1-Jodnaphthalin* (I) u. *4-Brom-3-nitrobenzoesäureäthylester* wird *Fluoranthencarbonsäure-(11)-äthylester* (II) nach dem Verf. von FORREST u. TUCKER (C. 1949. II. 754) u. TUCKER u. WHALLEY (viertvorst. Ref.) dargestellt. II wird nach dem Verf. von MCFAYDEN u. STEVENS (C. 1936. II. 779) zum *Fluoranthenaldehyd-(11)* (III) u. dieses durch KISHNER-WOLFF-Red. nach dem Verf. von HUANG-MENLON (C. 1948. I. 48) zum *11-Methylfluoranthen* (IV) reduziert. Zum Konstitutionsbeweis wird IV aus I u. *4-Brom-3-nitrotoluol* (VI) dargestellt. IV geht bei der Oxidation mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in 6- (oder 7-) Methylfluoranthencarbonsäure-(1) über. *10-Methylfluoranthen* wird aus *2-Brom-3-nitrotoluol* analog IV dargestellt.

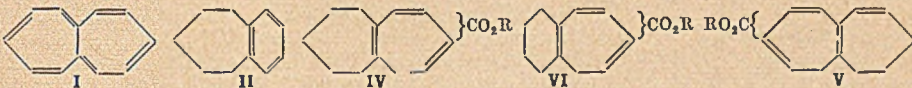
Versuche (Ausbeute in []): *1-[2'-Nitro-4'-carbäthoxyphenyl]-naphthalin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$ , bei 1¼std. Erhitzen von *1-Jodnaphthalin* (I), *4-Brom-3-nitrobenzoesäureäthylester* u. Cu-Bronze auf 210°, Extraktion mit sd. A. u. chromatograph. Reinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bzl.), goldgelbe Prismen aus Essigester, F. 117—119°; [42%]. — *1-[2'-Amino-4'-carbäthoxyphenyl]-naphthalin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ , bei katalyt. Red. vorst. Verb. in A. bei Ggw. von RANEY-Ni, Sternchen aus PAc., F. 131—132°; [83%]. — *Fluoranthencarbonsäure-(11)-äthylester* (II),  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ , beim Diazotieren vorst. Verb., 1,5std. Erwärmen mit Cu-Bronze u. chromatograph. Reinigung, Plättchen aus PAc., F. 90—91°; [15%]; *2.4.7-Trinitrofluorenonkomplex*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2 \cdot \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3$ , gelbe Nadeln aus Eisessig, F. 167—169°. — *Fluoranthencarbonsäure-(11)*, bei 6 std. Kochen von II mit  $\text{NaOH}$  u. A., u. Ansäuern mit verd.  $\text{HCl}$ , Nadeln aus Eisessig, F. 278—280°; [95%]. — *Fluoranthenaldehyd-(11)* (III), beim 3std. Kochen von II mit 90%ig.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in A., 2½std. Einw. von Benzolsulfurylchlorid auf das entstehende *Säurehydrazid* (F. ca. 203—208°; [98%]) in Pyridin, Gießen in verd.  $\text{HCl}$ , Erhitzen des gebildeten *Benzolsulfonhydrazids* (F. ca. 220°, [62%]) in  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  auf 120°, weiteres 1std. Erhitzen mit 5 Äquivalenten calcinierter Soda auf 125° u. Versetzen mit heißem W.; *2.4-Dinitrophenylhydrazon*,  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_4$ , rote Kristalle aus Eisessig, F. 296—298°. — *11-Methylfluoranthen* (IV),  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ , beim 1std. Kochen von III mit 90%ig.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{NaOH}$  in 2.2-Dioxydiäthyläther, 3std. Erhitzen auf 200°, Ansäuern mit verd.  $\text{HCl}$  u. Benzolextraktion, Nadeln aus  $\text{CH}_3\text{OH}$ , F. 88—90°; *Pikrat*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$ , dunkelorangefarbene Nadeln aus A., F. 150—153°; *symm. Trinitrofluorenonkomplex*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{12} \cdot \text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_7\text{N}_3$ , orangefarbene Nadeln aus Eisessig, F. 196—198°. — *1-[2'-Nitro-4'-methylphenyl]-naphthalin* (V), bei 4std. Erhitzen von I, *4-Brom-3-nitrotoluol* (VI) u. Cu-Bronze auf 150° u. chromatograph. Reinigung, gelbes Öl, neben 2.2'



*Dinitro-4,4'-dimethyldiphenyl* (F. 141°) u. unverändertem **VI**; [9%]. — *1-[2-Amino-4'-methylphenyl]-naphthalin* (**VII**), C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N, beim Hydrieren von **V** in Ggw. von RANEY-Ni, Prismen aus A., F. 85–87°; [60%]; *Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus CH<sub>3</sub>OH, F. 110–112°. — **VII** gibt beim Diazotieren u. 1std. Erwärmen mit Cu-Bronze **IV**. — *6-(oder 7-)Methylfluorenoncarbonsäure-(I)*, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, bei 40 Min. Kochen von **IV** mit Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. CH<sub>3</sub>COOH, orangebraune Nadeln aus Bzl., F. 166–168°, neben unverändertem **IV**. — *1-[2'-Nitro-6'-methylphenyl]-naphthalin*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, beim Erhitzen von **I**, 2-Brom-3-nitrotoluol u. Cu-Bronze auf 210°, hellgelbe Prismen aus CH<sub>3</sub>OH, F. 110–111°. — *1-[2'-Amino-6'-methylphenyl]-naphthalin*, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N, beim Hydrieren vorst. Verb. in A. in Ggw. von RANEY-Ni, aus CH<sub>3</sub>OH, F. 114–116°; [65%]. — *10-Methylfluoranthren*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>, beim Diazotieren vorst. Verb. u. Erwärmen mit Cu-Bronze, aus PAe., F. 105 bis 108°; *symm. Trinitrobenzolkomplex*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, gelbe Nadeln aus Bzl. + A., F. 215–218°; *2,4,7-Trinitrofluorenonkomplex*, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>·C<sub>13</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, orangerote Kristalle aus Eisessig, F. 197–199°; *Pikrat*, F. 196–199°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3213–16. Dez.)

REISNER. 2750

D. H. S. Horn und W. S. Rapson, *Cyclische konjugierte Polyene*. 3. Mitt. *Versuche zur Darstellung von Heptalen durch Dehydrierungs- und Bromwasserstoffabspaltungsreaktionen*. (2. vgl. NUNN, C. 1950. I. 1474.) Vers. zur Darst. von *Heptalen* (**I**) aus Verb., denen das *Bicyclo-[5.5.0]-dodecan-Ringsyst.* zugrunde liegt, schlugen fehl. Die katalyt. Dehydrierung des aus *1,2-Benzocyclohepten* (**II**) u. *Diazoessigester* (**III**) hergestellten *Bicyclo-[5.5.0]-dodecatriencarbonsäureäthylesters* (**IV**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) sowie des *Bicyclo-[5.5.0]-*



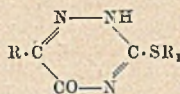
*dodecatetraencarbonsäuremethylesters* (**V**, R = CH<sub>3</sub>) ergibt unter Isomerisierung des C-Gerüsts ein Gemisch von *Dimethylnaphthalinen* u. daneben tiefblaue Prodd., wahrscheinlich *Azulene*. — Aus dem *Bicyclo-[5.4.0]-undecatriencarbonsäureäthylester* (**VI**) entstehen in analoger Weise *1-* u. *2-Methylnaphthalin*. — Ferner wurde versucht, das aus **V** (R = CH<sub>3</sub>) durch Einw. von 2 Mol *N-Bromsuccinimid* (**VII**) erhaltene Prod. durch HBr-Abspaltung unter verschied. Bedingungen in **I** überzuführen. Das UV-Spekt. der Reaktionsprodd. zeigte jedoch keine der für **I** zu erwartenden Charakteristica. — Aus allem läßt sich schließen, daß **I** nur wenig stabil u. der Synth. nur schwer zugänglich sein dürfte u. daß es wahrscheinlich keinen arom. Charakter besitzt.

Versuche: *Bicyclo-[5.5.0]-dodecatrien-(2,4,7[1])-carbonsäure-(x)* (**IV**, R = H), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch tropfenweises Zugeben von 85%ig. **III** zu **II** bei 130–135°, dann Temperatursteigerung auf 165°, Verseifung der erhaltenen rohen Esterfraktion (Kp.<sub>13</sub> 160 bis 190°) durch 8std. Kochen mit wss.-alkoh. KOH, viscoses Öl, Kp.<sub>0,4</sub> 145–155°. *Äthylester* (**IV**, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), schwach gelbes Öl, Kp.<sub>15</sub> 177–180°. — Bei der Hydrierung der vorst. Säure mit Pd/CaCO<sub>3</sub> wird nur eine Doppelbindung abgesätt.; bei der Anwendung von koll. Pd werden zwei, in Ggw. von koll. Pt alle drei Doppelbindungen hydriert. — Die Dehydrierung des Esters **IV** (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bei 350–360° über einem Gemisch aus 30%ig. Pd-Tierkohle u. 5%ig. Pd-Asbest in zwei verschied. Apparaturen (vgl. Original) ergab ein Gemisch von *Dimethylnaphthalinen* (*Pikrat*, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 121–122°) u. tiefblaue azulenartige Prodd., deren Reinigung u. Charakterisierung nicht gelang. — *Bicyclo-[5.4.0]-undecatrien-(2,4,7[1])-carbonsäure-(x)* (**VI**, R = H), C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, aus Tetrahydronaphthalin u. **III** ähnlich der Darst. von **IV**, blaßgelbes Öl, Kp.<sub>1,5</sub> 161–164°. *Äthylester*, C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>, Kp.<sub>20</sub> 175–180°. *Amid*, C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ON. Das durch Einw. von PCl<sub>5</sub> auf die Säure (**VI**, R = H) erhaltene *Chlorid* wird mit konz. NH<sub>4</sub>OH behandelt, aus A. Kristalle, F. 119,5–121°. — Bei der Hydrierung der vorst. Säure wurden in Ggw. von Pd/CaCO<sub>3</sub> eine, in Ggw. von koll. Pt drei Doppelbindungen abgesättigt. — Die Dehydrierung der Säure (**VI**, R = H) durch Erhitzen mit 20%ig. Pd-Tierkohle auf 270° liefert ein Gemisch aus 65% *1-* u. 35% *2-Methylnaphthalin* (*Pikrat*, C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, F. 123–124°). — *2,3-Benzocycloheptenol*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, durch Red. von *2,3-Benzocycloheptenon* mit Na in sd. A., aus, PAe. sublimierbare Nadeln, F. 101°, Kp.<sub>16</sub> 140–150°. — *2,3-Benzocycloheptenylacetat* (**VIII**), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch 6std. Erhitzen der vorst. Verb. mit Acetanhydrid auf 120°, Einleiten in W. u. Ausäthern, aus PAe. Kristalle, F. 37°, Kp.<sub>13</sub> 147–148°. — *Bicyclo-[5.5.0]-dodecatetraencarbonsäure* (**V**, R = H), C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Der durch Einw. von 90%ig. **III** auf **VIII** bei 135–160° erhaltene rohe *Acetoxycyclo-[5.5.0]-dodecatriencarbonsäureäthylester* (Kp.<sub>0,5</sub> 145–185°) wird mit wss. KOH 4 Stdn. verseift, wobei ein Gemisch von **V** (R = H) u. *Oxycyclo-[5.5.0]-dodecatriencarbonsäure* anfällt. Erhitzen dieses Gemisches mit KHSO<sub>4</sub> auf 160° im Vakuum ergibt nach Zugabe von W. neben einer neutralen Äthylätherfraktion die reine Säure, viscoses, blaßgelbes Öl, Kp.<sub>0,4</sub> 150–160°. — *Methyl-1,2-benzocycloheptadien-(1,3)*, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>, aus der neutralen Äthylätherfraktion der Darst. von

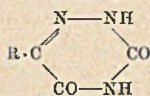
V (R = H), Kp.  $\sim 100^\circ$ ,  $n_D^{19}$ , 1,5869,  $\lambda_{\max}$  251—257  $\mu$ ,  $\epsilon_{\max}$  13400. — 1,2-Benzocycloheptadien-(1,3), C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>, durch 1std. Erhitzen von 1,2-Benzocycloheptenol-(3) mit KHSO<sub>4</sub> auf 160° im Vakuum, Kp.<sub>18</sub> 108—110°;  $n_D^{19}$ , 1,5873;  $\lambda_{\max}$  254  $\mu$ ;  $\epsilon_{\max}$  15600. — Bicyclo-[5.5.0]-dodecetraencarbonsäuremethylester (V, R = CH<sub>3</sub>), C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, durch Einw. von Methanol u. wenig konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf V (R = H), blaßgelbes Öl, Kp.<sub>0,01</sub> 95°;  $n_D^{18}$  1,5682;  $\lambda_{\max}$  245  $\mu$ ;  $\epsilon_{\max}$  11450. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2421—27. Okt. Kapstadt, Univ.; London, Imperial Coll. of Sci. and Technology; Pretoria, National Chem. Res. Labor.)

HENKEL. 2900

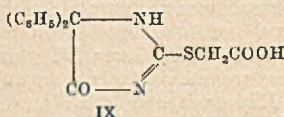
Eugène Cattelain und Pierre Chabrier, Über einige Eigenschaften von 5,5-disubstituierten Thiohydantoinen. Vergleich zwischen den Sulfoxotriazin- und Thiohydantoinringen.



- I R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> = H  
 II R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>; R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>COOH  
 VI R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> = H  
 VII R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>COOH



- V R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>  
 VIII R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>



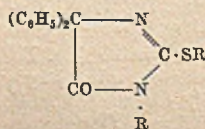
IX

Kristalle, F. 200°; Mol.-Gew.-Best. mit Orcin; Hydrolyse durch Kochen mit 25% ig. HCl zu 5,5-Diphenylthiohydantoin, aus A., F. 286°, u. zu IV. — 1-Methyl-5,5-diphenylthiohydantoin-2-essigsäure, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S, wie vorst., aus 50% ig. A., F. 170°; hydrolysiert zu 1-Methyl-5,5-diphenylthiohydantoin, F. 216° u. IV. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 700—02. Mai/Juni 1948. Paris, Pharmazeut. Fakultät, Centre National de la Recherche Scientifique.)

ROTTER. 3102

Charles Hoffmann, Über einige in 3-Stellung substituierte 5,5-Diphenylthiohydantoin-Vf. verweist auf die Arbeiten von CATTELAİN u. CHABRIER (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 14. [1947.] 639 u. vorst. Ref.), die die Herst. von bisher unbekanntem 1-Alkyl-5,5-diphenylthiohydantoin wiedergeben. Bereits von BILTZ (1909) wurde jedoch mitgeteilt, daß der Wasserstoff der —NH-Gruppe in 1-Stellung nicht substituiert wird u. daß man nur zu 3-substituierten Verb. gelangt, die durch saure Hydrolyse 3-Alkyl-5,5-diphenylthiohydantoin (I) geben. Die Vers. des Vf. zeigen eindeutig, daß zwischen den entweder durch direkte Alkylierung des Diphenylthiohydantoin oder aus jenen aus Dialkylderiv. erhaltenen Prodd. kein Unterschied besteht. Die FF. sind ident. u. geben in Mischung keine Depression. Es muß geschlossen werden, daß die von CATTELAİN u. CHABRIER erhaltenen Dialkyldiphenylthiohydantoin 2,3-Substitutionsprodd. sind, wie sie BILTZ erwähnt u. nicht in 1,2-Stellung substituierte. Ihre Hydrolyse kann daher nur zu I führen. — Außer bereits beschriebenen I hat Vf. 3-[ $\beta$ -Diäthylaminoäthyl]-5,5-diphenylthiohydantoin (II) u. 3-[ $\beta$ -Dimethylaminoäthyl]-5,5-diphenylthiohydantoin (III) hergestellt; während aber II in saurer Lsg. beständig ist, hydrolysiert III unter Abspaltung des Aminalkylradikals u. Rückbildg. von 5,5-Diphenylthiohydantoin (IV) leicht.

Versuche (unter Mitarbeit von Ortegál Azeredo): 3-Methyl-5,5-diphenylthiohydantoin, 1. durch direkte Methylierung von IV mit CH<sub>3</sub>J, Kristalle aus A. oder Bzl., F. 213—214°, 2. aus 2-Äthyl-3-methyl-5,5-diphenylthiohydantoin (entspr. nebenst. Formel, aus 2-Äthyl-5,5-diphenylthiohydantoin, F. 180°, u. CH<sub>3</sub>J), Kristalle aus 50% ig. A., F. 127°, u. Hydrolyse mit konz. HCl in A., Kristalle, F. 213—214°; ident. mit jenen von 1. 3. Aus 2,3-Dimethyl-5,5-diphenylthiohydantoin. Diphenylthiohydantoin wird in einer einzigen Operation mit CH<sub>3</sub>J methyliert, Kristalle aus 80% ig. A., F. 172°; Hydrolyse mit konz. HCl ergibt Kristalle, F. 213—214°. — 3-Äthyl-5,5-diphenylthiohydantoin, durch direkte Äthylierung von IV oder durch Hydrolyse von 2,3-Diäthyl-5,5-diphenylthiohydantoin (F. 97°), Kristalle aus A., F. 156°. — 3-Benzyl-



5,5-diphenylthiohydantoin, durch direkte Benzylierung von IV, Blättchen aus 75°ig. A., F. 145—146°. — 3-Anisyl-5,5-diphenylthiohydantoin, aus IV u. Anisylchlorid, Kristalle aus 50°ig. A., F. 132—133°. — II, C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, durch direkte Behandlung von IV mit dem Hydrochlorid des β-Diäthylaminoäthylchlorids (V), 90% Ausbeute, oder durch Hydrolyse von 2-Äthyl-3-[β-diäthylaminoäthyl]-5,5-diphenylthiohydantoin (erhalten aus 2-Äthyl-5,5-diphenylthiohydantoin u. V, nicht krist. Öl), 76% Ausbeute, aus 2,3-Bis-[β-diäthylaminoäthyl]-5,5-diphenylthiohydantoin (erhalten aus nachst. Verb. u. V, Öl), Nadeln aus 50°ig. A., F. 121—122°. 2-[β-Diäthylaminoäthyl]-5,5-diphenylthiohydantoin, aus Diphenylthiohydantoin u. V, Kristalle aus 60°ig. A., F. 102—105° (Zers.). — III, C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, aus IV u. β-Dimethylaminoäthylchloridhydrochlorid, Kristalle aus kochendem W. u. 50°ig. A., F. 165—170° (Zers.). — II u. III zeigen in der Kryoepilepsie Schutzwirkung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 45—47. Jan./Febr. 1950. Rio de Janeiro, Labor. Lutecia.)

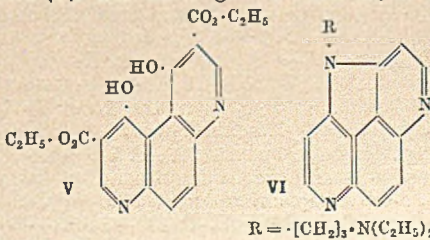
RUTTER. 3102

I. L. Finar und D. D. Libman, *Synthesen mit 4-Alkylidenoxazolonen*. 1. Mitt. Die Kondensation aliphatischer Aldehyde mit Hippursäure. Die Bedingungen, unter welchen aliph. Aldehyde für die ERLÉNMEYERsche Azlactonsynth. verwendet werden können, wurden erforscht. Gute Ausbeuten wurden mit Bleiacetat als Katalysator erhalten. Die Acetate der elektropositiven Metalle gaben gummiartige Nebenprodukte. Cu- u. Hg-Acetat waren ohne Wirkung. Acetate N-haltiger Basen gaben geringe Ausbeuten. Die Temp. hat einen wesentlichen Einfl. auf die Reaktion. In den meisten Fällen war die Rk. nach 36 Stdn. bei 20—23° vollendet. Andererseits wurden etwa dieselben Ausbeuten in 10—20 Min. bei 100° erhalten.

Versuche: 2-Phenyl-4-äthylidenoxazolone(-5). 0,15 Mol Essigsäureanhydrid, 0,05 Mol Hippursäure u. 0,05 Äquiv. Katalysator nach u. nach zu 0,1 Mol Acetaldehyd geben u. 15 Stdn. bei Laboratoriumstemp. schütteln. Es tritt Lsg. ein u. lange Nadeln scheiden sich ab. Nach 33 Stdn. in 150 cm<sup>3</sup> W. gießen, gelbes Prod. abfiltrieren, mit W. waschen u. bei 50° trocknen. Nadeln aus 50°ig. Äthylalkohol. Mit wasserfreiem oder bas. Bleiacetat Ausbeute 58%, F. 91—92°. Mit Triäthylat Ausbeute 50%, F. 89—90°. Reines Oxazolone hat F. 95—96° u. Kp.<sub>0,1</sub> 110—112°. — Erhitzen derselben Mengen obiger Komponenten bei 100° im Einschmelzrohr für 10 Min. mit Bleiacetat als Katalysator ergab 53% Ausbeute. — Durch analoge Kondensation wurden erhalten: 2-Phenyl-4-propylidenoxazolone(-5). Aus Propionaldehyd. Ausbeute 45%. F. 84°. — 2-Phenyl-4-n-butylidenoxazolone(-5), C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Aus n-Butyraldehyd. Ausbeute 7%. F. 57°. — 2-Phenyl-4-isobutylidenoxazolone(-5). Aus Isobutyraldehyd. Ausbeute 31%. F. 87°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2726—28. Nov. London, N7, Northern Polytechnic; Dagenham, May & Baker Ltd.)

MOTSCHMANN. 3122

Bryce Douglas und William O. Kermack, *Versuche zur Darstellung neuer Antimalariamittel*. 28. Mitt. In 4-Stellung substituierte p-Phenanthrolinderivate. (27. vgl. C. 1949. II. 69.) Die in früheren Arbeiten mitgeteilte Beobachtung des verstärkenden Einfl. von Cl auf die Antimalariawirkg. von Pyridinoacridinderiv. gab die Anregung zur Darst. von 4-Chlor- (I), 4,9-Dichlor- (II) u. 4,5-Dichlor-p-phenanthrolin (III). Durch Kondensation von Athoxymethylenmalonsäureäthylester (IV) mit 6-Aminochinolin entsteht β-[Chinotyl-(6)-amino]-α-carbäthoxyacrylsäureäthylester, der beim Erhitzen in Mineralöl in guter Ausbeute 4-Oxy-3-carbäthoxy-p-phenanthrolin liefert. Der Nachw. der angularen Struktur dieses Phenanthrolins ließ sich durch Decarboxylierung der entsprechenden Säure erbringen. Das dabei erhaltene Prod. ist ident. mit dem von KERMACK u. WEATHERHEAD (C. 1941. I. 2803) auf anderem Wege synthetisierten 4-Oxy-p-phenanthrolin. Durch Kondensation von IV mit 8-Chlor-6-aminochinolin erhält man β-[8-Chlorchinotyl-(6)-amino]-α-carbäthoxyacrylsäureäthylester, aus dem durch Cyclisierung vermutlich 9-Chlor-4-oxy-3-carbäthoxy-p-phenanthrolin gebildet wird. Die entsprechende Säure gibt bei der Decarboxylierung 9-Chlor-4-oxy-p-phenanthrolin, daß sich beim Behandeln mit POCl<sub>3</sub> u. PCl<sub>5</sub> in II überführen läßt. Bei der Umsetzung von 1 Mol p-Phenylendiamin mit 2 Mol I bildet sich N,N'-Bis-[β,β-dicarbäthoxyvinyl]-p-phenylen-diamin u. daraus beim Kochen in Diphenyl 4,5-Dioxy-3,6-dicarbäthoxy-p-phenanthrolin (V). Der Ester gibt bei der Hydrolyse 4,5-Dioxy-3,6-dicarbäthoxy-p-phenanthrolin, woraus beim Behandeln mit POCl<sub>3</sub> u. PCl<sub>5</sub> III resultiert. I u. II wurden beim Erhitzen mit den entsprechenden Aminen in 4-δ-Diäthylamino-α-methylbutylamino- (VII) bzw. 9-Chlor-4-[γ-diäthylaminopropylamino]-p-phenanthrolin (VIII) übergeführt. Die Salze dieser Basen mit HCl, HBr u. einigen organ. Säuren sind an der Luft zerfließlich u. zers. sich beim Aufbewahren; zur Reinigung eignen sich die 3,5-Dinitro-



benzoate. Beim Erhitzen von III mit überschüssigem Diäthylaminopropylamin entsteht eine ölige Base, die ein kristallines Bis-3.5-dinitrobenzoat bildet. Die Analyse ergab, daß nur eine Diäthylaminopropylaminogruppe mit 1 Mol III reagiert hat unter Bldg. einer Verb., der vermutlich Struktur VI zukommt. Einzelheiten über die Wrkg. von VII u. VIII auf *P. gallinaceum* bei Kühen vgl. Original.

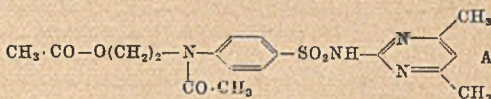
Versuche:  $\beta$ -[Chinolyl-(6)-amino]- $\alpha$ -carbäthoxyacrylsäureäthylester,  $C_{17}H_{19}O_4N_2$ , beim Erhitzen von 6-Aminochinolin u. IV unter vermindertem Druck auf 100°, Plättchen aus A., F. 97—98°. — 4-Oxy-3-carbäthoxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{15}H_{12}O_3N_2$ , durch portionsweises Eintragen von vorst. Ester in auf 250—260° erhitztes Mineralöl, Prismen aus A., F. 285—286°. — 4-Oxy-3-carbäthoxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{15}H_{12}O_3N_2$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit 20%ig. methylalkoh. KOH, cremefarbene, mikrokristalline Nadeln +  $H_2O$ , F. 307—308° (Schäumen). — 4-Oxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{12}H_9ON_2$ , aus vorst. Säure beim Kochen mit Kupfer-Barium-Chromit in Chinolin oder beim Erhitzen für sich auf 300°, blaßgelbe Nadeln +  $\frac{3}{4}H_2O$  aus W., F. 300—301°. — 4-Chlor-*p*-phenanthrolin (I), aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit  $PCl_5$  u.  $POCl_3$  auf 130°, Nadeln aus W., F. 146—147°. —  $\beta$ -[3-Chlorchinolyl-(6)-amino]- $\alpha$ -carbäthoxyacrylsäureäthylester,  $C_{17}H_{17}O_4N_2Cl$ , beim Erhitzen von 8-Chlor-6-aminochinolin mit IV unter vermindertem Druck auf 100°, orangefarbene Nadeln aus A., F. 141—142°. — 9-Chlor-4-oxy-3-carbäthoxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$ , aus vorst. Ester beim Erhitzen in Mineralöl auf 250°, cremefarbene Nadeln aus A., F. 311—312° (Zers.). — 9-Chlor-4-oxy-3-carbäthoxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$ , aus vorst. Ester beim Erhitzen mit 20%ig. methylalkoh. KOH auf dem Wasserbad, Nadeln +  $H_2O$  aus Eisessig, F. 319—320° (Schäumen). — 9-Chlor-4-oxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{12}H_9ON_2Cl$ , aus vorst. Säure beim Kochen mit Kupfer-Barium-Chromit in Chinolin, gelbe Nadeln +  $H_2O$  aus W., F. 338—340°. — 4.9-Dichlor-*p*-phenanthrolin (II),  $C_{12}H_8N_2Cl_2$ , aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit  $PCl_5$  u.  $POCl_3$  auf 140°, cremefarbene Nadeln, F. 237 bis 238°. — *N,N'*-Bis- $[\beta$ -dicarbäthoxyvinyl]-*p*-phenylendiamin,  $C_{22}H_{26}O_4N_2$ , beim Erhitzen von *p*-Phenylendiamin mit I unter vermindertem Druck auf 100°, hellgelbe Nadeln aus A., F. 164—165°. — 4.5-Dioxy-3.6-dicarbäthoxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{15}H_{16}O_6N_2$ , beim Kochen von vorst. Ester oder von *p*-Phenylendiamin u. I in Diphenyl, Nadeln +  $H_2O$  aus A. oder wss. Pyridin, F. 278—280° bzw. 283—284°. — 4.5-Dioxy-3.6-dicarbäthoxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{15}H_{16}O_6N_2$ , beim Erhitzen von vorst. Ester mit 20%ig. methylalkoh. KOH auf dem Wasserbad, braune, mikrokristalline Nadeln +  $2H_2O$ , F. 297—298° (Schäumen). — 4.5-Dioxy-*p*-phenanthrolin,  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ , aus vorst. Verb. beim Kochen mit Kupfer-Barium-Chromit in Chinolin oder beim Erhitzen für sich auf 300°, gelbe Nadeln +  $\frac{1}{4}H_2O$  aus W., F. 365—370° (Zers.). — 4.5-Dichlor-*p*-phenanthrolin (III),  $C_{12}H_8N_2Cl_2$ , beim Erhitzen von vorst. Verb. mit  $PCl_5$  u.  $POCl_3$  auf 140°, gelbe Nadeln aus A., F. 247—248°. — 9-Chlor-4- $[\gamma$ -diäthylaminopropylamino]-*p*-phenanthrolin (VIII),  $C_{19}H_{23}N_3Cl$ , beim Erhitzen von II mit  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin auf 160—170°; Bis-[3.5-dinitrobenzoat],  $C_{19}H_{23}N_4Cl$  +  $2C_7H_5O_6N_2$ , gelbe Nadeln aus A., F. 193—194°. — 4- $[\delta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -methylbutylamino]-*p*-phenanthrolin (VII),  $C_{21}H_{29}N_3$ , aus I, 2-Amino-5-diäthylaminopentan, wenig Cnpulver + J bei 180°; Tris-[3.5-dinitrobenzoat],  $C_{21}H_{29}N_4$  +  $3C_7H_5O_6N_2$  +  $C_2H_5$ -OH, gelbe Nadeln aus A., F. 160—161°. — 4.5- $[\gamma$ -Diäthylaminopropylimino]-*p*-phenanthrolin,  $C_{19}H_{22}N_2$ , beim Erhitzen von III mit  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin auf 160°, braunes Öl; Bis-[3.5-dinitrobenzoat],  $C_{19}H_{22}N_4$  +  $2C_7H_5O_6N_2$ , cremefarbene Nadeln aus Methanol, F. 194—195°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1017—22. April. Edinburgh, Res. Labor. Royal Coll. of Phys.) HILLGER. 3221

Jean Lecocq, *Einige neue Derivate des p-Aminobenzolsulfamids und des 4.4'-Diaminodiphenylsulfons*. Bei der Unters. der wachstumsteigernden Wrkg. einiger Sulfonamidderivate bei Kühen wurden nach der klass. Meth. (Kondensation von Amin u. Acetylsulfanyl-säurechlorid [III]) einige neue Verbb. dieser Art hergestellt. Von diesen zeigte 2-[*p*-Aminobenzolsulfonylamido]-4.6-dimethylpyridin (I) eine gewisse Wrkg. gegen Streptococcus-Pneumokokkeninfektionen.

Versuche: 2.4-Dimethyl-6-aminopyridin (II), aus 2.4-Dimethylpyridin u.  $NaNH_2$  in Xylol durch 7std. Kochen unter Rückfluß, Kristalle aus Ae.-PAe., F. 60—62°. — 2.4-Dimethyl-6-oxypyridin, durch Verkohlen der Diazoverb. von II, Nadeln aus PAe. + A., F. 179—180°. — 2-[*p*-Acetaminobenzolsulfonylamido]-4.6-dimethylpyridin, aus II u. III, F. 240°. — I, durch 6std. Kochen der vorigen Verb. mit  $1nNaOH$ -Lsg., Kristalle aus wss. A., F. 233—235°. — [*p*-Acetaminobenzolsulfonylamido]-3.5-dimethylbenzol, aus 3.5-Xylidin in Pyridin u. III, Kristalle aus wss. A., F. 246—247°. — [*p*-Aminobenzolsulfonylamido]-3.5-dimethylbenzol, durch 6std. Kochen der vorigen Verb. mit  $1nNaOH$ -Lsg., Kristalle aus wss. A., F. 148—150°. — *p*- $[\beta$ -Oxyäthylamino]-benzolsulfonylanilid-, aus *p*-Aminobenzolsulfonylanilid u. Äthylenchlorhydrin, Kristalle, F. 114—115°. — *p*- $[\beta$ -Chloräthylamino]-benzolsulfonylanilid, aus der vorigen Verb. u. Oxychlorid ( $POCl_3$ ?), Kristalle aus PAe.-A., F. 139—140°. — 2-[*p*- $(\beta$ -Oxyäthylamino)-benzolsulfonylamido]-4.6-

*dimethylpyrimidin-(1.3)* (IV), aus Sulfadimethylpyrimidin u. Äthylenchlorhydrin, Kristalle aus W., F. 195—196°. Keine Rk. freier Aminogruppen. — 2-[*p*-(*N*-{ $\beta$ -Acetoxyäthyl)-acetamino)-benzolsulfonylamido]-4,6-dimethylpyrimidin-(1.3), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>S, aus voriger Verb. u. Essigsäureanhydrid durch 1 std.

Kochen, Kristalle aus W., F. 150°, vermutlich der Formel A. — 2-[*p*-( $\beta$ -Chloräthylamino)-benzolsulfonylamido]-4,6-dimethylpyrimidin-(1.3), aus IV u. POCl<sub>3</sub>,



Kristalle aus Methylalkohol, F. 210—211°. — *p,p'*-Di-[bis-( $\beta$ -oxyäthyl)-amino]-diphenylsulfid, aus *p,p'*-Diaminodiphenylsulfid u. Äthylenoxyd in Bzl. durch Erhitzen auf 160° im Einschlußrohr, Kristalle aus PAe.-A., an der Luft rasch blau werdend, F. 135—136°.

— *p,p'*-Di-[bis-( $\beta$ -oxyäthyl)-amino]-diphenylsulfon, aus der vorigen Verb. u. H<sub>2</sub>O, Kristalle aus A.-Bzl., A., F. 175°. — *p,p'*-Di-[bis-( $\beta$ -chloräthyl)-amino]-diphenylsulfon, aus der vorigen Verb. u. SOCl<sub>2</sub> kleine Nadeln aus A.-Bzl., F. 163°.

— *N,N*-Bis-[ $\beta$ -oxyäthyl]-*p*-thioanisidin, durch Erhitzen von Thioanisidin u. Äthylenoxyd in Bzl. auf 160° im Einschlußrohr, Kristalle aus PAe.-Bzl., F. 66—67°.

— *N,N*-Bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-*p*-thioanisidin durch Erhitzen der vorigen Verb. mit POCl<sub>3</sub> in Benzollsg., Kristalle aus PAe., F. 62—63°.

— *p*-Acetylamino-benzolsulfonsäure-bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-amid, aus der entsprechenden  $\beta$ -Oxy-Verb. (vgl. KOLLOFF, J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 950) u. SOCl<sub>2</sub> durch ½std. Erhitzen auf 120°, Kristalle aus wss. A., F. 110°.

— *p*-Aminobenzolsulfonsäure-bis-[ $\beta$ -chloräthyl]-amid, durch 1std. Erhitzen der vorigen Verb. mit HCl (D. 1,08) auf dem Wasserbad; freie Base, Kristalle aus wss. Methylalkohol, F. 72° (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 188—92. Jan./Febr. 1950. London, Chester Beatty Inst., Royal Cancer Hospital.)

ROTTER. 3252

Robert C. Hockett, Robert Ellsworth Miller und Allen Scattergood, *Darstellung und Strukturermittlung der 1.2; 5.6-Dicyclohexyliden-d-glucopyranose*. Durch saure Kondensation von d-Glucose mit Cyclohexanon erhalten Vff. eine nicht reduzierende *Dicyclohexyliden-d-glucose* (I) in Ausbeuten von 40%, die im Gegensatz zur sogenannten „Di-acetonglucose“ nicht in W. lösl. ist. Eine freie Hydroxylgruppe wird durch Bldg. des *Monobenzoyl*-(IIa), *Benzolsulfonyl*-(IIb) u. *p-Tosyl-Deriv.* (IIc) nachgewiesen. Durch Erhitzen von IIb mit NaJ in Essigsäure wird die Verb. nicht gespalten. Der Sitz der Hydroxylgruppe in 3-Stellung erhellt aus folgenden Verss.: IIc wird durch saure Methanolyse in ein syrupöses *Tosyl-methyl-d-glucopyranosid* (III) verwandelt, aus dem durch Acetylierung *3-Tosyl-2.4.6-triacetyl- $\beta$ -methyl-d-glucopyranosid* (IV) erhalten wird, das bereits durch PEAT u. WIGGINS (J. chem. Soc. [London] 1938. 1092) erhalten wurde. Durch saure Methanolyse wird aus I eine nicht reduzierende *Monocyclohexyliden-d-glucose* (V) erhalten, aus der durch Benzoylierung ein krist. *Tribenzoat* (VI) erhalten wird. Die saure Hydrolyse dieser Verb. ergibt *3.5.6-Tribenzoyl-d-glucopyranose*, bereits früher von FISCHER u. RUND (Ber. dtsch. chem. Ges. 49. [1916.] 88), aus *1.2-Isopropyliden-d-glucopyranose* dargestellt. Isolierung über die CCl<sub>4</sub>-Additionsverbindung. Aus vorst. Verss. leiten Vff. die Formulierung von I als *1.2; 5.6-Dicyclohexyliden-d-glucopyranose* ab.

Versuche (alle FF. korrr.): *1.2; 5.6-Dicyclohexyliden-d-glucopyranose* (I), C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> aus d-Glucose (45 g) mit Cyclohexanon (100 cm<sup>3</sup>) u. konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6,5 cm<sup>3</sup>) durch 12std. Schütteln bei Zimmertemp., Erhitzen mit n-Heptan (250 cm<sup>3</sup>) bis zur klaren Lsg. u. Abtrennen der Heptanschicht. In der Kälte Kristalle, F. 131,4—132,4° aus Methylcyclohexan u. anschließend n-Heptan; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>21</sup> —2,20° (c = 2,7, A), +1,65° (c = 2,10, Chlf.). — *3-Benzoyl-1.2; 5.6-dicyclohexyliden-d-glucopyranose* (IIa), C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>, aus I mit Benzoylchlorid in Pyridin. Nach 3tägigem Stehen in kaltes W. gießen, das abgeschiedene Öl mit Chlf. extrahieren, die Chloroformlsg. mit W. waschen, im Vakuum bei 45—50° eindampfen u. den Rückstand mit Methanol aufnehmen. Umkristallisieren aus n-Heptan u. Methanol, F. 111,2—112,2°; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> —37° (c = 1,2, Chlf.). — *3-Benzolsulfonyl-1.2; 5.6-dicyclohexyliden-d-glucopyranose* (IIb), C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>S, aus I (34 g) in Pyridin (500 cm<sup>3</sup>) mit Benzolsulfochlorid (14 cm<sup>3</sup>). Nach mehrstd. Schütteln in kaltes W. gießen, den ausgeschiedenen Sirup mit W. waschen u. in A. aufnehmen. Beim Abkühlen Kristalle, F. 94,6 bis 95,4° aus n-Heptan u. absol. A.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>28</sup> —61,4° (c = 1,71, Chlf.). — *3-p-Tosyl-1.2; 5.6-dicyclohexyliden-d-glucopyranose* (IIc), C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>S, aus I (16,8 g) mit p-Toluolsulfochlorid (4,8 g) in Pyridin (10 cm<sup>3</sup>). Nach 10tägigem Schütteln bei Zimmertemp. versetzen mit W. unter Kühlung, aufnehmen des Sirups in Chlf. u. verdampfen des Chlf. im Vakuum, Rückstand mit Methanol aufnehmen. Beim Stehen Kristalle, F. 89,7—91,1° aus Isobutanol u. n-Heptan; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>26</sup> —67,6° (c = 0,18 Chlf.). — *3-p-Tosyl-2.4.6-triacetyl-methyl-d-glucopyranosid* (IV), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>S, Lsg. von IIc (19 g) in absol. methanol. HCl (500 cm<sup>3</sup>), 1,97 g HCl/100 cm<sup>3</sup>) unter Feuchtigkeitsausschluß 27 Stdn. erhitzen, neutralisieren mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, filtrieren u. unter verminderten Druck eindampfen. Nach dem Lösen in Chlf., Filtrieren, Abdampfen des Chlf., Rückstand in Essigsäureanhydrid (200 g mit 15 g Na-

acetat lösen u. 3 Stdn. auf 85—90° erwärmen. Danach in Eiswasser gießen, Extraktion mit Chlf., Einengen des Lösungsm. bei 50° im Vakuum zu einem dünnen Sirup. In absol. Bzl. lösen u. eindampfen. Bei Zugabe von Ae. Kristalle, F. 133,5—137° aus Methanol;  $[\alpha]_D^{25} = -18,6$  ( $c = 0,6$ , Chlf.). — *1,2-Cyclohexyliden-d-glucosuranose* (V), C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, Lsg. von I (68 g) in 980 cm<sup>3</sup> Methanol mit methanol. HCl (90 cm, 1,12 n) versetzt u. mit Methanol auffüllen. Nach 4std. Stehen bei Zimmertemp. Versetzen mit Überschuß von festem NaHCO<sub>3</sub> u. mit 10%ig. wss. NaOH gegen Lackmus alkal. machen. Filtrieren u. im Vakuum bei 45—50° eindampfen. Mit W. (100 cm<sup>3</sup>) u. n-Heptan (200 cm<sup>3</sup>) bis zur klaren Lsg. erhitzen u. Schichten trennen. Aus Heptan krist I, aus der wss. Schicht V, F. 151,7—153,1° aus Isobutanol u. aus W.,  $[\alpha]_D^{25} + 4,0^{\circ}$  ( $c = 1,4$ , Aceton). — *3,5,6-Tribenzoyl-1,2-cyclohexyliden-d-glucosuranose* (VI), C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>, aus V (2,6 g) in Pyridin (10 cm<sup>3</sup>) mit Benzoylchlorid (4 cm<sup>3</sup>) unter Kühlung. Nach längerem Stehen bei 50° unter Rühren in Eiswasser gießen, Filtrieren, Waschen mit W., Rückstand krist. aus Isobutanol u. n-Heptan, F. 124,6 bis 125,6°;  $[\alpha]_D = -90,4^{\circ}$  ( $c = 0,62$ , Chlf.). — *3,5,6-Tribenzoyl-d-glucosuranose-Tetrachlorkohlenstoff* (VII), C<sub>28</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>, VI (26,3 g) mit 80%ig. Essigsäure (600 cm<sup>3</sup>) 5 1/3 Stdn. unter Rückfluß erhitzen. Im Vakuum bei 45—50° eindampfen u. den Sirup mit CCl<sub>4</sub> (200 cm<sup>3</sup>) aufnehmen, Kristalle, F. 69—78°, Erweichung bei 65°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3072—76. Sept. 1949. Cambridge, Mass., Sugar Foundation Res., Labor., Technol. Inst.)

AROLD. 3400

Leonard Spero, Clinton E. Ballou und Karl Paul Link, *Alkaliempfindliche Glykoside des 3-Phenyl-4-oxycumarins*. Vff. untersuchen an einigen von ihnen dargestellten Glykosiden des *3-Phenyl-4-oxycumarins* (I) die Einw. von katalyt. Mengen Ba-Methylat in absol. Methanol. Die Glykoside werden aus dem Ag-Salz des I u. den entsprechenden Acetobrom-Zuckern in Ausbeuten von 56—76% erhalten. Bei der Methanolyse tritt außer Entacetylierung gleichzeitig Glykosidspaltung ein. Unter WALDENscher Umkehrung entstehen so aus *3-Phenyl-4-oxycumarin-β-d-tetraacetylgalaktosid* (III), *3-Phenyl-4-oxycumarin-β-d-triacetylxylosid* (IV), *3-Phenyl-4-oxycumarin-β-d-tetraacetylmannosid* (V) die entsprechenden α-Methylglykoside u. aus *3-Phenyl-4-oxycumarin-α-d-triacetyl-arabinosid* das β-Methylarabinosid. Den Mechanismus der Rk. erklären Vff. auf Grund der elektro-philten Natur von I, die durch Elektronenverschiebung eine Labilisierung der Zucker-Sauerstoff-Bindung bewirken. Der Verlauf der Drehungsänderung bei der Methanolyse zeigt das Bild einer einfachen Mutarotation.

Versuche: *Ag-Salz des 3-Phenyl-4-oxycumarins* (II), aus I in 1 Äquivalent 1,5n NaOH gelöst mit 1 Äquivalent wss. AgNO<sub>3</sub> unter Rühren. Nach filtrieren, aufschläm- men in H<sub>2</sub>O, filtrieren, waschen mit absol. A. wird zunächst über CaCl<sub>2</sub> u. dann über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei 3 mm getrocknet. Weißes bis hellgraues Pulver. — *3-Phenyl-4-oxycumarin-β-d-tetraacetylgalaktosid* (III), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O, aus Tetraacetylbrom-d-galaktose, II u. „Drierite“ in trockenem Bzl. durch Schütteln in dunkler Flasche. Nach dem Verschwinden des freien Bromids werden Ag-Salze abfiltriert u. mit heißem Bzl. gewaschen. Das Lösungsm. wird im Vakuum bis zum Sirup abgedampft. Ausbeute 76%. Aus Methanol Kristalle, F. 91—93°;  $[\alpha]_D^{25} = -39,6^{\circ}$  ( $c = 1,2$ , Bzl.). — *3-Phenyl-4-oxycumarin-β-d-triacetylxylosid* (IV), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>, aus Triacetyl-brom-d-xylose, II u. „Drierite“ wie bei III; Ausbeute 60%. F. 120—122° aus A./W. u. Methanol;  $[\alpha]_D^{25} = -98,9^{\circ}$  ( $c = 0,95$ , Bzl.). — *3-Phenyl-4-oxycumarin-β-d-tetraacetylmannosid* (V), C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O, aus Tetraacetyl-brom-d-mannose, II u. „Drierite“ wie bei III. Amorphes, weißes Pulver; Ausbeute 72%. F. 68—72°;  $[\alpha]_D^{25} = +29,6^{\circ}$  ( $c = 1,4$ , Bzl.). — *3-Phenyl-4-oxycumarin-α-d-triacetyl-arabinosid* (VI), C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> + gegebenenfalls 1/2 H<sub>2</sub>O, aus Triacetyl-brom-d-arabinose, II u. „Drierite“ wie bei III. Weißes, amorphes Pulver, F. 76—96° aus Methanol + viel W.;  $[\alpha]_D^{25} = +43,3^{\circ}$  ( $c = 0,9$ , Bzl.). — *Methanolyse von III*. III gelöst in absol. Methanol + Ba-Methylat. Nach 10tägigem Stehen mit 0,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ba ausfällen, filtrieren u. das Filtrat konzentrieren, vom I (F. 235°) abfiltrieren mit H<sub>2</sub>O versetzen, filtrieren u. das Lösungsm. abdampfen. α-Methyl-d-galaktosid, F. 109° aus A.;  $[\alpha]_D^{25} = +175,3^{\circ}$  ( $c = 1,05$ , W.). Daraus mit Essigsäureanhydrid in Pyridin Tetraacetyl-α-methyl-d-galaktosid, F. 87°;  $[\alpha]_D^{27} = +135,0^{\circ}$  ( $c = 0,95$ , Chlf.). — *Methanolyse von IV*: Wie bei III. 7tägiges Stehen. α-Methyl-d-xylosid als Sirup. Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid + Na-acetat wird Triacetyl-α-methyl-d-xylosid erhalten. F. 84° aus 95%ig. Alkohol. — *Methanolyse von V*, analog. 20 Min. Stehen. α-Methyl-d-mannosid, weiße Kristalle, F. 188°;  $[\alpha]_D^{28} = +86,7^{\circ}$  ( $c = 1$ , Methanol) — *Methanolyse von VI*, analog. 6 Monate Stehen. β-Methyl-d-arabinosid, F. 167—169° aus Methanol.  $[\alpha]_D^{20} = +239,0^{\circ}$  ( $c = 1$ , W.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 3740—43. Nov. 1949. Madison, Wis., Univ.- Abtl. für Biochemie.)

AROLD. 3400

Clinton E. Ballou und Karl Paul Link, *Alkalische Methanolyse des Theobromin-β-d-tetraacetylglucosids*. Vff. untersuchen die Spaltung von Theobromin-β-d-tetraacetylglucosid (I) u. Oxycoffein-β-d-tetraacetylglucosid in absol. Methanol mit Bariummethylat. Im Gegensatz zu den Glykosiden des *3-Phenyl-4-oxycumarins* (II) (vgl. vorst. Ref.) tritt die Spaltung

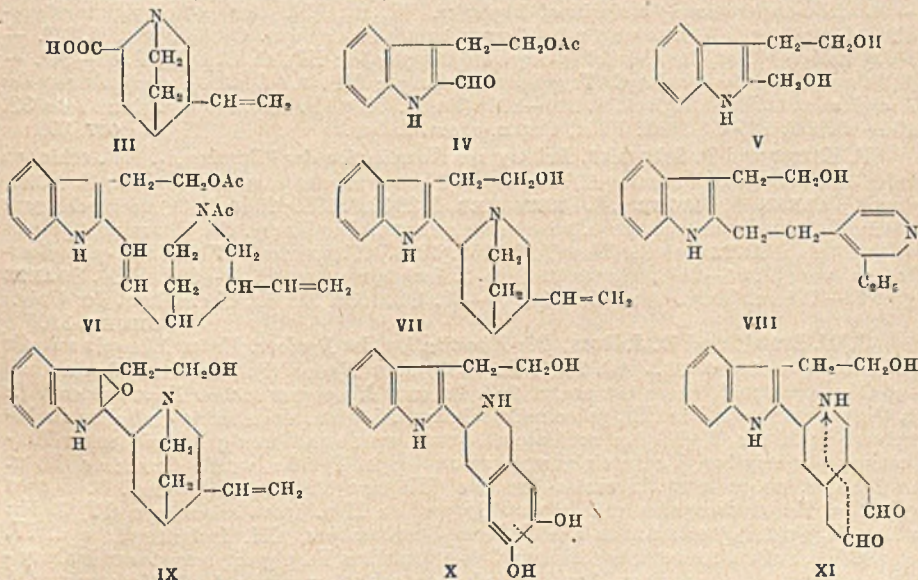
bei I unter Methanolyse des Aglucons u. Bldg. eines 6(2)-Methoxy-2(6)-oxy-3,7-dimethylpurins (III) nicht genau bestimmter Konst. u. von Glucose ein. Charakterisierung von III durch Umlagerung zum Coffein (Imidoesterumlagerung) u. Hydrolyse zum Theobromin. Bei der Behandlung von II unter den gleichen Bedingungen wird, ohne Eintritt eines Methoxylrestes, nur das Aglucon erhalten. Gegebenenfalls tritt bei dieser Rk. nur Entacetylierung ein u. die Glukosidspaltung ist nur ein sek. Effekt bei der Aufarbeitung. Vff. geben einen Mechanismus dieser Art Glykosidspaltung an.

Versuche: Theobromin- $\beta$ -D-tetraacetylglucosid (I), nach der Meth. von FISCHER (Ber. dtsh. chem. Ges. 47. [1914.] 210) aus dem Ag-Salz des Theobromins u. Acetobromd-glucose. Umkrist. aus Aceton-Skelly „B“-Gemisch. — Methanolyse von I, 3,0 g I in 240 g absol. Methanol mit 1,0 cm<sup>3</sup> 0,387n Ba-Methylatlösung. Rk. nach 12 Stdn. beendet. Mit 4 cm<sup>3</sup> 0,096n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ba-Ionen ausfällen, filtrieren u. im Vakuum zur Trockne eindampfen. Rückstand gibt aus A. kleine, weiße Nadeln: Methoxyoxy-3,7-dimethylpurin (III), F. 244—245° beim schnellen Erhitzen. — Coffein. III wird im verschlossenen Rohr 1 Stde. auf 290—300° erhitzt. Reinigung durch Sublimation u. Kristallisation aus A., Nadeln, F. 230—232°. HgCl<sub>2</sub>-Salz, F. 246°. — Theobromin. III mit verd. HCl 5 Min. kochen u. mit verd. NaOH neutralisieren, weißes, kristallines Pulver, F. 250—255° (Zers.) (J. Amer. chem. Soc. 71. 3743—46. Nov. 1949.)

AROLD. 3400

R. Goutarel, M.-M. Janot, V. Prelog und W. I. Taylor, Über Chinaalkaloide. 7. Mitt.

Über die Konstitution von Cinchonin und Chinamin. (6. vgl. PRELOG, C. 1945. II. 255.) Cinchonamin (I) C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub>, F. 186°, [α]<sub>D</sub> + 123° (A.), ist nach dem UV-Absorptionsspektr. ein Indolderiv. u. besitzt demgemäß nur ein bas. N-Atom; der pK'-Wert von 8,28 (in 80%ig. Methylcellosolve) ist vergleichbar mit dem Wert für Cinchonin (8,20). In Übereinstimmung mit dem IR-Absorptionsspektr., welches außer einer OH-Gruppe eine CH<sub>2</sub>=C<-Gruppe anzeigt, läßt sich I mittels Pd-BaCO<sub>3</sub> in CH<sub>3</sub>OH zu Dihydrocinchonamin, C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>, F. 161—162°, [α]<sub>D</sub> + 122° (A.), pK' = 8,60 (in 80%ig. Methylcellosolve) hydrieren, dessen UV-Spektr. mit dem von I ident. ist, während im IR-Spektr. die CH<sub>2</sub>=C<-Bande fehlt. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid liefert I unter tiefgreifender Veränderung des Mol. neutrales Diacetyllocinchonamin (II), C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, F. 159°, [α]<sub>D</sub> - 7° (Chlf.), mit 2 hydrierbaren Doppelbindungen, von denen sich die neugebildete nach Ausweis des UV-Spektr. in Konjugation zum Indolkern befindet. I wird durch CrO<sub>3</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert zu 3-Vinylchinuclidin-6-carbonsäure (III), C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N, F. 209—210°, [α]<sub>D</sub> - 29° (Chlf.), in n NaOH mutarotierend von -10 bis + 81°, pK' < 2,7, ident. mit der aus Chinamin (XII) erhaltenen Verb. (vgl. HENRY u. Mitarbeiter, C. 1946. I. 1239); Cu-Salz,



C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cu, Zers. — P. 295°, u. einer zweibas. Säure C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, F. 260°, pK'<sub>1</sub> = 4,8, pK'<sub>2</sub> = 7,8 (in 80%ig. Methylcellosolve), nach ihrem polarograph. Verh. u. dem UV-Spektr. eine N-Acylanthranylensäure, die offenbar durch Aufspaltung des Indolkerns zwischen C<sub>2</sub> u. C<sub>3</sub> entstanden ist. Es muß daraus gefolgert werden, daß der Chinuclidin-Teil von I an der α-Stellung des Indolkerns haftet. II liefert bei der Oxydation mit KMnO<sub>4</sub>

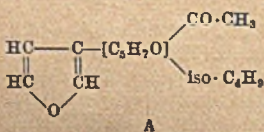
in Aceton  $\beta$ -(2-Acetoxyäthyl)-indol- $\alpha$ -aldehyd (IV) (2,4-Dinitrophenylhydrazon, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, rot, F. 266°), der sich durch LiAlH<sub>4</sub> in Ae. zu  $\alpha$ -Oxymethyl- $\beta$ -(2-oxoäthyl)-indol (V), C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 84—85°, red. läßt (vgl. nachst. Ref.). II besitzt demnach die Konst. VI, während I die Formel VII zuzuschreiben ist. Bei der Dehydrierung mit Se oder Pd-C geht I in *Dehydrocinchonamin*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>, F. 203—204°, pK' = 4,80 (in 80%ig. Methylcellulose), über, dem in Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren im UV u. IR die Konst. VIII zukommen dürfte. XII ist entgegen der Formulierung von KIRBY (C. 1946. I. 1240) u. in Übereinstimmung mit der von ROBINSON (Festschrift P. KARRER, Zürich 1949, S. 40) nach Ausweis des UV-Spektr. ein Dihydroindolderiv. u. weist im IR-Spektr. die für eine C—O—C-Gruppe charakterist. Bande auf. Durch Red. mit LiAlH<sub>4</sub> u. Sublimation des Reduktionsprod. im Hochvakuum wird XII in I übergeführt, so daß es als ein Epoxyd des I anzusehen ist; als wahrscheinlichste Formel wird IX vorgeschlagen. Bzgl. der Biogenese des I wird die Theorie aufgestellt, daß, ausgehend von den auch für die Biogenese der Yohimbé- u. Strychnos-Alkaloide angenommenen Grundbausteinen Tryptophan, 3,4-Dioxyphenylalanin u. Formaldehyd, über X eine Verb. XI entsteht, die einerseits in I (= VII), andererseits (durch Öffnung des Indol- u. Schließung eines Chinolinringes) in Cinchonin übergehen könnte. — Die UV- u. IR-Spektren der beschriebenen Verbb. sind abgebildet. Alle FF. korr. (Helv. chim. Acta 33. 150—64. 1/2. 1950. Paris, Faculté de Pharmacie, Labor. de Pharmacie Galénique u. Zürich, Eidg. TH, Organ.-chem. Labor.) BOIT. 3500

**W. I. Taylor**, *Über Chinaalkaloide*. 8. Mitt. *Über  $\alpha$ -Oxymethylindole und Indol- $\alpha$ -aldehyde. Synthese des  $\alpha$ -[Oxymethyl]- $\beta$ -[2-oxoäthyl]-indols, eines Abbauproduktes des Cinchonamins.* (7. vgl. vorst. Ref.) Die  $\alpha$ -Oxymethylindole I, II u. III werden aus den entsprechenden Indol- $\alpha$ -carbonsäureestern durch Red. mit LiAlH<sub>4</sub> dargestellt u. durch KMnO<sub>4</sub> in Aceton zu den Indol- $\alpha$ -aldehyden IV, V u. VI oxidiert. III u. VI sind mit den durch Abbau von Diacetylalocinchonamin gewonnenen Verbb. ident., womit deren Konst. bewiesen ist. Die UV-Spektren der beschriebenen Verbb. u. das IR-Spektr. von II sind abgebildet. — *Indol- $\alpha$ -carbonsäureäthylester*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, aus Brenztraubensäurephenylhydrazon, F. 121—122°. —  *$\alpha$ -Oxymethylindol (I)*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON, F. 75°; *Acetylderiv.*, C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N, F. 110—112°. — *Indol- $\alpha$ -aldehyd (IV)*, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>ON; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, rot, F. 315—320° (Zers.). —  *$\beta$ -Methylindol- $\alpha$ -carbonsäureäthylester*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, aus  $\alpha$ -Ketobuttersäureäthylester-phenylhydrazon, F. 133—134°. —  *$\alpha$ -Oxymethyl- $\beta$ -methylindol (II)*, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>ON, F. 123—124°; *Acetylderiv.*, C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 92°. —  *$\beta$ -Methylindol- $\alpha$ -aldehyd (V)*, C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>ON, F. 139—140°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, rot, F. 306—309° (Zers.). — *Indol- $\alpha$ -carbonsäure- $\beta$ -essigsäureäthylester*, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N, aus  $\alpha$ -Acetylglutarsäure-diäthylester durch Umsetzung mit Phenyl diazoniumchlorid u. Cyclisierung, F. 84°. —  *$\alpha$ -Oxymethyl- $\beta$ -[2-oxoäthyl]-indol ( $\alpha$ -Oxymethyltryptophol; III)*, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N, F. 83—84°. —  *$\beta$ -[2-Oxoäthyl]-indol- $\alpha$ -aldehyd (Tryptophol- $\alpha$ -aldehyd; VI)*, *2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetylderiv.*, C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>5</sub>, rot, F. 266—269° (Zers.). (Alle FF. korr.) (Helv. chim. Acta 33. 164—69. 1/2. 1950. Zürich, ETH, Organ.-chem. Labor.) BOIT. 3500

**P. Karrer und P. Schneider**, *Beitrag zur Konstitution des Vitamins A<sub>2</sub>*. Vff. erhielten beim Ozonabbau des Vitamins A<sub>2</sub> bzw. dessen Phenylazobenzoates kein Aceton; die früher von P. KARRER, A. GEIGER u. E. BRETSCHER, C. 1942. I. 1885; 1944. I. 939 vorgeschlagene Formel ist damit unvereinbar u. wird zurückgezogen. Die Konst. des Vitamins A<sub>2</sub> bleibt offen. Nach SHANTZ (Science [New York] 108. [1948.] 417) wurde das *Vitamin A<sub>2</sub>-phenylazobenzoat* vom F. 94—95° dargestellt. Eine 2. Fraktion zeigte F. 81—82°. E. M. SHANTZ gibt 76—77° an. (Helv. chim. Acta 33. 38—39. 1/2. 1950. Zürich, Chem. Inst. der Univ.)

POMMER. 3800

**C. W. Brandt und D. J. Ross**, *Die Konstitution des Ngaions*. Unter Hinweis auf die Arbeiten von MCDOWALL (C. 1928. II. 1083) über *Ngaion (I)*, dem Hauptbestandteil des Öles aus den Blättern des neuseeländ. Baumes *Myoporum laetum* Forst fanden Vff.: 1. Ozonisierung von I in CCl<sub>4</sub> gab eine Mischung fl. Säuren, doch keine einfachen Carboxylverbb.; 2. mit KMnO<sub>4</sub> in neutralem Aceton wurde nur wenig KMnO<sub>4</sub> unter Entfernung einer gelben Verunreinigung verbraucht; in Pyridin wurde *Ozalsäure (II)* u. in Sodalg. neben etwas *Brenztraubensäure (III)* eine Mischung höhermol. fl. Säuren erhalten. *Tetrahydrongaion* gab in wss. Suspension II u. Isovaleriansäure (IV) 3. Mit alkal. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] entstanden aus I *Furan-3-carbonsäure*, III, *Isobuttersäure* u. IV, so daß Vff. auf die Anwesenheit einer in 3 substituierten Furylgruppe sowie auf Isobutyl- u. Acetylseitenketten schließen u. für I die Teilstruktur A aufstellen. Vff. versuchten, einen der von MCDOWALL vermuteten heiden Oxydringe durch Hydrierung mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig zu öffnen, wobei langsam 3 Mol H<sub>2</sub> aufgenommen wurden u. ein *Oxydoalkohol* C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub> u. dessen *Acetat* C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> entstanden. Mit Hydroxylamin-HCl ließ sich darin die Ggw.





einer unveränderten CO-Gruppe nachweisen, doch waren weder Oxim noch 2.4-Dinitrophenylhydrazon fest. Durch längeres Kochen von I mit Acetanhydrid entsteht ein Acetat mit einer CO-Gruppe. Hydrolyse führte zu I. Vff. schließen daraus, daß Acetolyse einen Oxydring öffnet, Hydrolyse des Acetates aber nicht zu einem Oxydalkohol, sondern zu dem stabileren Dioxyd I führt. Das Absorptionsspektr. von I wurde zwischen 217—360  $\mu$  aufgenommen u. zeigte keine Maxima.

Versuche: *Ngaion* (I),  $C_{15}H_{22}O_3$ , aus 1 t Blätter durch Wasserdampfdest. u. Aufnahme in P.Ae. ca. 560 g,  $Kp_{0,04}$  124°;  $D_4^{15}$  1,028;  $n_D^{15}$  1,4800; Mol.-Refr. 69,14. — Bei der Behandlung von 5 g I in Pyridin mit  $KMnO_4$  während 24 Stdn. bei Raumtemp. wurden 4,7 g I zurückerhalten, daneben etwas *Oxalsäure* (II) u. weitere nicht identifizierte Säuren. 3 g I in wss. Sodalg. gaben mit wss.  $KMnO_4$ -Lsg. 2,9 g II; bei 0° wurde *Brenztraubensäure* (III) erhalten, *p-Bromphenacyl-ester*, F. 130°. Die Oxydation von *Tetrahydrongaion* mit  $KMnO_4$  in W. gab II u. *Isovaleriansäure* (IV), *p-Bromphenacyl-ester*, F. 67—68 (wss. A.). — *3-Furancarbonsäure*,  $C_6H_4O_3$ , durch Oxydation von I mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  in wss. KOH durch 4,5 std. Kochen, aus W. Nadeln, F. 120—121°, daneben wurde ein Gemisch von Säuren erhalten, von denen *Isobutylsäure* (*p-Bromphenacyl-ester*, F. 74,5°), IV u. III identifiziert wurden. — *Oxydalkohol*,  $C_{15}H_{28}O_3$ , durch Hydrierung von I in Eisessig in Ggw. von  $PbO_2$  unter 4 at u. Hydrolyse des erhaltenen Gemisches mit 2 n alkoh. KOH bei 100° während 4 Stdn.,  $Kp_{0,6}$  108—111°;  $D_4^{20}$  0,9757;  $n_D^{20}$  1,4862; Mol.-Refr. 71,7. *Acetat*,  $C_{17}H_{30}O_4$ ,  $Kp_{0,4}$  124—136°;  $D_4^{18}$  0,9874;  $n_D^{18}$  1,4575; Mol.-Refr. 82,4. — *Ngaion-acetat*, aus I durch 16std. Kochen mit Acetanhydrid u. Na-Acetat,  $Kp_{0,6}$  144—146°;  $D_4^{20}$  1,027;  $n_D^{20}$  1,4874; Mol.-Refr. 81,9, gibt bei der Hydrolyse wieder I. Mit Acetanhydrid u.  $ZnCl_2$  oder  $H_2SO_4$  wurden Harze erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2778—81. Nov. Wellington, Neuseeland, Dominion Labor.) FREESE. 3900

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

A. R. Miller, *Die Zahl der Komplexionen einer Gesamtheit aus Molekülen verschiedener Größe und die freie Energie und Entropie der Verdünnung hochmolekularer Lösungen*. Zusammenfassender Vortrag mit Hinweis auf frühere Arbeiten des Vf. u. anderer Autoren. (Kolloid-Z. 114. 149—61. Sept. 1949. Cambridge, Cavendish Labor.) LANTZSCH. 4000

W. Kern, *Die Beschleunigung der Polymerisation ungesättigter Verbindungen mit Hilfe von Redoxsystemen*. Zusammenfassender Bericht über bekannte Arbeiten auf dem Gebiet der Redox-Polymerisation. (Angew. Chem. 61. 471—74. Dez. 1949. Mainz, Univ., Chem. Inst.) LANTZSCH. 4000

C. M. Fontana und G. A. Kidder, *Kinetik der Polymerisation von Propylen mit einem Aluminiumbromid-Bromwasserstoff-Katalysator*. Es wird die Kinetik der Polymerisation von Propylen mit einem  $AlBr_3$ -Katalysator in Ggw. von HBr untersucht. Es wird ein möglicher Reaktionsmechanismus angegeben. Annäherungswerte einer Geschwindigkeitskonstante, einer Gleichgewichtskonstante, der Aktivierungsenergie u. die Reaktionswärme werden bestimmt. Die *Polymerisationswärme des Propylens* wird zu annähernd 16,5 kcal pro Mol bestimmt. (J. Amer. chem. Soc. 70. 3745—51. Nov. 1948. Paulsboro, N. J., USA, Socony-Vacuum Labor.) LANTZSCH. 4010

Frank R. Mayo und Cheves Walling, *Mechanismus der Polymerisation von Propylen mit Aluminiumbromid-Bromwasserstoff-Katalysator*. Vff. geben den Verss. von FONTANA u. KIDDER (vgl. vorst. Ref.) über die Kinetik der Polymerisation von Propylen mit  $AlBr_3$ -HBr-Katalysatoren bei  $-80^\circ$  eine andere Deutung. Sie nehmen an, 1. daß der gesamte Katalysator an das Polymere gebunden wird als nicht ionisierter Komplex  $H(-CH_2-CH[CH_3]-)_n-Br-AlBr_3$ , 2. daß der erste die Geschwindigkeit bestimmende Schritt die Dissoziation des Komplexes in  $H(-CH_2-CH[CH_3]-)_n^+$  u.  $AlBr_3^-$  ist, 3. daß die Anlagerung von Propylen an die Carboniumionen schneller verläuft als Rekombination der Ionen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3845. Nov. 1949. Passaic, N. J., United States Rubber Co.) LANTZSCH. 4010

P. Ss. Schantarowitsch und Ss. Ss. Medwedew, *Kinetik der Polymerisation von Vinylverbindungen*. 2. Mitt. *Photopolymerisation von Allylchlorid*. (1. vgl. Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. [1949.] 1426.) Aus einer Analyse der Kinetik der Polymerisation des  $CH_2=CH-CH_2Cl$  ergibt sich, daß die Polymerisationsprozesse, auch wenn ihre Kinetik äußerlich verschied. erscheint, doch nach einem für die ganze Klasse der Vinylverb. gemeinsamen gleichen Mechanismus verlaufen. Die quantitativen Verschiedenheiten der Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit beruhen darauf, daß die Resonanzenergie der Anregungsübertragung die Konz. der prim. angeregten Moll.  $M^*$  herabsetzen u. dadurch zugleich in der Gleichung für die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit den Exponenten der Konz. des Monomeren von 3/2 auf 1 vermindern u. daß ferner der Einfl. der Kettenübertragung verschied. sein kann, da bei  $[S_0 = R]$  die Kettenübertragungs-Rk.

die Länge der Molekülkette  $\lambda$  herabsetzt, ohne die Länge der kinet. Kette  $\nu$  zu beeinflussen, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit durch  $\lambda \ll \nu$  gegeben ist. Bei  $[S_0 < R]$  dagegen bewirkt die Übertragungs-Rk. eine Stabilisierung der Molekülkette u. ein Abreißen der kinet. Kette; nur dann ist  $\nu = \lambda$ , also die Länge der kinet. Kette gleich der der Molekülkette u. es gilt für die Polymerisationsgeschwindigkeit  $v = n_0 \nu = n_0 \lambda$ . (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 24. 10—20. Jan. 1950. Moskau, Physikal.-chem. Karpow-Inst. u. Inst. für chem. Physik der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

R. K. MÜLLER. 4010

J. Halpern und C. A. Winkler, *Der thermische Abbau von Styrol-Butadien-, Popcorn-Polymeren*. Mischungen von Styrol (I) mit wenig Butadien (II) werden unter Ausschluß von Luft u. Katalysatoren bei 50° gehalten. Nach einer Induktionsperiode von ca. einer Woche bildet sich ein Polymerisat (popcorn). Kleine Mengen dieses Polymerisats lösen in Monomerenmischungen von I u. II Polymerisation (popcorn polymer) aus, ohne Induktionsperiode. Diese „Popcorn-Polymeren“ (III) sind natürlich. Therm. Abbau von III ergibt lösl. Polymeres. Die Abbau-Rk. wird durch Peroxyde, die in III von der Darst. her enthalten sind, beschleunigt. Die Peroxyde können durch Extraktion mit Bzl. entfernt werden. Es wird die Kinetik des katalysierten u. des rein therm. Abbaus bei 230—250° untersucht. Beide Rkk. sind 1. Ordnung. Der katalysierte Abbau hat eine höhere Aktivierungsenergie u. einen höheren Häufigkeitsfaktor. Die Geschwindigkeit des therm. Abbaus u. seine Aktivierungsenergie nehmen mit steigendem Butadiengeh. in III zu. Es wird eine lineare Beziehung festgestellt zwischen der Aktivierungsenergie u. dem log des Häufigkeitsfaktors für den Abbau von III mit verschied. Geh. an II. Die Geschwindigkeit des Löslichwerdens von III ist durch die Aktivierungsenergie der Spaltungs-Rk. bestimmt u. ist unabhängig von der Zahl der Brückenbindungen im Polymeren. (Canad. J. Res., Sect. B 28. 5—16. Jan. 1950.)

LANTZSCH. 4010

G. Smets und A. Reckers, *Polymerisation und Mischpolymerisation des m-Nitrostyrols*. Bei der Polymerisation von m-Nitrostyrol mittels Benzoylperoxyd ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der angewandten Katalysatorkonz. proportional. Dieses Verh. wird mit einer inaktivierenden Kettenübertragung erklärt, die durch die Nitrogruppe im arom. Kern erleichtert wird. Die Polymerisate u. Mischpolymerisate von m-Nitrostyrol haben niedrige Mol.-Geww. (700—1600). — Angabe von  $r_1$ - u.  $r_2$ -Werten für die Mischpolymerisation von m-Nitrobenzol mit Styrol, p-Chlorstyrol u. Methacrylsäuremethylester. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 983—91. Nov. 1949. Louvain, Belg., Univ., Labor. de Chimie Macromol.)

LANTZSCH. 4010

E. J. Arlman, H. W. Melville und L. Valentine, *Die Mischpolymerisation von Styrol und Methacrylsäuremethylester, Styrol und Acrylsäurebutylester*. Es wird die durch photochem. Zers. von Benzoylperoxyd ausgelöste Mischpolymerisation von Styrol (I) mit Methacrylsäuremethylester (II) u. von I mit Acrylsäurebutylester (III) untersucht. Verfolgen der Polymerisation durch dilatometr. Messungen. Best. der Mol.-Geww. durch osmot. Messungen. Zusatz kleiner Mengen I erniedrigt die Keimbildungsgeschwindigkeit u. die Mischpolymerisationsgeschwindigkeit. Weiterer Zusatz von I hat nur geringen Einfluß. Die Abbruchkonstante für die Rk. zwischen I u. II ist bedeutend größer als für I oder II allein. Dasselbe gilt für die Rk. zwischen I u. III. Zur Erklärung dieser Befunde wird eine gegenseitige Abbruch-Rk. angenommen infolge polarer Anziehung zweier Radikale. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 945—59. Nov. 1949. Birmingham, Univ., Chem. Dep.)

LANTZSCH. 4010

W. E. Mochel und J. H. Peterson, *Die Struktur von Neopren. 2. Mitt. Bestimmung der Endgruppen mit Hilfe von radioaktivem Schwefel*. (1. vgl. C. 1949. II. 508.) Neopren Typ GN wird durch Emulsionspolymerisation von Chloropren mit Kaliumpersulfat als Katalysator u. Schwefel als Regler (um ein lösl. Polymerisat zu erhalten) u. Behandeln des polymerisierten Latex mit Tetraäthylthiuramdisulfid (I) hergestellt. — Vfl. verwendende radioakt. Schwefel  $^{35}\text{S}$  als Regler u. stellen fest, daß mit steigendem Umsatz steigende Mengen  $^{35}\text{S}$  in das Polymere eingebaut werden. Beim Behandeln mit I wird im Neopren ein Teil des  $^{35}\text{S}$  gegen S aus I ausgetauscht. — Aus Verss. mit K-Persulfat, das  $^{35}\text{S}$  enthält, als Polymerisationskatalysator ist ersichtlich, daß das Persulfat in das Neoprenmol. eingebaut wird. Auf 1 Mol. Persulfat kommen 8—17 Neoprenmoleküle. — Wenn Dodecylmercaptan als Regler benützt wird, wird kein Persulfatschwefel in die Neoprenmol. eingebaut. Es wird angenommen, daß das Radikal  $\text{RS}\cdot$ , das sich durch Rk. des Mercaptans mit dem Persulfat bildet, die Polymerisation einleitet. Hochmol. Fraktionen des Neoprens enthalten 3—4 Mercaptanschweifelatome pro Mol., die nicht nur bei der Kettenübertragungs-Rk. eingebaut werden, sondern auch durch Addition von Mercaptan an die Doppelbindungen des Polymeren. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1426—32. April 1949. Du Pont, Chem. Dep.)

LANTZSCH. 4030

Karl Myrbäck und Lars Gunnar Sillén, *Über den Gleichgewichtszustand eines verzweigten Moleküls*. Vff. berechnen ein Molekülmodell für Amylopektin u. Glykogen, die im Gleichgewicht mit einer Lsg. von Glucose-1-phosphat u. Phosphorylase u. Isophosphorylase stehen, wobei die letzteren die Bldg. u. Aufspaltung der  $\alpha$ -glucosid. 1.4- u. 1.6-Bindungen verursachen. Der Vgl. der experimentell gefundenen mit den errechneten Werten legt für Amylopektin die Annahme einer irreversiblen Synth. nahe, während bei Glykogen ein Gleichgewichtszustand vorliegt. Der Unterschied in der Bldg. der beiden Substanzen liegt wahrscheinlich im verschied. Wachstum der Stärkekörner. (Acta chem. scand. 3. 190—200. 1949. Stockholm, Schweden, Univ., Biochem. Inst., Inst. Inorg. Phys. Chem.) SCHIPKE. 4050

F. Brown, E. L. Hirst und J. K. N. Jones, *Chollagummi*. Chollagummi, ein Polysaccharid aus dem Kaktus *Opuntia fulgida*, setzt sich wie folgt zusammen: L-Arabinose (6 Teile), D-Xylose (2 Teile), L-Rhamnose (Spuren), D-Galaktose (3 Teile) u. L-Galakturonsäure (1 Teil). Die Hydrolyse von methyliertem Chollagummi ergibt: a) 2.3.5-Trimethyl-L-arabinose (I) (4 Teile), identifiziert als 2.3.5-Trimethyl-L-arabonsäurelacton, F. 31°, u. Amid, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N, F. 138°; b) 2.3.4-Trimethyl-D-xylose (II) (2 Teile), isoliert als krist. Zucker, F. 91°; Oxydation führt zum Lacton der 2.3.4-Trimethyl-D-xyloonsäure, F. 55°; c) 2.3-Dimethyl-L-arabinose (1 Teil), identifiziert als Lacton der 2.3-Dimethyl-D-arabonsäure u. Überführung in das Amid, F. 156°; d) 2.4-Dimethyl-D-galaktose (3 Teile), Monohydrat, F. 104°; Anilid, F. 205°; e) L-Arabinose (1 Teil) (unsubstituiert), isoliert als Benzoylhydrazon; f) 2-Methyl-D-galakturonsäure (1 Teil), identifiziert als Diamid der 2-Methyl-D-galaktosäure, F. 195°. Die D-Arabinoseglieder liegen in der Furanoseform vor, die restlichen Zucker in der Pyranoseform. Der hohe Geh. an Endgruppen (I u. II) zeigt, daß es sich um ein weitgehend verzweigtes Mol. handeln muß. Chollagummi ähnelt im Bau in vieler Hinsicht anderen Pflanzengummen. Der Hauptunterschied ist der, daß im Chollagummi D-Galakturonsäure an Stelle der D-Glucuronsäure eingebaut ist. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1761—66. Juli. Bristol, Univ.; Edinburgh, Univ.; Manchester, Univ.) MATSCHKE. 4050

Ray Q. Brewster, *Organic Chemistry*. New York: Prentice-Hall. 1949. (V + 409 S. m. 12 Fig. u. 34 Taf.) § 6,—.

James English jr. and Harold G. Cassidy, *Principles of Organic Chemistry* New York: Mc Graw — Hill Book Co., 1949. (XIII + 512 S. m. Abb.) § 5,—.

Joseph Escoff Faraday, *Faraday's encyclopedia of Hydrocarbon Compounds*. Vol. 8: C<sub>11</sub>H<sub>2—16</sub>. Manchester: Chemindex, Ltd. 1949. (271 S.) s. 75,—.

## E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

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

G. Gottschewski, *Die Genetik der Mikroorganismen*. Übersichtsreferat. Genet. Variation u. Übertragung von Erbmerkmalen bei Mikroorganismen: Gen- u. Chromosomenmutationen; cytoplasmatisch. Determinanten, Heterokariosis, Polyploidie, Auto- u. Heterogamie; Mutationsexperimente; Rekombinationsverss.; Genwrkg.; populationsgenet. Unterss.; Literaturangaben. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 155. 31\*—58\*. 15/3. 1950.) K. MAIER. 4101

Norman H. Giles und Herbert Parkes Riley, *Der Einfluß des Sauerstoffs auf die Häufigkeit von röntgenstrahlinduzierten Chromosomenumlagerungen in Mikrosporen von Tradescantia*. Vff. haben Tradescantia-Inflorescenzen in O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>- u. Luftatmosphäre mit verschied. Dosen Röntgenstrahlen (90—360 r) bestrahlt, die jeweils entstandenen Chromosomenveränderungen (Stückaustausch u. -verlust) ausgezählt u. graph. dargestellt. In O<sub>2</sub>-Atmosphäre sind die Chromosomenänderungen bei höheren Dosen ca. 4mal häufiger als in N<sub>2</sub>, der Wert für Luft liegt dazwischen. Die Unterschiede sind statist. gesichert. In He- u. Ar-Atmosphäre ergeben sich ähnliche Zahlen wie in N<sub>2</sub>. — Ob die Erhöhung der Strahlenempfindlichkeit der Chromosomen im O<sub>2</sub> durch Begünstigung der Rekombination gegenüber der ungestörten Verheilung der Chromosomenbrüche oder durch häufigere Primärbrüche zustande kommt, läßt sich nicht entscheiden, obwohl manches für die erste Annahme spricht. (Proc. nat. Acad. Sci. USA 35. 640—46. Nov. 1949. Oak Ridge, Nat. Labor., Biol. Dep.) KARLSON. 4102

Katharine Williams, *Diskussion über physikalische, cytologische und medizinische Gesichtspunkte zum Problem des Strahlenschutzes unter besonderer Berücksichtigung der sehr harten Röntgenstrahlen und der induzierten Radioaktivität*. Zusammenfassender Bericht über verschied. Schutzmaßnahmen gegen Strahlenschäden in Klinik u. Laboratorium. (Proc. Roy. Soc. Med. 42. 923—27. Nov. 1949. Harwell, Atomic Energy Res. Establ.) REUSSE. 4102

W. G. Marley, *Diskussion über physikalische, cytologische und medizinische Gesichtspunkte zum Problem des Strahlenschutzes unter besonderer Berücksichtigung der sehr harten Röntgenstrahlen und der induzierten Radioaktivität*. Zusammenfassender Bericht über folgende Fragen: Allg. Natur der Strahlenschäden u. Grundlagen des Strahlenschutzes, Toleranzdosis, Messung u. Dosierung von ionisierenden Strahlen, besondere Gefahren in physikal. bzw. chem. Betrieben. (Proc. Roy. Soc. Med. 42. 927—34. Nov. 1949.)

REUSSE. 4102

A. L. Hodgkin und B. Katz, *Die Wirkung von Calcium auf das Axoplasma von Riesennervenzellfasern*. Das Axoplasma der Riesennervenzelle des Tintenfisches befindet sich n. in einem Gelzustand u. verhält sich wie eine feste Substanz. Ausgestoßenes Axoplasma zerteilt sich rasch in Seewasser, jedoch nicht in Ca-freier Lsgg. von 0,58 mol. NaCl oder KCl. Zusatz von 1 Millimol CaCl<sub>2</sub> bewirkt Zerteilung, deren Geschwindigkeit mit der Ca-Konz. zunimmt. Andre Seewasserbestandteile haben keine derartige Wirkungen. (J. exp. Biology 26. 292—94. Okt. 1949. Plymouth, Marine Biol. Labor.) K. MAIER. 4150

T. P. Platowa, *Über die Beteiligung von Cytoplasma und Kern am Stoffwechsel der Zellen*. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 28. 169—86. Sept./Okt. 1949. Moskau.)

LEBTAG. 4150

Hans R. Schinz, *Cancerogene, cancericide, mutagene und morphogene Strahlen und Stoffe im Mitoseversuch*. 1. Mitt. Erwähnung der bisherigen Krebsforschung u. Überblick über Methoden der Krebsforschung. Vf. vertritt die Ansicht, daß die meisten der cancerogenen Strahlen u. Stoffe durch komplexe allg.-tox., mitotroper, mutagener, morphogener u. gleichzeitig cancericider Wirkungen ausgezeichnet sind. Hinzu kommt für KW-stoffe, Styrylblau, Sterine, Gallensäuren, Sexualhormone, Nucleinsäuren, SH-haltige Proteide u. Nucleotide eine östrogene u./oder neuralinduktive Wirkung. Die Gegenfrage nach der cancerogenen u. cancericiden Wrkg. der bisher bekannten mutagenen Strahlen u. Stoffe, unter Aufzeichnung der allg.-tox. u. cytolog., der mitotropen u. morphogenen Wirkungen, wird für kurzweilige u. Korpuskularstrahlen, Lost, Stickstofflost, Senföle, Phenol, Urethane, Formaldehyd u. Colchicin in Tabellenform beantwortet. Es wird auf die Bedeutung spezif. mutagener Stoffe (NIGGLI u. HADORN) hingewiesen. (Keine Literaturangaben). (Dtsch. med. Wschr. 74. 1353—56. 11/11. 1949. Zürich, Univ., Radiotherapeut. Klin.)

OHLERICH. 4160

Gerhard Ohlerich, *Zur Ätiologie und Therapie der Krebserkrankungen*. Deutung des Wirkungsmechanismus u. Antagonismus cancerogener, vesicator. u. mitostat. Verb. auf Grund der Annahme einer Primärwrkg. auf das Atmungsfermentsyst. der lebenden Zelle. Cancerogene Substanzen verschieben das n. Gleichgewicht nach der Gärungsseite u. ermöglichen dadurch ungehemmte Mitose. Mitosegifte (u. Vesicantia) als „Ferment-surrogate der Atmung“ aktivieren speziell diesen Teil des Zellstoffwechsels. (Pharmazie 5. 70—71. Febr. 1950. Wolfen-Farben.)

OHLERICH. 4160

Torbjoern Caspersson, *Cell growth and cell function; a cytochemical study*. New York: Norton. 1950. (185 S. m. Abb. u. Diagr.) § 5,—.

Robert M. Fink, *Biological studies with polonium, radium and plutonium*. New York: Mc Graw-Hill. 1950. (427 S. m. Diagr.) § 3,75.

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

Ernst Waldschmidt-Leitz und Karl Kühn, *Über die enzymatische Synthese von Peptidbindungen*. Unter dem Einfl. von Papain (I) bzw. Chymotrypsin läßt sich nicht nur eine Hydrolyse von Peptidbindungen, sondern in Umkehrung der Gleichgewichts-Rk. in vitro auch eine Synth. erreichen. Die Reaktionsbedingungen sind hinsichtlich der Temp., der Konz., des p<sub>H</sub> u. der Aktivität des Enzyms (Aktivierung der SH-Gruppen durch HCN oder H<sub>2</sub>S) die gleichen wie die für die Hydrolyse. Vf. diskutieren die Frage, welche Bedingungen für den Verlauf der Rk. im Sinne der Synth. oder der Hydrolyse bestimmend sind. Sie stellen fest, daß die Gleichgewichts-Rk. dem Massenwirkungsgesetz folgt. Bei der Bldg. von Hippurylanilid, dessen Synth. bes. leicht erfolgt, nimmt die Geschwindigkeit der Synth.-Rk. mit steigender Anilinkonz. zu. Außerdem läßt sich von beiden Seiten die Gleichgewichtslage erreichen, die in diesem Fall bei Anwendung äquimol. Mengen 94% Synth. bei 6% Hydrolyse entspricht. Wie aus einer großen Anzahl von Verss. mit aliph. u. arom. Aminen hervorgeht, scheinen ster. Eigg. des Amins eine gewisse Rolle zu spielen. Die o-Deriv. des Anilins führten meist zu einer schlechteren Ausbeute an Anilid als die m- u. p-Derivate. Bei den Aminophenolen ist jedoch keine Sonderstellung der o-Stellung zu bemerken. Mit N-methylierten Aminen ist keine Synth. durchführbar. Die enzymat. Rk. scheint die Ggw. einer unsubstituierten NH<sub>2</sub>-Gruppe zu erfordern. Eine allg. Bedeutung für die Eignung des Amids zur Synth. kommt nach den Verss. der Vf. der Basizität der Aminogruppe zu. NH<sub>3</sub>, die aliph. Amine u. Cyclohexanolamin,

die eine bas. Dissoziationskonstante von  $10^{-5}$ — $10^{-7}$  besitzen, reagieren gar nicht im Sinne der Synth.; ihre Amide werden vielmehr durch I sofort hydrolysiert. Die Amine mit einer Dissoziationskonstante von  $10^{-9}$ — $10^{-10}$  (die aromat. Amine) reagieren sehr gut. Vff. diskutieren die Möglichkeit, daß außerdem die Carboxylgruppe einen Einfl. auf die Rk. hat, z. B. bei vorliegender Salzbdg. (auch inneres Salz) blockierend wirkt, u. deshalb bei Peptiden das Gleichgewicht der enzymat. Rk. zu der Seite der Aminosäuren hin verschoben wird, die bei dem vorliegenden  $p_H$  durch Salzbdg. abgefangen werden. Auf die Möglichkeit der Peptidsynth. in vivo mit Hilfe der Nucleinsäuren wird hingewiesen. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 285. 23—35. März 1950. München 23, Kraepelinstr. 2.)

HOTHUM. 4210

**A. Lembke, H. Frahm und G. Dannenberg**, *Enzymatische Studien an Mikroben*. 1. Mitt. *Über die Katalase von B. subtilis*. Vff. untersuchten die Katalase-Substrat-Affinität (Substratkonzentrationsabhängigkeit der enzymat. Aktivität) bei *B. subtilis*. Die Unters. von Bakteriensuspensionen bei verschied.  $H_2O_2$ -Konz. ergab eine Zunahme der Dissoziationskonstante  $K_S$  mit wachsender Bakteriendichte. Pufferextrakte ( $p_H$  7,0) lieferten einen konstanten  $K_S$ -Wert (0,043—0,048), der unabhängig von  $H_2O_2$ -Konz. u. Enzymkonz. war. Der höhere  $K_S$ -Wert bei den Aufschwemmungen ist wahrscheinlich durch zwei verschied. Katalasen, einer in W. lösl. *Endo-* oder *Lyokatalase* u. einer *Desmokatalase* bedingt. Durch  $O_2$ -Belüftung von Bakteriensuspensionen wird die Affinität des Substrats zum Enzym stark vermindert. Autolytierte Bakterien zeigen bei hohen  $H_2O_2$ -Konz. starken Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Fermentstruktur der Bakterien erfährt durch den autolyt. Prozeß eine tiefgreifende Veränderung. Eine durch Eiweißausfällung mittels A. u.  $CHCl_3$  gereinigte Enzymlgg. ergab einen  $K_S$ -Wert von 0,042. (Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 155. 153—59. 15/3. 1950. Sielbeck, Ostholstein, Inst. für Virusforsch. u. exp. Med.)

K. MATER. 4210

**Rothschild**, *Die Physiologie der Seeigelspermatozoen. Katalase*. Beschreibung einer neu konstruierten App. mit elektromagnet. Mischeinrichtung. Bestimmt wurden 1. die katalat. Aktivität des Samens, 2. der ausgewaschenen Spermatozoen, 3. Einfl. von *Hydroxylamin* (I), 4. Wrkg. von Meerwasser, 5. Einfl. von  $H_2O_2$  u. I auf  $O_2$ -Entwicklung. Es wurden Spermavol. u. Samenplasma in Beziehung zur katalat. Aktivität u. zur Spermadichte gesetzt. Aus 5. ergibt sich, daß *Katalase* einen wesentlichen Anteil am Stoffwechsel des Seeigelsamens hat u. daß  $H_2O_2$  an sich ohne Einfl. ist, jedoch in Ggw. von I tox. wirkt. Die tox. Wrkg. von  $H_2O_2$  wird aufgehoben, wenn *Katalase* u. hitzeinaktivierte *Katalase* zugefügt werden. I hemmt stark die katalat. Aktivität. (J. exp. Biology 26. 396—409. Febr. 1950. Cambridge, Univ., Zool. Dep.)

LÜPNITZ. 4210

**Rothschild**, *Mitteilung über den Katalasegehalt von Seeigeleiern*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wurde der Einfl. von *Hydroxylamin* als spezif. *Katalase* (I)-Hemmstoff untersucht u. eine völlige Hemmung der I-Aktivität der Eier festgestellt. Hemmung tritt auch bei Spermatozoen auf. Die Best. des I-Geh. kann nicht im Meerwassermedium durchgeführt werden, da die Bldg. von Säure bei der Cytolyse zur  $CO_2$ -Entw. aus dem Bicarbonat führt u. eine Änderung des tatsächlichen Druckes bewirkt. (J. exp. Biology 26. 410—11. Febr. 1950.)

LÜPNITZ. 4210

**O. Wiss**, *Untersuchungen über das L-Kynurenin-spaltende Enzym „Kynureninase“*. Man stellt ein Präp. der *Kynureninase* (I), die *L-Kynurenin* (II) in Anthranilsäure u. Alanin spaltet, dar durch Extraktion homogenisierter Säugerleber mit dem doppelten Vol. Phosphatpuffer, zentrifugiert u. dialysiert das Überstehende zweckmäßigerweise 1—3 Tage gegen Puffer. Auch kann ein Acetontrockenpulver mit der 10fachen Menge Puffer angesetzt werden, woraus sich durch fraktionierte  $(NH_4)_2SO_4$ -Fällung ein mit I angereichertes Trockenpräp. gewinnen läßt. Phosphat u. Pyrophosphat in geringen Mengen aktivieren, Borat hemmt I.  $p_H$ -Optimum ist 7,3—8,0. I baut nur II ab, während die D-Komponente sogar hemmend auf den II-Abbau wirkt. (Helv. chim. Acta 32. 1694—98. 1/8. 1949. Basel, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

HANSON. 4210

**Georg Weber und Katharina Drechsler**, *Die Beziehung zwischen Gewicht und Lipolyse bei der Ratte*. Der *Lipase*-Geh. des Serums von fetten Ratten ist höher als der des Serums von mageren Ratten desselben Alters u. Geschlechts. Die lipolyt. Fähigkeit des Serums nimmt beim Hungern mit dem Gewichtsverlust ab. Mästung der abgemagerten Tiere bewirkt einen Anstieg der Serumlipase über den Anfangswert hinaus, u. zwar bereits zu einem Zeitpunkt, an dem die Ratten erst 50% ihres Gewichtsverlustes wieder aufgeholt haben. (Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. 3. 13—18. 1949/50. Budapest, Univ., Pathophysiol. Inst. u. Kingston, Ontario, Queen's Univ., Dep. of Biochem.)

SCHUCHARDT. 4210

**P. M. Subenko, A. D. Rewa und Je. T. Plachotischina**, *Über die Aktivität der Adenosin-triphosphatase und Amylase in denervierten Muskeln*. Die Denervation von Muskeln

(Frosch, Meerschweinchen, Kaninchen) führt zu einer Erniedrigung der *Adenosintri-phosphatase* (I)-Aktivität (um 12,6—53%). Acetylcholin in höherer Dosierung (1 : 500 bis 1 : 1000) zeigt einen leichten Hemmungseffekt gegenüber der I denervierter Muskeln, während bei niedriger Dosierung (1 : 25000) eine Aktivierung beobachtet wird. Die I in Froschmuskelbrei zeigt ein  $p_H$ -Optimum bei 9. I weist in Froschmuskelsuspensionen die größte Aktivität bei gleichzeitiger Anwesenheit von  $Mg^{++}$  u.  $Ca^{++}$  (jeweils 0,05 mol.) auf (Versuchsdauer meist 30 Min. bei 32°). — Auch die Aktivität der *Amylase* ist im denervierten Muskel geringer als im normalen (24,9—76,4%). (Биохимия [Biochimia] 15. 79—85. Jan./Febr. 1950. Dnepropetrowsk, Univ., Lehrst. für Biochemie.) FRANKE. 4210

**Jan Smit**, *Anaerobe Gärungen in der Natur*. Die Stoffwechselprodd. von *Sarcina ventriculi* u. *Sarcina maxima* auf dextrose- u. lävulosehaltigen Nährböden werden in Abhängigkeit von der C-Quelle angegeben. Unter den Stoffwechselprodd. fanden sich:  $CO_2$ ,  $H_2$ , A., Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Milchsäure u. Acetyl-methylcarbinol. (Ann. Inst. Pasteur 77. 395—99. Okt. 1949. Wageningen, Holland.)

IRRGANG. 4270

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

**Evalotte Adler**, *Die Leistungsfähigkeit des Wismutsulfitnährbodens für die Stuhluntersuchungen auf Typhus und Paratyphus unter besonderer Berücksichtigung der Fehlerquellen*. VI. berichtet über Erfahrungen mit dem von WILSON u. BLAIR empfohlenen u. von LOVBEKOVICH modifizierten Wismutsulfitnährboden (genaue Herstellungsvorschrift s. Original) bei Stuhluntersuchungen. Der Nährboden wird den sonst üblichen als überlegen angesehen. Auf Fehlermöglichkeiten wird bes. hingewiesen. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg., Abt. I, Orig. 154. 332—46. 15/12. 1949. Hannover, Staatl. Med.-Unters.-Anst.)

IRRGANG. 4310

**D. Stephens und Cyril Hinshelwood**, *Die Bedingungen für die optimale Wachstumsgeschwindigkeit von Bact. lactis aerogenes*. *Bact. lactis aerogenes* wird in künstlichem Medium aus Glucose,  $(NH_4)_2SO_4$  (I),  $MgSO_4$  u.  $KH_2PO_4$  bei 40° u.  $p_H$  7,12 gezüchtet; als mittlere Wachstumszeit wird die Verdoppelung der Zellzahl in Min. (hier 33 Min.) angegeben. Bei Ersatz von I durch Fleischextrakt, Bakterienhydrolysat oder eine Mischung von ca. 17 Aminosäuren (II) ist sie optimal verkürzt auf ca. 20 Minuten. Diese Wachstumsbeschleunigungen werden nicht durch Schwermetalle, Nucleinsäuren u. Purine hervorgerufen; auch eine Aminosäure allein bzw. verschied. Mischungen von II erreichen nicht die Wirksamkeit einer maximalen Garnitur von II. — Für den Fall, daß die II zur Eiweißsynth. benötigt werden, wird mit einer kinet. Ableitung gezeigt, daß die mittlere Wachstumszeit umgekehrt proportional der Summe der Konz. jeder Aminosäure ist. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2516—22. Okt. Oxford, Univ., Physikal.-chem. Inst.)

KLINGMÜLLER. 4310

**G. J. E. Hunter**, *Wachstumsbedürfnisse von Milchsäurestreptokokken. Unterschiede innerhalb der Gruppe*. Zwei Stämme von Milchsäurestreptokokken ML u. HP (*Strept. cremoris*) wurden auf ihre Wachstumsbedingungen untersucht. Auf Lactose-Hefe-Phosphat-Agar (%: Lactose 2, Hefeextrakt 10,  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  0,6, Fleischextrakt 1, Pepton 1, Agar 2;  $p_H$  6,8) wuchs der Stamm ML viel rascher an, wenn der Nährboden Trypton enthielt. In der Tiefstich- u. der Hoheschichtkultur wuchs der Stamm ML gegenüber dem Stamm HP erst in tieferen Partien des Agars an, also erst unter halb-anaeroben Bedingungen. Bei Ersatz des Peptons durch Trypton oder der Lactose durch Glucose in vorst. Nährboden wächst der Stamm ML jedoch auch unter aeroben Bedingungen an. *Cystein* (0,25 bis 0,001%), *Cystin* (0,1—0,01%) u. *Glutathion* (0,25—0,0001%) ermöglichen aerobes Wachstum, nicht hingegen *Ascorbinsäure* u. *Succinat*. Eine Erniedrigung des  $p_H$  des Nährbodens (6,7—6,0) ermöglicht ebenfalls aerobes Wachstum des Stammes ML. Die Säureproduktion in Milch war in Ggw. von 1,2—0,01% Trypton erheblich gesteigert. (J. Dairy Res. 16. 152—60. Okt. 1949. Palmerston North, New Zealand, Dairy Res. Inst.)

IRRGANG. 4310

**Ann Bishop und Elspeth W. McConnachie**, *Gegenseitige Resistenz zwischen Sulfanilamid und Paludrin (Proguanil) bei einem sulfanilamidresistenten Stamm von Plasmodium gallinaceum*. Geringfügige Sulfanilamid (I)-Resistenz entwickelte sich bei einem Stamm von Plasmodium gallinaceum durch Behandlung offener Infektionen. Der I-resistente Stamm war im ganzen Bereich der vom Organismus des Wirtes tolerierten Dosen gegen Paludrin (II) resistent; ebenso wurde Resistenz gegen Sulfathiazol, Sulfapyridin u. Sulfadiazin (III) beobachtet, doch in weit geringerem Grade als gegen II. II-Resistenz entwickelte sich beim I-resistenten Stamm, bevor irgendwelche Resistenz gegen III festgestellt werden konnte. (Parasitology 40. 175—78. Jan. 1950. Cambridge, Univ., Molteno-Inst.)

MARSSON. 4320

Ann Bishop und Elspeth W. McConnachie, *Sulfadiazinresistenz bei Plasmodium gallinaceum und ihre Beziehung zu anderen Antimalariamitteln*. Zunahme der Resistenz gegen Sulfadiazin (I) auf das 42fache fand bei *Plasmodium gallinaceum* in Kücken durch Behandlung mit I statt. Die Resistenz blieb sich gleich nach cycl. Durchgang durch *Aedes aegypti*. Der gegen I resistente Stamm war auch gegen Sulfathiazol, Sulfanilamid u. Sulfapyridin resistent, dagegen nicht gegen Mepacrin, Chinin oder Pamachin (II); die Empfindlichkeit gegen II war sogar gesteigert. Der I-resistente Stamm war auch gegen Paludrin (III) u. sein Methylhomologes M 4430 resistent. In Stämmen, die in einem Zustand akuter Infektion gehalten u. mit I behandelt wurden, entwickelte sich Resistenz gegen III schneller als gegen I; ein Stamm zeigte hohe Resistenz gegen III, bevor die geringste Resistenz gegen I auftrat. Durch I induzierte Resistenz gegen III entwickelt sich rasch u. dehnt sich auf das ganze Gebiet der vom Kücken tolerierten Dosen aus, während die durch III selbst verursachte III-Resistenz sich langsamer entwickelt. Während Resistenz gegen III leicht durch Behandlung mit I erreicht werden kann, ist umgekehrt Resistenz gegen I durch III nur langsam u. durch Behandlung mit hohen Dosen zu erreichen. Bei latenten Infektionen von *Plasmodium gallinaceum* wurde Resistenz gegen III oder I durch I während der Versuchsdauer (49—75 Tage) nicht erzielt, obwohl mehr I angewandt wurde als bei Stämmen in akutem Zustand zur Erreichung der Resistenz nötig war. Die gegenseitige Resistenzzeugung zwischen I u. III ist nicht auf eine ähnliche Wirkungsweise zurückzuführen, da I durch p-Aminobenzoesäure antagonisiert wird, III hingegen nicht. (Parasitology 40. 163—74. Jan. 1950. Cambridge, Univ., Molteno-Inst.)

MARSSON. 4320

Ann Bishop und Elspeth W. McConnachie, *Die Stabilität der Paludrinresistenz bei Plasmodium gallinaceum in Abwesenheit des Therapeuticums*. Erworbene Paludrinresistenz bei *Plasmodium gallinaceum* blieb nach häufigem Durchgang durch unbehandelte Kücken für mehr als 1 Jahr unvermindert. (Parasitology 40. 159—62. Jan. 1950. Cambridge, Univ., Molteno-Inst.)

MARSSON. 4320

Leonard Birkofer und Anneliese Birkofer, *Bakteriostatische Wirkung einiger Phenazinderivate auf Mycobacterium tuberculosis, typ. gallinaceus*. Zur Überprüfung der bakteriostat. Wrkg. einiger Phenazinderivv. diente auf HÖHNschen Einährboden Substrat 4 gezüchtete Mycobact. tuberc. typ. gallinaceus. Während Phenazin- $\alpha$ -carbonsäure in einer Verdünnung von 1:10000 keine wachstumshemmende Wrkg. zeigte, war diese jedoch bei der Phenazin- $\alpha$ -carbonsäure (I) bei gleicher Konz. festzustellen. (Die umgekehrte Wrkg. erwies sich bei Bacillus anthracis.) Bei einer Konz. von 1:1000 war eine bakteriostat. Wrkg. durch 1-Oxyphenazin u. 1-Oxy-x-bromphenazin gegeben. Streptomycin wirkte in einer Konz. von 1:10000. Bei Verwendung der eiweißreichen Nährlsg. nach LOCKEMANN (Zbl. für Bakt. 142. [1938.] 79) wurde mit I noch durch eine Konz. von 1:100000 eine bakteriostat. Wrkg. erzielt.

Versuche (unter Mitarbeit von H. Trisehmann): x-Brompyrogallol-1-methyläther, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br, aus x-Brompyrogallolcarbonat-1-methyläther, Kristalle aus Bzl.-Bzn., F. 99°. — 1-Methoxy-x-bromphenazin (x = 2, 3 oder 4), C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>2</sub>Br, durch Oxydation der vorst. Verb. mit PbO<sub>2</sub> u. Kondensation des entstandenen x-Brom-o-chinonmonomethyläthers mit o-Phenylendiamin, braungelbe Kristalle aus A., F. 156°. — 1-Oxy-x-bromphenazin, C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>-ON<sub>2</sub>Br, aus vorst. Verb. durch Kochen mit HBr, gelbbraune Kristalle aus Bzl., F. 229—230°. (Naturwiss. 36. 92. 1949. Heidelberg, KWI für medicin. Forsch.)

RABIUS. 4320

Dieter Otto Schmid, *Zur Frage der Bedeutung einer Resistenzprüfung pathogener Mikroorganismen in vitro und deren Beurteilung für die therapeutische Praxis*. VI. beschreibt eine Plattenmeth. zur Best. der Resistenz von Erregern gegen Sulfonamide, Penicillin u. Streptomycin. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 130. 459—67. 1950. Göppingen, Zentralkliniken, Med.-diagn. u. bakteriolog. Labor.)

IRRGANG. 4320

Heinrich Haardick, *Über die Sichtbarmachung der Bakteriophagenadsorption im Elektronenmikroskop*. Es wurde die Adsorption zwischen *Staphylococcus albus* u. einem homologen Bakteriophagen in Abhängigkeit von der H-Ionenkonz. untersucht. An lebende Staphylokokken ließen sich 1000 Phagen/cm<sup>3</sup> u. an abgetötete 100000/cm<sup>3</sup> adsorbieren. Bei p<sub>H</sub> 5,0—5,2 war für lebende u. tote Keime ein Bereich geringerer bzw. fehlender Adsorption festzustellen. Unter p<sub>H</sub> 5,8 wurde eine Schädigung der Phagen festgestellt; der Höchstwert der Vermehrung lag erst in Nährlsgg., deren p<sub>H</sub>-Wert über 6,0 lag. Die geringeren Adsorptionswerte bei p<sub>H</sub> 5,0—5,2 beruhen jedoch nicht auf Säureschädigung der Phagen, sondern auf einer Änderung der elektr. Ladungsverhältnisse. Es wird angenommen, daß trotz des negativen Gesamtpotentials von Bakterium u. Phagen an der Phagen- oder Bakterienoberfläche stellenweise positive Gruppen haften, die bei p<sub>H</sub> 5,0—5,2 entladen werden. Diese speziellen Haftpunkte könnten damit gegebenenfalls den  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Globulinen nahestehen. Eine Lsg. der Bindung zwischen Bakterium u. Phagen durch

Ansäuern gelang jedoch nicht. — Bei anderen untersuchten Bakterien- u. Phagenstämmen war die Adsorptionsstärke weit geringer. Diese Unterschiede beruhen auf Eigg. der Phagen u. nicht der Bakterien. Elektronenopt. konnte eine Bindung von Bakterium u. Phagen nur dort festgestellt werden, wo sie auch physiol. nachzuweisen war. Bei *Thyphus*-Bakterien wurde ermittelt, daß im Stadium der vollen Lyse nur 20 Phagen pro Bakterium adsorbiert waren; die Lyse kann schon durch 1 Phagen pro Bakterium eingeleitet werden. — Aus den elektronenopt. Aufnahmen läßt sich außer der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung positiv geladener Haftpunkte an der Bakterienoberfläche noch eine andere Möglichkeit zur Erklärung der Adsorption gleichgeladener Kolloide ableiten, indem man annimmt, daß die Phagen ein elektropositiv geladenes Adsorptionsorgan besitzen. Es werden Aufnahmen wiedergegeben, aus denen zu ersehen ist, daß der Phagenkörper mittels eines Fortsatzes auf dem Bakterium aufsitzt. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 130. 428—35. 1950. Heidelberg, Inst. für Virusforsch.) IRRGANG. 4321

Pierre Schaeffer, *Die anaerobe Glucosevergärung durch einen streptomycinbedürftigen Stamm von Escherichia coli bei Abwesenheit von Streptomycin*. Es wurden Bakterienmutanten aufgefunden, die für ihr Wachstum *Streptomycin* (I) benötigen (vgl. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 228. [1949.] 277. 440). Das Vorhandensein I-bedürftiger Bakterienstämme konnte an einem Stamm von *Escherichia coli* bestätigt werden. An einem derartigen Stamm wurde in Abwesenheit von I die anaerobe Vergärung von Glucose u. das Populationsvermögen gemessen. Wachstum u. Vergärung (CO<sub>2</sub>-Entbindung) verliefen linear; die Intensität der Vergärung (CO<sub>2</sub> 30 Min.) blieb durch 2½ Stdn. prakt. konstant, was beim gleichen Organismus unter aeroben Verhältnissen u. sonst gleichen Bedingungen nicht der Fall war. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1032—34. 14/11. 1949.) IRRGANG. 4330

Russell S. Weiser, Grace M. Gardner, Jordan S. Lefler und Leone St. Vincent, *Untersuchungen zur Auffindung von Antibiotica, die gegen Mycobacterium tuberculosis aktiv sind*. 1. Mitt. Ein streptothricinähnliches Antibioticum aus einer *Streptomyces*art. Eine nicht näher bestimmte *Streptomyces*art, *Streptomyces* sp. EI<sub>5</sub>, welche *Streptomyces griseus* u. *Streptomyces lavendulae* ähnelt, aber nicht ident. mit diesen ist, produzierte ein dem *Streptothricin* (I) ähnliches Antibioticum „EI<sub>5</sub>“. Als Nährboden wurde der von WAKSMANN u. WOODRUFF (vgl. Proc. Soc. exp. Biol. Med. 49. [1942.] 207) angegebene mit 1% Glucose verwendet; die Gärung erfolgte in der Schüttelkultur; die Verss. wurden nach 5—7 Tagen abgebrochen (pH 7,0—7,4). Die Gewinnung des Hemmstoffes erfolgte durch Adsorption an Kohle, Elution mit angesäuertem Methanol u. Fällung mit Aceton. Die Ausbeute betrug ca. 30% der Hemmstoffmenge des Kulturfiltrats. Die weitere Reinigung erfolgte durch Chromatographie nach den für *Streptomycin* (II) ausgearbeiteten Methoden. Die antibakterielle Wrkg. von EI<sub>5</sub> u. II gegen die einzelnen Erreger war sehr verschied., während die Unterschiede im antibakteriellen Spektr. gegen I weniger ausgeprägt waren. I-resistente Kulturen von *Bac. subtilis*, *Escherichia coli* u. *Micrococcus aureus* wurden von EI<sub>5</sub> gehemmt, während im umgekehrten Falle wesentlich höhere I-Konz. notwendig waren. Die Grenze der Hemmwrkg. gegen *Mycobacterium tuberculosis* war 1 : 100000, die gegen *Mycobacterium phlei* 1 : 500000. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 283—87. Nov. 1949. Seattle, Wash., Univ. of Washington, School of Med., Dep. of Microbiol.) IRRGANG. 4340

P. A. Kurup und P. L. Narasimha Rao, *Antibiotische Substanzen aus Moringa pterygosperma*. Aus dem von RAO u. Mitarbeitern (Indian J. med. Res. 37. [1949.] 159) beschriebenen *Pterygospermin* wurden 2 antibiot. wirksame Fraktionen isoliert. Das Rohprod. hemmte *Staph. aureus* in Verdünnungen von 1 : 40—75000. Chromatograph. Trennung an Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> lieferte ein blaßgelbes u. ein rotbraunes Öl, die in Verdünnung 1 : 60000 u. 1 : 20000 wirksam waren. Weitere Fraktionierung bei 10<sup>-3</sup> mm. (Current Sci. 19. 54. Febr. 1950. Bangalore, Ind., Inst. of Sci., Dep. of Biochem., Antibiotic Sect.) K. MAIER. 4340

H. Liebmann, *Zur Biologie der Methanbakterien*. Methanbakterien (I) vermeiden im Boden der Gewässer Bezirke mit größerem H<sub>2</sub>S-Gehalt. Müll eignet sich nicht zur Vergasung zu Methan (II) wegen der hohen Konz. an Sulfat, das in H<sub>2</sub>S übergeführt wird. I drängen andere Mikroorganismen stark zurück. In einem II-haltigen Medium bzw. durch die alkal. II-Gärung werden pathogene Erreger der Typhus-Enteritis-Gruppe vernichtet. Außer 4 Arten I, *Methanosarcina methanica*, *Methanococcus Mazéi*, *Methanobacterium Söhngenii* u. *Omelanski*, existieren noch andere II-bildende Mikroorganismen. I zeigen verschied. Temperaturempfindlichkeit. Innerhalb des Bereichs bis 35° erhöht sich die Menge an brennbarem Gas mit der Temp., innerhalb 30—4° ist der Calorienwert um so höher, je niedriger die Temp. ist. I sind sehr Cl-empfindlich; 0,1% aktives Cl hemmt. I brauchen zur II-Produktion Luft- u. Lichtausschluß, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, pH 7—7,5, Geh. an flüchtigen Säuren unter 2000 mg/Liter, große Oberfläche. II-Bldg. aus organ. Verbb. setzt die



Bldg. von niederen Fettsäuren u. A. durch andere Mikroorganismen voraus (saure Phase des Abbaues). Geringfügige Temperaturniedrigungen wirken auf die II-Bldg. sehr nachteilig, da I außerordentlich empfindlich sind. II-Entw. findet bis zu 50% Feuchtigkeit des organ. Substrats statt. Aus Stallmist wird ohne Zusatz in 72 Tagen bei 30° pro kg Trockensubstanz 108 Liter Mischgas mit ca. 70% II entwickelt. Follikelhormon u. Hefezellenextrakt (III, Bakteriozym) regen das I-Wachstum an, schließen sich jedoch gegenseitig aus. Im Pferdeharn vorkommende Stoffe beschleunigen die Teilungsfähigkeit von I. 10 g III/kg Trockengewicht Stallmist u. Ersatz von  $\frac{1}{10}$  des alten durch frischen Stallmist alle 10 Tage ermöglicht kontinuierliche II-Gewinnung (137 Liter 70—75% ig. II in 72 Tagen, bei 30° pro 1 kg Trockensubstanz). Laub (70% Feuchtigkeit) liefert mit 2,5 g III je kg 300 Liter 65% ig. II pro kg. Die Gasausbeute steigt mit dem Geh. an Chlorophyllbestandteilen u. der Verschiedenartigkeit des organ. Substrats. Die II-Gewinnung aus Stallmist hat keinen wesentlichen N- u. Phosphatverlust zur Folge. Es besteht die Möglichkeit, Stallmist mit Laub (nicht unter W.) zu vergasen, wobei die thermophilen Aerobier zur Erwärmung des organ. Materials dienen können. (Gesundheitsing. 71. 56—59. Febr. 1950. München, Bayer. Biol. Versuchsanstalt.) K. MAIER. 4350

A. R. Prévot, *Sulfat-reduzierende Anaerobier und die Bildung von Petroleum*. Die Lipasen der anaeroben Mikroorganismen, die Sulfat zu reduzieren in der Lage sind (*Sporovibrio desulfuricans*, *Clostridium cauteretsensis*), vermögen die erste Phase der Umwandlung tier. u. pflanzlicher Fette in KW-stoffe von der Art des Petroleums durchzuführen. (Ann. Inst. Pasteur 77. 400—18. Okt. 1949. Paris, Inst. Pasteur.) IRRGANG. 4350

R. Wahl und P. Lapeyre-Mesignac, *Identifizierung von Staphylokokken durch Bakteriophagen*. 1. Mitt. *Anwendung auf recidivierende Hautstaphylokokken*. Vff. beschreiben 2 Methoden der Typisierung von Staphylokokken. 1. Die Meth. von WILSON u. ATKINSON (Lancet 248. [1945.] 647) mit Abänderungen in der Bereitung des Lysats, seiner Sterilisation u. Aufbewahrung u. der Notierung der Ergebnisse. Die 2. Meth. benützt unverd. Lysate. Die 1. Meth. dient zur Feststellung einer Verwandtschaft zwischen Stämmen, die 2. zur Identitätsprüfung. Die Anwendung wird an Beispielen erläutert. (Ann. Inst. Pasteur 78. 353—64. März 1950. Paris, Inst. Pasteur.) ARMBRUSTER. 4350

Wolfgang Schade, *Epicutanuntersuchungen mit Primelblättern als Beitrag zur Allergiefrage*. Bei empfindlichen Personen genügt bereits flüchtiger Kontakt mit den frischen oder getrockneten Blättern der *Primula obconia* Hance, um nach Min. oder Stdn. Juckreiz, Brennen u. Entzündung hervorzurufen. Vf. gelang es, einen an sich unempfindlichen Personenkreis durch mehrere beschriebene Behandlung völlig umzustimmen u. zu beweisen, daß in der *Histamin*-Empfindlichkeit zwischen Kranken u. Gesunden keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede bestehen. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. Grenzgebiete 7. 336—42. 1/11. 1949. Zschopau i. Sa.) LAUBSCHAT. 4372

G. H. Bergold, *Die organismische Vermehrung von Insektenviren*. Gereinigte Viruspräpp., hergestellt durch Alkalibehandlung u. wiederholtes Zentrifugieren von Polyedern aus *Bombyx mori*, *Porthetria dispar* u. *Choristoneura fumiferana* u. von Kapseln aus *Cacoecia murinana* wurden elektronenmkr. untersucht. Es zeigten sich morpholog. verschied. Formen: sphär. Körper, die in größeren Stadien von einer Membran umgeben sind; schließlich stäbchenförmige Teilchen, die sphär. u. röhrenartige Membranen verlassen, mit dem charakterist. Aussehen der Insektenviren (I.V.). Die beobachteten verschied. Formen werden als Entw. - u. Vermehrungsstadien angesehen u. deuten auf Organismenarten der I.V. hin. — 100 Abbildungen. (Canad. J. Res., Sect. E. 28. 5—11. Febr. 1950. Ontario, Can., Sault Ste. Marie, Labor. of Insect Pathology.) NECKEL. 4374

Robert G. Fischer, *Reinigung von Kaninchen-Papillomviren mit Methylalkohol*. Das Kaninchenpapillom ist eine Viruskrankheit der Cottontail-Kaninchen, die leicht auf Stallkaninchen zu übertragen ist. Während das Virus leicht aus Papillomen von Cottontail-Kaninchen gewonnen werden kann, ist es bei infizierten Stallkaninchen gewöhnlich nicht zu finden, obgleich im Serum beider Antikörper enthalten sind, die das Virus in vitro neutralisieren. Vf. wendet die von COX, VAN DER SCHEER, AISTON u. BOHNE (J. Immunology 56. [1947.] 149) entwickelte Meth. zur Ausfällung von Virusproteinen mit organ. Lösungsmitteln bei tiefen Temp. an, um das für die Maskierung des Papillomvirus verantwortliche Agens zu charakterisieren. — Mittels einer genau beschriebenen Meth. (Anwendung von CH<sub>3</sub>OH) war es nicht möglich, das Papillomvirus von Stallkaninchen bzw. aus dem Virus-Antikörperkomplex in akt. Form zu gewinnen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 323—25. Nov. 1949. Minneapolis, Univ. of Minnesota, School of Med.) ARMBRUSTER. 4374

G. M. Boshjan, Über die Natur der Viren und Mikroben. Moskau, Medgis. 1949. (148 S.) 7 Rbl. 30 Kop.

[russ.]  
Pau R. Elliker, Practical Dairy Bacteriology. New York, London: Mc Graw-Hill. 1949. (IX + 391 S.) s. 34.—

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

Ss. O. Grebinski und W. N. Lenkowa, *Saponine in der Rübe*. In den Wurzeln der Zuckerrübe sind die *Saponine* (I) ungleichmäßig verteilt. Sie sind bes. in den äußeren Geweben u. in der wachsenden Wurzelspitze angehäuft. Im Kopfe der Zuckerrübe befinden sich prakt. keine I. Bei der Speiserübe enthält auch der Kopf I; diese verschwinden aber allmählich bei der Reife u. bleiben nur in den äußeren Schichten erhalten. Durch Entfernen des äußeren Gewebes u. der Wurzelspitze läßt sich mithin der I-Geh. der Rüben regulieren. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 53—54. 1/11. 1949. Lwow, Franko-Univ.) JACOB. 4420

A. Ss. Morosow und A. W. Morosowa, *Der Carotingehalt von Wiesengräsern im Zusammenhang mit der verschiedenen Nutzungsart*. Um das Vieh zur Zeit der Stallhaltung mit einem Heu zu versorgen, das reich an *Carotin* ist, muß man den Schnitt der Wiese in einem möglichst frühen Entwicklungsstadium der Pflanzen vornehmen, d. h. zur Zeit der Beendigung des Schossens. Eine Abwechslung in der Schnittzeit des Wiesenbestandes zwischen den einzelnen Phasen der Vegetation wirkt sich günstig auf die Speicherung von *Carotin* durch die Pflanzen aus. Um ein möglichst carotinreiches Heu zu erzielen, kann man den Schnitt der Gräser in den Nutzungsjahren abwechselnd zur Zeit des Schossens u. der Blüte vornehmen. Zur Blütezeit bilden die mehrjährigen Gräser eine große Menge von neuen Trieben, die bei frühem Schnitt, der sie unbeschädigt läßt, sich als wirksamer Assimilationsapp. erweisen, mit dessen Hilfe die Pflanzen rasch Nährstoffe anhäufen. Bei späterem Schnitt werden die Spitzen der Triebe abgeschnitten, was von einer Unterdrückung ihrer Assimilation begleitet ist u. zu einer Schwächung der Pflanzen führt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 915—16. 11/4. 1950. Allunions-wiss. Williams-Forschungsinst. für Futtergräser.) JACOB. 4420

P. Schwarze, *Über den Bitterstoff der Rapssamen*. VI. erbringt den Nachw., daß der Bitterstoff des Rapsamens auf Grund seiner Eigg. (Basennatur, Gelbfärbung bei Alkalizusatz, FF. des Rhodanids u. Bisulfates) offenbar mit *Sinapin* ident. ist. Beobachtet wurde ferner in saurer Lsg. eine hellblaue u. in alkal. Lsg. eine grüne Fluorescenz im UV. Zum Nachw. des Sinapingeh. kann das Aufleuchten unter der Quarzlampe u. die Gelbfärbung bei Alkalizusatz herangezogen werden. Zur quantitativen Best. dient die Rk. mit salpetriger Säure. Bei 30 Rapsstämmen schwankte der Sinapingeh. zwischen 0,78 u. 1,33%. (Naturwiss. 36. 88—89. 1949. Voldagsen, Max-Planck-Inst. für Züchtungsforsch.) RABIUS. 4420

Ss. N. Aleschin und M. T. Jasstrebow, *Die Veränderung des Wurzelpotentials der Weizenkeime in Abhängigkeit vom p<sub>H</sub> der Umgebung*. Die Meth. LUNDEGÄRDH zur Potentialmessung wurde dahin vervollkommenet, daß die Messungen an intakten Pflanzen vorgenommen wurden. Es bestätigte sich, daß die Diffusion von *Ammoniumnitrat* durch die negativ geladene koll. Membran durch das p<sub>H</sub> der Lsg. geregelt wird; bei hohem p<sub>H</sub> diffundiert NH<sub>4</sub> rascher, bei niedrigerem p<sub>H</sub> das Nitrat-Ion. Bei p<sub>H</sub> 3 ist die Diffusionsgeschwindigkeit beider Ionen gleich. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 85—88. 1/11. 1949. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.) JACOB. 4450

A. L. Kurssanow und M. N. Saprometow, *Die Bewegung stickstoffhaltiger Substanzen in der Pflanze*. Wenn abgeschnittene Weizen- u. Roggenhalme in eine *Asparagin*-Lsg. eingestellt wurden, bewegte sich diese rasch nach den Körnern hin. Der Eintritt der N-haltigen Substanzen in die Körner erfolgte um das Vielfache rascher, als dies beim passiven Aufsaugen der angewandten Lsg. möglich gewesen wäre. Die Bewegung der Aminosäuren ist mithin nicht mit dem Transpirationsstrom verbunden. Die bei den Verss. zunächst in die Gefäße des Halmes eingetretenen Aminosäuren werden rasch adsorbiert u. durch ein anderes Leitsyst., wahrscheinlich die Siebröhren, zu den verschied. Organen gebracht. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 1113—16. 21/10. 1949. Biochem. Bach-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) JACOB. 4450

L. A. Sujew und W. I. Porutschikowa, *Die Umwandlung der Phosphorverbindungen im reifenden Korn des Sommerweizens*. Die Umwandlung der Phosphorverb. im reifenden Korn des Sommerweizens wurde gleichzeitig mit der Ablagerung von *Stärke* untersucht. Es wurden Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. die einzelnen Fraktionen bestimmt. Der Geh. an Gesamt-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> war in der ersten Periode sehr hoch, weil offenbar P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dem Korn in Form von Hexosephosphaten zuströmt, die durch die intensiven Atmungsprozesse verbraucht werden. Daß diese Prozesse aber auch viel P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verbrauchen, ist aus der Verteilung von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf die einzelnen Fraktionen während der Zeit der Reife ersichtlich. Mit Ausnahme des *Phytins* u. der *Hexosemonophosphate* (I) zeigen diese in der ersten Zeit den höchsten Gehalt. Die Dynamik der Hexosephosphate spiegelt deutlich die Änderung der Intensität

der Prozesse der Atmung u. der Ablagerung von Vorratskohlenhydraten wieder. Am Anfang überwiegen die *Hexosediphosphate* (II), zur Zeit der Milchreife sind beide Fraktionen gleich, mit Beginn der Wachtreife überwiegen I. Beim Prozeß der Stärkeablagerung sind die I ausschlaggebend, während der Atmungsprozeß über die II erfolgt. Die höchste Intensität der Stärkeablagerung geht parallel mit einer Erhöhung der %-Gehh. an I. Der Geh. an anorgan. Phosphat fällt in die Periode der intensiven Stärkebildung, weil zur Durchführung der Rk.: Glucose-1-phosphat  $\rightarrow$  Stärke +  $H_3PO_4$ , die Entfernung der  $H_3PO_4$  notwendig ist. Diese erfolgt durch verstärkte Bldg. von Phytin, die offenbar mit einer Polymerisation der Hexosen verbunden ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 469—72. 21/1. 1950. Moskau, Lomonossow-Univ.)

JACOB. 4460

S. Gericke, *Radioaktiver Phosphor in der Pflanzenernährung*. Dem Nährmedium verschied. Pflanzen wurden je Gefäß ca. 0,4 Millicurie radioakt. P (Halbwertszeit 14,3 Tage) in Form von  $H_3PO_4$  zugesetzt. Die Verteilung in der Pflanze wurde durch Auffangen der  $\beta$ -Strahlung auf photograph. Film qualitativ verfolgt. Die Geschwindigkeit der P-Aufnahme durch die Pflanze stand mit der Verdunstung in Zusammenhang. Während bei Rotklee bereits nach 2 Stdn. radioakt. P in den Blattwinkeln, 10 cm über dem Erdboden, nachgewiesen wurde, erfolgte die Aufnahme bei den schmalblättrigen Getreidepflanzen langsamer. Gersten-Keimpflanzen nahmen bereits im frühesten Jugendstadium  $P_2O_5$  aus der Bodenlsg. auf. (Landw. Forschung 1. 133—40. 1950. Essen-Bredene, Landw. Versuchsanst. der Thomasphosphat-Erzeuger.)

RABIUS. 4470

N. I. Jakuschkina, *Der Einfluß von Wuchsstoffen auf die Verteilung der Nährstoffe in der Pflanze*. Bespritzen der Fruchtzweige von Tomaten mit Wuchsstoffen beschleunigt u. verstärkt die Fruchtbildung. Die Ursache ist nicht vermehrte Nährstoffaufnahme der gesamten Pflanze oder Erhöhung der Photosynth., sondern Verlagerung der Nährstoffe in der Pflanze. Anders liegt es, wenn die Samen mit Heteroauxin behandelt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 101—04. 1/11. 1949. Moskau, Landw. Timirjasew-Akad.)

JACOB. 4485

Karl Paech, *Biochemie und Physiologie der sekundären Pflanzenstoffe*. Bd. 1, Teil 2. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer. 1950. gr 8° (IX + 268 S. m. 18 Abb.) DM 26,70.

M. Ja. Schkolnik, *Die Bedeutung der Spurenelemente im Leben der Pflanzen und in der Landwirtschaft*. Moskau-Leningrad. Ausg. der Akad. der Wiss. der UdSSR. 1950. (512 S.) 37 Rbl. 50 Kop. [russ.]

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

Hansjürgen Oettel, *Degeneratives Geschehen*. VI. nimmt als Grundlage vieler Erkrankungen eine — zunächst physikal.-chem. — Entartung der Zellproteine an, wobei erst sek. bestimmte Organbefunde auftreten. Als Test für die Allgemeinkrankheit dient die veränderte Bluteiweißzus., die durch Löslichkeitskurven ermittelt wird. — Andererseits kann auch prim. Schädigung eines Organs Dysproteinämie hervorrufen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 412—14. 31/3. 1950. Berlin-Tempelhof, Städt. Krankenhaus.) NECKEL. 4550

Rudolf Abderhalden, *Zur Nomenklatur der Hormone des Hypophysenvorderlappens und der Nebennierenrinde*. Zusammenfassende Übersicht. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1429 bis 1430. 25/11. 1949.)

SCHICKE. 4560

M. Reiss und I. D. K. Halkerston, *Untersuchung über Chemie und Pharmakologie des adrenocorticotropen Hormons*. Vff. beschreiben ein rationelles Verf. zur Gewinnung von adrenocorticotropem Hormon = ACTH (I), nach dem es gelingt, aus 1 kg Schweinehypophysen 25 mg I zu gewinnen. Ein Rohextrakt (II), der noch Hinterlappenhormon (III) u. etwas lactogenes Hormon (IV) enthält, wird analog einem Verf. von LONS (Cold Spring Harbor Sympos. quantit. Biol. 5. [1937.] 198) hergestellt. IV kann durch Fällung mit NaCl bei  $pH$  3,0 nach LI, SIMPSON u. EVANS (J. biol. Chemistry 146. [1942.] 627) aus II entfernt werden. Die Abtrennung von III gelingt durch Behandlung mit alkal. methanol. Lsgg., da darin III leichter als I lösl. ist. Zur biol. Testung während des Aufarbeitungsganges wird die Meth. von SAYERS u. SAYERS (Fed. Proc. 5. [1946.] 200) verwendet. 1 Laboratoriumseinheit ist die Dosis I, die den Ascorbinsäuregeh. der Nebenniere hypophysektomierter Ratten um 20% senkt; sie entspricht ca. 1  $\mu g$  des ARMOUR-Standard La-I-A. Zur endgültigen Wertbest. wird das I-Präp. gegenüber dem Standard-präp. ausgewertet. (J. Pharmacy Pharmacol. 2. 236—42. April 1950. Bristol, Bristol Mental Hosp.)

NEUWALD. 4560

Sune Bergström, U. S. v. Euler und Ulla Hamberg, *Die Isolierung von Noradrenalin aus Nebennieren*. Aus dem proteinfreien Extrakt aus Katzennebnieren wurde mit Hilfe von Ionenaustauschern u. durch anschließende Gegenstromverteilung zwischen 0,02N HCl u. Phenol reines *l-Noradrenalin*,  $C_8H_{11}O_3N$  (I), isoliert. I kommt in Katzennebnieren

zusammen mit *l*-Adrenalin etwa im Verhältnis 1 : 4 vor. (Acta chem. scand. 3. 305. 1949. Lund, Univ., Dep. of phys. Chem. u. Stockholm, Karolinska Inst., Dep. of Physiol.)  
K. FABER. 4561

W. Schuler, P. Heinrich und P. Buchs, *Demonstration zur Trennung von Adrenalin und Arterenol durch Papierchromatographie*. Die papierchromatograph. Trennung von Adrenalin u. Arterenol gelang weder in nHCl-gesätt. n-Butanolsg. (vgl. U. S. v. EULER, Nature [London] 163. [1949.] 742) noch mit verschied. gebräuchlichen Lösungsmitteln, konnte aber in Phenolsg. nach JAMES (vgl. Nature [London] 161. [1948.] 851) erreicht werden. (Helv. physiol. pharmacol. Acta 7. C 38—39. Dez. 1949. Fribourg, Univ., Physiol. chem. Inst.)  
HELMANN. 4561

Ja. M. Kabak, *Die die hormonale Funktion der Schilddrüse hemmenden Substanzen*. Die Unters. der verschied. Kennzahlen für die Schilddrüsenfunktion an verschied. Klassen der Wirbeltiere zeigt, daß unter der Einw. von *Thioharnstoff* (I), *Thiouracil* (II), *Methylthiouracil* (III), *Sulfonamidverb.* (IV) u. einigen ähnlich wirkenden Substanzen im Organismus Veränderungen ähnlich den Folgen von Thyreoidektomie eintreten. Die Funktion der Schilddrüse wird blockiert oder ausgeschaltet, obwohl die Drüse an Größe zunimmt u. hyperplast. wird. Entgegen den Angaben von WITKOWITSCH findet bei der Einführung von III u. IV keine Neutralisation von Thyroxin statt. VI. widerlegt die Literaturangabe, wonach hierbei die Exkretion des Hormons verzögert wird. Unter der Einw. von III u. ähnlich wirkenden Stoffen wird in der Schilddrüse die Hormonbildg. gestört. Unentschieden bleibt die Frage, ob diese Störung dadurch zustande kommt, daß I u. seine Derivv. das in der Schilddrüse aus den Jodiden freiwerdende J binden, oder ob in der Schilddrüse die oxydativen Fermentsysteme gestört werden, die für die Freisetzung des J u. die weiteren Etappen der Hormonbildg. erforderlich sind. Nach einer Übersicht über die morpholog. Veränderungen der Schilddrüse durch Stoffe vom III-Typ, den Mechanismus der Kropf-Rk. unter Berücksichtigung der bestimmenden Faktoren u. ihre Verwendung zur Unters. der Schilddrüsenfunktion kommt VI. zur Feststellung, daß verschied., vom Schilddrüsenhormon abhängige Rkk. eine verschied. Empfindlichkeitsschwelle gegen das Thyreoidhormon besitzen. Vergleichszahlen unterrichten über die antithyroide Aktivität von I, II, III u. *Propyluracil* u. die Toxizität von III. II u. III beeinflussen das Blut unabhängig von der Wrkg. auf die Schilddrüsenfunktion. Die von SIMON erhaltenen zahlreichen Abkömmlinge von I, II u. a. antithyroide Verb. ermöglichen die systemat. Unters. der Zusammenhänge zwischen Struktur u. physiol. Wirkung. Nach Vorverss. sind bes. interessante Ergebnisse bei Anwendung von 2-Mercaptoimidazol u. einigen seiner Derivv. zu erwarten. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 28. 187—210. Sept./Okt. 1949. Moskau.)  
LEBTAG. 4562

M. C. Blanchaer, *Der Pyridinnucleotidgehalt menschlicher Blutkörperchen bei Anämie*. Der *Pyridinnucleotid* (I)-Geh. roter Blutkörperchen wurde bei 5 n. Personen u. 27 Patienten mit verschiedengradiger Anämie bestimmt (fluorometr. Meth. nach LEVITAS u. Mitarbeiter, J. biol. Chemistry 167. [1947.] 169). 12 gut ernährte anäm. Patienten hatten höhere I-Werte als Normale. Die Schwere der Anämie, gemessen am log der Hb-Konz. oder der Erythrocytenzahl war dem I-Geh. der Blutkörperchen umgekehrt proportional. Die übrigen 15 Patienten hatten eine an Nicotinsäureamid u. Protein arme Ernährung gehabt; ihre I-Werte lagen in der Größenordnung derer von n. Personen, aber meist unter denen gut ernährter Patienten mit Anämien ähnlichen Grades. (Canad. J. Res., Sect. E 28. 12—18. Febr. 1950. Manitoba, Univ., Dep. of Physiol. and Med. Res., Nutrition Labor. u. Winnipeg, Man., General Hosp.)  
NECKEL. 4573

Giorgio Menghini, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Blutgerinnungszeit*. VI. beschreibt eine Modifikation der Reagensglasmeth., bei der der subjektive Ablesungsfehler auf ein Minimum beschränkt wird u. das Blut vom Moment des Eingießens ins Reagensglas bis zur vollständigen Koagulation keiner Bewegung mehr unterworfen wird. (Schweiz. med. Wschr. 80. 139—40. 11/2. 1950. Perugia, Univ., Med. Klinik.)  
U. JAHN. 4573

W. Neuweiler und Alice Hess, *Bestimmung der Prothrombinzeit nach Soulier*. Die *Prothrombinzeit* (PZ), wurde nach der vereinfachten Mikrometh. von SOULIER mit Natriylvit ohne vorherige Entkalkung u. Recalcification bei Raumtemp. bestimmt. Die Einzelwerte schwanken wenig, die Mittelwerte lagen etwas höher als bei der QUICKschen Methode. Der bei Verdünnung des Plasmas mit physiol. NaCl-Lsg. das Verhältnis Prothrombingeh./PZ wiedergebende Kurvenverlauf war bei beiden Methoden prakt. gleich, ebenso wie bei der PZ-Best. unter Tromexanbelastung u. bei Neugeborenen (Kontrollmeth. von FICHTER). Die Fehler der Meth. werden durch die Verkürzung der PZ durch niedrigere Temp. (19 Sek. bei 23°, 39 Sek. bei 15°) u. durch die bei starkem Herausdrücken des Blutes vermehrt auftretende Gewebsthrombokinase verursacht. Unter Be-

rücksichtigung dieser Abhängigkeit ist die Meth. in der Klinik verwendbar. (Dtsch. med. Wschr. 75. 196—99. 10/2. 1950. Bern, Univ., Frauenklinik.) SCHULENBURG. 4573

**G. Schäfer**, *Plasmalogengehalt im Serum der Frau*. Nach Erörterungen des FEULGENschen Begriffes u. der Natur des Plasmalogens werden Untersuchungsergebnisse bei nichtschwangeren Frauen mit einer nach FEULGEN, BOGUTH u. ANDERSEN modifizierten Plasmal-Rk. angeführt. Hiernach zeigen sich starke Schwankungen zwischen den einzelnen Individuen u. innerhalb des Tagesrhythmus. Letztere zeigen recht konstanten Verlauf, wobei erwartete alimentäre Schwankungen nicht festgestellt wurden. Bei der arbeitenden Frau ist die Schwankungsbreite größer als bei der ruhenden. (Zbl. Gynäkol. 72. 278—84. 1950. Gießen, Univ., Frauenklinik.) HOTHUM. 4574

**J. A. Gautier**, *Entwicklung des Begriffs Vitamin; Abwandlung zu bakterio-statischen Antivitaminen*. Es wird zusammenfassend dargestellt, wie die Aufklärung der Konst. der Vitamine zu der Erkenntnis geführt hat, daß Veränderungen der Konst. eine Umkehr der Vitaminwrkg., also eine Störung des Stoffwechsels, bewirken können. Die Sulfonamide sind als solche Antivitamine aufzufassen. (Tunisie méd. 37. 861—89. Dez. 1949. Paris, Faculté de Pharmacie.) EBERLE. 4587

**David R. Weir, Robert W. Heinle und Arnold D. Welch**, *Rolle des Pyridoxins bei der Bildung von Leukocyten bei normalen und leukämischen Mäusen*. Mangel an Pyridoxin (I) bewirkt bei n. Mäusen u. solchen mit übertragener Leukämie eine Zunahme der Granulocyten. Es wird angenommen, daß I, bzw. das daraus entstehende phosphorylierte Pyridoxal, bei der Transaminierung oder Decarboxylierung gewisser Substanzen eine Rolle spielt u. daß bei I-Mangel sich diese Substanzen anhäufen u. zur Bldg. eines Überschusses an Granulocyten führen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 457—61. Nov. 1949. Cleveland, Western Univ., School of Med. and Univ.-Hosp.) EBERLE. 4587

**Harvey Poliakoff, Albert Sternbach, William H. Walker, Robert L. Kascht und Leo W. Meyer**, *Verabreichung von Folsäure an Patienten ohne Anämie*. 70 Patienten aller Altersklassen erhielten 5—13 Monate täglich 20 mg Folsäure peroral. Bei keinem Patienten traten Zeichen von kombinierter Sklerosis oder peripheraler Neuritis auf. Auch der Blutstatus zeigte keine wesentlichen Veränderungen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 392—93. Nov. 1949. Welfare Island, Goldwater Memor. Hosp. u. Brooklyn, N. Y., St. John's Episcop. Hosp.) EBERLE. 4587

**Victor A. Drill und Harry M. McCormick**, *Lipotrope Wirkungen von Vitamin B<sub>12</sub>-Konzentrat*. Injektion von Vitamin B<sub>12</sub>-Konzentrat (I) hatte bei Ratten, die eine fettreiche (51% Fett) Diät erhielten, einen deutlichen lipotropen Effekt. Die Leber von Tieren, die während 29 Tagen 3 mal wöchentlich 0,2 µg I erhielten, enthielt etwa halb so viel Fett wie die der Kontrolltiere ohne I. Bei Injektion von 3 mal wöchentlich 1 µg I während einer Diätperiode von 66 Tagen war der Fettgch. der Leber gegenüber Tieren mit n. Diät prakt. nicht erhöht. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 388—90. Nov. 1949. Detroit, Mich., Wayne Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol.) EBERLE. 4587

**Platon Petrides und Siegfried Niedermeier**, *Die Vitamin B<sub>12</sub>-Behandlung der Perniciosa*. Bei 9 Perniciosen wurden mit der einmaligen Dosis von 20—45 γ Vitamin B<sub>12</sub> hämopoiet. Wirkungen erzielt, die jedoch noch nicht optimal waren. Auf eine 2. u. 3. Injektion mit je 20 γ B<sub>12</sub> nach der Retikuloctytenkrise erfolgte stets Normalisierung des Blutbildes u. Besserung des Allgemeinbefindens. Vff. halten unter den heutigen Ernährungsverhältnissen die bisher als therapeut. wirksam angegebenen Mengen für zu gering. — Bei einer makrocytären Mangelanämie, die auf Folsäure (I) früher gut reagierte, war B<sub>12</sub> ohne wesentlichen Effekt, während I wiederum günstig wirkte. (Dtsch. med. Wschr. 75. 426. 31/3. 1950. Düsseldorf, Med. Akad. u. Marienhosp.) NECKEL. 4587

**G. Russell Thomson**, *Behandlung von Dupuytren's Kontraktion mit Vitamin E*. 12 Fälle dieser Krankheit wurden mit 4 mal täglich 50 mg Ephynal (I) (ROCHE) behandelt. Bei den leichteren Fällen wurde Heilung oder erhebliche Besserung erzielt, während ältere Fälle weniger ansprachen, aber zum Teil leichter operierbar wurden als ohne Behandlung mit I. Weizenkeimöl, das nur einmal angewandt wurde, zeigte bereits nach 2 Wochen eine gute Wrkg., während diese bei I erst nach 6—8 Wochen eintrat. Tox. Erscheinungen wurden selbst nach 5 monatlicher Verabreichung von täglich 200 mg nicht beobachtet. (Brit. med. J. 1949. II. 1382—83. 17/12. Greenock, Royal Infirmary.) EBERLE. 4587

**Franz Rausch und Georg Schwöbel**, *Aminosäuregemische und geistige Funktion*. (Vgl. C. 1949. II. 675.) Durch Eiweiß-(Aminosäure-)Mangelernährung traten bei Patienten Abnahme der Denke-, Konzentrations- u. Merkfähigkeit auf, ferner gesteigerte Ermüdung u. Antriebslosigkeit. Nach Verabreichung eines Aminosäure (I)-Gemisches prüften Vff. durch DÜCKERschen Rechentest die sofort eintretende Hebung der geistigen Funktionen. Im I-Gemisch fehlte die für das Zentralnervensyst. (ZNS) als wichtig bekannte Glutamin-

säure (II). Es wird hier mit einer ersetzenden Umaminierung gerechnet. Die mögliche Funktion der II im Zuckerstoffwechsel wird diskutiert. Durch experimentelle I-Gaben wurden folgende Formen einer Impulswrkg. der Lauf das ZNS gezeigt: 1. Rectal: Ansteigen der Magen-HCl-Sekretion. 2. Intravenös: Absinken des Magen- u. Darmtonus. 3. Intravenös u. oral: Beherrschung des Hungergefühls. 4. Hebung der Stimmungslage u. Erregungszustände. (Aerztl. Forsch. 4. I. 185—91. 10/4. 1950. Hamburg-Eppendorf, Univ., II. Med. Klin.) HOTHUM. 4589

Ernst Heinsius, *Die Beteiligung des Augenhintergrundes bei Mangelernährung*. Albumin- u. Vitamin B<sub>2</sub>-Mangel führten hauptsächlich zu Opticusabblassungen, retrobulbären Neuritiden u. Opticusatrophien, hormonale Fehlsteuerungen (vor allem der Nebennieren), gegebenenfalls verbunden mit Vitamin (A, B)-Mangel, zu Papillen- u. Netzhautödemen u. zu Retinitis angiospastica. Die Frage bleibt offen, ob die Fehlernährung in allen Fällen Ursache oder nur mitwirkender Faktor war. (Dtsch. med. Wschr. 75. 419—21. 31/3. 1950. Hamburg, Allg. Krankenh. Heidelberg.) NECKEL. 4589

Sh. G. Schmerling, *Umwandlungen der Aminosäuren in der Placenta von Kaninchen und Ratten*. In Schnitten von Rattenplacenta findet eine Desaminierung von Amino-dicarbonensäuren (mol/40—mol/20 l-Glutaminsäure oder Asparaginsäure) bei 37° statt, nicht dagegen in solchen von Kaninchenplacenta. In keinem der beiden Gewebe läßt sich eine Desaminierung von Aminomonocarbonensäuren (Glykokoll, l-Alanin, l-Valin, l-Leucin) oder Aminosäuresynth. aus Brenztraubensäure + NH<sub>3</sub> nachweisen. — In der Kaninchenplacenta findet in allen untersuchten Entwicklungsstadien (8—29 Tage; Unterss. an Geweberei) Umaminierung zwischen Glutaminsäure u. Brenztraubensäure statt; die Rk. erfolgt allerdings 4—5 mal langsamer als in Leber, Niere oder Muskel des Kaninchens. In der Rattenplacenta läßt sich dagegen unter den gleichen Bedingungen Umaminierung nicht nachweisen. Die Umaminierung findet sich wieder in Rattenembryonen im untersuchten Gewichtsbereich von 0,214—2,54 g. (Биохимия [Biochimia] 15. 25—29. Jan.-Febr. 1950. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chem. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Labor. für Gewebechemie.) FRANKE. 4596

Robert W. Wissler, Laurence E. Frazier und Robert E. Slayton, *Einfluß der Zeit der Verabreichung von essentiellen Aminosäuren auf die Erhaltung des Stickstoffgleichgewichtes*. Die Verabreichung von zwei unvollständigen Aminosäuregemischen an die Ratte in einem Abstand von 12 Stdn. führt zu Gewichtsverlusten von ca. 2 g pro Tag u. zu einer durchschnittlichen negativen Stickstoffbilanz von annähernd 260 mg für die 7-Tage-Periode. Die ausgewachsene Ratte ist nicht imstande, auch nur zeitweise ein unvollständiges Aminosäuregemisch zu speichern. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 589—91. Dez. 1949. Chicago, Univ., Dep. of Pathol.) ROHLICH. 4596

P. Dubouloz, J. Fondaraj und C. Lagarde, *Untersuchungen über die Veränderung der Peroxyde von Fettsäureestern im Stoffwechsel*. Ausgehend von der Tatsache, daß über das Schicksal von Fettperoxyden (tox. Wrkg.) im n. Tier, wobei exogen zugeführte bzw. endogen gebildete Peroxyde zu berücksichtigen sind, nichts Näheres bekannt ist, werden Verss. an Ratten angestellt. Die Tiere erhalten mit der Magensonde definiert autoxydiertes Äthyloleat. Im Verdauungstraktus sowie in gewissen Geweben (Leber, Gehirn, Lunge, Niere, Blut) wird der Geh. an Peroxyd nach beschriebener eigener Meth. mikroanalyt. bestimmt u. zur gereichten Dosis in Beziehung gesetzt. Es erfolgt rasche Zers. der Peroxyde; nur das Fettgewebe enthält geringe Mengen, deren Herkunft aus dem Äthyloleat aber zweifelhaft ist. Im Gewebe wird ein die Peroxyde zerstörender Stoffkomplex mit einer hitzestabilen, an Eiweiß gebundenen Substanz angenommen. Durch Trecken wird der Komplex weitgehend inaktiviert. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 3. 371—77. Juni 1949. Marseille, Faculté de Méd., Labor. de Physique.) TAUFEL. 4596

H. Fredericq, *Principes de physiologie générale*. 4e ed. Paris: Masson & Cie. 1950. (468 S. m. 107 Abb.) fr. 1500,—.

P. Grabar, *Les globulines du sérum sanguin*. Coll. Médecine et Biologie. Paris: Masson & Cie. 1950. (136 S. m. 17 Abb.) fr. 240,—.

Gottfried Koller, *Der Stand der Hormonforschung. Grundlagen, Ergebnisse, Aufgaben*. 2., verb. u. erw. Aufl. Bonn: Athenäum-Verl. 1950. (102 S.) 8°. DM 5,—.

### E<sub>3</sub>. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

A. Vannotti, *Die radioaktiven Isotopen in der Therapie*. Zusammenfassung der Anwendungsgebiete von radioakt. P bei Polycythaemie, chron. Leukaemie u. Lymphosarkom, Radiojod bei Schilddrüsenerkrankungen u. Radiozink bei Magenkrebs unter besonderer Berücksichtigung der Frage der Dosierung u. Schädlichkeit. (Schweiz. med. Wschr. 80. 123—25. 11/2. 1950. Lausanne, Univ., Med. Poliklin.) HEERDT. 4604

Paul Chr. Troch, *Über die Anwendung von Peteosthor zur Heilung der Tuberkulose*. Das aus Thorium-X, Platinsol u. Eosin bestehende Präp. kann intravenös, intramuskulär u. intraartikulär injiziert werden; allg. wurden zu einer Kur 40 Injektionen gegeben. Es wird über günstige Erfolge berichtet; durch Besserung der Lokalbefunde trat auch ein Aufblühen der Kranken mit auffallender Gewichtszunahme auf. Als Gegenindikation haben zu gelten: Graviditas, Erkrankungen des Leber- u. Nierenparenchyms, sowie perniciose Anämie. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 1154—56. 3/12. 1949. Hildesheim, Tuberkuloseheilstätte der LVA. Braunschweig.)  
ROTHMANN. 4604

Alois Fürmaier, *Zur Behandlung der Knochen-Gelenk-Tuberkulose mit Peteosthor (Troch)*. Ergebnis einer objektiven Nachprüfung von 20 Fällen: Durch das Thorium-Präp. Peteosthor als zusätzliche Maßnahme ist in keinem einzigen Fall eine Heilung oder auch nur eine Besserung eingetreten, dagegen traten aber schwere Herzschäden auf. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1521—25. 16/12. 1949. München-Harlaching, Orthopäd. Klin.)  
RUBENOW. 4604

D. R. T. Clendon und J. B. Penfold, *Hämolytische Wirkung von Myanesin*. Mitt. über die Möglichkeit der intravascularen Hämolyse u. Hämoglobinurie durch Myanesin. Anwendung kleinster Dosen wird empfohlen. (Lancet 257. 987—89. 26/11. 1949. Colchester, Essex County Hosp.)  
KUNZMANN. 4608

G. A. H. Buttle und Eleonore J. Zaimis, *Die Wirkung von Decamethoniumjodid an Vögeln, d-Tubocurarinchlorid (I) blockiert bei Säugetieren den Reizübertritt vom Nerv (N) zum Muskel (M), indem es die motor. Endplatte gegen die depolarisierende Wrkg. des Acetylcholins (II) unempfindlich macht. Während Decamethoniumjodid (III) den gleichen Endeffekt wie I hat, ist sein Wirkungsmechanismus ein anderer. III depolarisiert die Endplatte u. außerdem M. Das kann besonders am M von Amphibien u. Vögeln demonstriert werden, bei denen Depolarisation nicht nur Unempfindlichkeit gegen elektr. Reize, sondern auch Kontraktionen verursacht. Intravenöse Injektionen von III bei Tauben bzw. Kücken haben Kontraktionen der Bein- u. Nackenmuskulatur zur Folge. Die elektr. Erregbarkeit von N zum M ist verringert, ein weiteres Zeichen, daß III ähnlich wie II wirkt. Cholinbernsteinsäurebromid u. Tetramethylammoniumjodid wirken bei v. Injektion wie III. Tri-(diäthylaminoäthoxy)-benzoltriäthyljodid = „Flaxedil“, eine synthet., I-ähnliche Substanz, wirkt wie I. Vff. empfehlen den Test am Vogelmuskel, der eindrucksvoll die unterschiedliche Wrkg. dieser beiden Gruppen demonstriert. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 991—92. Dez. 1949. London, School of Pharm., Dep. of Pharmacol.)  
ZÖLLNER. 4608*

Hans Goldeck und Ernst Friedrich Müller, *Die erythrotoxische Urethanwirkung bei der Laboratoriumsratte*. In Verss. mit Äthylurethan (I) an Ratten wird gezeigt, daß I unter gewissen Bedingungen vorbehaltlich der Vergleichsübertragung auf den Menschen, Schädigungen in der Bldg. der roten Blutkörperchen hervorrufen kann. Die Schädigung durch I wurde kombiniert mit Entblutung der Tiere, das Regenerationsvermögen am Verh. der Reticulocyten u. des Hämoglobins geprüft. — Bei entbluteten u. mit I behandelten Tieren zeigten sich Kernanomalien an erythroblast. Zellen u. verminderte Mitosenzahl. (Aerztl. Forsch. 4. I/192—96. 10/4. 1950. Hamburg-Eppendorf, 2. Med. Univ.-Klin.)  
HOTHUM. 4608

Paul H. Nexmand, *Hautsensibilisierung durch Stickstofflost und die cytologischen Differenzen zwischen primär-reizenden und ekzematösen Reaktionen*. Selbstverss. ergaben für Stickstofflost sowohl primär-tox. wie sensibilisierende Wrkg. auf die Haut. Die tox. Blasen wiesen nur wenige, die ekzematösen Rkk. dagegen sehr viele monocytäre Elemente auf; ähnlich verhielten sich die Lymphocyten; beiden wird daher beim Zustandekommen der ekzematösen Sensibilisierung eine wichtige Rolle zugeschrieben. (Dermatologica [Basel] 100. 73—86. 1950. Kopenhagen, Kommunehospital, Dermatol. Klin.)  
MARSSON. 4608

St. Pastinszky und N. Simon, *Histochemische Untersuchungen über die Wirkung von BAL auf die Ausscheidung von Arsenobenzol*. Bei albinot. Mäusen u. Ratten wurde nach Injektion von Arsenobenzol dessen Lokalisation in den Geweben histochem. bestimmt. Die Speicherung erfolgt bes. in den Organen des reticuloendothelialen Syst. (Leber, Milz, Knochenmark); BAL mobilisiert diese Depots u. fördert die renale Ausscheidung. (Dermatologica [Basel] 100. 87—98. 1950. Debrecen [Ungarn], Univ., Klin. für Haut- u. Geschlechtskrankh.)  
MARSSON. 4608

C. S. McArthur und C. C. Lucas, *Toxizität per os und lipotrope Wirksamkeit des Triäthylmologen von Cholin*. Im Hinblick auf die nachgewiesene lipotrope Wrkg. werden biol. Verss. an Ratten mit Triäthyl-2-oryäthylammoniumchlorid (I) ausgeführt, um seine Giftigkeit u. sonstige Wrkg. bei oraler Darreichung festzulegen. Das aus Äthylenchlorhydrin u. Triäthylamin synthetisierte, sorgfältig gereinigte Präp. wird den Tieren in bestimmten Dosen unter Heranziehung von Cholin als Vergleichssubstanz mit der Magen-

sonde beigebracht, ohne besondere Futterdiät (Best. der akuten Toxizität) bzw. mit besonderer Futterdiät (Best. der chron. Toxizität). Zur Ermittlung der lipotropen Wrkg. finden bes. fetthaltige Diäten Anwendung (s. Original). Am Ende des Vers. werden Nieren u. Leber der Tiere histolog. u. chem. (Gesamtlipotide) untersucht. I entfaltet bei oraler Gabe eine niedrige chron. u. akute Giftigkeit, die etwa doppelt so groß ist wie die des Cholinchlorids (II). Entgegen den Angaben der Literatur ist die lipotrope Wrkg. bei männlichen u. weiblichen Ratten etwa gleich; sie beträgt bei I rund  $\frac{1}{5}$  derjenigen von II. Bei entwöhnten jungen Ratten tritt auf Zusatz von I zu einer hypolipotropen Diät zwar kein Wachstum ein, wohl aber wird die Bldg. hämorrhag. Nieren verhindert. (Biochemic. J. 46. 226—31. Febr. 1950. Toronto, Can., Univ., Banting and Best Dep. of Med. Res.)

TÄUFEL. 4608

Thomas J. C. MacDonald, *Ein vorläufiger Bericht über die anästhetisierenden Eigenschaften von Isopropylchlorid*. Das Isopropylchlorid (I) erwies sich in Verss. an Kaninchen als gutes Narkoticum. Es ist chem. recht stabil u. leicht in genügend reiner Form herzustellen. Seine narkot. Wrkg. setzt rasch ein; es wird schnell wieder ausgeschieden. Ungünstige Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. Ebenso fehlten postnarkot. ungünstige Nachwirkungen. Die klin. Prüfung bestätigte die guten Ergebnisse der Tierversuche. Vf. beschreibt einen App., der die Anwendung von I während der Geburt durch die Gebärende selbst gestattet. (Brit. J. Anaesth. 22. 92—101. April 1950.) LAPP. 4614

G. J. Rees und T. Cecil Gray, *Methyl-n-propyläther*. Als einzige wertvolle Eig. des Methyl-n-propyläthers (I) gegenüber seinem Diäthylhomologen (II) fanden Vf. die Analgesie bei sehr geringen Konzentrationen. I kann II nicht ersetzen u. seinen einzigen Vorteil, die frühe Analgesie, hat auch das Trichloräthylen. (Brit. J. Anaesth. 22. 83—91. April 1950.) LAPP. 4614

A. R. Hunter, *Die Narkose mit Methyl-n-propyläther. Unter besonderer Berücksichtigung der Änderungen des Elektrokardiogramms und des Blutzuckers*. Die Erfahrungen bei 11 Narkosen mit Methyl-n-propyläther (I) ergaben, daß sich I ähnlich verhält wie der Diäthyläther (II). Elektrokardiogramm u. Blutzuckerkurven zeigten bei I das gleiche Bild wie bei II. Im Gegensatz zur I-Narkose bleibt bei II-Narkosen die Peristaltik erhalten. Insgesamt bietet I keine Vorteile gegenüber II. (Brit. J. Anaesth. 22. 77—82. April 1950.) LAPP. 4614

G. Neff, *Xylocain. Klinische Versuche mit einem neuen Lokalanästheticum*. Das bisherige Standardpräp. für die Lokalanästhesie, das Novocain, hat lediglich 2 Nachteile, die gefäßerweiternde Wrkg. u. die geringe Stabilität seiner wss. Lösungen. Das Xylocain ( $\omega$ -Diäthylamino-2,6-dimethylacetanilid) ist als einziges von über 70 untersuchten Präpp. dem Novocain überlegen. Bei geringerer Toxizität tritt die Wrkg. schneller ein u. hält länger an. Weiter sind seine Lsgg. beständig, u. es kann auch ohne Adrenalinzusatz verwendet werden. (Schweiz. med. Wschr. 80. 110—12. 4/2. 1950. Wallenstadt, Kantonales Krankenh.) LAPP. 4614

H. Benzing, *Die intravenöse Narkose mit Barbitursäure-Derivaten*. Die Technik der Evipan-Narkose ist so weit fortgeschritten, daß auch Langnarkosen möglich sind. Durch die Verwendung von verd. Lsgg. (z. B. 2%ig.) wird die Narkose in hohem Maße steuerbar. Postnarkot. Nachwirkungen lassen sich durch intravenöse Gabe von Pervitin vermeiden. Der Hauptvorteil dieser Narkose liegt in der psych. Schonung u. der relativen Ungefährlichkeit (Mortalität 1:40000 bis 1:50000). Gleichgünstige Ergebnisse wurden mit Eunanarcon u. Pentothal erhalten. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1115—16. 27/10. 1949. Bad Reiboldsgrün/Vogtl., Vereinigte Lungenheilstätten.) LAPP. 4614

F. Siegert, *Die protrahierte intravenöse Narkose mit Evipan-Natrium bei gynäkologischen Operationen*. Mitt. über die Dauernarkose durch intravenöse Dauerinfusion von 10%ig. Evipan-Na-Lsg., ihre Anwendung, sowie techn. Einzelheiten. (Zbl. Gynäkol. 71. 582—92. 1949. Freiburg.) HILDEGARD BAGANZ. 4614

Georg Henneberg, *Antibiotische Stoffe*. Übersichtsreferat. Erörterung möglicher Wirkungsmechanismen der Antibiotica; Veränderungen der Morphologie u. Färbbarkeit der Erregerzellen; Resistenz; Therapie. — Literaturübersicht. (Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankh. Hyg. Abt. I. Orig. 155. 76\*—94\*. 15/3. 1950.)

K. MAIER. 4619

Charles A. Wells, *Die Antibiotica in der Urologie*. Neben den tox. Effekten des Streptomycins (I), wie Taubheit u. Schwindel, stellt die Entstehung resistenter Bakterienstämme die größte Gefahr bei seiner Anwendung dar. Vf. stellt daher die Forderungen auf: I nur dann anzuwenden, wenn kein anderes Mittel wirksam ist; vorher zu entscheiden, ob eine durch andere Therapeutica nicht zu beeinflussende Infektion ebenso gefährlich ist wie die I-Anwendung; alle chirurg. Eingriffe vor der Verordnung von I abzuschließen; Verabreichung sofort wirksamer Dosen u. vorher in-vitro-Tests. An Hand einer großen Zahl



von Krankengeschichten versucht er diese Forderungen zu bestätigen. — Im Gegensatz zu anderen Infektionen benötigt I bei tuberkulösen Erkrankungen eine sehr lange Wirkungszeit. Als Grund dafür wird der schwer durchdringliche Schutzpanzer der Bakterien angesehen. Da es in vitro gelang, diesen durch Chaulmoograölderiv. v. zu zerstören, wurden entsprechende Verss. in vivo durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in Tabellenform zusammengefaßt. (Brit. J. Urol. 21. 302—17. Dez. 1949. Liverpool, Univ.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

**Hugh Donovan**, *Die Antibiotica in der Urologie*. Da *Penicillin* u. *Sulfamezathin* Infektionen des Urinaltraktes nach Operationen nur in einigen Fällen verhindern konnten, wurde mit dem gleichen Ziel *Streptomycin* (I) angewandt. Nach 3 tägiger Verabreichung von je 3 g I wurde in 4 von 10 Fällen Sterilität des Urins erreicht. Bei 3 Patienten wurden leichte Infektionen zum Teil erst nach dem 6. Tag beobachtet. (Brit. J. Urol. 21. 318—19. Dez. 1949. Birmingham, Unit. Hospitals.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

**J. Ungar**, *Penicillin in Gewebeerisdaten nach Injektion*. Um die bereits von FLOREY u. Mitarbeitern (Lancet 251. [1946.] 405) erhobenen Befunde, daß bei schweren Gewebeschäden injiziertes *Penicillin* (I) wesentlich länger in der Wunde als im Blut verbleibt, nachzuprüfen, wurden Verss. zur Verteilung von I zwischen erkranktem Gewebe u. Blut angestellt. Die Injektion kleiner Mengen von Terpentin (II) erwies sich als geeignet, um bei Kaninchen künstlich Gewebsödeme, von denen dann sterile Exsudate entnommen werden konnten, zu setzen. 48 Stdn. nach der II-Injektion erhielten die Versuchstiere intramuskuläre Injektionen von 30000 E. I-Na, worauf in ½std. Abständen der I-Spiegel in Blut u. Exsudat bestimmt wurde. Best. nach der Verdünnungsmeth. mit *Staph. aureus*. Im Blut waren bis zu 3 Stdn. nach I-Injektion feststellbare Mengen vorhanden, im geschädigten Gewebe dagegen noch nach 9 Stunden. Ähnliche Ergebnisse wurden mit amorphem I-Ca erhalten. Bei Injektion von 30000 E. Depot-I (Öl-Bienenwachs-Emulsion) wurde I im Blut noch nach 12 Stdn., im Exsudat nach 18 Stdn. gefunden. Bei Verwendung von Procain-I wurde I im Exsudat wenigstens 34 Stdn. lang gefunden, während es aus dem Blut vor Ablauf von 24 Stdn. verschwunden war. Höhere Dosierungen verlängerten die Verweildauer von I im Blut nicht wesentlich, jedoch war die im Exsudat gefundene Menge größer. Gleichzeitige Prüfung verschied. Organe (Leber, Lunge, Milz, Muskel u. Nieren) ergab nur in der Niere Spuren von I. Entsprechende Verss. mit I F, G u. K bestätigten die schon bekannte Tatsache, daß sich I G u. die Mischung von I F u. Dihydro-I F 2—3 Stdn. lang im Blut nachweisen lassen, während I K nach 2 Stdn. verschwunden ist. Im Exsudat ist I G 8 Stdn. lang nachweisbar, die Mischung I F + Dihydro-I F 6 Stdn. u. I K nur 2 Stunden. Durch die selektive Anhäufung von I in entzündeten Geweben läßt sich der therapeut. Effekt einzelner hoher Dosen erklären. (Vgl. auch C. 1947. 1384.) (Lancet 258. 56—59. 14/1. 1950. Greenford, Glaxo Labor. Ltd.)

A. HEUSNER. 4619

**M. Melczer und J. Frankl**, *Über ein neues Verfahren zur Verstärkung der Penicillinwirkung*. *Penicillin* (I) in Gelatine-Lsg. läßt sich noch 8 Stdn. nach intramuskulärer, 6 Stdn. nach intravenöser Injektion nachweisen. Die Gelatine verlängert somit seine Wirkungsdauer durch Resorptionsverlangsamung bzw. durch Verzögerung der renalen Ausscheidung. Das intravenös injizierte I kreist im Blut an Gelatine gebunden. (Dermatologica [Basel] 100. 102—04. 1950. Pécs, Univ., Dermatol. Klin.)

MARSSON. 4619

—, *Penicillin und moderne Forschung*. Zusammenfassender Bericht über die Entdeckungsgeschichte des *Penicillins*, von dem seit Januar 1947 in USA. 11 Mill. Mega-Einheiten u. in England 2 Mill. Mega-Einheiten hergestellt wurden. Die Forschungen auf diesem Gebiet werden als typ. Beispiel neuzeitlicher „team“-Arbeit dargestellt. (Lancet 258. 76—77. 14/1. 1950.)

A. HEUSNER. 4619

**J. Zweig**, *Procain-Penicillin G im Kuheuter*. Versuchskühe erhielten nach Desinfektion der Zitzen mit Cetyltrimethylammoniumbromid krist. *Penicillin G* (I)-Na in 5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, amorphes I-Ca in 4,3%ig. Bienenwachs u. Erdnußöl, u. *Procain-I* in Erdnußöl u. Al-Stearat (2—3%). Letztgenanntes Präp. war nach Wrkg. u. Verweilzeit (72 Stdn. ausreichender I-Spiegel der Milch bzgl. Mastitisstreptokokken) am vorteilhaftesten. 33 Kühe mit *Str. agalactiae*-Infektion erhielten in 3 tägigem Abstand 2 Injektionen von 100000 Einheiten Procain-I. 31 Tiere waren nach 4—9 Monaten noch erregerfrei. Der I-Spiegel der Milch schwankte im umgekehrten Verhältnis zu deren Menge. Auffallend niedrige I-Konz. in einzelnen Eutervierteln werden durch Penicillinasebildner, z. B. *St. albus*, *Alcaligenes metalcaligenes*, *B. coli* u. *subtilis*, verursacht. (Veterin. Rec. 61. 811—13. 3/12. 1949. Weybridge, Ministry of Agricult. and Fisheries, Veterin. Labor.)

K. MAIER. 4619

**E. Boden und F. Loogen**, *Zur Therapie der Endocarditis lenta*. Vff. berichten über Erfahrungen bei der Behandlung von 71 Fällen mit Endocarditis lenta (E. l.). — Zur Therapie dienen *Supronal* (I), *Penicillin* (II) u. *Streptomycin* (III). Die Wrkg. von II übertraf die von I weit. Nach Möglichkeit wurde II zu 800000 E. pro die über 3—4 Wochen

gegeben. Bei Mißerfolg half manchmal nachträgliche Gabe von I. Verschiedentlich wirkte Kombinationsbehandlung, die bei fehlendem Erregernachw. angewandt wurde, günstig (400000—800000 E. II u. 8—10 g I pro die). — Bei der in Recidivfällen häufigen Resistenz gegen II u. Sulfonamid bewährte sich III. (Dtsch. med. Wschr. 75. 422—24. 31/3. 1950. Düsseldorf, Med. Akad.) NECKEL. 4619

**Karl Bambauer und Hanns-Joachim Löbl, Besonderheiten der Penicillintherapie im Säuglingsalter.** Man kann die bei der *Penicillin* (I)-Therapie bei Erwachsenen gewonnenen Erfahrungen nicht ohne weiteres auf die I-Anwendung bei Säuglingen übertragen. Bei gleichen I-Gaben je kg Körpergewicht (i. m.) ist der I-Blutspiegel bei Säuglingen wesentlich niedriger als bei Erwachsenen u. wird auch nur kürzere Zeit gehalten. Bei 1000 OE/kg wurden z. B. bei Erwachsenen nach 1 Stde. 0,75 OE/cm<sup>3</sup> Blut gefunden; bei Säuglingen hingegen nur 0,12 OE/cm<sup>3</sup>. — Als im allg. ausreichende Dosierung wurden 2000 OE/kg Istgewicht angewandt; die Einzelinjektionen wurden in Abständen von 3 Stdn. gegeben. (Arch. Kinderheilkunde 137. 88—92. 1949. Erlangen, Univ., Kinderklin. u. Hygien.-bakteriol. Inst.) IRRGANG. 4619

**Sheenah J. M. Russell und Patrick MacArthur, Behandlung der tuberkulösen Meningitis mit Streptomycin.** 33 Kinder mit tuberkulöser Meningitis wurden mit *Streptomycin* behandelt. Die tägliche Gabe betrug 20 mg/lb. Körpergewicht u. 25—50 mg insgesamt suboccipital. Behandlung durch ausschließlich intramuskuläre Injektionen erwies sich als unzureichend. Von den 33 Kindern starben 18, 10 wurden völlig geheilt u. 3 überlebten, behielten aber schwere Schädigungen bei. Das Lebensalter hatte auf den Erfolg der Behandlung keinen Einfl., dagegen erwies es sich als günstig, in möglichst frühem Stadium mit der Therapie zu beginnen. An Nebenwirkungen wurden Fieber, u. zwar in stärkerem Maße nach suboccipitalen als nach intramuskulären Gaben, sowie Nierenschädigungen, Erbrechen u. Hautausschläge beobachtet. Die Patienten wurden zwischen 12 u. 32 Monaten beobachtet; Vff. weisen darauf hin, daß bei noch längerer Beobachtungszeit mit weiteren Rückschlägen, die erfahrungsgemäß ungünstig verlaufen, zu rechnen ist. (Lancet 258. 59—63. 14/1. 1950. Glasgow, Royal Hospital for Sick Children.) A. HEUSNER. 4619

**H. H. Schneider, Hexachlorcyclohexan (HCC) als Oxyurenmittel.** Das Präp. wird gegen Oxyuren, nicht aber gegen Ascariden, empfohlen, möglichst als „Stoßtherapie“ an 2 Tagen. (Klin. Wschr. 28. 104. 1/2. 1950. Göttingen, Univ., Pharmakol. Inst.)

MARSSON. 4620

**H. J. Trube, Zur Verträglichkeit des Badil. Eine Entgegnung.** Vf. führt in Erwiderung auf eine Veröffentlichung von ULLRICH u. KREBS (C. 1949. II. 1320) aus, daß er *Badil* auf Grund seiner Erfahrungen als gutverträgliches u. wirksames Oxyurenmittel ansieht. Er weist darauf hin, daß eine Reizwrgk. auf die Magenschleimhaut durch eine Lackhülle der Dragees unmöglich gemacht wird. (Therap. Gegenwart 1949. 381—82. Remscheid, Städt. Krankenhaus, Inn. Abt.)

HILDEGARD BAGANZ. 4620

**Erich Voges, Anwendung von Azoangin, Azohel und Azojod in der dentistischen Praxis.** Vf. verwendet die Azo-Präpp. *Azohel* (2,4-Diaminoazobenzolhydrochloridcitrat) u. *Azojod* (2,4-Diaminoazobenzoldihydrojodid) in Fällen von akuten Alveolarabscessen, ulcerierenden Gingivitiden u. infizierten Extraktionswunden u. gibt bei schweren Fällen zusätzlich täglich 3 × 2 Tabletten *Azoangin* (je 0,05 g *Azohel*). (Dtsch. dentist. Z. 4. 119—20. 22/2. 1950. Hamburg, Dentist. Inst.) KLESSE. 4628

**E. Krüger, Nachweis fluorhaltiger Industrieexhalationen durch Analyse von Rinderharn.** Rinder sind durch F besonders gefährdet. Das F wird in erster Linie in Knochen u. Zähnen (Sprenkelung) abgelagert. Die Ausscheidung erfolgt vorzugsweise durch den Harn. Beim Menschen beträgt die n. F.-Ausscheidung 0,8 mg/Liter Harn; bei Kryolith-Arbeitern 16,05 mg im Liter. Die F.-Ausscheidung kann sich über Jahre erstrecken. Entsprechende Unterss. an Rindern ergaben: n. F.-Geh. ~ 0,4 mg/Liter Harn. Rinder, mit F-haltigem Futter gefüttert (0,81—1,25 mg F/g Blatt-Trockensubstanz), schieden 21,3—89,6 mg F Liter Harn aus. Die chron. Krankheitszeichen können nach längerem Stallaufenthalt verschwinden oder erheblich zurückgehen. Die Harnunterss. kann möglicherweise zur Ergänzung der Frühdiagnose einer F-Vergiftung dienen. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 56. 325. 15/10. 1949. Freiberg/Sachsen.) BRAUKMANN. 4650

**F. A. Philbrick, Berylliumvergiftung.** Warnung vor dem äußerst giftigen *Be*, auf das etwa 50 Todesfälle in den letzten Jahren (Einatmen von Dämpfen, Staub) zurückgeführt werden. (School Sci. Rev. 31. 263—64. März 1950. Concord, New Hampsh., USA., St. Paul's School.)

BLUMRICH. 4650

**K. H. Sroka, Zur Frage der Bleientgiftung.** Für gewöhnlich bedeutet die Pb-Aufnahme bzw. der Nachw. von Pb im Körper noch keine Pb-Krankheit; die gewerbliche Pb-Vergiftung hat chron. Charakter. Ein Pb-Geh. im Blut unter 0,03 mg-% ist als „physiol.“ zu betrachten, 0,04 mg-% rufen nach mehreren Monaten subjektive Beschwerden un-

bestimmten Charakters hervor; durch 0,06—0,08 mg-% werden objektive Krankheits-symptome ausgelöst. Sehr gefährlich sind die Verb. Pb-Acetat, -Nitrat u. -Chlorid, ebenso auch  $Pb(C_2H_3O_2)_2$ , Bleiweiß,  $PbCrO_4$ ,  $PbSO_4$ , Pb-Arsenat,  $PbO$  u.  $Pb_2O_3$ . Relativ ungefährlich sind metall. Pb, PbS u. Pb-Legierungen. Tierexperimentelle Unterss. des Vf. zeigen, daß Jodide in der Prophylaxe u. während der akuten Therapie dem Organismus nicht so ausreichend Pb-Substanz entziehen können, daß die Vergiftungserscheinungen neutralisiert werden. Für menschliche Verhältnisse fehlt der Nachw., daß KJ, 3mal 0,5 g pro Tag über Wochen genommen, zur Bldg. u. Ausscheidung von Jodblei führt. Es wird die Wrkg. verschied. Mittel besprochen: *Campolon*, *Hepatrat*, *Heprakton B*, *Nicotin-säureamid*, *8-ozychinolin-5-sulfonsaures Na*, *inosithezaphosphorsaures Na* kombiniert mit *Ozychinolinsulfonsäure*. — Ferner wird über Verss. berichtet an Krebskranken mit täglichen Gaben von 1 mg Pb als Carbonat bis maximal 2 g Pb, über tox. Dosen pro kg Lebendgewicht, über Wrkg. von Pb u. Pb-Verb. auf die Haut unter Anwendung von Monojodessigsäure u. über die Verwendung von Jodiden, verd.  $H_3PO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $NaHCO_3$  u.  $Na_2S_2O_3$  zur vorsichtigen Entbleiung beim Abklingen der akuten Erscheinungen. (Arch. Metallkunde 3. 429—32. Dez. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 4650

**D. J. Brown**, *Laboratoriumsmäßige Erkennung von Blei-Vergiftungen an Rindern*. Nach Beschreibung der verschied. Symptome für Pb-Vergiftungen, werden die Ergebnisse der Pb-Unterss. nach der Dithizon-Meth. in Inneren von Rindern verschied. Altersklassen tabellar. mitgeteilt. — Im Magen wurden im allg. bemerkenswerte Pb-Mengen gefunden. Für diagnost. wertvoller wird die Unters. von Niere u. Leber angesehen. Diese wiesen einen höheren Pb-Geh. auf, wobei der Pb-Anteil in der Niere höher als in der Leber war. (Analyst 74. 602—03. Nov. 1949. Edinburgh, Royal [Dick] Veterin. Coll., Dep. of Veterin. Hyg.) BALLSCHMIETER. 4650

**Friedr. Ekert**, *Multiple Quecksilberdepots im Röntgenbild des Herzens, der Lungen und der Milz bei einem Fall mit Miliartuberkulose*. Ein Fall einer chron. Hg-Vergiftung wird beschrieben. Der röntgenolog. Befund, der durch eine spätere Obduktion gesichert wurde, ergab die Ggw. von Depots von metall. Hg im rechten Herzen, Lunge, Milz u. den Weichteilen des Unterarmes, ohne röntgenolog. nachweisbare Reaktionssymptome des umgebenden Gewebes trotz zweijähriger Verweildauer. Kombiniert war die Hg-Vergiftung mit einer Miliartuberkulose, die vermutlich auf dem Boden der chron. Hg-Intoxikation entstanden ist. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 72. 470—73. Febr. 1950. München, Univ., u. Krankenh. links d. Isar.) BRAUKMANN. 4650

**Albert Patz**, *Über Elektrokardiogramm-Veränderungen bei Kohlenoxyd- und Schlafmittelvergiftungen*. Bei 10 Kohlenoxyd- (I) u. 15 Schlafmittelvergiftungen (II) zeigten sich pathol. Veränderungen des EKG (Sinusarythmien, verlängertes a-v-Intervall, intraventrikuläre Leitungsstörungen, pathol. S-T-Strecken usw.). Diese Veränderungen werden auf hypoxäm. Zustände im Myocard (vor allem bei I), außerdem auf extracardial gesteuerte, von höheren vegetativen Zentren ausgehende Impulse (bes. bei II, doch auch bei I) u. bzw. oder auf humoral-tox., direkte Schädigungen der Zellen des Coronarsyst. u. Myocards (I u. II) zurückgeführt. (Acztl. Wschr. 4. 653—56. 15/11. 1949. Berlin, Freie Univ., I. Med. Klin. im Städt. Krankenh. Westend.) OELSNER. 4650

**H. Smoler**, *Ein Fall von Polamidon-Mißbrauch*. Vf. beschreibt einen Fall, in dem das schmerzstillende Alkaloidersatzpräp. *Polamidon-HOCHST (2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(5)-Hydrochlorid)* zu suchtmäßigem Gebrauch geführt hat. Er fordert, daß dieses Mittel wie in den USA. auch in Deutschland unter Rezeptpflicht gestellt wird. (Med. Klin. 45. 277. 3/3. 1950. Immenstadt/Allgäu, Kreiskrankenh.) EISENBARTH. 4650

**Lawrence P. Garrod** und **M. B. McIlroy**, *Ausbruch von Enteritis in einem Krankenhaus, verursacht durch Entenier*. Nach dem Genuß eines schwach gebackenen Puddings, der 200 Entenier enthielt, erkrankten ca. 40 Schwestern u. 60 Patienten an akuter fiebriger Enteritis. Stuhlkulturen enthüllten die Ggw. von *Salmonella typhi murium*. Krankheitsverlauf, Laboratoriumsunterss., Therapie u. Maßnahmen zur Kontrolle der Epidemie werden beschrieben. Alle Kranken erhielten *Sulfaganidin* oder *Sulfasuccidin*, 3 g sofort u. 1,5 g stündlich, ohne sichtbare Wirkung. Verschied. schwere Fälle erhielten *Streptomycin* (I), 0,5 g 4stündlich oral, mit gutem Erfolg. In vitro wurden die Bakterien durch eine Konz. von  $1 \gamma$  I/cm<sup>3</sup> gehemmt. Intramuskuläre Anwendung zeigte sich weniger wirksam als orale. — Ein gleichartig bereiteter u. mit Kulturen von *Salm. typhi murium* beimpfter Pudding wurde gleichartig gebacken u. völlig steril befunden. Das Überleben der Bakterien ist demnach unklar. (Brit. med. J. 1949. II. 1259—61. 3./12. London, St. Bartholomew's Hosp. u. Univ.) NECKEL. 4650

**L. T. Fairhall**, *Industrial Toxicology*. London: Baillière, Tindall and Cox. 1949. (483 S.) s. 46 d. 6.

**G. M. Findlay**, *Recent advances in chemotherapy*. 3rd ed. Vol. 1. London: Churchill. 1950. (625 S.) s. 36, —.

## F. Pharmazie. Desinfektion.

Gerhard Schenck und Wolfgang-Hagen Hein, *Zur Kenntnis von Tanacetum vulgare L.* 1. Mitt. Übersichtsbericht über Chemie, Toxikologie u. Pharmakologie der Droge. (Pharmazie 4. 520—21. Nov. 1949. München.) HOTZEL. 4782

—, *Neue Arzneimittel. Alnabrin* (DR. GAUDLITZ & ARNDT, Leipzig): Enthält als wirksamen Bestandteil Aluminiumchlorid. Gurgelmittel. Lsg. u. Tabletten. — *Ankarin-Öl* (ANKERMANN & CO, VITAMIN-CHEMIE, Friesoythe/Oldenburg): 1 cm<sup>3</sup> = 100000 E. Vitamin A, 10000 E. Vitamin D<sub>3</sub>. — *Ankarin compositum* (Hersteller wie vorst.): Dragees mit je 12000 I. E. Vitamin A u. D. — *Antachylon* (DR. GAUDLITZ & ARNDT, Leipzig): Anwendung bei Anacidität u. Achylie. Zus.: Koll. Kieselsäure, Rhizoma Calami, Herba Absinthii, Oleum Coriandri, Natriumsulfat. — *Betapan-M-Pulver* (ANKERMANN & CO, VITAMIN-CHEMIE, Friesoythe/Oldenburg): Enthält Vitamine des B-Komplexes u. Salze. Zur Aufzucht von Jungtieren. — *Betapan forte* (Hersteller wie vorst.): Wie vorst., verstärkt. — *Bromulil-Tabletten „Isis“* (ISIS-CHEMIE GMBH., Zwickau): Enthalten Natriumbromid, Hefe, Extractum Levistici, Lupulin. Beruhigungsmittel. — *Desterol ad us. vet.* (ANKERMANN & CO, VITAMIN-CHEMIE, Friesoythe/Oldenburg): 2 cm<sup>3</sup> = 200000 I. E. Vitamin D. — *Desterol compositum* (Hersteller wie vorst.): Dragees zu 20000 I. E. Vitamin D<sub>2</sub> + D<sub>3</sub>, 2000 I. E. Vitamin A u. Stoffwechselfermente. — *Desterol-Öl* (Hersteller wie vorst.): 1 cm<sup>3</sup> = 15600 I. E. Vitamin D<sub>2</sub> u. 4400 I. E. Vitamin D<sub>3</sub>, 2000 I. E. Vitamin A. — *Desterol-Öl forte* (Hersteller wie vorst.): Zur Stofftherapie. 1 cm<sup>3</sup> = 400000 I. E. Vitamin D<sub>3</sub> u. 40000 I. E. Vitamin A. Röhrchen zu 1 u. 1,5 cm<sup>3</sup>. — *Detamin* (früher *Pantalac*) (ANKERMANN & CO, VITAMIN-CHEMIE, Friesoythe/Oldenburg): Enthält im cm<sup>3</sup> 5000 I. E. Vitamin D<sub>2</sub> + D<sub>3</sub> u. den Vitamin-B-Komplex. — *Ephesin „Isis“* (ISIS-CHEMIE GMBH., Zwickau): Hustenmittel in Tropfen mit 2% Ephedrin, Tinctura Foeniculi, Tinctura Menthae, äther. Ölen u. Zucker. — *Glucocalzol „Jenapharm“* (OPTIK SCHOTT-ZEISS VEB JENAPHARM, Jena): 10% ig. Lsg. von Calciumgluconat. — *Glucofruktion „Jenapharm“* (Hersteller wie vorst.): Invertzucker in 10—40% ig. Lsg. zu Injektionszwecken. — *Intelan compositum* (ANKERMANN & CO, VITAMIN-CHEMIE, Friesoythe/Oldenburg): Dragees zu 2000 I. E. Vitamin A u. 4400 I. E. Vitamin D<sub>2</sub> + D<sub>3</sub>. — *Intelan-Salbe* (Hersteller wie vorst.): Enthält 2% Sulfonamid u. im g 1100 I. E. Vitamin D<sub>3</sub> u. 500 I. E. Vitamin A. — *Isotonal „Jenapharm“* (OPTIK SCHOTT-ZEISS VEB JENAPHARM, Jena): Isoton. Blutersatz mit 0,1% Dextrose, 0,025 Calciumchlorid, 0,8 Natriumchlorid, 0,0001 Magnesiumchlorid, 0,001 Natriumphosphat, 0,05 Natriumbicarbonat. — *Mykulsion* (ANKERMANN & CO, VITAMIN-CHEMIE, Friesoythe/Oldenburg): Tieraufzuchtmittel mit den Vitaminen A, B, D, H. — *Nitrangin liquidum „Isis“* (ISIS GMBH., Zwickau): 10 Tropfen = 0,1 mg Nitroglycerin. — *Nitrangin-Kapseln*: Enthalten je 0,8 mg Nitroglycerin. — *Protocid* (SCHERING A. G., Berlin): Enthält je Tablette je 0,25 g 2-(p-Aminobenzolsulfonamido)-4-methylpyrimidin u. p-Aminobenzolsulfonamidoäthylthio diazol. — *Proturil* (ANKERMANN & CO, VITAMIN-CHEMIE, Friesoythe/Oldenburg): Mittel zur Beschleunigung der Mast mit den Vitaminen A, D, B-Komplex, Biotin, Drüsenwirkstoffen. — *Viosan D* (ISO-ARZNEIEN GMBH., Berlin): Tropfen, die im g 20000 I. E. Vitamin D enthalten. — *Wehacard* (DR. GAUDLITZ & ARNDT, Leipzig): Herz- u. Kreislaufmittel aus Convallaria, Sarrothamnus scoparius, Natriumbenzoat u. Campher. — *Wehaotan* (Hersteller wie vorst.): Ohrtropfen aus Phenol, Chloralhydrat u. Glycerin. — *Wehastom* (Hersteller wie vorst.): Stomachicum aus koll. Kieselsäure, Natriumbicarbonat, Calciumcarbonat, Natriumsulfat, Herba Absinthii, Fructus Carvi, Rhizoma Calami, Fructus Foeniculi, Herba Cardui benedicti. — *Wehaverm* (Hersteller wie vorst.): Kombinierte Kur gegen Askariden u. Oxyuren. Tabletten mit 0,225 g Herba Tanacetii, 0,025 g Thymol, Abführtabletten aus 1,25 g Natriumsulfat, Salbenstift aus Unguentum hydrargyri praecipitati. (Apotheker-Ztg. 62. 41—44. Febr. 1950.) HOTZEL. 4800

Ludwig Grün und Kurt Scholtz, *Untersuchungen über die Anwendung von Triäthylenglykol zur Luftdesinfektion.* (Vgl. C. 1950. II. 453.) Desinfektionsverss. mit Verdampfen von Triäthylenglykol (I) (Präp. *Aerol*, DÜLAG, Düsseldorf) mittels heißer Luft unter Vorschaltung einer Röhre vor eine Heißluftdusche. Es gelang, innerhalb 15 Min. einen Raum prakt. keimfrei zu machen. Als Testbakterien wurden *Sarcine* (Aufschwemmung) u. versprühtes *Bact. prodigiosum* benutzt. Konz. von 1:250 Millionen (Konz. berechnet als g I auf cm<sup>3</sup> Raum) waren noch bei Keimen in feuchter Hülle wirksam. Die Temp. betrug 25°. Die Luftfeuchtigkeit ist von Einfluß. Auf die Anwendungsmöglichkeit wird hingewiesen. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde, Infektionskrankh., Hyg., Abt. I, Orig. 154. 357—64. 15/12. 1949. Düsseldorf, Med. Akad., Hyg. Inst.) KUNZMANN. 4832

G. Haberland, *Nachweis der 5-Aminosalicylsäure.* Zur Unterscheidung der tuberkulostat. wirksamen 4-Aminosalicylsäure (I) von der unwirksamen 5-Aminosalicylsäure

(II) wird das photograph. Entwicklungsvermögen der letzteren benutzt. Man bringt 1 Tropfen verd. NaOH auf Photopapier u. fügt eine Spur der zu prüfenden Substanz zu: II erzeugt in wenigen Sek. starke, I keine, geringe Mengen ( $<0,2\%$ ) beigemengter Ascorbinsäure unbedeutende Schwärzung. (Dtsch. med. Wschr. 75. 272. 24/2. 1950. Hamburg, P. Beiersdorf & Co.)

MARSSON. 4880

K. Steiger und F. Hippenmeyer, *Quantitative Bestimmungen von Lokalanästhetics*. Eine colorimetr. Bestimmungsmeth. für Procain (Novocain), Pantocain u. Nupercain wird beschrieben. Reagens: 1 g Ammoniumreineckat (p. a.) wird mit 50 cm<sup>3</sup> W. 10 Min. lang geschüttelt u. filtriert. Das Filtrat ist klar u. soll als Reagens jedesmal frisch hergestellt werden. — 2—20 mg Lokalanästheticum werden in 8 cm<sup>3</sup> W. gelöst u. in einer 15 cm<sup>3</sup>-Glasstopfenflasche mit 1 cm<sup>3</sup> 20%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 4 cm<sup>3</sup> Reagens versetzt. Zweimal kräftig umschütteln. Der Nd. wird nach 1 Stde. durch eine 3 G 3-Glasfilternutsche bei mäßigem Unterdruck abfiltriert (Glasstopfenflasche u. Nd. mit insgesamt 5 cm<sup>3</sup> W. nachwaschen). Das letzte Waschwasser soll farblos sein. Der Nd. wird kurz trocken gesaugt u. mit ca. 8 cm<sup>3</sup> Aceton im Durchsaugen gelöst. Die Aceton-Farblsg. wird im 10 cm<sup>3</sup>-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt u. im Stufenphotometer gegen reines Aceton (Filter S 53; 530 m $\mu$ ) colorimetriert. Bei der Best. von Ampullenlsgg. des Handels zeigten sich geringe Differenzen, deren Entstehung noch nicht geklärt ist. Adrenalin stört nicht. Farbkonstanz ist bis zu 6 Stdn. beobachtet worden. (Pharmac. Acta Helvetiae 24. 443 bis 447. 31/12. 1949. Zürich, Kantonsapotheke.)

SCHMERSAHL. 4880

Eastman Kodak Co., übert. von: William O. Kenyon, Cornelius C. Unruh und William F. Fowler, jr., Rochester, N. Y., V. St. A., *Oxydation von Cellulose zu Polyanhydrounsäuren*. Cellulose in Gazeform wird auf eine perforierte Trommel gewickelt u. in einer zylindr. Kammer mit NO<sub>2</sub>-Dämpfen behandelt, anschließend mit W. gewaschen u. getrocknet. Verwendung für *chirurg. Zwecke*. (A. P. 2 496 797 vom 26/7. 1946, ausg. 7/2. 1950.)

FABEL. 4795

Wm. S. Merrell Co., Cincinnati, O., übert. von Robert S. Shelton, Mariemont, und Marcus G. Van Campen jr., Wyoming, O., V. St. A.,  *$\beta$ -Cyclohexyl- $\alpha$ -dimethyl- $\alpha$ -amino-äthan (I)*. Die Verb. wirkt *blutdrucksteigernd*. Es werden die Zusammensetzungen von verschied. Heilmitteln (zum Inhalieren in die Nase, Nasentropfen) genau angegeben, welche die Verb. enthalten. Herst.: man setzt zunächst das  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -amino- $\alpha$ -methylpropanhydrochlorid mit Thionylchlorid zu  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -chlor- $\alpha$ -amino- $\alpha$ -dimethyl-äthanhydrochlorid um, löst dieses in A. u. hydriert in Ggw. von Pt bei 50—80° unter Druck. Man erhält dabei neben dem gewünschten I das  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl- $\alpha$ -amino-äthan, das sich jedoch in Eisessig mit einem Pt-Pd-Katalysator unter Druck zu I hydrieren läßt. Das gereinigte I schm. bei 153°. (A. P. 2 482 377 vom 9/4. 1946, ausg. 20/9. 1949.)

BRÖSAMLE. 4807

Merek & Co., Inc., übert. von: Auguste M. Black, Rahway, John F. Mahoney, Linden, N. J., V. St. A., *Herstellung einer Theophyllin-Äthylendiamin-Verbindung (I)*, bestehend aus 3 Mol *Theophyllin* (II) u. 2 Mol Äthylendiamin (III). Weißes kristallines Pulver. — *Beispiel*: 1600 cm<sup>3</sup> sd. Pyridin werden mit 180 g wasserfreiem II gerührt u. mit 60 g einer 70%ig. Lsg. von III in W. versetzt. Dann wird bei 5° filtriert, der Nd. mit 200 cm<sup>3</sup> A., enthaltend 3 g 70%ig. wss. III, dann mit Ac. gewaschen u. bei 25° getrocknet. — 2 weitere Beispiele. (A. P. 2 481 715 vom 26/2. 1947, ausg. 13/9. 1949.)

LANGER. 4807

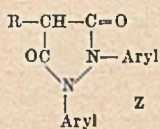
I. R. Geigy A.G., Basel, Schweiz, *N-(4-Aminobenzolsulfon)-N'-benzylharnstoff (I)*. Man setzt ein 4-Acylaminobenzolsulfonamid bzw. seine Salze mit Benzylcarbaminsäure, ihren Salzen oder Derivv. oder mit Benzylisocyanat (II) um; oder 4-Acylaminobenzolsulfoncarbaminsäure mit Benzylamin. — Z. B. erwärmt man 214 (Teile) *4-Acetylaminobenzolsulfonamid* mit einer Lsg. von 40 NaOH in 200 W., versetzt mit 600 A. u. tropft bei Zimmertemp. 135 II ein, kocht 3 Stdn. unter Rückfluß, löst das Reaktionsprod. in 4 Liter W., säuert mit HCl an, saugt ab, fällt aus verd. NH<sub>3</sub> um. Ausbeute: 256 N-(4-Acetylaminobenzolsulfon)-N'-benzylharnstoff (II). F. 214—217°. Hieraus mit NaOH I, F. 217—218°. — In eine Suspension von 51 Carbomethoxyaminobenzolsulfonamid-Na in 100 Nitrobenzol werden 27 II eingetroppt. Man erhitzt 3 Stdn. auf 100°, dampft das Lösungsm. ab, löst den Rückstand in verd. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg., säuert an u. krist. den N-(4-Carbomethoxyaminobenzolsulfon)-N'-benzylharnstoff (III) aus A. um. F. 185—187°. Aus III mit einer Lsg. von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> I. *Therapeut. Verwendung*. — 2 weitere Beispiele. (Schwz. P. 260 202 vom 28/12. 1944, ausg. 16/7. 1949.)

LANGER. 4807

Sterling Drug Inc., New York, N. Y., übert. von: Frederick K. Kirchner und Chester J. Cavallito, Albany, N. Y., V. St. A., 2-[2'-(Phthalimido)-äthyl]-pyridin erhält man durch Einw. von Phthalimid auf 2-Vinylpyridin in Ggw. eines alkal. Kondensationsmittels, wie Na- bzw. K-Amid. Das Prod. schm. bei 95—97°, das *Hydrochlorid* bei 214—215°. Thera-

peut. Verwendung infolge der analget. Wirksamkeit. (A. P. 2 498 497 vom 10/6. 1949, ausg. 21/2. 1950.) BRÜSAMLE. 4807

J. R. Geigy A.-G., Basel, Schweiz, 3,5-Dioxypyrazolidinderivate der Zus. Z, in der R ein C-Gerüst mit 2—10 C-Atomen, das durch ein prim. oder sek. Atom mit dem Kern verbunden ist, wie einen gesätt. oder ungesätt., aliph. oder cycloaliph. oder araliph.



KW-stoffest, u. Aryl einen unsubstituierten oder durch Halogenatome, Alkyl- u./oder Alkoxygruppen mit 1—3 C-Atomen enthaltenden Rest bedeuten, erhält man durch Einführen des Restes R mit einer Verb. der Formel R—X (X = Cl, Br, J, SO<sub>2</sub>R oder SO<sub>2</sub>-Aryl) in die 4-Stellung eines 1,2-Diaryl-3,5-dioxypyrazolidins, zweckmäßig in Ggw. eines säurebindenden Mittels bei 0—100°. Die Dioxypyrazolidine entstehen

durch Kondensation von Malonestern mit den entsprechenden Diarylhydrazinen in Ggw. eines Metallalkoholats. — Beispiel: 25 (Teile) 1,2-Diphenyl-3,5-dioxypyrazolidin werden in 100 Vol. 2nNaOH gelöst, man läßt 14 1-Brombutan zutropfen u. erwärmt auf 70°, dann nimmt man das Ungelöste in Ae. auf, säuert die wss. Lsg. mit 10%ig. HCl an u. erhält 1,2-Diphenyl-3,5-dioxo-4-n-butylpyrazolidin, Nadeln, F. 105°. Die Salze der Alkalimetalle sind in W. leicht, die der Erdalkalimetalle nur schwach u. die der Schwermetalle kaum lösl., während die mit organ. Basen wieder sehr leicht lösl. sind. *Therapeutica* mit analget. u. antipyret. Wirkung. (Schwz. P. 266 236 vom 22/3. 1948, ausg. 17/4. 1950.) KRAUSS. 4807

Ludwig Kroeber, Das neuzeitliche Kräuterbuch. Die Arzneipflanzen Deutschlands in alter und neuer Betrachtung. Bd. 3: Giftpflanzen, 2. neu bearb. Aufl. Stuttgart: Hippokrates-Verl. 1949. (476 S. m. 38 Abb. u. 4 farb. Taf.) gr. 8° DM 19,50.

R. A. Lynam, Pharmaceutical compounding and dispensing. London: Lippincott. 1949. (321 S.) s. 50.—

## G. Analyse. Laboratorium.

N. B. Bhunvara und M. L. Khorana, Eine automatische Bürette für Arbeiten unter Vakuum. Beschreibung einer auf eine Vorratsflasche aufgesetzten Bürette mit Steigleitung u. Abhebern der überschüssigen Fl. bis zum Nullpunkt, wobei zur Förderung an Stelle von Überdruck in der Flasche ein Unterdruck in der Bürette durch Saugen hergestellt wird. Durch Drehen eines Dreiweghahns wird Luft oder Schutzgas in die Bürette eingelassen. (Analyst 74. 600—02. Nov. 1949. Bombay, Univ.) BLUMRICH. 5014

Laurence S. Nolan, Ein Mehrfachextraktionsapparat. Es wird ein einfacher Extraktionsapp. beschrieben, in dem gleichzeitig bis zu 54 analyt. Proben mit wiederholt erneuertem Lösungsm. bei einer nur wenig unter dem Kp. des Lösungsm. liegenden Temp. extrahiert werden können. Durch Zusatzeinrichtungen kann der App. für größere präparative Arbeiten u. für Extraktionen aus fl. Proben verwendet werden. (Analytic. Chem. 21. 1116—19. Sept. 1949. New Haven, Conn., Connecticut Agricult. Exp. Station.) K. F. MÜLLER. 5034

W. M. Fokejew, Ein Viscosimeter zur Bestimmung der Viscosität von Erdöl und Ölen unter Druck. Beschreibung eines Viscosimeters mit senkrecht fallender Kugel, welcher Zähigkeitsmessungen bes. von Erdöl u. fetten Ölen unter einem Druck bis zu 300 at im Temperaturintervall 20—60° durchzuführen ermöglicht; Meßgebiet 0,002—50 Poisen. Die Fallzeit der Kugel wird auf  $\pm 0,01$  Sek., bei der kürzesten Fallzeit (0,25 Sek.) auf  $\pm 2,8\%$ , der Druck auf  $\pm 0,5$  at, Temp. auf  $\pm 0,2^\circ$  genau gemessen. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 1334—42. Sept. Erdöl-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) V. WILPERT. 5040

F. J. Fontein, Pendelviscosimeter, besonders geeignet zur Messung der Konsistenz von Suspensionen, die zur Trennung nach dem spezifischen Gewicht auf Grund des Treib-Sink-Verfahrens gebraucht werden. Beschreibung eines Viscosimeters, das die Messung der Konsistenz aller bei Flotations- u. Sinkverf. verwendeten Suspensionen gestattet. Wenn das Gerät geeicht wird, läßt sich damit auch die Viscosität von NEWTONschen Fl. bestimmen. (Chem. Weekbl. 45. 861—64. 31/12. 1949.) WESLY. 5040

S. W. Wolkowa und I. W. Smirnowa, Die Trennbarkeit fester Körper. Ausgehend von den Verteilungsfunktionen  $F_r$  u.  $F_R$  der Größe der Finschlüsse (r) in einem inhomogenen Körper u. der Größe der Körner (R) beim Zerkleinern berechnen Vff. für die eingeschlossene u. die einschließende Phase den „Aufschlußgrad“ ( $f_1$  bzw.  $f_2$ ), d. h. das Verhältnis des Vol. der betreffenden Phase, in dem sie in Pulverform rein vorliegt, zu ihrem Gesamtvol. innerhalb des Ausgangskörpers. Für zwei verschied. Formen von  $F_R$  u. verschied. Werte von  $r/R$  u. der Volumenkonz. der einschließenden Phase werden  $f_1$  u.  $f_2$  tabellar. angegeben. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 965—69. Sept. 1949. Moskau, Städt. Pädagog. Inst.) KIRSCHSTEIN. 5048

S. Venkataraman, *Eine einfache Methode, den absoluten Ausdehnungskoeffizienten einer Flüssigkeit zu bestimmen.* Aus den mit Kathetometer gemessenen Steighöhen einer Fl. in einem auf verschied. Tempp. (Thermostat) gebrachten U-Rohr bei konstantem Unterdruck wird der kub. Ausdehnungskoeff. nach  $\gamma = (h_2 - h_1)/(h_1 t_2 - h_2 t_1)$  berechnet. Die Ergebnisse für Anilin, Bzl. u. Olivenöl stimmten mit den besten bekannten Werten gut überein. (School Sci. Rev. 31. 254—55. März 1950. Hyderabad, India, Nizam Coll.)

BLUMRICH. 5048

R. A. Friedel, A. G. Sharkey jr. und C. R. Humbert, *Probenahme von Flüssigkeiten für Massenspektalanalyse.* Zur Abmessung der Flüssigkeitsprobe dient eine sich selbst füllende 0,001 cm<sup>3</sup>-Mikropipette, aus der die Fl. mit einem Luftstrom oder mit Hg in das Hochvakuumysyst. des Massenspektrometers eingeführt wird. Die durch Luftstromüberführung erhaltenen Werte sind etwas genauer. Als Beispiele für die Reproduzierbarkeit der Meth. werden Verss. mit *n-Heptan*, *n-Octan*, *n-Nonan*, *Xylole* u. *Methylheptanen* ausgeführt. (Analytic. Chem. 21. 1572—73. Dez. 1949. Bruceton, Pa., Bureau of Mines, Office of Synthetic Liquid Fuels.)

FORCHE. 5063

Paul Fuchs, *Allgemeine Grundlagen für die Einstellung und Korrektur maßanalytischer oder anderer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt.* Es werden zur Herst. von Lsgg. bestimmten Geh. vorgesehene arbeits erleichternde, allg. Anweisungen, bes. alle prakt. Fälle umfassende, handliche Berechnungsformeln für die Korrekturmengen an Lösungsm. oder wirksamem Reagens mitgeteilt. (Z. analyt. Chem. 130. 16—21. 1949.) WESLY. 5066

G. Schwarzenbach und H. Gysling, *Metallindikatoren. 1. Mitt. Murexid als Indikator auf Calcium und andere Metallionen. Komplexbildung und Lichtabsorption.* Ca-Ionen rufen in einer alkal. Murexid-Lsg. einen Farbwechsel von Violettblau nach Rot hervor, der zur titrimetr. Ca-Best. herangezogen werden kann (vgl. C. 1946. I. 1036). Der Farbumschlag ist auf den Übergang des Farbstoffes in den Ca-Komplex zurückzuführen. Die Farbe des Purpureations ist in ähnlicher Weise vom p<sub>Ca</sub> abhängig wie die Farbe eines Säure-Base-Indicators vom p<sub>H</sub>-Wert. Der Komplex ist um so stabiler, je alkalischer die Lsg ist. Der Farbumschlag tritt bei höherem p<sub>H</sub> bereits mit geringeren Ca-Konz. ein. Die Komplexbildungskonstanten wurden für verschied. Ca-Konz. im p<sub>H</sub>-Bereich von 4,65—12,50 spektralphotometr. bestimmt u. bewegen sich zwischen 2,6 u. 5,1 ± 0,05. Für die Abhängigkeit der Komplexbildungskonstante vom p<sub>H</sub> wird eine Gleichung abgeleitet, welche die gemessenen Werte sehr gut wiedergibt. Bei der Komplexbldg. werden Protonen frei, die aus den Imidogruppen des Purpureats stammen. Der Farbstoff liegt in Form der drei Ionen H<sub>4</sub>F<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> u. H<sub>2</sub>F<sup>3-</sup> vor (H = Imidowasserstoffe). Die Ca-Komplexe existieren in den Formen [CaH<sub>4</sub>F<sup>+</sup>], [CaH<sub>3</sub>F] u. [CaH<sub>2</sub>F<sup>-</sup>]. Der Protonendonator [CaH<sub>4</sub>F<sup>+</sup>] ist eine stärkere Säure als H<sub>4</sub>F<sup>-</sup>; [CaH<sub>3</sub>F] ist saurer als H<sub>3</sub>F<sup>2-</sup>. Für die Aciditätskonstante [H<sup>+</sup>][CaH<sub>3</sub>F]/[CaH<sub>4</sub>F<sup>+</sup>] wurde der Wert 10<sup>-8,2</sup>, für [H<sup>+</sup>][CaH<sub>2</sub>F<sup>-</sup>]/[CaH<sub>3</sub>F] 10<sup>-9,5</sup> gefunden. — Die Rk. auf Ca-Ionen wird durch Sr- u. Ba-Ionen auch in großem Überschuß nicht gestört, da sich die Lichtabsorption der mit diesen Metallen gebildeten Komplexe nur geringfügig von der des metallfreien Purpureats unterscheidet. Ingegen geben Mg-Salze einen Farbumschlag von Rotviolett nach Gelb, obwohl die Bildungskonstante des Mg-Purpureatkomplexes im Vgl. zu der des Ca-Komplexes klein ist. Bei p<sub>H</sub> 7 beträgt sie ca. 1, bei p<sub>H</sub> 9,1 2,2. Der gelbe Zn-Komplex hat bei p<sub>H</sub> 6 eine Bildungskonstante von 3,1. Der orangefarbene Cd-Komplex mit der Bildungskonstante 4,2 bei p<sub>H</sub> 6 unterscheidet sich im Spektr. kaum von dem Ca-Komplex. Durch NH<sub>3</sub> wird in den Cd- u. Zn-Komplexen das Metall dem Farbstoff entzissen u. es erscheint die Farbe des metallfreien Purpureats. Der Cd-Komplex wird in neutraler Lsg. auch durch Cl-Ionen zerlegt. Die Extinktionskurve des sehr stabilen Cu-Komplexes fällt bei p<sub>H</sub> 6 im sichtbaren Spektrumgebiet mit der des Ca-Komplexes nahezu zusammen. In ammoniakal. Lsg. beträgt die Bildungskonstante des Cu-Komplexes mindestens 10<sup>+15</sup>; in diesem Medium kann Cu<sup>II</sup>-Ion mit Murexid titriert werden. In neutraler Lsg. geben auch Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> u. Sn<sup>2+</sup> auffallende Farbumschläge. Pb<sup>2+</sup> u. UO<sup>2+</sup> zeigen nur einen geringen Effekt. BeCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, Alau, Chromalau u. Titansulfat verändern die Farbe des Purpureats nicht. — Bei der Komplexbldg. nähert sich das Absorptionsspektr. des Purpureats dem des Methindibarbiturats. Zwischen dem opt. Effekt der verschied. Ionen u. der Stabilität ihrer Purpureatkomplexe läßt sich kein einfacher Zusammenhang feststellen. (Helv. chim. Acta 32. 1314—25. 15/6. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

FORCHE. 5068

#### a) Elemente u. anorganische Verbindungen.

A. M. Kargin und W. I. Tkatschenko, *Bestimmung von Schwefel in Hochofenschlacken.* An Stelle der bisherigen Verff. werden die S-Bestimmungen in Hochofenschlacken auf dem Wege der S-Verbrennung im O<sub>2</sub>-Strom mit nachfolgender jodomet. Titrierung des Sulfits durchgeführt. Die Best. dauert 3—5 Min. u. gibt zufriedenstellende Werte. Der

Analysengang wird beschrieben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1131. Sept. 1949. Metallurg. Frunse-Werk.) HOCHSTEIN. 5110

H. Jurány, *Eine neue, empfindliche Mikroreaktion zum Nachweis von Thallium in Form von Caesiumthalliumjodid*. Es wird eine empfindliche Rk. beschrieben, mit der noch 0,06  $\gamma$  Tl nachgewiesen werden können. Das Tl wird dabei als CsTl-Jodid in Form von orangefarbenen Würfeln, Oktaedern u. a. Kristallen des regulären Syst. nachgewiesen. Die Rk. kann auch mit Rb-Salzen, jedoch mit geringerer Empfindlichkeit ausgeführt werden. Störungsmöglichkeiten werden erörtert. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 398 bis 403. 15/10. 1949.) WESLY. 5110

Claude W. Sill und Heber E. Peterson, *Fluoreszenzprobe für Thallium in wässriger Lösung*. Verf. zum qualitativen Nachw. von Tl, das sich auf die blaue, in gesätt. NaCl-Lsgg. unter dem Einfl. von kurzwelligem UV-Licht entstehende Fluoreszenz gründet, die nicht als von einem anderen Ion herrührend gedeutet werden kann. Alle bekannten Störungsquellen werden durch einfache Maßnahmen ausgeschaltet. Die Fluoreszenz ist noch bei einer Tl-Konz. von 1:50 Millionen bei 100 mm Schichtdicke der Lsg. sichtbar. Zur Ausführung der Best. ist als bes. Gerät nur eine Kurzwellen-UV-Lampe erforderlich. (Analytic. Chem. 21. 1266—68. Okt. 1949. Salt Lake City, Utah, Bureau of Mines, Metallurg. Div.) WESLY. 5110

G. Beck, *Bestimmung des Scandiums mit Chinalizarin und über die Beziehungen des Scandiumpyrophosphates zum Scandiumphytat*. Der aus Sc (sowie Be, Mg u. den seltenen Erden) u. Chinalizarin (1,2,5,8-Tetraoxyanthrachinon) entstehende blaue Farblack (C. 1938. I. 4507) unterscheidet sich dadurch von der entsprechenden Be- u. Mg-Verb., daß er sich der wss. Phase mit Äthylacetat oder Isoamylalkohol entziehen läßt, wogegen die beiden anderen Verb. in der wss. Lsg. verbleiben. Die Al-, Ti- u. Th-Verb. färben die Ester- oder Alkoholschicht rotviolett bis lila, mit Zr entstehen eine rosa gefärbte wss. u. eine lila gefärbte alkoh. Phase nebeneinander. Die seltenen Erden geben nichts an die organ. Schicht ab. Am deutlichsten kann man die Sc-Verb. von den anderen Farblacken im Spektroskop unterscheiden. Die blaue Lsg. des Sc-Chinalizarinates in Isoamylalkohol kann photometr. bestimm. oder colorimetr. titriert werden. Fe(III)-Salze stören; sie müssen vorher zu Fe(II)-Salzen red. werden. — Sc läßt sich durch Abscheidung als Phytat bestimmen (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. [1948.] 62.).  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  fällt aus Sc-Lsgg. das schwer lösl.  $\text{HScP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; es ist in Mineralsäuren unlösl., wird von heißer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wenig angegriffen, geht erst beim Erwärmen in einem Alkalipyrophosphatüberschuß sehr langsam in Lsg., löst sich in NaF u.  $\text{NH}_3$  enthaltender  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg., wird von  $\text{NH}_3$  u.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  wieder gefällt u. zeigt als eines der schwerst lösl. Pyrophosphate Ähnlichkeit mit dem Phytat. Aus dem Verb. des Phytins u. dem leichten Zerfall der Phytinsäure in Inosit u.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  schließt man, daß hier ein Ester der  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  vorliegt. Es wird eine Formel angegeben, die dieser Anschauung Rechnung trägt. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 282—85. 15/6. 1949. Bern, Univ., Medizin.-Chem. Inst.) WESLY. 5110

G. Beck, *Über den Scandiumgehalt einiger Mineral- und Trinkwässer*. Zur Trennung u. zum Nachw. des Sc in natürlichen Wässern dampft man 0,5—1,5 Liter W. unter Zusatz von  $\text{HClO}_4$  in Quarzschalen bis zum Auftreten weißer Nebel ein, nimmt die zurückbleibenden Salze mit wenig W. auf, scheidet das  $\text{CaSO}_4$  durch Zentrifugieren ab, versetzt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , fällt mit  $\text{NH}_3$ , kocht, wäscht den Nd. mehrmals, löst ihn in 0,5  $\text{cm}^3$  15% ig.  $\text{HCl}$ , fällt mit  $\text{NH}_3$ , scheidet den Nd. durch Zentrifugieren ab u. löst aus diesem mit  $\text{NH}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  das  $\text{NH}_4$ -Sc-Carbonat heraus. Einen Teil der nach dem Zentrifugieren erhaltenen, klaren Lsg. (I) kocht man, um das  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  zu vertreiben u. erhält eine durch Spuren von Fe u. Al verunreinigte Trübung von  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ . Man verreibt 3 Tropfen eines anderen Teils der Lsg. I auf einem Objektträger mit 2 Tropfen einer gesätt. NaF-Lsg. u. einigen Körnchen  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  u. erhält nach 5—10 Min. Würfel von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{ScF}_6$ , die bei starker Vergrößerung von den viel größeren Oktaedern des Al-Salzes unterschieden werden können. 10  $\gamma/\text{cm}^3$  Sc geben eine gerade noch erkennbare Fällung. Einen 3. Teil der Lsg. I versetzt man mit 1 Tropfen  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Lsg., scheidet das  $\text{FeS}$  durch Zentrifugieren ab u. prüft mit Chinalizarin in Isoamylalkohol auf Sc (vgl. vorst. Ref.). Aus den Ergebnissen zahlreicher Unters. geht hervor, daß der Sc-Geh. der Quellen in groben Zügen mit dem Carbonatgeh. parallel verläuft. Das Verhältnis Sc:Fe ist in der Erdrinde ungefähr gleich 1:10000, in den Quellen dagegen 1:100. Da Sc mit Alkalicarbonaten lösl. Komplexsalze bildet, können die im Erdinnern aufsteigenden Alkalicarbonatlsgg. das Sc aus der Umgebung auslaugen. (Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 34. 423—25. 15/10. 1949. Bern, Univ., Medizin.-chem. Inst.) WESLY. 5110

Arthur Kutzelnigg, *Zur Bleititration mit Molybdat*. VI. schlägt vor, das bei der bekannten Bleibest. durch Titration mit Ammoniummolybdat nach ALEXANDER verwandte Tannin durch Rhodankalium zu ersetzen. In Ggw. von  $\text{SnCl}_2$  bildet KSCN mit Molybdat



folgende rote Komplexverb.:  $K_3[Mo(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ . Einmal ist dieser Farbumschlag nach rot besser zu sehen als der mit Tannin erfolgende Umschlag nach braun u. dann sind diese Indicatorlsgg. im Gegensatz zu Tannin besser haltbar. (Z. analyt. Chem. 129. 382. 1949. Homberg, Niederrh.) FRETZDORFF 5110

Harald Schäfer, *Über die Reduktion von Bleioxyden mit Wasserstoff. Ein Weg zur genauen Bestimmung des Bleigehalts in der Mennige der Glasindustrie.* Es wird ein Verf. geschildert, das gestattet, den Pb-Geh. in Mennige auf einige hundertstel Prozent genau zu bestimmen. Das Prinzip der Meth. beruht auf der Tatsache, daß sich Bleioxyde ohne merkbare Verluste durch Verdampfen durch Red. mit  $H_2$  bei  $600^\circ$  quantitativ zu metall. Pb red. lassen. Das Verf. weist eine gute Genauigkeit u. Reproduzierbarkeit auf u. ist auch, wie am Beispiel des Bleisalicylats gezeigt wird, auf manche Organobleiverbb. anwendbar. (Z. analyt. Chem. 129. 332—39. 1949. Stuttgart-N, Max Planck-Inst. für Metallforsch.) FRETZDORFF 5110

Clément Duval und André Morette, *Die gewichtsanalytische Bestimmung des Vanadiums. Kritische Untersuchung der verwendeten Niederschläge mittels der Thermolyse.* Auf Grund der mittels der Thermowaage erhaltenen Kurven wird eine Reihe von Verff. zur Fällung des V unter Angabe der Gründe verworfen. Die besten Ergebnisse liefern die Verff., die auf der Fällung von  $Hg(I)$ -Vanadat, Cupferronat u. Strychnintetranvanadat beruhen. Dieses wird als solches, die ersteren Verbb. werden als  $V_2O_5$  ausgewogen. Die mit Ba-U(VI)- u. Ag-Vanadat in saurer Lsg. erhaltenen Werte sind weniger genau, aber noch annehmbar. Zwischen  $45^\circ$  u.  $134^\circ$  entspricht das Ammoniummetavanadat der Formel  $NH_4VO_3$ ; es geht zwischen  $198^\circ$  u.  $206^\circ$  quantitativ in  $HVO_3$  über. Das Verf. kann nicht zur genauen V-Best. verwendet werden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230. 545—47. 6/2. 1950.) WESLY 5110

L. B. Saitschikowa, *Anwendung von Thioharnstoff bei der colorimetrischen Molybdänbestimmung.* Als Reduktionsmittel für Mo bei der colorimetr. Mo-Best. (Rhodankomplex) wird Thioharnstoff empfohlen, wobei Cu-Zusatz die Red. katalyt. beschleunigt. Die Färbung ist stabil. — 0,1—0,5 g feingemahlenes Erz wird mit  $3\text{ cm}^3$  Königswasser, sodann mit  $2\text{ cm}^3$   $H_2SO_4$  (1:1), endlich mit  $1—2\text{ cm}^3$  W. bis zur  $SO_2$ -Entw. eingedampft, mit  $10\text{ cm}^3$  W. versetzt, aufgekocht, zur  $50\text{ cm}^3$ -Marke verdünnt, im aliquoten Teil mit  $10\text{ mg}$  Cu (als  $CuSO_4$ ),  $7\text{ cm}^3$   $H_2SO_4$  (1:2; optimale Endkonz. 9—10 Vol.-%),  $5\text{ cm}^3$  5% ig. Thioharnstofflg. versetzt, umgerührt, sodann  $0,5\text{ cm}^3$  50% ig.  $NH_4CNS$ -Lsg. zugefügt, auf  $25\text{ cm}^3$  aufgefüllt u. nach 10 Min. die Färbung mit Standardlsgg. verglichen. Stabile Vergleichslsgg. werden aus 0,5% ig.  $K_2Cr_2O_7$  u. 5% ig.  $CoCl_2$ -Lsg. ( $1\text{ cm}^3$  HCl 1,19/Liter) angefertigt. Befriedigende Ergebnisse dieser Halbmikromethode. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1025—27. Sept. 1949. Staatl. Inst. für Buntmetalle.) V. WILPERT 5110

Guy B. Alexander, *Die chromatographische Trennung von Perrhenium- und Molybdänsäure.* Molybdän- (I) u. Perrheniumsäure (II) lassen sich chromatograph. aus schwefelsaurer Lsg. mit Norit als Adsorbens quantitativ trennen. In Vorvers. wurden für beide Säuren getrennt bestimmt (Adsorption aus  $1,95nH_2SO_4$  u. Norit): Adsorptionsgrad, FREUNDLICHsche Adsorptionsisothermen ( $\log f_I = 0,87 \log c_I - 0,45$ ;  $\log f_{II} = 0,33 \log c_{II} - 0,08$ ) u. Verh. bei der Chromatographie, sowie für I der Desorptionsgrad. Das chromatograph. Verh. von I stimmt nicht, das von II etwas besser mit der Gleichgewichtstheorie überein. Die Gleichgewichtseinstellung dauert mehrere Tage. Das Austauschadsorptionsgleichgewicht zwischen I u. II entspricht der Gleichung:  $\log b_{II}/b_I = 0,72 \log c_{II}/c_I + 0,73$ . — Beispiel:  $0,349\text{ mMol. II}$  u.  $0,43\text{ mMol. I}$ , gelöst in  $100\text{ cm}^3$   $1,95nH_2SO_4$ . Säule mit  $6\text{ g}$  Norit, Durchmesser  $19\text{ mm}$ , Höhe  $50\text{ mm}$ ;  $1,2\text{ cm}^3/\text{Min.}$  Durchlaufgeschwindigkeit. Entw. mit  $1,95nH_2SO_4$  bis im Filtrat  $< 0,1\text{ mg Mo}/100\text{ cm}^3$ ; Re im Filtrat nicht nachweisbar. II wird aus Adsorbens durch 2malige Behandlung mit  $600\text{ cm}^3$  kochender  $0,1nNaOH$  eluiert. Quantitative Trennung. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3043—46. Sept. 1949. Utah, Univ., Chem. Dep.) K. F. MÜLLER 5110

J. I. Watters und I. M. Kolthoff, *Polarographisches Verfahren zur Bestimmung von Kobalt als Kobalt(III)-ammin.* Das zu bestimmende  $Co(II)$ -Ion wird in ammoniakal. Lsg. mittels Na-Perborat zu dem rosaforbenen  $Co(III)$ -Amminkomplex oxydiert, der an Hg-Tropfenelektrode in zwei Stufen red. wird. Die erste Stufe (Halbstufenpotential— $0,534\text{ V}$  gegen die gesätt. Kalomelektrode) entspricht der Red. zum Amminokobalt(II)-Ion, die zweite (Halbstufenpotential— $1,358\text{ V}$ ) der Red. zu Co. Die Gesamthöhe beider Stufen ist dreimal so groß wie die Höhe der ersten Stufe, sofern die Oxydation quantitativ verlaufen ist. Die Co-Best. auf Grund der ersten Stufe wird durch die gleichzeitige Anwesenheit von Ni u. Zn nicht gestört. Daher eignet sich das Verf. bes. zur Best. von Co in unreinen Ni-Salzen u. in elektrolyt. Abscheidungen von Co-Ni-Zn-Gemischen. Große Mengen von Fe, Mn, Cu u. Cr stören u. müssen zuvor beseitigt werden. Wenn Fe in

großer Menge zugegen ist, fallen die Co-Werte infolge Mitfällung des Co bei der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung zu niedrig aus. Durch zweimaliges Ausschütteln mit Isopropyläther läßt sich der Fe-Geh. auf eine nicht mehr störende Konz. herabsetzen. Auch die Ggw. von Mn ergibt zu niedrige Co-Werte, weil das bei der Oxydation entstehende  $\text{MnO}_2$  Co mitreißt. Mn wird mit 1-Nitroso-2-naphthol entfernt. Cu, das an der Hg-Tropfelektrode vor dem Co red. wird, kann mit Zn-Amalgam beseitigt werden. Cr wird im Gange des Verf. zu Chromat oxydiert, das ebenfalls vor der Co-Stufe red. wird. Es wird durch Zusatz von  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  nach der Oxydation des Co ausgefällt. V u. Mo stören die Co-Best. nicht. — Ausführung der Co-Best.: Die 1—120 mg Co als Nitrat, Sulfat, Chlorid oder Perchlorat enthaltende Probelsg. wird mit  $10 \text{ cm}^3$  1 mol.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg.,  $40 \text{ cm}^3$  6,25 mol.  $\text{NH}_4\text{OH}$  u. ca. 1 g  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  versetzt u. 10 Min. lang am Rückflußkühler gekocht, um das überschüssige Perborat zu zerstören. Die angekühlte Fl. wird unter Zusatz von 2 cm<sup>3</sup> 1% ig. Gelatinelsg. auf  $100 \text{ cm}^3$  aufgefüllt. Ein aliquoter Anteil dieser Lsg. wird nach Entfernung des Luft- $\text{O}_2$  mittels  $\text{N}_2$  polarographiert u. die Stufenhöhe bei —0,85 V oder —0,9 V gemessen. Die Genauigkeit der Best. liegt innerhalb des bei polarograph. Messungen üblichen Bereiches von  $\pm 1\%$ . (Analytic. Chem. 21. 1466—69. Dez. 1949. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota.) FORCHE, 5110

**Sudhir Chandra Shome**, *Die colorimetrische Bestimmung von Kobalt mit Isonitroso-dimethyl-dihydroresorcin*. Die Bldg. des zur gravimetr. Analyse benutzten Komplexsalzes von dreiwertigem Kobalt mit 2-Isonitroso-5,5-dimethyl-4,6-dihydroresorcin (Isonitroso-dimedon) (I) kann in 50% alkoh. Lsg. auch zur spektrophotomet. Best. bis zur Konz. von 4,8 mg/100 cm<sup>3</sup> Lsg. benutzt werden, wobei sich die Färbung durch große Haltbarkeit u. strenge Gültigkeit des BEERschen Gesetzes auszeichnet. Für andere Ionen werden die Grenzkonz. mitgeteilt, bei deren Überschreitung die Best. von 0,4 mg Co/100 cm<sup>3</sup> Lsg. gestört wird, nämlich 10 mg  $\text{Cr}^{+++}$ , 4,5 mg  $\text{Fe}^{+++}$ , 3 mg  $\text{Ni}^{++}$ , während  $\text{Cu}^{++}$  u.  $\text{CN}^-$  ganz unverträglich sind u. andere Ionen bis zu 50 mg keinen Einfl. ausüben, darunter auch das Oxalat-Ion, welches die entsprechende Best. des  $\text{Fe}^{+++}$  mit I behindert, so daß eine Best. von Co in Ggw. von Fe durch dessen Maskierung mit Oxalat-Ion angegeben wird. Die Empfindlichkeit des Nachw. beträgt 5  $\mu\text{g}/100 \text{ cm}^3$  Lösung. (Analytica chim. Acta [Amsterdam] 3. 679—85. Dez. 1949. Bangalore, Indian Inst. of Sci.) METZENER, 5110

**Imre Sarudi (v. Stefina)**, *Die Bestimmung des Kupfers als Kupfer (I)-rhodanid und seine Trennung von Arsen und Zink*. Die Meth. von RIVOT (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 38. [1854.] 868), Cu als  $\text{CuSCN}$  zu bestimmen, wird einer genaueren Nachprüfung unterzogen. Vf. zeigt, daß entgegen den Literaturangaben ein größerer Überschuß des Fällungsmittels zur Vermeidung merklicher Minusfehler notwendig ist. Um einen grobkristallinen Nd. zu erhalten, verwendet Vf. außerdem als Reduktionsmittel  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$ , indem er auf 0,1 g Cu 20 ml einer 6% ig. Lsg. von  $\text{SO}_2$  in W. zusetzt, mit  $\text{NH}_3$  neutralisiert, durch einige Tropfen  $\text{SO}_2$ -Lsg. eine entstandene Trübung aufhebt u. mit mindestens 19 ml n/10  $\text{NH}_4\text{SCN}$  fällt. Die Trocknung erfolgt bei 100—180°, da die Zers. erst oberhalb 200° eintritt. Die Trennung des Cu von As u. Zn gelingt glatt, wie Kontrollanalysen zeigen, nach dem Verf. der Einzelbestimmung. Die Gehh. an As u. Zn können anschließend in üblicher Weise ermittelt werden. (Z. analyt. Chem. 130. 301—03. 1950. Szeged [Ungarn], Ung. Landwirtsch.-Chem., Vers.-Stat.) WEITBRECHT, 5110

**Edward W. Hammock und Ernest H. Swift**, *Jodometrische Kupferbestimmung. Einfluß von Thiocyanat auf den Endpunkt und die Anwendung von Sulfat-Hydrogensulfat-Puffern*. Vf. bestätigen die von andern Autoren mitgeteilte Beobachtung, daß eine Zugabe von Thiocyanat zu der zu titrierenden Lsg. einen zusätzlichen Verbrauch von ca.  $0,15 \text{ cm}^3$  0,1n  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. bedingt, u. erklären sie damit, daß der  $\text{CuJ}$ -Nd. adsorbiertes J, geringe Mengen der J-Stärke Verb. u.  $\text{Cu}^{++}$  enthält. Die zu untersuchenden Lsgg. werden mit einem Sulfat-Hydrogensulfat Puffer auf ein Anfangs- $\text{pH}$  von 2,0—2,5 gebracht u. die Thiocyanatzugabe erfolgte kurz vor dem Endpunkt der Titration. Die mit Hilfe dieser Meth. erhaltenen Werte für Cu stimmten auf 2% mit denen von BUREAU OF STANDARDS mitgeteilten Werten überein, während ohne Zugabe von Thiocyanat die gefundenen Cu-Werte durchschnittlich 0,34% zu niedrig sind. Schellack u. andere Netzmittel haben keinen Einfl. auf die Schärfe des Endpunktes der Titration.  $\text{Cl}^-$  u.  $\text{NO}_3^-$ -Ionen beeinflussen die Genauigkeit der Rk. nicht, ebensowenig stört die Ggw. von Sb u. As. Größere Mengen Fe stören in jedem Falle, kleinere Mengen Fe lassen sich durch Zugabe von Phosphorsäure unschädlich machen. (Analytic. Chem. 21. 975—80. Aug. 1949. Pasadena, Calif., California Inst. of Technology.) FRETZDORFF, 5110

**Eugene K. Maun und Ernest H. Swift**, *Jodometrische Bestimmung von Zink*. Die Red.-u. Fällungs-Rk.:  $3 \text{Zn}^{2+} + 2 \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2 \text{K}^+ + 3 \text{J}^- \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3 \text{J}^-$  verläuft nicht ganz vollständig. Ferner kann ein Überschuß an Ferricyanid eine weitere, langsame Jodblgd. veranlassen. Deshalb wurden bisher (LANG, C. 1933. II. 418) trotz stufenweiser

Fällung u. Titration des J et was schwankende Werte für Zn gefunden. Eingehende Unterss. des Einfl. der Verdünnung, der Konz. von Ferricyanid u.  $J^-$ , des  $p_H$  der Lsg. u. der Standzeit vor der Titration mit  $Na_2S_2O_3$  führten zu einer Arbeitsweise, nach der 100 bis 250 mg Zn in ca. 200 ml Lsg., der 3 mg KJ, 25 ml gesätt. saures K-Phthalat + 6 ml 0,5 n  $H_2SO_4$  als Puffer (ca.  $p_H$  3) u. 30 ml 0,1 mol.  $K_3Fe(CN)_6$  zugesetzt werden, durch Titrieren mit 0,1 mol.  $Na_2S_2O_3$  u. Stärke als Indicator bei einem empir. Korrekturfaktor von 1,019 schnell u. sicher bestimmt werden können. (Analytic. Chem. 21. 798—801. Juli 1949. Pasadena, Calif., Inst. of Technol.)

BLUMRICH. 5110

E. A. Johnson und W. C. Johnson, *Eine neue Methode zum Nachweis sehr geringer Mengen von Zink in Kobaltsalzen*. Das Verf. beruht auf der größeren Löslichkeit von  $Zn(CNS)_2$  in Äther. Der größte Teil des Co verbleibt in der wss. Phase, der Rest wird mit KCN komplexiert u. dient in saurer Lsg. als Fällungsmittel für Zink. 5 g eines Co-Salzes werden in 20 cm<sup>3</sup> W. gelöst, mit 1 cm<sup>3</sup> 5nHCl sowie 5 cm<sup>3</sup> 7,5 mol.  $NH_4CNS$ -Lsg. versetzt u. mit 15 cm<sup>3</sup> Ae. unter energischem Schütteln extrahiert. Nach Verdünnung des Ae. wird der Rückstand vorsichtig mit 0,5 cm<sup>3</sup>  $HNO_3$  (D. 1,42) versetzt, nach Beendigung der Rk. zur Trockne eingedampft u. in 1 Tropfen 5nHCl + 4 cm<sup>3</sup> W. gelöst, gekocht u. filtriert. Das Filtrat wird bis zur Wiederauflsg. des gebildeten Nd. mit 1,5 mol. KCN-Lsg. versetzt u. 5 Min. Luft durch die Lsg. gesaugt. Nach Zusatz von 2 Tropfen HCl (D. 1,18) u. 1std. Stehen bildet sich bei Ggw. von 0,25 mg Zn eine Trübung. (Analyst 74. 561—62. Okt. 1949. London, Res. Labor. Hopkin and Williams.)

FALK. 5110

H. Erlenmeyer, W. Oppliger, K. Stier und M. Blumer, *Die Bestimmung von Uran in Gesteinen. Geochemische Untersuchungen*. 1. Mitt. Zur geochem. Unters. von Gesteinen auf U-Geh. wird von Vff. eine fluorometr. U-Best. ausgearbeitet, die auf der durch das U verursachten Fluorescenz von NaF-Schmelzen beruht. Die Perlen werden mit Standardperlen unter der Fluorescenzlampe verglichen. Bei einfach visuellem Vgl. sind noch  $10^{-9}$  g U sicher qualitativ nachzuweisen. Quantitativ können  $10^{-6}$  g  $\pm 5\%$  bestimmt werden. Wegen Störung des Effektes dürfen in nachweisbarer Menge gefärbte Oxide, bes. Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Ce, V, nicht vorhanden sein. Die Menge schwächer störender Oxide wie  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , darf in einer Perle von 1 g NaF nicht mehr als 5 mg betragen. Die Isolierung des Urans umfaßt 3 Stufen: 1. der Aufschluß des Gesteins; 2. eine Ammoniak-Trennung; 3. eine Ammoniumcarbonat-Trennung. Bes. die 3. Stufe verlangt genaue Einhaltung der angegebenen Arbeitsbedingungen. — Von einer Reihe von 72 schweizer Gesteinen (kohlige Prodd. u. Bitumina, Eisenerze, Bauxite u. Rot-schlamm, Mineralien der Mürtchen Alp, verschied. Gesteine u. Rheinwasser) wurden die U-Konz. mit Hilfe dieser Meth. bestimmt. (Helv. chim. Acta 33. 25—36. 1/2. 1950. Basel, Univ., Anstalt für anorgan. Chemie.)

HILLER. 5290

Max Blumer und H. Erlenmeyer, *Analysen schweizerischer Sediment-Gesteine. Geochemische Untersuchungen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) 61 Gesteine der Schweiz mit organ. Bestandteilen werden mit besonderer Berücksichtigung der Hauptbestandteile Si, Fe, Ca u. der selteneren Elemente Mn, Ni, Mo, P, V u. Ti analysiert. Zweck dieser Analysen war, schnelle u. sichere Methoden für die Anreicherung dieser Ionen zu gewinnen. Zunächst wird durch Glühen der Proben der Glühverlust bestimmt, der sich zusammensetzt aus der organ. Substanz, dem Wassergeh. u. dem S-Verlust beim Abrösten von Sulfid. Sodann muß die Gesteinsprobe aufgeschlossen werden, so daß der  $SiO_2$ -Geh. von den übrigen Bestandteilen getrennt wird. In gleichen Teilen der abfiltrierten Lsg. werden die genannten Ionen einzeln bestimmt. Zur Eisenbest. wird  $Fe(III)$  mit  $SnCl_2$  red. u. volumetr. mit Dichromat oder Cersulfat bestimmt. Ca wurde nach Fällung als Oxalat manganometr., Mn colorimetr. als Permanganat u. Ni als Komplex mit Diacetyldioxim ohne Extraktion colorimetr. bestimmt. Zur Molybdänbest. wurde die Zinn(II)-chlorid-Kaliumrhodanid-Meth. verwandt. P wurde colorimetr. als Phosphor-Vanadium-Molybdat-Komplex, V als Vanadium-Phosphor-Wolframat-Komplex colorimetr. u. Ti wurde colorimetr. als Peroxo-Komplex bestimmt. Bes. bei Fe-reichen Gesteinen muß P, V u. Ti vorher angereichert werden. Das Fe darf im Verhältnis zur Konz. dieser Ionen bestimmte Werte nicht überschreiten. Es wird zur Abtrennung des Fe ein Verf. angewandt, bei dem die sammelnde Wrkg. des aus Al mit  $NH_4$  sich bildenden Nd. benutzt wird. (Helv. chim. Acta 33. 45—67. 1/2. 1950.)

HILLER. 5290

### b) Organische Verbindungen.

Ernest Kahane, *Neueste Fortschritte in der organischen Mikroanalyse*. Die von 1/1. 1948 bis 15/9. 1949 erschienenen Arbeiten über organ. Mikroanalyse werden krit. besprochen. Im einzelnen werden behandelt: neue Verff., C u.  $H_2$ ,  $N_2$ , Halogene,  $O_2$ , S, P, As, Si, B, Pb,  $H_2O$ , Verbrennung der organ. Verb., Mikrohydrierung u. akt.  $H_2$ , JZ., Säuren, Aldehyde u. Ketone, Amine, Aminosäuren, Acetyl, Mercaptane, Sulfide, Mol.-Gew.,

D., F., Viscosität, Waagen u. Wägungen, Mikrotitrationen, Geräte u. verschied. Zubehöerteile. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. Mises au point D. 1—12, Jan./Febr. 1950. Paris, Labor. de Microanalyse organique du Centre National de la Recherche scientifique.)

WESLY. 5352

Donald P. Harnish und D. Stanley Tarbell, *Quantitative Bestimmung von Thiophenol, Diphenyldisulfid und Phenylthiolacetat*. Es wird eine quantitative Meth. zur Best. von Thiophenol (I), Diphenyldisulfid (II), Phenylthiolacetat (Phenylacetylsulfid) (III) u. Benzylphenylsulfid (IV) einzeln u. nebeneinander beschrieben. I wird direkt in bl.-äther. oder tert.-butylalkoh. Lsg. mit alkoh. J-Lsg. in Ggw. von Pyridin titriert, das Erscheinen der braunen Jodfarbe zeigt genügend genau den Endpunkt der Titration an. II wird nach vorangegangener Red. mit Zn u. Eisessig wie I jodometr. bestimmt. VI wird mit 30%ig. alkoh. KOH hydrolysiert u. das dabei entstehende I ebenfalls mit Jod-Lsg. titriert. IV wird mit Brom in wss. tert.-Butylalkohol zu dem entsprechenden Sulfoxyd oxydiert u. das verbrauchte Brom jodometr. bestimmt. (Analytic. Chem. 21. 968—69. Aug. 1949. Rochester, N. Y., Univ. of Rochester.) FRETZDORFF. 5400

Herbert L. Rees und Don H. Anderson, *Bestimmung von Benzaldehyd in Benzylalkohol*. Es wird die UV-Absorption des zu untersuchenden Materials bei 283  $\mu$  gemessen, da bei dieser Wellenlänge die Absorptionen der beiden Substanzen beträchtliche spezif. Unterschiede zeigen. Die Ungenauigkeit dieser Bestimmungsmeth. ist bei Gehh. von Benzaldehyd im Bereich von 0—0,1% sicherlich geringer als 0,006% Benzaldehyd absolut. Die durchschnittliche Abweichung betrug bei 8 Messungen ca. 1%. (Analytic. Chem. 21. 989—91. Aug. 1949. Rochester, N. Y., Eastman Kodak Co.) FRETZDORFF. 5400

Max H. Hubacher, *Bestimmung der Carboxylgruppe in aromatischen Säuren*. Durch Erhitzen mit Chinolin in Ggw. eines Katalysators läßt sich die an einen arom. Ring gebundene Carboxylgruppe als  $\text{CO}_2$  abspalten u. das bei dieser Rk. entstehende  $\text{CO}_2$  kann man dann volumetr. oder gravimetr. durch Absorption an Askarit bestimmen. Es wird ein App. beschrieben, der es gestattet nach dieser Meth. die  $\text{COOH}$ -Gruppe in 0,002—0,2 Mol Säure zu bestimmen. Bei der Prüfung verschied. Katalysatoren auf ihre Wirksamkeit in bezug auf die quantitative Abspaltung des  $\text{CO}_2$  aus der arom. Säure, erweist sich *bas. CaCO<sub>3</sub>* als am besten geeignet, obwohl in einigen wenigen Fällen  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  besser wirkt. Terephthalsäure läßt sich auf diese Weise nicht decarboxylieren u. Phthalsäure liefert nur zu geringe Werte. Die Ergebnisse der Unterss. an zahlreichen Säuren u. mit verschied. Katalysatoren sind in Tabellen angegeben. (Analytic. Chem. 21. 945—47. Aug. 1949. Brooklyn 17, N. Y., Res. Laborr., Ex-Lax, Inc.)

FRETZDORFF. 5400

A. L. Tárnoky und V. Anne L. Brews, *Bestimmung von p-Aminosalicylsäure als m-Aminophenol*. Vff. benutzen eine Modifikation der Bestimmungsmeth. für Sulfonamide nach BRATTON u. MARSHALL (C. 1940. I. 768). Mit Oxalsäure versetztes oder frisch entnommenes Capillarenblut (0,2  $\text{cm}^3$ ) gibt man in W. (3,2  $\text{cm}^3$ ), läßt 3 Min. stehen, versetzt mit Trichloressigsäure (0,6  $\text{cm}^3$ , 20%ig. wss. Lsg.) u. zentrifugiert. 2,0  $\text{cm}^3$  der überstehenden Fl. werden mit 21,5n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,5  $\text{cm}^3$ ) im sd. Wasserbad 1 Stde. erwärmt, abgekühlt, mit 8,1n  $\text{NaOH}$  (1,0  $\text{cm}^3$ ) neutralisiert u. auf 4  $\text{cm}^3$  mit W. aufgefüllt. Die so erhaltene Lsg. versetzt man mit 1%ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. (0,2  $\text{cm}^3$ ), läßt 5 Min. stehen u. gibt 5%ig. wss. Ammoniumsulfamat-Lsg. u. nach  $20 \pm 1$  Sek. 0,1%ig. wss. Naphthylendiamin-Lsg. (1,0  $\text{cm}^3$ ) hinzu. Die Intensität der entstehenden rosa Farbe wird nach 2,5 Stdn. im photoelektr. EVANS ELEKTROSELENIUM-Colorimeter gemessen mit einem ILFORD-Filter Nr. 625 oder 404. (Biochemic. J. 45. 508—11. 1949. London, Group Labor. Mile End Hospital.)

FRETZDORFF. 5400

D. E. Hughes, *Eine abgeänderte chemische Bestimmungsmethode für Nicotinsäure*. CNBr-Lsg. wurde mit Phosphatpuffer u. nNaOH bzw. 10%ig. Essigsäure auf  $\text{pH}$  5,5 gebracht. Entsprechend wurde die Nicotinsäure-Lsg. eingestellt u. 0,5  $\text{cm}^3$  davon mit 1  $\text{cm}^3$  der gepufferten CNBr-Lsg. versetzt. Nach Erhitzen auf 60° (20 Min. u. Abkühlen wurden 0,5  $\text{cm}^3$  6n  $\text{NaOH}$  1  $\text{cm}^3$  W. zugefügt, 45 Min. im Dunkeln stehen gelassen u. dann die Absorption im BECKMANN-Spektrometer gemessen. Maximum bei 372  $\mu$ . Nicotinsäureamid, Nicotinsäureamid-ribosephosphat u. Cozymase zeigten eine Absorption, die in ihrer Intensität 16,5% der obigen ausmachte u. ihr Maximum bei 352  $\mu$  hatte. Glucose, Salze u. Beimengungen aus sauren Hydrolysaten von *Lactobacillus arabinosus* störten nicht. (Biochemic. J. 45. XXXIV—XXXV. 1949. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem., Medic. Res. Council Unit for Res. in Cell Metabolism.)

ERLEBEN. 5400

F. H. Malpress und A. B. Morrison, *Die Halbmikrobestimmung von Lactose allein und in Gegenwart von Glucose*. Das Verf. beruht auf der zuerst von FEARON (C. 1943. II. 1391) beobachteten Farb-Rk. von Lactose (I) mit Methylamin in alkal. Lösung. Zu einer gemessenen Menge der I-Lsg. (8  $\text{cm}^3$  enthaltend 4—16 mg I) gibt man 6 Tropfen (0,32  $\text{cm}^3$ ) 10%ig. Methylaminhydrochlorid-Lsg., erwärmt 7 Min. 5 Sek. im sd. Wasserbad, gibt

0,4 cm<sup>3</sup> 4,4nNaOH hinzu, nimmt nach 10 Sek. vom Wasserbad, mischt durch u. läßt abkühlen. Nach 2 Min. wird die entstandene rote Farbe im SPEKKER-Absorptiometer photoelektr. bei 520 m $\mu$  gemessen. Glucose gibt unter den gleichen Bedingungen eine gelbe Farbe, deren bei 470 m $\mu$  gemessenen Absorption mit einem für I relativ niedrigen Absorptionsspunkt zusammenfällt. In Lsgg., die I u. Glucose nebeneinander enthalten, lassen sich deren Gehh. also bestimmen, wenn man die Extinktion bei 520 m $\mu$  u. 470 m $\mu$  mißt u. die erhaltenen Werte mit entsprechenden Eichkurven vergleicht. Glykogen stört die Rk. u. muß durch Fällung mit A. entfernt werden. Gewebeextrakte müssen vor der I-Best. durch Behandlung mit Zn(OH)<sub>2</sub> entweißt werden. Maltose muß auf fermentativem Wege entfernt werden. Größte Empfindlichkeit bei Gehh. von 0,05—0,2% I. (Biochemic. J. 45. 455—59. 1949. Belfast, Dep. of Biochem., Queen's Univ.) FRETZDORFF. 5400

H. Caron et D. A. Raquet, Tableaux d'analyse chimique qualitative. 5e ed. Paris: Vulbert. 1950. (96 S. m. Abb.) fr. 400,—

G. H. Osborn and W. Stross, Modern Methods for the Analysis of Aluminum Alloys. London: Chapman & Hall. 1949. (VII + 144 S.) s. 13 d. 6.

F. D. Snell and C. T. Snell, Colorimetric methods of analysis. Vol. II. MacMillan. 1950. (950 S.) s. 90,—

—, Die chromatographische Methode zur Trennung von Ionen. Sammlung von Abhandlungen. Redaktion Ja. N. Gapon. Moskau-Leningrad. 1949. (400 S.) 24 Rbl. [russ.].

## H. Angewandte Chemie.

### I. Allgemeine chemische Technologie.

C. E. Ford, *Kohle und Graphit*. Literaturübersicht 1947/49 über die Verwendung von Kohle oder Graphit als korrosionsfestes Material bes. gegenüber anorgan. Säuren sowie über die Herst. von techn. App. aus Kohle oder Graphit. — 34 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 41. 2097—99. Okt. 1949. Cleveland, O., National Carbon Comp. Inc.)

GERHARD GÜNTHER. 5814

Earl A. Gulbransen und Kenneth F. Andrew, *Mullit- und Zirkonofenrohre für Hochtemperatur- und Hochvakuumssysteme*. Eine neue Methode der Druckmessung. Vf. beschreiben die Entw. von Apparaturen, in denen bei Temp. bis 1175° u. Drucken bis herunter zu 10<sup>-6</sup> mm Hg chem. u. metallurg. Prozesse ausgeführt werden können. Die beheizten Teile der Systeme bestehen aus einem „Porzellan“ aus synthet. Mullit (F. = 1835°, Ausdehnungskoeffizient  $\alpha = 45 \cdot 10^{-7}$  cm/cm°) oder aus synthet. Zirkon (F. = 1775°,  $\alpha = 42 \cdot 10^{-7}$ ). Es werden konstruktionstechn. Einzelheiten, bes. über die Herst. der vakuumdichten Verb. zwischen dem porzellanartigen Ofenteil u. dem Druckmeßteil aus Pyrexglas mitgeteilt. Des weiteren wird eine neue Meth. zur Beurteilung des erreichten Vakuums bzw. der Gaspermeabilität der App. diskutiert. Bei diesem Verf. reagiert in der App. befindliches Zirkonium-Metall bei 800—1200° mit allen in der App. befindlichen Gasen außer H<sub>2</sub> u. Edelgasen selbst bei Drucken von 10<sup>-8</sup> mm Hg. Die Messungen basieren auf der Gewichtszunahme der eingebrachten Metallprobe, die nach einer bereits früher von GULBRANSEN beschriebenen Vakuummikrowägetechnik ermittelt wird. (Ind. Engng. Chem. 41. 2762—67. Dez. 1949. East Pittsburgh, Pa., Westinghouse Res. Labors.)

GERHARD GÜNTHER. 5816

O. Neuhoeffer, *Neue Erkenntnisse über den Mechanismus der Fixierung von Flotationsmitteln*. Neue Gesichtspunkte über den Wirkungsmechanismus von Flotationsreagenzien, bes. über Grenzflächenerscheinungen, Stabilität, lyophile Assoziation u. Benetzbarkeit von Schäumern u. Sammlern. Beim Aufbau der aus Flotationsmittelmoll. gebildeten Grenzschicht sind 3 Vorgänge zu unterscheiden, nämlich die Orientierung der Sammlermoll. vor allem auf Grund der zur Ausbildg. eines elektr. Feldes führenden Dipolnatur einer Grenzfläche, die eigentliche Fixierung der Ionen an der Grenzschicht u. die Stabilisierung des monomol. Films, der die neue Grenzschicht bildet. Vf. erörtert eingehend das Zusammenwirken dieser Kräfte bei den drei Hauptgruppen der heute gebräuchlichen Sammler, nämlich den anionakt. Xanthaten u. Fettsäuren u. den kationakt. Reagenzien (bes. halogenwasserstoffsaurer Salze der prim. Amine sowie quaternäre Ammoniumsalze), bei denen die funktionelle Gruppe im Gegensatz zu den Xanthaten u. Fettsäuren ein (positiv geladenes) Kation ist. Für die chem. Fixierung von Sammlermoll. kommt außer der Bldg. schwerlös. Salze auch die von Komplex- oder Doppelsalzen in Frage (Komplex- bzw. Doppelsalzlaktivität eines Flotationsmittels). (Arch. Metallkunde 3. 360—64. Okt. 1949.)

WÜRZ. 5828

Emil Banik, *Schallflockung*. (Akustische Staubabscheidung). Besprechung eines bes. in den USA. entwickelten Verf. der Gasentstaubung. Hierbei werden Staubteilchen von 10—100  $\mu$  durch Beschallung mit Ultra- oder Hörschall (8—15 kHz) auf mehr als 100fache Größe agglomeriert, worauf sie dann leicht in Cyclonen abgeschieden werden können.

Das Verf. wurde auch bereits für Entnebelung ( $H_2SO_4$ -Industrie, Verkehrswesen) eingesetzt. Die Wirtschaftlichkeit des Verf. bes. im Vgl. zu anderen Verf. der Staubausscheidung ist noch nicht hinreichend geklärt. (Brennstoff-Wärme-Kraft 2. 83—84. März 1950. Lübeck.) GERHARD GÜNTHER. 5846

N. Pokrowski, *Über den Ersatz von Kochsalzsole durch Chlorcalciumsole*. Beim Ersatz von NaCl durch  $CaCl_2$  in Kühlanlagen muß nach der Entleerung der NaCl-Sole mit einer  $CaCl_2$ -Sole in der später zu verwendenden Konz. sorgfältig durchgespült werden, wobei die Waschole verworfen wird, damit kein NaCl mehr in der Anlage zurückbleibt. (Холодильная Техника [Kälte-Techn.] 21. Nr. 4. 70. Okt./Dez. 1949.) R. K. MÜLLER. 5850

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Garland H. B. Davis, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Verfahren und Vorrichtung zum Dispergieren*. Zwecks Erzeugung eines künstlichen Nebels aus einer destillierbaren organ. Fl. leitet man in eine die Fl. enthaltende Verdampfungsschlange, die neben einer Dampfschlange in einem tragbaren Heizraum angebracht ist, durch eine mit dem Abfließen der Dampfschlange u. dem Einfließen der Verdampfungsschlange verbundene Düse fortlaufend Wasserdampf ein u. erhitzt u. verdampft so die Fl. u. läßt schließlich das vollständig verdampfte Gemisch bei einer Geschwindigkeit von mindestens 50 ft./Sek. an der Austrittsöffnung der Verdampfungsschlange in die Luft ab. Eine für diesen Zweck geeignete Vorr. wird beschrieben. — Zeichnung. (Can. P. 464 222 vom 12/4. 1944, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 31/8. 1943.)

RAETZ. 5825

Humphreys Investment Co., Denver, Col., übert. von: Humphreys, Denver, Col., V. St. A., *Trennen von Gemischen fester Teilchen unterschiedlicher Dichte*. Das in einer Fl. suspendierte Gemisch strömt in einer schraubenlinienförmigen Rinne oder Gleitbahn nach unten, die eine hohe Außen- u. eine niedrige Innenwand sowie einen in Richtung zur Schraubenlinienachse geneigten Boden aufweist. Infolge der Zentrifugalkraft formt sich der Strom beim Hinabgleiten u. bildet horizontal nebeneinander liegende Schichten aus, von denen die innerste nur etwa Filmdicke aufweist, während die übrigen Schichten nach außen immer dicker (tiefer oder höher) werden. Dabei entmischen sich auch die mitgeführten festen Teilchen, indem sich die spezif. schwersten Teilchen am Innenrand, die spezif. leichtesten Teilchen am Außenrand des Stromes anreichern. An verschiedenen Punkten der Bahn können Teilströme oder -schichten mit (je nach der Lage des Abzapfpunktes) bestimmtem Geh. abgezweigt werden: je länger der bereits zurückgelegte Weg, desto einheitlicher, je näher der Innenwand, desto spezif. schwerer die Teilchen. — Abbildung. (Can. P. 463 692 vom 24/12. 1943, ausg. 14/3. 1950.) SCHREINER. 5829

Claudio Newton Ravinetti, Italien, *Filter zum Klären von alkoholischen und Speiseflüssigkeiten*. Die Fl. wird zunächst durch einen Messingkorb mit schwach gepreßten Baumwollfasern u. dann durch eine Trommel mit stark gepreßten Fasern feinerer Porosität in ein perforiertes mittleres Sammelrohr gedrückt, aus dem es abfließt. Vorteilhaft werden Teilströme durch gleiche App. innerhalb eines gemeinsamen Behälters filtriert. — Zeichnung. (F. P. 955 915 vom 21/11. 1947, ausg. 20/1. 1950. It. Prior. 24/6. 1947.)

HOLM. 5831

Dominion Oxygen Co., Ltd., Toronto, Ontario, Kanada, übert. von: Philip K. Rice, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Gasreinigung*. Gasgemische werden vor der üblichen Trennung der Gemischbestandteile voneinander von Verunreinigungen durch Stoffe mit höherem Kp. befreit, indem in 1. Stufe das unreine Gemisch hoch verdichtet, tief gekühlt u. unter Bldg. einer fl. u. einer Gasphase entspannt wird, in 2. Stufe durch Schütteln die Verunreinigung in der fl. Phase konzentriert u. diese dann vom Gas abgetrennt wird, in 3. Stufe ein erster Teil des Konzentrats bei mittlerem Druck durch Wärmeaustausch mit der abgetrennten Gasphase z. T. verdampft u. ein zweiter Teil des Konzentrats bei minderem Druck durch Wärmeaustausch mit der Gasphase u. den aus dem ersten Teil entwickelten Dämpfen z. T. verdampft wird u. in 4. Stufe die so angereicherten Verunreinigungen entfernt u. das reine, in 3. Stufe z. T. verflüssigte Gemisch zusammen mit den reinen Dämpfen aus 3. Stufe der üblichen Gemischtrennung zugeführt wird. — 1 Zeichnung. (Can. P. 463 320 vom 18/5. 1943, ausg. 21/2. 1950. A. Prior. 5/6. 1942.) B. SCHMIDT. 5847

Distillation Products Inc. und Kenneth C. D. Hickman, V. St. A., *Vakuumdestillation*. Die Fl. wird durch eine rotierende, konzentri. in der Kolonne angebrachte Kondensvorr. hochgezogen, verdampft, an der Kondensfläche verflüssigt, gegen die Innenwand der Kolonne geschleudert, abermals verdampft u. kondensiert, u. das langsam aufsteigende fraktionierte Destillat am oberen Ende der Kolonne in einer Tropfvorr. aufgefangen. — Zeichnungen. (F. P. 950 720 vom 1/8. 1947, ausg. 5/10. 1949. A. Prior. 2/5. 1944.)

DONLE. 5865

J. Bibby & Sons Ltd., Liverpool, Lancashire, übert. von: James Eward Bibby, Birkenhead, Cheshire, England, *Eindampfer*. Ein geschlossener, rotierender Zylinder ist durch

konzentr. zur Längsachse angeordnete Zwischenwände in ringförmige Kammern aufgeteilt. Die einzudampfende Fl. wird in die äußerste Kammer eingeführt, durch Öffnungen (mit Leitblechen) in den Zwischenwänden in die jeweils benachbarte weitergeleitet u. (als eingedampfter Rückstand) aus der innersten Kammer abgeleitet. Gleichzeitig wird Heizdampf im Gegenstrom (Einlaß in die innerste; Auslaß, auch für das Verdampfte der Fl., aus der äußersten Kammer) durch das Kammersyst. geschickt. — Je 1 Abbildung. (Can. PP. 462 989 u. 462 990, beide vom 26/8. 1946, ausg. 7/2. 1950. E. Prior. 5/9. bzw. 9/12. 1945.) SCHREINER. 5865

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: William A. Bailey jr. und Clarence W. Bittner, V. St. A., *Herstellung von stabilisierter Tonerde* für die Gewinnung eines *Katalysators* zur Umwandlung von KW-stoffen. Eine wss. Lsg. eines Alkalialuminats wird mit einem sauren Sulfat bis zu pH 9,8 versetzt, wobei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ausfällt. Dazu wird ein Alkalisilicat gegeben. Man erhält ein Tonerdegel, welches 1—15%  $\text{SiO}_2$  u. 0,03—1,0% Alkalimetall enthält. (Can. P. 462 260 vom 14/5. 1945, ausg. 3/1. 1950. A. Prior. 23/5. 1944.) F. MÜLLER. 5897

Raymond E. Kirk and Donald F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. IV: CIneole to Dextrose. New York: The Interscience Encyclopedia, Inc. 1949. (XVI + 969 S.) § 20.—

Edward Thomas, *Chemical inventions and chemical patents*. Albany, N. Y.: M. Bender and Clark Boardman. 1950. (892 S.) § 16,50.

## II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Richard Kuhn und Walter Otting, *Laboratoriumsunfälle beim Arbeiten mit Pyridiniumperchlorat*. Bei der Reinigung von Pyridin für ZEREWITINOFF-Bestimmungen nach dem Ammoniak-Verf. von F. ARNDT u. P. NACHTWEY (Ber. dtsh. chem. Ges. 59. [1926.] 448) können heftige Explosionen auftreten. Es wird vermutet, daß die durch  $\text{NH}_3$  beabsichtigte Zers. des Pyridiniumperchlorats im Reaktionsgemisch nur teilweise erfolgte. Das noch vorhandene Pyridiniumperchlorat kann durch irgendwelche Katalysatoren bereits bei verhältnismäßig tiefer Temp. explodiert sein u. als Initialzündler für das entstandene Ammoniumperchlorat gedient haben. (Chemiker-Ztg. 74. 139—40. 16/3. 1950. Heidelberg, KWI für med. Forsch., Inst. für Chemie.) EISENBARTH. 5910

C. N. Davies, *Papier für Luftfiltration*. Für die techn. u. hygien. wichtige Filtration der Luft sind verschied. Verff. im Gebrauch, von denen diejenigen, die sich einer Faserschicht als Filter bedienen, am zweckmäßigsten sind. Vor den Filtern, die eine Watterschicht oder dgl. als Filter haben, besitzen die Papierfilter manche Vorzüge: gleichmäßigere Anschmutzung, geringeres Volumen u. leichtere Reinigung. Für sehr feine Verunreinigungen, wie z. B. die pathogenen Keime mit einer Größe unter  $2\ \mu$ , müssen Filterfasern verwendet werden, die feiner sind als die Zellstofffasern mit  $20\text{--}40\ \mu$ . Man muß dann feinere Fasern beimengen, z. B. Asbestfasern, die bis zu  $0,2\ \mu$  Durchmesser haben. Nach einem anderen Verf. wird auf das Papier natürliches oder synthet. Harz von hoher elektr. Isolation aufgebracht. Die imprägnierten Fasern werden stark gemahlen, wodurch sie sich elektr. stark u. dauernd aufladen. Diese Filter sind von vorzüglicher Wrkg., aber nicht brauchbar, wo Lösungsmitteldämpfe filtriert werden sollen. Vf. gibt Anweisungen für den Bau u. die Dimensionierung verschied. Filterarten. — 4 Abbildungen. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 119. 258—62. April 1950.) FRIEDEMANN. 5916

W. Hancock, *Grubenrettungswesen*. Nach einem kurzen histor. Überblick wird der neueste Stand der für das Grubenrettungswesen geeigneten Sauerstoffschutzgeräte beschrieben. Ausführlich behandelt werden Regenerationspatronen, das engl. Lungovox-Gerät, das französis. FENZY-Gerät Modell 1946 u. das deutsche DRÄGER-Langstrecken-Gerät B. G. 400. (Colliery Guardian 179. 685—92. 1/12. 717—24. 8/12. 1949.) EISENBARTH. 5932

Acid Handling, The Transport and Handling of Sulphuric and Hydrofluoric Acids. Bristol: The Imperial Smelting Corporation Limited, Avonmouth. (68 S.) s. 10 d. 6.

—, Dust Control in Mines. London: National Coal Board. 1950. (121 S.)

## III. Elektrotechnik.

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, übert. von: Charles B. Leape, Wilkesburg, Pa., V. St. A., *Elektrische Drakisolations*. Zur Herst. von Emaille-Isolierschichten für elektr. Leiter werden Kunstharze von der Gattung der Polyesteramide verwandt, die in hohem Grade isotrop u. in gerecktem wie in spannungslosem Zustand frei von Kristall- oder Faserstruktur sind. Sie werden aus der Rk. zwischen gesätt. u. ungesätt. Dicarbonsäuren, mehrwertigen Alkoholen u. alphet. Diaminen gewonnen, wobei die ungesätt. zweibas. Säure z. B. aus Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder Citraconsäure(anhydrid) besteht. (A. P. 2 495 172 vom 27/3. 1946, ausg. 17/1. 1950.) KESSEL. 5977

Western Electric Corp., New York, N. Y., übert. von: Raymond P. Lutz, Oak Park, Ill., V. St. A., *Elektrisches Isoliermaterial*. Ein gegen Feuchtigkeit u. Witterungseinflüsse unempfindliches elektr. Isoliermaterial besteht aus einem Copolymeren von 30—95 (Gew.-%) Styrol u. 5—70 eines Alkydharzes, das aus einem Halbester von Ricinusöl u. Maleinsäure besteht u. ca. 0,5 eines Netzmittels enthält. Zu dessen Gewinnung werden Fichtenholzspäne durch Dampfbehandlung von flüchtigen Bestandteilen befreit u. mit einem Steinkohlenteer-KW-stoff extrahiert. Dieser wird zusammen mit anderen flüchtigen Bestandteilen aus dem Extrakt verdampft. Aus dem Rückstand wird Kolophonium mit einem Leichtpetroleum-KW-stoff extrahiert. (A. P. 2 496 948 vom 27/12. 1945, ausg. 7/2. 1950.) KESSEL. 5977

British Insulated Callendor's Cables Ltd., London, übert. von: William Francis Forcester, Glasgow, Robert Malcolm Hinde, Huyton, und Bela Szigeti, Clifton, England, *Keramisches Dielektrikum*. Von Ba-Sr-Titanaten wurden 3 getrennte feste Lsgg. von verschied. Zus. [z. B. 92 (Gew.-%) BaTiO<sub>3</sub> + 8 SrTiO<sub>3</sub>, 80 BaTiO<sub>3</sub> + 20 SrTiO<sub>3</sub>, 68 BaTiO<sub>3</sub> + 32 SrTiO<sub>3</sub>] hergestellt u. pulverisiert. Die Zus. der 3 Lsgg. wird so gewählt, daß das Maximum ihrer DE. bei verschied. Tempp. liegt, z. B. bei 95, 50 u. 5°. Hiervon werden bestimmte Anteile (im angegebenen Beispiel 40 u. 20 u. 40 Vol.-%) unter Wahrung der charakterist. Eigg. der Komponenten durch Glühen bei ca. 1300° zu einem einheitlichen Körper von Korn- oder Schichtstruktur vereint. (A. P. 2 494 699 vom 7/1. 1948, ausg. 17/1. 1950. E. Prior. 17/12. 1946.) KESSEL. 5979

Allen-Bradley Co., Milwaukee, übert. von: Lynn H. Matthias, Fox Point, und Eugene C. Ragatz, Whitefish Bay, Wisc., V. St. A., *Elektrische Schaltkontakte* werden aus einer bei ca. 1400° gesinterten Mischung von Ag-Pulver u. 2,5—10% ZnO hergestellt. (A. P. 2 496 555 vom 2/6. 1945, ausg. 7/2. 1950.) KESSEL. 5979

Anaconda Wire & Cable Co., Del., übert. von: Latimor F. Hickernell, Irvington, N. Y., V. St. A., *Zusammengesetzte elektrisch leitende Folie*. Zur Umkleidung ölhaltiger elektr. Leiter (z. B. in Ölkabeln) wird eine die Ölverunreinigungen adsorbierende, in ihrer Längs- u. Querrichtung elektr. leitende Folie dadurch hergestellt, daß eine rußhaltige Papierschicht durch ein ebenfalls rußhaltiges Klebmittel mit einer Metallfolie verbunden wird. (A. P. 2 498 493 vom 22/6. 1945, ausg. 21/2. 1950.) KESSEL. 5979

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Jan Bakker, Eindhoven, Holland, *Graphitanoden* für Gas- oder Dampfentladungsgefäße werden elektrolyt. poliert, indem sie in einem Bad aus geschmolzenem KHF<sub>2</sub> bei ca. 130 V 1 Min. bis 1 Stde. lang anod. einer Strombelastung von 0,1—1,0 A/cm<sup>2</sup> ausgesetzt werden. (A. P. 2 494 425 vom 2/7. 1946, ausg. 10/1. 1950. Holl. Prior. 15/3. 1943.) KESSEL. 5983

Ragnar Tanberg, Drammen, Norwegen, *Elektroden für elektrische Öfen* zum Betrieb mit kontinuierlichem Elektrodennachschub werden hergestellt aus Koks- oder Anthrazitstaub unter Beifügung von 10—35% Sulfitablauge mit einem Geh. an Trockensubstanz von 50—60%. (A. P. 2 495 148 vom 17/7. 1946, ausg. 17/1. 1950. N. Prior. 8/5. 1943.) KESSEL. 5983

Samuel Ruben, New Rochelle, N. Y., V. St. A., *Alkalisches Element mit Permanganat-Depolarisator*. Beschrieben wird eine zylindr. Primärzelle, auch flach ausgebildet. Auf dem Boden des Stahlgefäßes befindet sich als Anode-Depolarisator-Kombination eine Schicht aus einer Mischung von Graphit u. Metallpermanganat (Ba, Ca, Zn, Mg, Sr). Über dieser Schicht befindet sich eine poröse, elektrolytdurchlässige Separatorschicht, die den Depolarisator von der Zn-Kathode trennt. Sie besteht aus Polystyrol, Asbest, gepreßtem Mg-Silicat, Mg(OH)<sub>2</sub>- oder Glaspulver. Als Elektrolyt dient eine Mischung von KOH u. ZnO oder KOH, NaOH u. LiOH. (A. P. 2 499 419 vom 28/2. 1945, ausg. 7/3. 1949.) BAUR. 5985

Eitel-McCullough, Inc., San Bruno, übert. von: Paul D. Williams, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Elektroden für Entladungsröhren* erhalten eine gesinterte Oberflächenschicht aus Pt, Ir oder Ru auf einer Zwischenschicht aus einem Metallcarbid, z. B. Mo-Carbid. (A. P. 2 497 109 vom 4/2. 1946, ausg. 14/2. 1950.) KESSEL. 5989

Eitel-McCullough, Inc., San Bruno, übert. von: Paul D. Williams, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Elektroden für Entladungsröhren*. Auf einem Mo-Draht wird durch Erhitzen eine Schicht von Mo-Carbid gebildet, auf der dann ein Überzug aus feinverteiltem Pt, Ir oder Ru aufgesintert wird. (A. P. 2 497 110 vom 4/2. 1946, ausg. 14/2. 1950.) KESSEL. 5989

Eitel-McCullough, Inc., San Bruno, übert. von: Harald D. Miller, San Bruno, und Paul D. Williams, Palo Alto, Calif., V. St. A., *Elektroden für Entladungsröhren*, bes. Gitter, erhalten in einem Sinterverf. eine Oberflächenschicht aus Rh, Ir oder Pt zwischen 2 Lagen von Metallcarbiden, deren innere aus dem Carbid des Kernmetalls (z. B. Mo-Carbid) u. deren äußere aus Zr-, Ta-, Mo- oder W-Carbid besteht. (A. P. 2 497 090 vom 13/12. 1947, ausg. 14/2. 1950.) KESSEL. 5989



General Electric Co., New York, übert. von Milan D. Fiske, Schenectady, N.Y., *Gasentladungsröhre*. Der Raum zwischen Anode u. Steuerelektrode enthält zur Beschleunigung der Entionisierung eine für die Gasentladung durchlässige Füllung aus feinverteiltem, inertem Isoliermaterial, z. B. aus Glaswolle oder Silicagel. (A. P. 2 496 865 vom 7/5. 1946, ausg. 7/2. 1950.) KESSEL. 5989

Cie. des Lampes, Paris, Frankreich, und Herman C. Froelich, V. St. A., *Herstellung von lumineszierenden Stoffen*. Man stellt zunächst ein Mn-Silicat, wie MnSiO<sub>3</sub> oder Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, her u. erhitzt es dann im Gemisch mit ZnO u. SiO<sub>2</sub> unter nicht oxydierenden Bedingungen u. in Ggw. eines unbeständigen Katalysators, der keinen Rückstand hinterläßt. Das Mn-Silicat wird aus 1 Mol. MnO oder MnCO<sub>3</sub> mit 1 oder mehr Mol. SiO<sub>2</sub> in reduzierendem Medium, z. B. feuchtem, gleichzeitig katalyt. wirkendem H<sub>2</sub>, bei ca. 800° hergestellt. Dann mischt man z. B. 30,5 g ZnO mit 15 g SiO<sub>2</sub> u. 2,7 g MnSiO<sub>3</sub> u. erhitzt 2—3 Std. in inerten, katalyt. wirksamer Atmosphäre (Wasserdampf, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, gegebenenfalls auch im Gemisch mit H<sub>2</sub>). Als Katalysatoren eignen sich auch B(OH)<sub>3</sub> oder B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das ohne Anwendung eines Flußmittels erhaltene Prod. ist ein durch Mn aktiviertes Zn-Silicat Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>·MnO, das durch UV-Licht (2537 Å) u. Kathodenstrahlen zu einer gelben Fluoreszenz angeregt wird. (F. P. 950 673 vom 25/7. 1947, ausg. 4/10. 1949. A. Prior. 12/8. 1943.) DONLE. 5989

General Electric Co., Ltd., London, und Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Ontario, Can., übert. von: Henry Grainger Jenkins, Pinner, Alfred Hamilton McKeag und Peter Whitten Ranby, North Wembley, Middlesex, England, *Leuchtmaterial*. Dieses besteht aus Calciumpyrophosphat, das mit 1/10 % Dysprosium aktiviert ist. Nach Anregung mittels Kathoden- oder Röntgenstrahlen weist die M. sichtbare Fluoreszenz u. Nachleuchten auf. (Can. P. 463 665 vom 1/11. 1943, ausg. 14/3. 1950. E. Prior. 10/4. 1941.) KISTENMACHER. 5989

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Wayne E. Blackburn, Hollywood, Calif., V. St. A., *Selentrockengleichrichter*. Die mit einer dünnen CaS-Schicht bedeckte Se-Oberfläche erhält eine Gegenelektrode aus Cd oder einer ca. 30% Sn enthaltenden Sn-Cd-Legierung mit ca. 1% Ga, B, Cerselenid oder Nioboxyd. (A. P. 2 496 692 vom 20/3. 1947, ausg. 7/2. 1950.) KESSEL. 5991

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Wayne E. Blackburn, Hollywood, Calif., V. St. A., *Selengleichrichter*. Die Se-Oberfläche wird mit einer aufgedampften dünnen CdS-Schicht bedeckt u. diese mit einer ca. 30% Sn enthaltenden Sn-Cd-Gegenelektrode versehen, die ca. 1% eines Alkali- oder Erdalkalimetalls oder Ga, B, CeS oder NbO enthält. (A. P. 2 498 240 vom 20/3. 1947, ausg. 21/2. 1950.) KESSEL. 5991

Soc. d'Électro-Chimie, d'Électro-Métallurgie & des Acéries Électriques d'Ugine, Paris, übert. von: Louis Néel, Grenoble, Frankreich, *Herstellung von Permanentmagneten*. Aus wss. Lsg. werden Mischkristalle aus Formiaten, Oxalaten oder Acetaten von Fe einerseits u. Ca, Mg, Al oder Cd andererseits hergestellt u. in reduzierender Atmosphäre bei Temp. bis zu 500° erhitzt, bis eine pulverförmige Substanz entsteht u. der größte Teil der Fe-Verb. zerfallen ist. Das Pulver wird bei Temp. unter 500° mit oder ohne Bindemittel gepreßt u. dann magnetisiert. (A. P. 2 497 268 vom 28/3. 1945, ausg. 14/2. 1950. F. Prior. 26/7. 1944.) KESSEL. 5993

Charles Letnam Mantell, Industrial electrochemistry. 3rd ed. New York: Mc Graw-Hill. 1950. (791 S. m. Abb. u. Diagr.) \$ 8,50.

P. J. Granje, Les lampes à décharge. Eindhoven: N. V. Philips. 1949. (291 S.)

#### IV. Wasser. Abwasser.

G. F. Mills und B. N. Dickinson, *Entfernung des Sauerstoffs aus Wasser durch Amin-Austauschharze*. Mit Cu- bzw. Ag-Salzen behandeltes Anionenaustauschharz gibt nach Red. mit alkal. Na-Hydrosulfit ein mit metall. Cu (oder Cu-I-Ionen) oder Ag beladenes Harz, das geeignet ist, in W. gelöstes O<sub>2</sub> bis auf weniger als 0,1 Teile pro Million zu entfernen, ohne daß wesentliche Auslaugung stattfindet. Regeneration des Harzes mit Hydrosulfit. (Ind. Engng. Chem. 41. 2842—44. Dez. 1949. Oak Ridge, Tenn., Carbide & Carbon Chem. Corp.) GRAU. 6024

—, *Mechanische Filtration der ausfließenden Abwasser*. Bericht über 2 Vorträge u. die sich anschließenden Diskussionen über die Entfernung der festen Bestandteile aus Abwässern, um die oft kleinen Vorfluter zu entlasten. Besprochen werden Vor- u. Nachteile der verschied. Filter (Sand, Anthrazit, Gras, Mikrofilter) u. Absetzvorrichtungen in Verb. mit ihrer bakterienentfernenden Wirksamkeit. (Civil Engng. publ. Works Rev. 45. 178—82. März 1950.) GRAU. 6042

Emes, *Abwasserfragen in der Papier- und Pappenindustrie*. In einem Überblick über die Abwasserprobleme in den verschied. Fabrikationszweigen der Papier- u. Pappen-

industrie wird bes. das Abwasserproblem in den Holzschleifereien behandelt. Durch Absetzverf. (bes. System *Arledter* u. *Nielhammer-Kratzer*-Anlagen), Filterverf. u. neuerdings durch Flotationsverf. („*Savalla*“-Stofffänger der Fa. LEJE u. THURNE, Stockholm; Fa. WOLF, Magdeburg) werden Füllstoffe u. Fasern beseitigt. (Wbl. Papierfabrikat. 78. 176—78. Mitte April 1950.) BALLSCHMIETER. 6042

Constantin Wolmer, *Phenole und flüchtige Fettsäuren abbauende Mikroben*. Zur Reinigung von Fabrikabwässern, die Phenole u. flüchtige Fettsäuren enthalten, werden diese Inhaltsstoffe in besonderen Anlagen durch die Einw. von Mikroorganismen abgebaut. Zur Isolierung der betr. Mikroben wurde W. mit Schlamm aus biol. Reinigungsanlagen beimpft u. mit täglich steigenden Mengen an *Phenol* (I) oder *m-Kresol* (II) versetzt. Nach 15 Tagen hatten sich große Mengen an Mikroorganismen entwickelt, unechte Hefen (bauen die üblichen Zuckerarten nicht ab), grampositive, von einer Schleimhaut umgebene Kokken u. grampositive, webschiffchenartige Bacillen. Die Mikroben vertrugen bis 900 mg I u. 1000 mg II/Liter. Außerdem wurden Schlammproben mit steigenden Mengen an *Isovaleriansäure* versetzt, wobei bis zu 2,5 g/Liter täglich abgebaut wurden; die säureabbauenden Mikroorganismen konnten nicht isoliert werden. (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. 129. 643—53. 1949. Jena, Univ., Hygien. Inst.) HEUSNER. 6042

O. R. Placak, C. C. Ruehhoft und R. G. Snapp, *Kupfer- und Chromationen in Abwasserverdünnungen, Wirkung auf den BSB*. Die Ggw. von Cu in Mengen von nur 0,01 mg/Liter beeinflusst die BSB-Bestimmung. Bei 0,05 mg/Liter werden nur 80% des n. Wertes gefunden, die Nitrifizierung wird vollständig verhindert. Die Dauer der Bebrütung der Proben hat bis zu 10 Tagen keinen Einfl. auf die Minderung der Zehrung. Der Cu-Geh. des zur Verdünnung benutzten dest. W. darf 0,01 mg/Liter nicht übersteigen. Enthält die Abwasserprobe selbst größere Cu-Mengen, so müssen diese vorher elektrolyt. in schwach saurer Lsg. an Pt-Elektroden abgeschieden werden. Chromate setzen in Mengen über 0,3 mg/Liter Cr die BSB-Befunde herab, bei 0,9 mg/Liter werden 80% ermittelt. Mengen von 0,3—0,1 mg/Liter unterdrücken die Nitrifizierung, beeinflussen aber den BSB-Wert des C-Abbaues kaum. Bei 0,05 mg/Liter kommt die Nitrifizierung nach Verzögerung allmählich in Gang. Die selektive Wrkg. der Chromate auf nitrifizierende Keime ermöglicht eine Differenzierung der BSB-Befunde nach der C- u. N-Stufe u. die Best. der Reaktionskonstante unter Ausschluß der Nitrifizierung. (Ind. Engng. Chem. 41. 2238—41. Okt. 1949. Cincinnati, O., U. S. Public Health Service.) MANZ. 6068

William Andrew Hardenbergh, *Sewerage and sewage treatment*. 3rd ed. Scranton, Pa.: Internatl. textbks. 1950. (478 S. m. Abb. u. Diagr.) § 6,50.

## VI. Silicatchemie. Baustoffe.

R. W. Nurse, *Arbeitsmethoden der Silicatchemie bei hohen Temperaturen*. Schilderung der Forschungsmethoden der Silicatchemie unter besonderer Berücksichtigung der im Building Research Station ausgeführten. (Chem. and Ind. 1950. 263—67. 8. April. Garston, Watford, Building Res. Stat.) HENTSCHEL. 6160

—, *Eisen als Quelle permanenter Blasen in der Glasschmelze*. Es wird im Bilde gezeigt, welche Zers. ein kleiner, eiserner Fremdkörper innerhalb der Glasschmelze erleidet. Ständig lösen sich Blasen aus ihm ab u. reißen braungefärbte Schlieren mit. Die Auffassung, daß der im Fe enthaltene C die Blasenbdg. nach der Gleichung  $C + 2 SO_2 = 2 SO_2 + CO_2$  bewerkstelligt, kann nicht aufrechterhalten werden, weil damit die gleichzeitige starke Färbung des Glases unerklärt bleibt. Es ist anzunehmen, daß das Fe selbst eine Reduktionswrkg. auf das im Glas enthaltene  $SO_3$  ausübt:  $1. Fe + SO_3 = FeO + SO_2$ ;  $2. 2 FeO + SO_3 = Fe_2O_3 + SO_2$ ;  $3. Fe_2O_3 + 9 SO_2 = 2 FeS + 7 SO_3(?)$ ;  $4. Fe + 3 SO_2 = FeS + 2 SO_3$ . Demnach darf Fe nicht in der Glasschmelze geduldet werden. (Sprehsaal Keram., Glas, Email 82. 7—8. 5/10. 1949.) KURT SEIDEL. 6174

—, *Der „Preston“-Dichtekomparator. Ein Hilfsmittel für die Qualitätskontrolle*. In einem elektr. beheizten Thermostat befinden sich 6 mit einem Gemisch aus Bromnaphthalin u. Tetrabromäthan gefüllte Proberöhren. Die Kontrolle gleichmäßiger Zus. des Glases beruht auf der Dichtemessung nach der Schwebemeth., indem man eine Standardprobe u. die zu prüfende Glasprobe in die Röhren bringt u. die Temp. bestimmt, bei der sie während des Untersinkens in der erwärmten Flüssigkeitsmischung eine Strichmarke passieren. Mittels einer empir. Formel wird dann die D. des unbekanntenen Glases ermittelt. (Glass 27. 118—19. April 1950.) HENTSCHEL. 6200

Fr. Saueressig, *Keramik als Wissenschaft und Grenzgebiet*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. II. 212 ref. Arbeit. (Chem. Technik 2. 58—62. Febr. 1950. Meißen.)

OVERBECK. 6206

**Folke Sandford**, *Fortschritte in der Technologie der Keramik*. Es wird über die zweckmäßige Ofenführung berichtet, über den Zusammenhang zwischen Farbe u. Beimengung bei der Ziegelmasse (Bldg. des Syst.  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), über Zusätze zur Plastizitätsverbesserung magerer Tone u. Kaoline (z. B. durch die Mischung  $\text{CaO-Al}_2[\text{SO}_4]_3$ ), über die Aufbereitung von abgeundenem Gips durch Behandlung mit Salzsgg., über die Beschleunigung des Schmelzens von Glasuren durch Salzzusätze, wobei das Mineral Petalit am besten ist, u. über den Einfl. der Luftfeuchtigkeit auf das Sieben, wobei das Optimum bei 40—60% liegt. (Chemie-Ing. Techn. 22. 165—68. 28/4. 1950. Göteborg, Inst. für Silicatchemie an Chalmers TH.) OVERBECK. 6206

**E. W. B. Dunning**, *Anforderungen an Email für Haushaltsgeräte*. Nach Beschreibung der Prüfmethode auf chem. Widerstandsfähigkeit, Verschleißverh., Hitzebeständigkeit u. Beständigkeit gegen Temperaturwechselbeanspruchung werden Richtlinien angegeben, nach denen Oberflächenschäden im Emailüberzug als zulässig oder unzulässig erklärt werden. (Foundry Trade J. 88. 231—37. 2/3. 1950.) KRÄMER. 6212

**Alphons Schoblik**, *Eigentümlichkeiten der italienischen Majolikawandplatten*. Vf. gibt einen kurzen Überblick über die Standorte, Aufbereitungs- u. Arbeitsverf. der italien. Fabriken. An Hand von Mikrophotographien zeigt er dann die Eigenart der dort gefertigten Glasuren mit Zinnoxid oder Arsenik als Trübungsmittel u. stellt fest, daß die Oberfläche entweder eine einheitliche Glasschicht ist oder ihre Glätte u. ihren Glanz durch das Zusammenschmelzen der einzelnen Frittekörner erhält. Die letztere Art ist gegen Haarrißbldg. u. Abblättern bes. unempfindlich. Unter bestimmten Ofenbedingungen (Rundofen anstatt Kanalmuffelofen) ergibt sich die Notwendigkeit der Änderung des Säuregeh. der Glasurmasse, um eine Auflösung des Scherbens u. dadurch bedingte Gasentw. zu vermeiden. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83. 161—63. 5/5. 1950.) KÜHNERT. 6216

**A. B. Kalinowskaja**, *Zur Frage des Begriffs der Feuerbeständigkeit*. An Hand des Schmelzdiagramms des Syst.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  wird die Feuerbeständigkeit von SEGEE-Kegeln aus diesen beiden Komponenten besprochen. Durch besondere Verss. mit nachträglicher mkr. Best. des Glasgeh. der gebrannten Kegel wurde ermittelt, wie die Feuerbeständigkeit mit der Menge der im Kegel enthaltenen geschmolzenen Anteile u. der hierdurch bedingten Verformbarkeit zusammenhängt. Außerdem wurden noch besondere Modellverss. durchgeführt. Es wurden aus gesiebten Quarzkörnern u. geeigneten organ. Bindemitteln Kegel geformt u. durch Erhitzen bis zu 120° ihre „Feuerbeständigkeit“ geprüft. Zugleich wurde durch spezielle Messungen auch ihre Verformbarkeit bestimmt. Vf. kommt zu folgenden vorläufigen Ergebnissen: Die Feuerbeständigkeit keram. Massen, wie sie mit Hilfe von Brennekegeln genormter Dimensionen ermittelt wird, ist diejenige Temp. der Erweichung, bei der die Zähigkeit des heterogenen Syst. bis zur Größenordnung von  $n \cdot 10^7$  poise erniedrigt wird. Diese Zähigkeit tritt ein unter gleichzeitiger Bldg. von fl. Phase von bestimmter Menge u. entsprechender Zähigkeit. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 15. 75—78. Febr. 1950.) KORDES. 6218

**Friedrich Kraus**, *Über thermisch-mechanische Beanspruchungen feuerfester Ausmauerungen in Zementdrehöfen*. Es wird bes. die Erscheinung des Verbrauches der Drehofenfutter durch das Abspringen der Köpfe der Magnesitsteine des Futters untersucht. Eine Annäherungsrechnung zur Vorausbest. der zulässigen Erwärmungen u. Abkühlungen wird angegeben, wobei plötzliche Abkühlungen des Ofens als bes. gefährlich bezeichnet werden. — Kurvenbilder u. Zahlentafeln. (Radex-Rdsch. 1949. 208—19. Okt. Gmunden, Portlandzementfabrik H. Hatschek.) GEBAUER. 6222

**W. Gründer und S. Tabbah**, *Der Einfluß der Feinheit auf die Anfangs- und Endfestigkeiten von Portland-Zement*. An Hand von Verss. wird festgestellt, daß die Feinmahlung des Zementes nur die Anfangsfestigkeiten, nicht aber die Endfestigkeiten steigert. Durch Zugabe einer Feinstfraktion zu einem Normalzement ist keine Festigkeitssteigerung zu erreichen. (Zement-Kalk-Gips 3. 67—71. April 1950. Belgrad [Jugoslawien] u. Damaskus [Syrien].) K. SEIDEL. 6222

**H. Korth**, *Der Leichtkalkbeton „Turrit“*. Überblick über Herst., Eig. u. Anwendungsgebiete des 1929 entwickelten Baustoffs. (Neue Bauwelt 4. 626—28. 3/10. 1949. Berlin, Bautechn. Untersuchungsamt.) HEINRICH. 6224

**A. Kruls**, *Löschkalk-Pflaster-Bindemittel*. Stellungnahme zu der C. 1950. II. 94 ref. Arbeit von JÜNGST. (Zement-Kalk-Gips 3. 53. März 1950. München.) K. SEIDEL. 6226

**Otto Graf**, *Über Baustoffe und Bauteile aus Trümmern*. Es wird ein Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten von Trümmermassen bei der Herst. von Schüttbeton, Bausteinen (Vollsteinen, Hohlblocksteinen u. Deckensteinen) u. Fertigbetonbalken gegeben. Richtlinien über die Zus. u. die Zerkleinerung des Rohgutes werden mitgeteilt (Abb. u. Kurvenbilder). Gewarnt wird vor gipsreichem Gut, das auszusondern ist u. dann

gesondert erfolgreich verarbeitet werden kann (verwendete Bindemittel: ein Weißkalk mit 74% CaO u. ein Wasserkalk mit 61,3 (%) CaO, 4,8 MgO, 6,3 SiO<sub>2</sub> u. 2,6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (Bauwirtschaft (Ausg. A) 1949. Mitt. dtsh. Studienges. Trümmerverwert. Nr. 24. 170—74. Okt. 1949. Stuttgart.)

GEBAUER. 6228

**Western Electric Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Frank B. Hodgdon,** Naperville, Ill., V. St. A., *Bleiborsilicatemail.* Eine Schlickerzus. besteht aus 100 (Gewichtsteilen) einer Fritte aus 35,7 (Gewichtsteilen) Flint, 19,6 Mennige, 30,9 Borsäure, 6,6 Borax, 5,8 KNO<sub>3</sub>, 0,9 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 Kobaltoxyd u. 2,5 SrCl<sub>2</sub>, 2 koll. Ton, 2 MgO u. 9 ZrSiO<sub>4</sub>. Für den Fall der Wahl einer geringeren Menge Mennige in der Frittenzus., z. B. 14,6, bleiben die anderen Frittenzusatzmengen bestehen, SrCl<sub>2</sub> kann dann je nach Wahl zwischen 2—5 (Gew.-%) der ganzen keram. Schlickerzus. zugegeben werden. (Can. P. 463 249 vom 14/12. 1946, ausg. 14/2. 1950.)

BEWERSDORF. 6213

**National Lead Co.,** New York, N. Y., übert. von: **William J. Baldwin,** Snyder, N. Y., V. St. A., *Trübungsmittel für Email.* Zur Herst. eines ZrO<sub>2</sub> enthaltenden Emailtrübungsmittels, das zur Mühle zugesetzt wird, werden ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Temp. von mehr als 1600° F (871° C), bes. bei 2000° F (1093° C) erhitzt u. das Reaktionsprod. fein gemahlen. So werden z. B. 53,5 (Gewichtsteile) Amblygonit, 54,5 Al(OH)<sub>3</sub> u. 22,4 ZrO<sub>2</sub> gemischt u. auf 2000° F (1093° C) erhitzt. Das feingemahlene Reaktionsprod. wird einer Emailfritte folgender Zus. zur Mühle zugesetzt: 30 (%) SiO<sub>2</sub>, 14 ZrO<sub>2</sub>, 0,1 TiO<sub>2</sub>, 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 ZnO, 8 CaO, 2,5 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 18 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 F, 2 K<sub>2</sub>O, 13 Na<sub>2</sub>O. Die Trübkraft des Mittels ist höher als die bekannter ZrO<sub>2</sub> enthaltender Trübungsmittel. (A. P. 2 500 231 vom 20/11. 1945, ausg. 14/3. 1950.)

MARKHOFF. 6213

**General Motors Corp.,** Detroit, Mich., V. St. A., *Keramisches Erzeugnis.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird mit einem Flußmittel, z. B. einem Phosphat zweiwertiger Leichtmetalle, u. einem Bindemittel, wie Ton oder Kaolin, u. gegebenenfalls hydratisiertem Magnesiumsilicat, (MgO)<sub>3</sub>·(SiO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O vermischt, geformt u. bei Temp. zwischen 1440 u. 1540° zu einem dichten Körper gebrannt. Die Erzeugnisse haben etwa folgende Zus. 81,7—87,5 (%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,2—2,9 MgO, bis 4,2 CaO, 2,7—4,2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> u. 1,7—11,7 SiO<sub>2</sub>. Die Erzeugnisse können z. B. als Zündkerzenisolatoren, Hochfrequenz- u. Hochtemperaturisolatoren oder Schleifkörper verwendet werden. (Schwz. P. 265 785 vom 24/11. 1947, ausg. 1/4. 1950. F. Prior. 1/2. 1940.)

REINHART. 6219

**Standard Chemical Co. Ltd. und George Miller Thomson,** Canada, *Herstellung mikroskopischer Kristalle bei der Hydratisierung von gebranntem Kalk usw.* Das zerleinerte Material wird mit einer Menge W. vermischt, die zur Hydratisierung, zur Ausfüllung der Poren u. zur Umhüllung der Teilchen genügt, u. einem Druck ausgesetzt, der durch Zentrifugalkraft erzeugt wird. Beträgt der durch die Zentrifuge entwickelte Druck mindestens 2,75 kg/cm<sup>2</sup> u. der Kp. des Gemisches mindestens ca. 130°, so entsteht ein ganz feinkristallin. Kalkhydrat. — Auch Oxyde von Ba, Sr, Na u. K, sowie Ca-Silicate können auf diese Weise mikrokristallin hydratisiert werden. (F. P. 951 049 vom 1/8. 1947, ausg. 13/10. 1949. Can. Prior. 5/7. 1946.)

DONLE. 6227

**Consolidated Paper Co., Ltd.,** Montreal, übert. von: **Horace Freemann,** Three Rivers, Quebec, Can., *Herstellung einer wasserdichten Straßenbauuntergrundfläche.* Ton wird mit trockner Sulfitablaugung trocken vermischt. Von dieser M. werden 10 (Teile) mit 90 einer feuchten Mineralgerüstmischung (6—10% W.) innig vermengt. Die Mischung wird auf die zu bebauende Straßenstrecke gebracht u. durch Walzen verdichtet. (Can. P. 462 490 vom 3/7. 1945, ausg. 17/1. 1950.)

BEWERSDORF. 6231

**Canadian General Electric Co., Ltd.,** Toronto, Ontario, Can., übert. von: **Thomas D. Callinan,** Pittsfield, Mass., USA., *Mit Zinnoxid imprägniertes Asbestpapier.* Biegsames Asbestpapier aus 20—30 (Teilen) koll. Ton u. 70—80 Asbestfasern wird mit einer wss. Lsg. von α-Zinnoxid imprägniert. Das behandelte Papier wird auf 60—100° erhitzt, wodurch das α-Zinnoxid in β-Zinnoxid umgewandelt wird. Da so im Endprod. die Asbestfasern sehr fest miteinander verkittet sind, weist das Papier höhere Zugfestigkeit u. verbesserte dielektr. Eigg. auf. (Can. P. 463 401 vom 26/9. 1945, ausg. 28/2. 1950.)

BEWERSDORF. 6235

**Carborundum Co.,** Niagara Falls, übert. von: **Norman P. Robie,** Lewiston, N. Y., V. St. A., *Schleifmassen,* die als Bindemittel polymerisierte Ester aus ungesätt. Alkoholen u. Dicarbonsäuren, z. B. polymerisiertes Diallylphthalat, enthalten. (A. P. 2 496 234 vom 15/5. 1944, ausg. 31/1. 1950.)

FABEL. 6239

Ad. Lecrenier et P. Gihard, La vie du verre. 2e druk. Liège: Georges Thone. 1949. (191 S. m. 14 Abb. u. Tafeln.) fr. 100.

P. Marson, Glass and Glass Manufacture. London: Pitman and Sons. 1949. (X + 145 S.) s. 3 d. 6.

**VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.**

**W. M. Fridland, Wiesen-Steppen-Bergböden im inneren Dagestan.** Die Böden von Dagestan sind nicht dem Typ der kastanienbraunen Böden, sondern einem besonderen Typ der Wiesen-Steppen-Böden zuzurechnen. Sie haben einen hohen Geh. an austauschbaren Basen. Sie bilden sich unter klimat. Bedingungen, bei denen die Verdunstung die Niederschläge übertrifft. Roggen u. Gerste gedeihen gut auf ihnen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 695—97. 1/2. 1950. Dokutschajew-Bodeninst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) JACOB. 6300

**B. S. Navalkar und F. R. Bharucha, Untersuchungen über die Ökologie von Mangroven.** 5. Mitt. *Chemische Faktoren des Mangrovebodens.* Es wird der Einfl. der chem. Zus. der Mangroveböden auf die auftretenden Pflanzenassoziationen untersucht. Die  $p_H$ -Werte zeigen, daß der Boden mit der *Avicennia alba*-Assoziation neutral bis schwach sauer ist u. daß keine großen Unterschiede in den  $p_H$ -Werten der Böden unter *Sesuvium Portulacastrum* u. *Suaeda fruticosa* bestehen. Der Mangroveboden ist gleichmäßig reich an Calciumcarbonat, entweder infolge der Anwesenheit von Muscheln oder des Calciumgeh. von Seewasser. Der Chloridgeh. der Mangroveböden schwankt mit den Jahreszeiten. Die Schwankungen sind regelmäßig u. in den verschied. Bodentiefen ähnlich. Der Chloridgeh. unter verschied. Mangrovearten ist charakterist. u. bestätigt die verschied. Stadien der Succession. Trotz seiner stauenden Nässe u. der sich daraus ergebenden schlechten Durchlüftung häuft der Mangroveboden nicht bes. viel Humus an, wahrscheinlich weil die sich zersetzende organ. Substanz durch die Gezeiten weggespült wird. Das Verhältnis C/N ist eng u. während des ganzen Jahres gleich. (J. Univ. Bombay [N. S.] 18. Nr. 3. Sect. B 17—35. Nov. 1949.) JACOB. 6304

**Paul H. Struthers und Dale H. Sieling, Die Wirkung organischer Anionen auf die Phosphatfällung durch Eisen und Aluminium unter Einfluß des  $p_H$ .** Untersucht wurde der Einfl. auf Phosphatfällung bei wechselndem  $p_H$  von neun Anionen (dl- $\alpha$ -Alanin, dl-Asparagin, Citronen-, dl-Milch-, dl-Äpfel-, Malon-, Oxal-, Bernstein-, dl-Weinsäure). Im stark sauren  $p_H$ -Bereich waren am wirksamsten: Citronen-, Oxal-, Wein-, Malon-, Milchsäure. Citrat verhinderte am wirksamsten die Phosphatfällung mit Fe u. Al. Die Wirksamkeit des Anions ist auch von dessen Struktur (Einfl. von Amino-, Hydroxyl-, Carboxylgruppe u. Kettenlänge) abhängig. (Soil Sci. 69. 205—13. März 1950. Massachusetts Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6304

**Alois Hausner, Die Notwendigkeit der Teichdüngung.** Zur Erhöhung der Ertragsfähigkeit werden dem Teichboden im Frühjahr Kalk u. Superphosphat, z. B. 1,5—2,0 dz Superphosphat je ha, zugeführt. (Allg. Fischerei-Ztg. 75. 147—48. 15/3. 1950.) SCHAPER. 6304

**W. G. Alexandrow, Die Rolle der Silicatlagerung bei der Mobilisierung des Kaliums im Boden und die Erhöhung der Ernte bei Sommerweizen und Mais.** Die Mikroorganismen des Bodens sind befähigt, die Silicate des Bodens zu zerlegen unter Umwandlung von K aus der von höheren Pflanzen nicht aufnehmbaren Form in eine aufnehmbare. Die Silicatlagerung ist aus dem Boden isolierbar u. lassen sich an Stelle von K-Dünger verwenden, u. zwar nicht nur durch Eintragen in den Boden, sondern auch durch Behandlung der Saat. Auf gewöhnlichen Schwarzerdeböden mit Sommerweizen u. Mais durchgeführte Vegetationsverss. sowie Laboratoriumsverss. zeigten eindeutig, daß die Wrkg. von Silicatlagerung auch der von großen Mengen K-Dünger nicht nachsteht, sie vielleicht sogar übertrifft. — Zahlenangaben u. theoret. Erklärungen der Wirkung. (Доклады Всесоюзной ордена Ленина Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Ber. Allunions landwirtsch. (Lenin-Orden) Lenin-Akad.] 14. Nr. 12. 12—19. Dez. 1949. Kuibyschew, Landw. Inst.) v. PEZOLD. 6306

**H. P. Cooper, Einfluß der Energieeigenschaften von einigen Pflanzennährstoffen auf Verfügbarkeit, Absorptionsgeschwindigkeit und Intensität gewisser Oxydations-Reduktions-Reaktionen.** Die selektive Anhäufung von Nährstoffen durch Pflanzen dürfte zusammenhängen mit der Inaktivierung überschüssiger Elemente in unlösl. Verb. (Malate, Oxalate, Pectate). Einige Legumen u. Nachtschattengewächse häufen Ca u. Cl u. schließen Si aus; Gräser akkumulieren K u. Si u. schließen Ca aus. Sehr wahrscheinlich sind einige Funktionen der verschied. Pflanzennährstoffe von ihren Energieeigg. u. ihrer Fähigkeit zu Oxydations-Red.-Rkk. bei bestimmten Energieniveaus abhängig. Die selektive Akkumulation von Mg u. P in Saaten, Früchten, Wurzeln u. anderen Speichergeweben dürften in Beziehung stehen zur Energiestabilität der P-Verb. (bes.  $Mg_2[PO_4]_2$ ). Die Hauptfunktionen der sek. Nährelemente dürfte in einer Steigerung der Zersetzungsspannung wss. Lsgg. bestehen. — 61 Literaturzitate. (Soil Sci. 69. 7—39. Jan. 1950. South Carolina Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6308

**N. Atanasiu, Die „Anwelkmethode“ kritisch betrachtet.** Bei der vom Vf. vorgebrachten Kritik an der Anwelkmeth. von ARLAND (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde, 1933)

werden die dem Verf. zugrunde liegenden Arbeitshypothesen als unvereinbar mit den bisherigen Erkenntnissen der Pflanzenphysiologie u. Bodenkunde bezeichnet. Die Kritik bezieht sich auf folgende Punkte: 1. Festsetzung der höchsten Nährstoffgaben auf 32 kg N, 54 kg  $P_2O_5$  u. 80 kg  $K_2O$  je ha. 2. Herabsetzung der Transpiration durch die günstigste Düngungskombination. 3. Übertragbarkeit des Verh. junger Pflanzen bzgl. der Transpiration auf das Verh. älterer Pflanzen. (Dtsch. Landwirtsch. 4. 11—13. Jan./Febr. 1950. Berlin.)

RABIUS. 6308

A. Arland, *Entgegnung auf Dr. N. Atanasiu: „Die Anwelkmethode“, kritisch betrachtet.* In der Erwiderung zur Kritik von ATANASIU (vgl. vorst. Ref.) wird von Vf. richtiggestellt, daß seine Anwelkmeth. nicht auf „Arbeitshypothesen“, sondern auf experimentellen Ergebnissen beruht, wonach eine Senkung der Transpirationswerte u. eine günstige Beeinflussung des Ertrages durch Düngung gefunden wurde. Die in früheren Arbeiten angegebenen Düngergaben waren nur als Durchschnittswerte gedacht. Ferner hatte sich eine weitgehende Übereinstimmung der Transpirationswerte von im Vierblattstadium befindlichen Getreidepflanzen mit den Werten der älteren Pflanzen gezeigt. (Dtsch. Landwirtsch. 4. 13—16. Jan./Febr. 1950. Leipzig.)

RABIUS. 6308

D. S. Kettle, *Die Wirkungsgeschwindigkeit insekticider Sprays und Niederschläge und ihre Anwendung zur Abschätzung der biologischen Wirksamkeit von BHC, DDT und Pyrethrum.* Die Wirkungsgeschwindigkeit von Sprays u. Ndd. insekticider Mittel wird stark von zwei Faktoren beeinflußt, einmal von der Dauer u. der Intensität der Beleuchtung, der die Hausfliegen vor der Behandlung ausgesetzt waren, zum andern von dem Verhältnis der Geschlechter der behandelten Population. Die beiden Geschlechter sind verschied. stark anfällig. Die Wirkungsgeschwindigkeit ist der Insekticidmenge proportional, so daß es möglich ist, den Geh. einer Lsg. von unbekannter Konz. dadurch zu bestimmen. Lsgg. mit gleichem Geh. an p.p'-DDT (hergestellt aus reinem p.p'-DDT) wirken besser, als solche aus techn. DDT (80% p.p'-DDT). Die Wrkg. von DDT ist größer, wenn es in Form einer Suspension anstatt in Form einer Lsg. in KW-stoffen angewandt wird. Bei Suspensionen tritt zu der Kontaktwrkg. noch die Fraßgiftwrkg. hinzu. (Bull. entomol. Res. 40. 403—29. Dez. 1949. Berkhamsted, Herts., Cooper Technical Bureau.)

LAPP. 6312

A. Guillaume, *Über die Anwendung von Insektifugen zum Schutz der Bienen bei antiparasitären Maßnahmen.* Mischungen von Insekticiden u. Insektifugen, um die Pflanzenschädlinge zu vernichten u. die Bienen nur fernzuhalten, haben sich nicht bewährt, da die Obstbaumblüten nicht genügend befruchtet werden. Vf. empfiehlt, selektive Insekticide zu suchen, die für Bienen unschädlich sind. (Prod. pharmac. 5. 19—21. Jan. 1950.)

NEUWALD. 6312

Wolfdietrich Eichler, *Giftpulver und Trägerstaub in der Flugzeugstäubung zur Malaria-bekämpfung.* Streugemisch besteht aus Gift u. Verteilerstoff. Giftteilchen sollen lange auf dem W. schwimmen, Verteilerstoff (meist Straßenstaub) soll zunächst gleichmäßiges Ausstreuen des Giftes ermöglichen u. dann absinken. Geringe Ölzusätze (höchstens bis 5%) verbinden Giftersparnis mit längerer Wirkungsdauer. (Anz. Schädlingskunde 22. 167—69. Nov. 1949. Leipzig, Univ.)

DÖHNING. 6312

Ss. F. Wjaskowa, *Die Wirksamkeit von „SK-9“ bei Versuchen zur Bekämpfung von Hämosporidiosen.* „SK-9“, dessen akt. Bestandteil chloriertes Terpentin ist, besitzt acaricide (milbentötende) Kontaktgiftwirkung. Es wird als 1—3% ig. wss. Emulsion in Form wiederholter Abreibungen oder Bäder angewandt, wodurch Hämosporidien übertragende Zecken u. Milben abgetötet werden. Die vorgeschriebenen Dosen sind für Haustiere ungiftig. (Ветеринария [Tierheilkunde] 27. Nr. 3. 14—17. März 1950. Moskau, Städt. Veterinärabt., Wiss. Forschungslabor. für Tierhygiene.)

K. MAIER. 6312

M. C. Mossop, *Frucht- und Melonenfliegen.* Bekämpfung mit Na-Silicofluorid oder mit Bleiarsenat oder mit chlorhaltigen Insekticiden, wie DDT. (Rhodesia agric. J. 46. 421—23. Nov./Dez. 1949. Salisbury, Entomolog. Labor.)

LIEBNER. 6312

Dorothy M. Evans, *Schutz von Büchern gegen Insekten.* Schädlinge werden am besten durch Vergasen abgetötet ( $CS_2$ , HCN, Dichloräthylen,  $CCl_4$ ,  $CH_3Br$ ,  $HCOOCH_3$ ,  $CH_3O$ , KW., Chlorpikrin. Zum Impagnieren nimmt man eine Methanolsg. von 2%  $HgCl_2$ , 2,5% Phenol u. etwas Schellack. (Pharmac. J. 164. [4] (110.) 130. 18/2. 1950.)

HOTZEL. 6312

Enrico Romano, *Messung der Verdampfung von aktiviertem und normalem Schwefel am Licht.* Normaler u. durch Schwarzfärbung aktivierter Schwefel wurden bei 35, 50 u. 70° mit künstlichem Tageslicht bestrahlt. Dabei zeigten die aktivierten Proben eine Verdampfung, welche 2-, 10- u. 5 mal so groß war wie bei n. Schwefel. Belichtungszeit 24 Stunden. Aktivierter Schwefel ist somit wirksamer bei der Bekämpfung von Reben-schädlingen. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 3. 1049—57. 1949. Rom, Landwirtschaft. Vers.-Station.)

GRIMME. 6312

**Aloys Fr. Wilhelm**, *Kolloidaler Schwefel und Netzschwefel*. Stellungnahme zu einer Rundfrage (vgl. Weinbau, wiss. Beih. 3. [1949.] 255). In Jahren, in denen Oidium stark auftritt, genügen weder die fl. Kolloidschwefel in der üblichen Konz. noch der gelbe Weinbergschwefel bei 2—3 maliger Anwendung, um bei anfälligen Traubensorten Oidiumschäden zu verhüten. Die bisher vorliegenden deutschen Netzschwefelpräpp. sind nicht anders zu beurteilen als die Kolloidschwefel. (Weinbau, wiss. Beih. 4. 1—10. Febr. 1950. Freiburg i. Br., Staatl. Weinbauinst.) KIELHÖFER. 6312

**W. Holz**, *Befriedigen Gelspritzmittel bei der Bekämpfung des Frostspanners (Cheimabotia brumata)?* Die abtötende Wrkg. fast sämtlicher Gelspritzmittel ist unzureichend. Vf. empfiehlt dennoch Beibehaltung der Winterspritzung mit Gelspritzmitteln unter Zusatz eines Kontaktinsektizids (etwa E 605). (Schädlingsbekämpfung 42. 8—10. Jan. 1950. Oldenburg, Pflanzenschutzamt.) DÖHLING. 6312

**H. Gäbler**, *Erfahrungen bei der Anwendung des Giftpspritzringes gegen Kiefernspinner und Nonne*. Mittels DDT-Spritzmitteln hergestellte Ringe sind ausreichend u. lange genug wirksam, um Kiefernspinner u. Nonne zu bekämpfen. Vf. stellte auch Verss. an über Schädigungen der Fichten- u. Kiefernadeln durch DDT-Spritzmittel. Zumindest die jungen Maitriebe wurden geschädigt. (Forstwirtsch.-Holzwirtsch. 4. 106—08. 1/4. 1950. Dresden.) LIEBNER. 6312

**F. Hüter**, *Moderne Nagelvertilgungsmittel*. Vf. beschreibt die Giftwrkg. des  $\text{FCH}_2$ ,  $\text{COONa}$ , des Tetramethylendisulfotetramins, eines Diazoniumsalzes des Thioharnstoffs, des  $\alpha$ -Naphthylthioharnstoffes, des p-Nitrophenyldiäthylmonothio phosphates, des 3-( $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -acetyl)-äthyl-4-oxycumarins sowie des Thalliumsulfates, des  $\text{BaCO}_3$  u. des Zinkphosphides. (Anz. Schädlingskunde 23. 49—51. April 1950. Frankfurt a. M., Chemotherapeut. Forschungsinst. Georg-Speyer-Haus u. Biol. Inst.) LIEBNER. 6312

**A. Claus**, *Zur Wühlmausfrage*. An chem. Bekämpfungsmitteln wirken  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$ - u.  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ -haltige Mittel am besten. (Schädlingsbekämpfung 42. 4—7. Jan. 1950. Moorim i. Oldb., Feldmausstat.) DÖHRING. 6312

**Glenn G. Lewis, G. O. Baker, und R. S. Snyder**, *Phosphatfixierung in Kalkböden*. Grad der Fixierung u. Verfügbarkeit von Superphosphat, geschmolzenem u. gefälltem Tricalciumphosphat auf Ca-Boden wurde experimentell untersucht. Resultate: Innerhalb 24 Stdn. nach Zugabe tritt eine Red. der Verfügbarkeit ein. Das Niveau des verfügbaren P in Ca-Böden war mit wasserlösl. P-Düngern höher als mit citratlöslichen. Verfügbares  $\text{P}_2\text{O}_5$  wurde hierbei nach der  $\text{CO}_2$ -Extraktionsmeth. ermittelt. Citratlösl. P-Dünger vermehrten nicht das Pflanzenwachstum. Die Anwendungszeit der wasserlösl. Dünger war in Ca-Böden nicht wichtig. (Soil Sci. 69. 55—62. Jan. 1950. Idaho Agric. Exp. Stat.) SCHEIFELE. 6324

**H. C. Long und Winfried E. Branchley**, *Suppression of Weeds by Fertilizers and Chemicals*. 3rd ed. London: Crosby Lookwood and Son. 1949. (96 S.) s. 7 d. 6.

**E. Perrot**, *Manuel de Phytopharmacie*. Paris: Masson & Cie. 3 Bd. 1. Bd.: E. Perrot, Généralités. La Phytopharmacie et le pharmacien. 1948. (628 S. m. 8 Kart.) fr. 850.—. 2. Bd.: G. Valette et R. Cavier, Les parasites ou déprédateurs animaux. — L. Lutz, Les parasites d'origine végétale. 1948. (360 S. m. 155 Fig.) fr. 650.—. 3. Bd.: R. Fabre et Y. Raoul, Les produits utilisés en Phytopharmacie. 1949. (410 S. m. 68 Fig.) fr. 900.—.

## VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

**V. Rémond**, *Die Cowper in der metallurgischen Industrie Frankreichs*. Umfassender Überblick mit Diskussion. (Rev. Métallurg. 47. 365—87. Mai 1950.) HABELL. 6370

**B. P. Mulcahy**, *Der Kupföfen, Einsatzstoffe und Betrieb*. Um 100 t eingesetztes Eisen zu schm., werden 105 t Luft, 16 t Koks u. 4 t Kalkstein in den Ofen eingebracht. 8 m<sup>3</sup> Luft/kg Koks ist die n. Windmenge. Verbrennungsgleichungen, Ablauf der Verbrennung u. Bedeutung von Mengen- u. Druckmessung werden behandelt. In Abbildungen ist die Brückenbildg. über den Düsen u. zum Vgl. der Schacht eines Heißwindofens ohne Schlackenbrücken dargestellt; Vorteile des Heißwindofens werden gestreift. Bis zu 1500 mm Durchmesser soll der Düsenquerschnitt 25%, darüber 15—25% des Ofenquerschnitts sein. Eine 2. Düsenreihe mit kleinerem Querschnitt als die Hauptdüsen soll 250—300 mm höher liegen. In diesem Fall muß das Koksbett erhöht werden, um Oxydation des Eisens zu vermeiden. Das Futter über den Oberdüsen brennt stärker aus, wenn sich eine höhere Temp. im Ofen einstellt. Beim Gleichwindofen sind nach gleichem Schema 3 Düsenreihen angeordnet, von denen jede im Wechsel zum Freischmelzen geschlossen wird. Mit Ausnahme letzterer Möglichkeit gibt 1 Düsenreihe gleich gute Ergebnisse wie das Schmelzen mit mehreren Reihen. Vortrocknung des Windes vermeidet den Wärmearaufwand zur Dissoziation des W. u. eine Verschlechterung der Eigg. des Eisens durch gelösten  $\text{H}_2$ . Dennoch kann bei exakter Ofenkontrolle auf die Trocknung verzichtet

werden. Jeder Ofen befindet sich bei einer bestimmten Windmenge u. Schmelzleistung im optimalen Betriebszustand; von kleinen Veränderungen der Windmenge zur Korrektur des C-Geh. abgesehen (größere Windmenge ergibt weniger C, kleinere mehr C im Rinneneisen), soll ein Ofen stets in dem Bereich der für ihn gültigen Schmelzleistung gefahren werden. (Vgl. auch C. 1950. I, 1400.) (Foundry 78. Nr. 3. 74—77. 198—202. März 1950. Indianapolis, Fuel Res. Labor. Inc.) KRÄMER. 6370

Otto Günthner, *Konstruktive und wärmetechnische Fragen des Heißwindkupolofens*. (Neue Giesserei 37. [N. F.] 3.) 205—09. Juni 1950. Hilden.) BÜLTMANN. 6370

W. Oelsen, *Probleme der metallurgischen Forschung und ihre Anwendung im Gießereiwesen*. Behandelt werden die Löslichkeit der Oxyde in Fe-Schmelzen, ihre Beeinflussung durch die metallurg. Rkk., die Entschwefelung durch Hochofenschlacke verschied. Basizität u. ihre Anwendung auf den Kupolofen sowie die Grundlagen der Entphosphorungsreaktion. (Neue Giesserei 37. [N. F.] 3.) 185—89. 18/5. 1950. Clausthal.) HABEL. 6382

Albert Portevin und Marc Dannenmüller, *Seigerungserscheinungen in Legierungen. Ihre Anwendung auf die Metallurgie der Nichteisenmetalle*. Als die drei Hauptfaktoren, die die Seigerungen in Metalllegierungen beeinflussen, werden erörtert: das Erstarrungsintervall, die Abkühlungsgeschwindigkeit, welche die Dauer des Durchlaufens des Erstarrungsintervalls bestimmt, u. die Kristallarten. Es werden Seigerungserscheinungen, bes. der Beginn u. das Ende der Erstarrung in verschied. Metalllegierungen u. ihre techn. ausnutzbare Bedeutung für die Metallherst. erörtert. Besprochen wird die Ausscheidung von Ag aus Roh-Pb, die Entfernung von Fe aus Fe-Sn-Zwischenlegierungen bei der Herst. von Sn, bes. die Bldg. von FeSi bei Si-Zusatz zu den Fe-Sn-Zwischenlegierungen, die Behandlung von alten Antifraktionslegierungen (Sn-Pb-Cu-Sb), die Behandlung von *Alpac* (eutekt. Al-Si-Legierung mit 13% Si), die Entfernung von Bi aus Pb durch Zusatz von Ca, Mg + Ca oder Mg + Ca + Sb sowie die Reinigung von Zn-Pb-Fe-Abfällen. (Rev. Métallurg. 47. 104—18. Febr. 1950.) HOCHSTEIN. 6388

Erich Gerold und Karl Trachte, *Das Verhalten von Stahl St 37 im Gebiet der Zeitfestigkeit*. Bei der Unters. der Zusammenhänge zwischen dem prakt. verformungslosen Dauerbruch bei geringer schwellender Überbelastung auf Zug im Gebiet der Zeitfestigkeit u. dem mit starker Verformung verbundenen Zugvers. ergab sich sowohl in bezug auf das Bruchaussehen als auch hinsichtlich der Gleichmaßdehnung u. Einschnürung ein stetiger Übergang vom reinen Schwindungs- zum üblichen Zerreißbruch. Der ansteigende Ast der WÖHLER-Linie verläuft bei zunehmender Beanspruchung u. abnehmender Anzahl der ertragbaren Lastspiele weniger steil u. erreicht die Werte des Zugversuches. Bei Biegewechselverss. können derartige Zusammenhänge mit dem Biegevers. nicht bestehen. Der ansteigende Ast der WÖHLER-Linie verläuft bei halblogarithm. Darst. geradlinig bis zu der nach ca. 1000 Lastspielen erreichten höchsten Beanspruchung weiter, die ca. 45% über der n. Biegefestigkeit liegt. Während die bei Zug- u. Zugschwellbeanspruchung auftretenden Verformungen zunehmen, heben sie sich bei Wechselbeanspruchungen (Biege- oder Zug-Druck-Beanspruchungen) auf. Hierauf beruht das unterschiedliche Aussehen der WÖHLER-Linie im Gebiet der Zeitfestigkeit für die beiden genannten Arten der Beanspruchung. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 175—79. Mai/Juni 1950. Dortmund, Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen.) HABEL. 6408

Alfred Drozd, Erich Gerold und Ernst Hermann Schulz, *Der Einfluß von wechselnden und von schlagartigen Überbelastungen auf die Lebensdauer von Stahl bei Biegewechselbeanspruchung*. Es konnte bes. gezeigt werden, daß eine langsamere Stoßfolge den Werkstoff stärker schädigt als eine schnellere. Ein durch Wechselbeanspruchung trainierter Werkstoff erwies sich auch gegen stoßartige Überbelastungen widerstandsfähiger. — Diskussion. (Arch. Eisenhüttenwes. 21. 181—89. Mai/Juni 1950. Dortmund.) HABEL. 6408

H. de Leiris, *Das Zerreißen von unter Druck stehenden Körpern*. Das Reißen von unter hohem Druck stehenden metall. Körpern, wie Gasbehältern oder Granaten, wird stark von der Sprödigkeit des Metalls beeinflusst. Eine weitere Beeinflussung kann durch Unvollkommenheiten bei der Herst. u. durch Alterung bedingt werden. Es werden die verschied. Formen der Rißbildg. u. Sprengstücke in Abhängigkeit von den mechan. Eig. der Behälter (Elastizität) besprochen. (Rev. Métallurg. 47. 19—28. Jan. 1950.) HOCHSTEIN. 6408

G. Björling, *Das elektrothermische Zinkgewinnungsverfahren der St. Joseph Lead Co.* Nach kurzem Überblick über die Entw. der elektrotherm. Zn-Gewinnung wird das Verf. der ST. JOSEPH LEAD CO. näher erläutert. Das Ausgangsmaterial, das bis 1947 in gewöhnlichen HERBESHOFF-Öfen geröstet wurde u. seither in 2 FLASH-Öfen vom Typ COMINCO (TRAIL) geröstet wird, besteht vorwiegend aus Konzentraten aus dem Staat



New York u. enthält 55 (%) Zn, 0,4 Pb, 0,3 Cu, 0,16 Cd, 8 Fe, 1,7 SiO<sub>2</sub>, 0,8 CaO + MgO u. 32,7 S. Die Röstgase werden in einer Kontaktanlage auf H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verarbeitet. Das Röstgut wird bei 1600° auf geraden, 1—1,5 m breiten DWIGHT-LLOYD-Apparaten gesintert. Zu 100 (Teilen) Röstgut werden auf dem Sinterapp. 260 Rückgut, 5 Quarzsand, 17 Koks, 7,5 Rückstände aus den Zn-Öfen u. 16 Flugstaub aufgegeben. Die Flugstäube von Röstung u. Sinterung werden mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelaugt. Der Rückstand, der vorwiegend aus PbSO<sub>4</sub> besteht, geht in die Pb-Hütten; das Cd wird aus der Lsg. gefällt u. nach Eindampfen der Restlsg. werden die ZnSO<sub>4</sub>-Kristalle in den Röstöfen mit aufgegeben. Der neueste Ofen zur Zn-Erzeugung, der täglich 68,5 t Zn mit 99,94 (%) Zn, 0,01—0,06 Pb, 0,003 Cd u. 0,002 Fe liefert, hat eine lichte Weite von 2,44 m u. eine Höhe von fast 14 m. An 2 Stellen des Schachtes befinden sich in 9,75 m Abstand je 4 Elektroden (300×300 mm), die in jedem Ring parallel geschaltet sind u. mit 260 V gespeist werden. Der Ofen wird kontinuierlich mit einer in einem kleinen Trommelofen auf 750° vorgewärmten Charge beschickt, die zu 69% aus Sinter u. zu 31% aus Koks besteht. Die Rückstände werden am Boden des Ofens durch einen Drehteller ausgetragen. Das Zn wird in einem eigens für den Prozeß konstruierten Kondensator aufgefangen. Das Ausbringen beträgt 90,5%, der Koksverbrauch 0,9 t/t Zn, hiervon 23% für die Sinterung, Rest Reduktionskohle. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 3. 171—72. Mai 1950. Stockholm, Kgl. TH.)

MEYER-WILDHAGEN. 6426

P. Mabb, *Einige kupferreiche Legierungen und ihre Wärmebehandlung*. Die übliche Zus. von Al-Bronze: 9,5—11 (%) Al, bis 1,5 Fe, bis 1 Pb, bis 0,5 Zn. Härten von 855—865°, anlassen bei 640—660°. Zu beachten ist die starke Neigung zum Kornwachstum bei höherer Temperatur. Al erzeugt eine gute Korrosionsbeständigkeit durch einen dichten festhaftenden Oxydfilm. Beizen bei 60—80° in 5—10% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Goldglanz erhält man durch nachfolgendes Eintauchen in 5% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. 1% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Für Federn verwendet man eine Be-Legierung: 1,9—2,2 Be, 0,25—0,75 Co. Co verhindert das Kornwachstum bei höheren Temperaturen. Nach Abschrecken von 800° ist das Material sehr weich u. läßt sich ausgezeichnet bearbeiten. Ausscheidungshärtung bei 300—320° 1—4 Stunden. Wichtig ist die Beachtung einer nicht oxydierenden Ofenatmosphäre, da sich der Zunder sehr schwer entfernen läßt. Gute mechan., elektr. u. therm. Eigg. besitzt eine Legierung mit 0,4—0,75 Cr, maximal 0,10 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bis 0,15 Si. Härten von 900—1000° in Wasser. Nach Kaltbearbeitung Ausscheidungshärtung bei 475°. (Metallurgia [Manchester] 41. 242—47. März 1950.)

STEIN. 6432

—, *Kupfer-Rohrleitungen in Wohnungen, die Ursache für den Lochfraß*. Die Ursache dieser seltenen Erscheinung ist nicht ganz aufgeklärt. Weder die Zus. des Cu noch der Wässer geben einen Anhalt. Hingegen fand man im Inneren der Rohre Überzüge, die von den für den Ziehvorgang benötigten Schmiermitteln stammen, die beim Glühen in reduzierender Atmosphäre nicht ganz beseitigt werden. Diese Überzüge können den Lochfraß einleiten in Wässern, die kein Gegenmittel enthalten, über dessen Natur nur hypothet. Erwägungen angestellt werden. (Metallurgia [Manchester] 41. 271—72. März 1950.)

STEIN. 6432

Friedrich Johannsen und Werner Schwartz, *Über die Abtrennung des Eisens aus arsenidischen Kobaltspeisen*. Die Abtrennung des Fe aus Co-Speisen durch Verschlackung folgt im Schmelzfluß sehr nahe dem Massenwirkungsgesetz, wobei die Rk.  $Fe + CoO \rightleftharpoons FeO + Co$  zugrunde gelegt werden kann. Der As-Geh. hat fast keinen Einfl. auf den Wert der Gleichgewichtszahl, ermöglicht aber eine Herabsetzung der Arbeitstemp. u. damit indirekt eine Verbesserung der Trennung, da mit sinkender Temp. das Gleichgewicht der Umsetzung noch weiter nach rechts verschoben wird. Die Verss. ergaben ferner, daß ein S-Geh. der Speise die Abtrennung des Fe verschlechtert, während sie durch Verwendung bas. Schlacken verbessert werden kann. Eine Betriebsspeise wurde mit größeren Einsätzen im Schmelzfluß oxydiert, wobei ähnliche Bedingungen wie im prakt. Betrieb eingehalten wurden. Es ergab sich, daß im Flammofen mit einem sehr langsamen Ablauf der Umsetzungen u. langen Absetzzeiten gerechnet werden muß, so daß die Durchführung des Verf. in dieser Ofenart ungünstig erscheint. Im Konverter verlaufen die Rkk. sehr schnell in Richtung auf das Gleichgewicht. Bei häufigem Schlackenwechsel ergab sich z. B. eine Fe-Verschlackung von 98,88% bei einem Co-Ausbringen in der Speise von 80,7%. (Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. 3. 138—44. Mai 1950. Clausthal, Bergakad., Inst. für Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie.)

HABEL. 6434

A. Schneider und Henni Stobbe-Scholder, *Über den Aufbau und die technische Herstellung korrosionsfester Magnesium-Mangan-Legierungen*. Bei der Erstarrung von Mg-Mn-Legierungen mit ca. 2—100% Mn bilden sich aus reinem Mn bestehende Primärkristalle. Durch peritekt. Umsetzung dieser Primärkristalle mit der Restschmelze ca. 3° über dem Mg-F. entsteht der Mg-reiche  $\alpha$ -Mischkristall. Die Löslichkeit des Mn in fl. Mg beträgt bei 653° ca. 2% u. steigt rasch mit steigender Temp. an (ca. 6% bei 900°). In festem Mg

zeigt Mn eine stark temperaturabhängige Löslichkeit: maximal ca. 3,5% bei der peritekt. Temperatur. Die Löslichkeit von Mg in festem Mn dagegen ist sehr klein u. liegt wahrscheinlich weit unter 1%. Es wird die Wirkungsweise techn. Maßnahmen untersucht, die bei der Herst. von Mg-Mn-Legierungen zu einer Beseitigung schädlicher Fe-Mengen führt u. damit eine erhebliche Verbesserung der Korrosionseigg. bewirkt. — Schrifttumangaben. (Metall 4. 178—83. Mai 1950. Tettnang/Wttbg. bzw. Karlsruhe; Stuttgart, Max Planck-Inst. für Metallforsch.) HABEL, 6436

—, *Einige physikalische Eigenschaften von Aluminiumlegierungen bei erhöhten Temperaturen.* 19 Al-Legierungen für den Flugzeugmotorenbau werden im Bereich von 20 bis 300° von R. W. POWELL u. M. J. HICKMANN auf Wärmeleitfähigkeit u. elektr. Widerstand u. von C. R. BARBER auf Wärmeausdehnung untersucht. Liegt bei vergüteten Legierungen die Prüftemp. über der Vergütungstemp., so entsteht eine beträchtliche Änderung der Eigenschaften. Bei der Wärmeleitfähigkeit wird ein Zusammenhang mit dem elektr. Widerstand gefunden u. eine Formel zur Errechnung angegeben. Der Koeff. der Wärmeausdehnung ist bei den vergüteten Legierungen infolge der Wärmebehandlung kleiner, ein Zusammenhang mit dem elektr. Widerstand konnte nicht gefunden werden. (Metallurgia [Manchester] 41. 15—21. Nov. 1949.) STEIN, 6442

H. A. Unckel, *Der Einfluß einer Homogenisierung auf die Struktur und die Eigenschaften einer stranggepreßten Al-Cu-Mg-Legierung.* Die Homogenität einer Al-Legierung mit 4,6 (%) Cu, 1,35 Mg, 0,59 Mn, 0,25 Si u. 0,42 Fe wird nach dem Strangpressen durch Längs- u. Querzerreißproben untersucht. Das Gefüge enthält Ungleichmäßigkeiten durch Seigerungen des tern. Eutektikums an den Korngrenzen u. eingeschlossene Verunreinigungen. Beim Strangpressen bilden sie Fasern, die die Unterschiede in der Längs- u. Querzerreißprobe erklären. Auch ein Glühen von mehreren Stdn. bei 490° vor u. nach dem Pressen konnte die Unterschiede nicht ausgleichen, da die Einschlüsse nicht aufgelöst werden. Bei den Längsproben betrug die Festigkeit 50—53 kg/mm<sup>2</sup>, die Dehnung 10—12%, bei den Querproben 30—35 kg/mm<sup>2</sup> u. 3—6%. (Metallurgia [Manchester] 41. 26—29. Nov. 1949.) STEIN, 6442

A. Buckeley, *Über die Verwendung von Leichtmetallguß.* Es wird ein Überblick gegeben über die Entw. der Leichtmetallgußherzeugung. An Beispielen werden die Verwendungsmöglichkeiten für Leichtmetallguß behandelt. Empfohlen wird die Legierung 225 G Al-Si 6-Cu 3 wegen ihrer guten Gieß- u. Gebrauchseigenschaften. Gegen Korrosion wird diese Legierung im allg. durch Lackieren geschützt. (Neue Giesserei 37. [N. F.] 3.) 190—94. Mai 1950. Mettmann, Rhld.) BÜLTMANN, 6442

Franz Sauerwald, *Über Magnesiumwalzlegierungen mit Zirkonium.* Ein Zr-Zusatz zu Mg u. Mg-Legierungen bewirkt Kornverfeinerung u. Erhöhung der plast. Eigg., so daß man aus dem Gußzustand direkt ohne das bisher übliche vorhergehende Strangpressen walzen kann. Unterss. einer Mg-Zr-Legierung mit 0,59% Zr gewalzt nach vorhergehendem Pressen u. einer Mg-Zr-Legierung mit 0,68% Zr direkt gewalzt ergaben gleiche mechan. Eigenschaften. Bei Mg-Zr-Zn(Cd)-Legierungen steigt die Festigkeit u. die Streckgrenze mit steigendem Zn-Geh., während die Dehnung entgegengesetzte Tendenz zeigt, steigender Cd-Geh. zeigt keine bes. bemerkbare Änderungen der technolog. Eigenschaften. Man erreicht bei gleich hohen Festigkeitswerten bessere Dehnungen als bisher bekannt. (Z. Metallkunde 41. 81—87. März 1950. Halle-Wittenberg, Univ., Inst. für Physikal. Chem., Metall- u. Werkstofflabor.) HILGERS, 6444

Nikolaus Ludwig, *Auswertung von Dauerstandversuchen.* Bei Dauerstandfestigkeitswerten handelt es sich um Zeit-Dehn-Grenzen bzw. Zeit-Bruch-Grenzen, die nach einer endlichen Zeit zu nicht tragbaren Dehnungen oder Brüchen führen können. Es wurde gezeigt, wie mit Hilfe des Potenzgesetzes von H. ECKARDT die zu erwartenden Dehnungen abgeschätzt werden können. Bei nicht zu hohen Temp. können die aus den üblichen Kurzzeit-Dauerstand-Vers. gewonnenen Dauerstandfestigkeitswerte auch für lange Betriebszeiten als Berechnungsunterlage dienen. Ausnahmen bilden hierbei die zur Warmversprödung neigenden Werkstoffe. Anzustreben sind bes. für Temp. über 6000° Unterlagen aus Langzeit-Dauerstand-Versuchen. (Z. Metallkunde 41. 87—91. März 1950.) HABEL, 6480

Otto Rüdiger, *Fortschritte in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung mit Überschall.* Überblick. Es werden folgende Verff. nach Grundlagen, Entw. u. Anwendung behandelt: Intensitäts-, Abbildungs-, Laufzeit- u. Resonanzverfahren. Sie dienen bes. zur Prüfung auf Fehlstellen, wie Risse, Doppelungen, Lunken- u. Schweißfehler, sowie auf Wanddicke. Die Fehlererkennbarkeit des Intensitäts-, Abbildungs- u. Laufzeitverf. ist etwa gleich; Fehler von 0,4—0,5 mm Größe können erkannt werden. Das Intensitätsverf. scheint bes. für dünne Prüfstücke geeignet zu sein, das Laufzeitverf. ist am besten bei dicken Stücken brauchbar. Das Resonanzverf. wird im wesentlichen für Wanddickenmessungen benutzt. — Diskussion. (Stahl u. Eisen 70. 561—65. 22/6. 1950. Essen.) HABEL, 6480

Werner Jellinghaus, *Neuere Entwicklungen in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung nach elektrischen und magnetischen Verfahren*. Überblick. Nach Erörterung der allg. Grundlagen u. Aufgaben wird darauf hingewiesen, daß zur Lsg. der Aufgaben im Grunde nur eine kleine Anzahl von physikal.-wesenverschied. Verff. zur Verfügung steht, daß aber durch Verb. von Verfahrenskennzeichen eine Mannigfaltigkeit von Verff. gegeben ist. Die Verff. werden im einzelnen, gesondert nach den Aufgaben, hinsichtlich Grundlagen, Neuerungen, Vor- u. Nachteile u. Anwendung besprochen. Sie dienen bes. zur Prüfung auf Verwechslungen, Gleichmäßigkeit der mechan. Eig., Wanddicke, Schichtdicke, Haftkraft, Randentkohlung, Einsatzhärtetiefe, örtliche Ungleichmäßigkeiten u. Fehler, wie Risse, Dopplungen, Einschlüsse, sowie auf Magnetpole. Die zerstörungsfreie Prüfung nach dem Ölkochvers., dem Fluoreszenz- u. den therm. Verff. wird ebenfalls erörtert. — Diskussion. (Stahl u. Eisen 70. 552—61. 22/6. 1950. Düsseldorf, Max-Planck-Inst. für Eisenforsch.) HABEL. 6480

Ilse Schroeder, *Kunstgriffe aus der Praxis des Metallographen*. Randscharfe Schliffe bei feinen Oberflächenschichten erhält man nach elektrolyt. Überziehen mit Cu oder anderen Metallen. — Einkittungen von kleinen oder korrodierten Proben, für das PbO-Glycerinkitt empfohlen wird, in Rähmchen ermöglicht einwandfreies Anschleifen. — Das Ovalwerden von Rohren beim Einspannen in Halter wird durch eingeführte Dorne vermieden. (Mikrokosmos 39. 8—9. Okt. 1949.) BLUMRICH. 6482

E. Cohen, *Mikroröntgendurchstrahlung zur Untersuchung von Eisenerzen und Sintern*. Man durchstrahlt Dünnschliffe mit Röntgenstrahlen, die durch Fe stark absorbiert werden. Auf der Röntgenplatte wird das Fe je nach seiner Konz. stärker oder schwächer hervorgehoben. Die Platte wird vergrößert u. den Aufnahmen von der üblichen mkr. Unters. gegenübergestellt. Mehrere Aufnahmen von Erzen u. Sintern zeigen die Struktur u. Verteilung des Fe. (Metallurgia [Manchester] 41. 227—33. Febr. 1950. British Iron and Steel Res. Assoc.) STEIN. 6484

Jan van den Graaf, *Die Entwicklung der Galvanotechnik in den angelsächsischen Ländern in den letzten 15 Jahren*. Überblick. (Metalloberfläche 4. Nr. 5. Aug. B 2. 73—77. Mai 1950.) MARKHOFF. 6514

W. Eilender, M. Mintrop und R. Au, *Elektrolytisches Polieren von Stahl und Stahlliegierungen und seine technische Anwendung*. Ausführlicher Überblick mit zahlreichen Schrifttumsangaben. 16 Abbildungen. (Metalloberfläche 4. Nr. 6. Aug. B 2. 81—88. Juni 1950. Aachen, TH, Inst. für Eisenhüttenkunde.) MARKHOFF. 6514

P. Schilling, *Das elektrolytische Polieren im Kunstgewerbe*. Hinweise auf Anwendungsmöglichkeiten. (Metalloberfläche 4. Nr. 6. Aug. B 2. 88—91. Juni 1950.) MARKHOFF. 6514

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: David W. Jayne, Old Greenwich, Harold M. Day, Stamford, und Elmer W. Gieseke, Old Greenwich, Conn., V. St. A., *Schaumflotation von sauren Mineralien*, bes. zur Trennung von Quarz u. Silicaten von Phosphat, Kalk, Bauxit, Baryt, Ilmenit usw. oder der silicat. Gangart von oxyd. Fe-Erzen. Der wss. Trübe werden neben einem nicht selektiv wirkenden Schäumer als Sammler ca. 0,2 lbs/t (0,09 kg/t) eines Reaktionsprod. aus einem N-alkylierten Polyalkylenpolyaminderiv. u. einem Fettsäureacylierungsmittel zugesetzt, z. B. ein wasserlös. Salz des N-(N'-Octylaminoäthyl)- u. Dodecylimidazolins. — Die saure Gangart wird ausgeschwommen. (A. P. 2 494 132 vom 10/3. 1948, ausg. 10/1. 1950.) WÜBZ. 6363

Neville James Buchanan, Roanoke, Va., V. St. A., *Borcarbid enthaltendes Gemisch als Zusatzmittel zu Eisenschmelzen* besteht aus einer physikal. Mischung aus gepulvertem Borcarbid, gepulvertem, durch H<sub>2</sub> red. Fe u. gepulvertem Ni. Die einzelnen Bestandteile können in gleichen Mengen vorhanden sein bis zu einer Zus., in der der Fe-Geh. nicht kleiner ist als die Hälfte des Borcarbid-Geh. n. der Ni-Geh. nicht kleiner ist als 2% der Gesamtmenge. — Der Fe-Schmelze können 0,5—10% Borcarbid zugesetzt werden. (A. P. 2 479 097 vom 27/5. 1946, ausg. 16/8. 1949.) HABEL. 6411

Union Carbide and Carbon Corp., übert. von: Augustus B. Kinzel, New York, und Charles O. Burgess, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., *Legierungszusatzmittel zum Einbringen von Cr in Eisen- u. Stahlbäder* besteht aus 4—30 (%) MnO<sub>2</sub>, 1—10 Ca-Si u. Rest Ferrochrom. Das Mittel wird in Pulverform, verpackt in einem Behälter, z. B. Sack, zugesetzt. Wenn es agglomeriert zugesetzt werden soll, enthält es noch als Bindemittel 1—10 Na<sub>2</sub>-SiO<sub>3</sub>. Beispiel: 70 (Teile) Ferrochrom, 20 MnO<sub>2</sub>, 3 Ca-Si u. gegebenenfalls 7 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>. — Das Mittel löst sich schnell im Bade ohne Verlust an dem Legierungsmittel u. ohne Schlackenbildung. (A. P. 2 481 599 vom 18/5. 1946, ausg. 13/9. 1949.) HABEL. 6411

American Steel and Wire Co. of New Jersey, N. J., übert. von: Carroll G. Hoffman, Independence, und John M. Kiefer jr., East Cleveland, O., V. St. A., *Wärmebehandlung von hochgekohtem Chromstahl* mit 0,5—1,25 (%) C, 10—16 Cr, bis 1,1 Mn u. bis 0,25 Ni. Der Stahl wird auf 2100—2250° F (1150—1230° C), vorzugsweise auf 50—75° F (30 bis

45° C) unter dem F. des Stahles, erhitzt, dort 15 Min. bis 4 Stdn. gehalten, dann schnell auf 1250—1450° F (675—790° C) abgekühlt, dort 4—24 Stdn. gehalten u. dann beliebig schnell auf Raumtemp. abgekühlt. — Es wird eine gute Kaltverarbeitbarkeit erzielt. (A. P. 2 486 282 vom 24/4. 1946, ausg. 25/10. 1949.) HABEL. 6411

American Steel and Wire Co. of New Jersey, N. J., übert. von: **Carroll G. Hoffman**, Independence, und **John M. Kiefer jr.**, East Cleveland, O., V. St. A., *Wärmebehandlung von hochgekohltem Chromstahl* mit 0,5—1,25 (%) C, 10—16 Cr, bis 1,1 Mn u. bis 0,25 Ni. Der Stahl wird auf 2100—2250° F (1150—1230° C) erhitzt, dort 15 Min. bis 4 Stdn. gehalten, dann auf unter 1000° F (538° C) mit einer Kühlgeschwindigkeit von mindestens 50° F (30° C) je Stde. abgekühlt, dann auf 1250—1500° F (677—815° C) erhitzt, dort 4—24 Stdn. gehalten, dann auf 1600—1750° F (871—955° C) weiter erhitzt, dort 15 Min. bis 8 Stdn. gehalten, dann mit einer Geschwindigkeit von über 25° F (15° C) je Stde. bis auf 1250—1450° F (675—790° C) abgekühlt, dort 4—24 Stdn. gehalten u. dann beliebig schnell auf Raumtemp. abgekühlt. — Es wird eine gute Kaltverarbeitbarkeit erzielt. (A. P. 2 486 283 vom 24/4. 1946, ausg. 25/10. 1949.) HABEL. 6411

British Rolling Mills Ltd., Tipton, England, *Automatenstähle* bestehen aus 0,32 bis 0,40 (%) C, 1,12—1,60 Mn, <0,3 Si, 0,25—0,32 S, <0,05 P, Rest Fe. — Neben guter Bearbeitbarkeit gute Duktilität u. hoher Widerstand gegen Stöße. Gemäß Schwz. P. 262 025 werden die Stähle auf 860—880° erhitzt, in Öl oder W. abgeschreckt u. bei 550 bis 690° angelassen. (Schwz. PP. 262 025 vom 26/10. 1946, ausg. 16/9. 1949 u. 262 334 vom 26/10. 1946, ausg. 1/10. 1949.) HABEL. 6411

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Eisen, Nickel und Kobalt enthaltende Legierung*, deren Ausdehnungskoeff. in der metastabilen  $\gamma$ -Phase unterhalb der Curie-Temp. kleiner als 70 10<sup>-7</sup> ist, enthält noch 0,25—5% Cu. Es handelt sich z. B. um Fe-Legierungen mit 17,5 Co u. 26,5 Ni. Durch den Cu-Geh. wird der Übergang von der  $\gamma$ -Phase in die  $\alpha$ -Phase nach einem sehr niedrigen Temperaturgebiet verlegt. Außerdem wird der CURIE-Punkt erhöht, wodurch das Material brauchbar wird zur Verwendung in Anschmelzungen mit Glasarten mit höherem Erweichungspunkt. — Diagramm. (Schwz. P. 264 971 vom 22/10. 1947, ausg. 1/4. 1950. Holl. Prior. 7/9. 1946.) HABEL. 6411

Hellefors Bruks Aktiebolag, Hällefors, übert. von: **Gustaf Newton Kirsebom**, Riksby, Schweden, *Einbringen von Wismut in Stahl- oder Eisenbäder*. Das Bi wird in Form von Bi-haltigem Ferromangan mit vorzugsweise bis zu 20% Bi zugesetzt. — Geringe Bi-Verluste. Der Stahl mit z. B. 0,036% Bi ist gut bearbeitbar. (A. P. 2 493 251 vom 26/8. 1947, ausg. 3/1. 1950. Schwed. Prior. 2/9. 1946.) HABEL. 6411

Daive Primavesi, Lugano, *Pulvermetallurgische Herstellung einer Legierung mit hoher Kriechgrenze*, bestehend aus Körnern u. einer Korngrenzsubstanz. Die Körner aus mindestens einem Metall der Fe-Gruppe werden durch die Einw. von Schlag ausübenden Körpern mit einem Pulver von höher als Fe schm. Metallen, z. B. Mo oder W, plattiert, so daß nach dem Sintern die Korngrenzsubstanz einen höheren F. aufweist als die Körner. Man kann z. B. ein chem. hergestelltes Pulver aus 98% Fe u. 2% Mo durch Schlag mit reinem Mo- oder W-Pulver plattieren, es dann pressen u. bei 1300° 1 Stde. sintern, bei 1000° nachpressen u. dann 3 Stdn. bei 1300° nachsintern. Man erhält dann ein warmfestes Material, bei dem die Körner aus einer Fe-Mo-Legierung mit geringem Mo-Geh. u. die Korngrenzsubstanz aus einer Fe-Mo- bzw. Fe-W-Legierung mit hohem Geh. an Legierungsmetall bestehen. (Schwz. P. 266 171 vom 14/5. 1947, ausg. 1/4. 1950. Schwed. Prior. 22/5. 1946.) HABEL. 6475

Institut International Financier, Eschen, Liechtenstein, *Herstellung von gesinterten Hartmetallplättchen für spanabhebende Werkzeuge* auf dem Wege der Drucksinterung. Die Plättchen werden aus mehreren Schichten verschied. Zus. aufgebaut u. diese Schichten gleichzeitig, jede aber auf eine andere, ihrer Zus. angepaßten Sintertemp. erhitzt. Die Erhitzung der mehrschichtigen Körper kann in von der Außenluft umspülten, beheizten Formen aus hitzebeständigem Material zwischen Druckstempeln durchgeführt werden, wobei die Formen mittels gasbeheizter Brenner erhitzt werden. Es kann auch mit Druckstempeln verschied. Querschnitts gearbeitet u. die Erhitzung durch elektr. Widerstandsheizung vorgenommen werden. — Es können Erzeugnisse gesteigerter Biegebruchfestigkeit u. Wärmeleitfähigkeit hergestellt werden. (Schwz. P. 264 030 vom 3/12. 1947, ausg. 1/5. 1950.) HABEL. 6475

United States of America, übert. von: **Hermann I. Schlesinger** und **George W. Schaeffer**, Chicago, Ill., V. St. A., *Oberflächenhärten von Eisenlegierungen*. Das Eisen wird in Ggw. von Diboran (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) bei ca. 700° u. einem Unterdruck von <30 mm Hg ggglüht. Vorzugsweise wird das Diboran durch den Ofen geleitet. — Es bildet sich eine Boridschicht, die sehr hart u. verschleißfest ist. (A. P. 2 494 267 vom 26/11. 1946, ausg. 10/1. 1950.) HABEL. 6493

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, übert. von: **Frederick D. Waterfall**, Warley, Birmingham, England, *Abdeckmittel für Metallgegenstände zur örtlichen Verhinderung der Oberflächenanreicherung an Kohlenstoff beim Zementieren* besteht aus einem fl. Trägermaterial, welches zu einem festhaftenden harten Film trocknet u. welches als Pigment ein Metallpulver suspendiert enthält, das aus Cu, 5–15% Sn u. 5–20% einer Pb-Verb. [ $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , bas.  $\text{PbCO}_3$  oder bas.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ] besteht. Das Pulver besteht bevorzugt aus Sn-Bronze mit 5–15% Sn (bzw. aus 86–88% Cu u. 4–12% Sn) mit 10–20% der Pb-Verbindung. (A. P. 2 485 176 vom 19/8. 1946, ausg. 18/10. 1949. E. Prior. 27/8. 1945.) HABEL. 6393

**Birlec Ltd.**, Birmingham, England, *Entkohlung von Gußstücken aus Eisen oder dessen Legierungen* durch Behandeln mit einem im Ofen selbst erzeugten entkohlenden Gasgemisch bei Temp. zwischen 850 u. 1100°. Die Gußstücke werden in einem prakt. gasdichten, anfänglich Luft enthaltenden Ofen erhitzt, die gasförmigen Reaktionsprod. der Luft mit dem C der Gußstücke in Umlauf gesetzt u., während sie die Gußstücke nicht berühren, mit einer derartigen Menge eines oxydierenden Gases, vorzugsweise Luft u./oder Wasserdampf, versetzt, daß das mit den Gußstücken in Berührung stehende Gasgemisch 20 bis 33% CO u. 0,1–8%  $\text{CO}_2$  enthält u. nur entkohlende, dagegen keine oxydierende Wrkg. aufweist. Das zu behandelnde unlegierte Gußeisen kann 3–3,4 (%) C u. 0,4–0,8 Si enthalten, das legierte 2–6 C, 9–25 Mn u. bis 2 Si; Mn kann durch die gleiche Menge Ni oder die doppelte Menge Cu bis zu einem Ni + Cu-Geh. von 24 ersetzt werden; ferner können vorhanden sein Cr, Mo, Ti, W u./oder V, je bis 2, zusammen bis 5%. — Wegfall besonderer Gaserzeuger. (Schwz. P. 266 703 vom 7/5. 1947, ausg. 1/5. 1950. E. Priorr. 22/11. 1943 u. 8/11. 1944.) HABEL. 6493

**Harold R. Williams**, Cleveland, O., V. St. A., *Hartlötmittelmischung* für das Hartlöten von niedrigschm. Metallen, wie Al, besteht aus 7 (%)  $\text{ZnCl}_2$ , 2  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1 Kryolithionit (3 NaF·3 LiF·2 AlF<sub>3</sub>) u. 40 Diäthylenglykolmonoäthyläther, wobei diese M. noch mit 50% Hartlötmittel u. -legierung (in kleinen Stücken) von dem Gesamtgewicht der Mischung vermischt wird. Als Hartlot werden Ag, Ag-Legierungen, Cu, Cu-Legierungen, Sn- u. Pb-Lote verwendet. Zum Hartlöten bei höheren Temp. besteht die M. aus 22  $\text{H}_2\text{BO}_3$ , 3  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 1 NaF u. 24 Dimethoxytetraglykol. An Stelle der genannten Glykolverb. können auch Glykol, Glycerin, Mono-, Di-, Tri- u. Tetraäthylenglykol oder die entsprechenden Äthyläther oder auch arom. Äther u. Acetate, wie Amylacetat, verwendet werden. (A. P. 2 493 372 vom 8/11. 1946, ausg. 3/1. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6505

**Elektriska Svetsningsaktiebolaget**, Göteborg, Schweden, *Schweißstab* besteht aus Fe, Co u. mindestens einem der Metalle W, Mo, Ta oder Nb. Der C-Geh. der Legierungen muß so klein (höchstens 0,3%) sein, daß das mit dem Schweißstab erzeugte Schweißgut durch Glühen bei 500–700° aushärtbar ist. Die Legierungen enthalten bis 60 (%) Co, 4–40 W, Rest Fe oder bis 65 Co, 4–35 Mo, Rest Fe oder bis 75 Co, 4–25 Ta oder Nb, Rest Fe. Bei umhüllten Elektroden können einzelne oder mehrere der Metalle als Bestandteile der Umhüllung verwendet werden, u. zwar als Metallpulver oder als Verb., die unter den Schweißbedingungen zu Metall red. werden. Die Schweißstäbe eignen sich bes. für verschleißfeste Überzüge, die eine genaue Form aufweisen müssen, wie zur Herst. u. Ausbesserung von Schneid- u. Preßwerkzeugen u. Walzen für Walzwerkzeuge sowie zur Verbindungsschweißung. (Schwz. P. 265 257 vom 8/5. 1947, ausg. 16/3. 1950. Schwed. Priorr. 10/5. 1946 u. 15/4. 1947.) MEYER-WILDHAGEN. 6507

R. M. Brick and A. Phillips, *Structure and properties of alloys; the application of phase diagrams to the interpretation and control of industrial alloy structures*. 2nd ed. New York: McGraw-Hill. 1949. (XIX + 485 S.)

P. A. Cartwright, *Metal finishing handbook*. London: Blackie. 1950. (228 S. m. Abb.) s. 15.—

E. Eyt, *Les lätiers metallurgiques et leurs reactions*. Paris: Dunod. 1949. (94 S.)

## IX. Organische Industrie.

**J. Echard**, *Versuche über die Zersetzung von Acetylen unter Druck durchgeführt von der I. G. Farbenindustrie*. Bei dem von der I. G. ausgearbeiteten Verf. zur Herst. von Butadien wird in der ersten Stufe Acetylen mit Formaldehyd bei 110° unter Druck (6–7 atü) zu 1,4-Butandiol umgesetzt. Im Hinblick auf die Explosionsgefahr wurden die folgenden Faktoren geprüft: Größe u. Form der Reaktionsrohre, die für diese Rohre verwendeten Metall-Legierungen, Natur u. Zus. des Gases, Temp. u. endlich Druckanstieg bei eintretender Explosion. Es wurde festgestellt, daß bei den oben genannten Arbeitsbedingungen im Falle einer explosiven Zers. ein Enddruck von 65 atü erreicht wird. Die App. muß also einem Druck von 100 atü noch standhalten. Bei Erhöhung des Anfangsdrucks über 7 atü kommt es bei einer explosiven Zers. zu starkem Ansteigen der Enddrucke. (Annales Mines 138. Nr. 1. 15–24. 1949.) DIETL. 6600

Charles A. Walker, *Dampfphasendehydratisierung von Dodecanol über Tonerde*. Variierung der Durchsatzgeschwindigkeiten bei Drucken von 40, 160 u. 320 mm Hg, wie bei Temp. von 302, 318 u. 358°. Höhere Temp. u. niedrigere Durchsatzgeschwindigkeiten führten zu höheren Ausbeuten an Olefinen mit Umsätzen von mehr als 97%. Die maximale Umsetzung zu Ae. wurde zu 40% gefunden. (Ind. Engng. Chem. 41. 2640—44. Nov. 1949 New Haven, Conn., Yale Univ.) DIETL. 6600

Robert J. Speer und D. R. Carmody, *Organische Titanverbindungen. Tetraalkylorthotitanate. Neue wasserdichte Agentien*. Die Herst. von Alkyltitanaten aus  $TiCl_4$  u. Alkoholen verlangt die Anwendung eines Kondensationsmittels, wie Na,  $NH_3$  oder einer organ. Stickstoffbase. Tetraalkyltitanate sind hochsd., klare, viscose Öle, die in der Farbe von wasserhell bis schwach gelb variieren. Diese Ester sind in organ. Lösungsmitteln lösl., reagieren aber rasch mit W., Aceton, Essigsäure u. gewissen Estern unter Bldg. weißer unlösl. Niederschläge. Die charakteristische Eig. ist die Leichtigkeit, mit der sie hydrolysieren. Es wurde gefunden, daß die Ester fähig sind, den verschiedensten Materialien, wie Papier, Baumwolle, Wolle, Kunstseiden, Filz u. Holz, eine wasserabstoßende Appretur zu verleihen, indem die Ester beim Aufsprühen auf diese Materialien rasch hydrolysieren u. ein Film von Orthotitansäure gebildet wird. (Ind. Engng. Chem. 42. 251—53. Febr. 1950. Renner, Tex., Texas Res. Foundation.) DIETL. 6600

Frederick G. Eichel und Donald F. Othmer, *Benzaldehyd durch Autooxydation von Dibenzyläther*. Beim Durchblasen von Luft durch Dibenzyläther in einem Temperaturbereich von 40—250° wurden als Oxydationsprodd. Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzylalkohol u. Benzylbenzoat erhalten. Bei hoher Temp. kam es zu einer Disproportionierung zu Benzaldehyd u. Toluol. Maximale Ausbeuten an Benzaldehyd wurden bei 220° erhalten. Bei dieser Temp. waren jedoch bereits 13% des Äthers zersetzt. Das Maximum an Ausbeuten von allen Oxydationsprodd. wurde bei 190—200° erreicht, wobei 4—8% des Äthers disproportioniert wurden. Diese Ausbeuten betragen dann: 53% Benzaldehyd, 8% Benzoesäure, 24% Benzylbenzoat, 1% Benzylalkohol u. 9% Toluol, wobei 95% des Benzyläthers umgesetzt waren. (Ind. Engng. Chem. 41. 2623. Nov. 1949. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.) DIETL. 6600

Directie van de Staatsmijnen in Limburg, Holland, *Reinigen von rohem Diäthyläther mit einer Bisulfidlösung* in wenigstens zwei, bes. drei aufeinanderfolgenden Arbeitsgängen durch Waschen im Gegenstrom, wobei im letzten Arbeitsgang mit frischer Bisulfidlg. gearbeitet wird. Zum Schluß wird mit W. gewaschen, getrocknet u. destilliert. Der Ae. ist dann für die Anästhesie verwendbar. (F. P. 954 967 vom 1/9. 1947, ausg. 4/1. 1950. Holl. Prior. 26/7. 1946.) F. MÜLLER. 560

Aktiobelaget Centrallaboratorium, übert. von: Tor Halfdan Smedslund, Helsingfors, Finnland, *Herstellung von Dimethylsulfoxyd* aus den Ablaugen von der Sulfatcelluloseherst. durch Druckerhitzung u./oder trockne Destillation. Dabei entweichen stark flüchtige Prodd., welche fraktioniert dest. werden unter Gewinnung von Dimethylsulfid (I) oder eines Konzentrats von I. Anschließend wird I mit Luft oder Stickoxyden in der Dampfphase zu Dimethylsulfoxyd oxydiert. (Can. P. 463 502 vom 23/10. 1945, ausg. 7/3. 1950. Schwed. Prior. 18/7. 1944.) F. MÜLLER. 600

Distillers Co. Ltd., Edinburgh, Schottland, übert. von: Herbert M. Stanley und Wilfred A. Smart, England, *Wiedergewinnung von unverändertem Formaldehyd aus dem Kondensationsgemisch mit aliphatischen Aldehyden oder Ketonen* durch Extraktion mit einem mit W. nicht mischbaren organ. Lösungsm., z. B. mit einem chlorierten KW-stoff, wie Xylol, oder mit einem höhermol. aliphat. Alkohol oder einem hydroaromat. Alkohol. Der Formaldehyd wird aus dem Extrakt durch Dest. getrennt. (Can. P. 462 676 vom 12/11. 1942, ausg. 24/1. 1950. E. Prior. 12/2. 1941.) F. MÜLLER. 660

Usines de Melle (Soc. An.), übert. von: Louis Alhérière, Melle, Deux-Sèvres, Frankreich, *Herstellung von Aldolen* aus aliphat. Aldehyden, wie Acetaldehyd oder Butyraldehyd, durch Aldolkondensation in einem alkal. wasserfreien Medium in Ggw. eines Alkohols, welcher in einer Menge von ca. 20% von der Aldehydmenge zugesetzt wird. Nach der Aldolbldg. wird eine niedrigmol. aliphat. Säure, z. B. Essigsäure, bis zu einem  $p_H$  von 4—5 zugesetzt u. der unveränderte Aldehyd abdestilliert. (Can. P. 464 365 vom 25/4. 1945, ausg. 11/4. 1950. F. Prior. 17/4. 1944.) F. MÜLLER. 690

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Russel L. Sperry, Stamford, Conn., V. St. A., *Alkalisalze der  $\omega$ -Cyanuanidodithiocarbonsäure* erhält man durch Mischen von Alkalihydroxyd, Dicyandiamid u.  $CS_2$  in Ggw. eines wasserlösl., hydroxylgruppenfreien, organ. Lösungsm., wie Aceton oder Pyridin. (Can. P. 463 815 vom 21/4. 1944, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 7/6. 1943.) GANZLIN. 880

Ciba A. G., Basel, Schweiz, *Tertiäre Amine*. Prim. Amine mit längerer Kette, z. B. Octylamin bis Octadecylamin, werden mit wss. Formaldehydls. (I) oder Paraformaldehyd

u. Ameisensäure (II) in Ggw. eines Alkohols mit 3—4 C-Atomen, vorzugsweise bei 70—100°, methyliert, wobei nur ein geringer Überschuß an Methylierungsmittel gebraucht wird. — In ein Gemisch aus 25 Liter II (85%ig) u. 40 Liter I (40%ig) läßt man bei ca. 80° eine Lsg. von 50 kg Dodecylamin in 50 Liter Isopropylalkohol so rasch zufließen, daß ein kräftiger regelmäßiger Strom von CO<sub>2</sub> entweicht. Nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Abspaltung kühlt man, verrührt mit 15 Liter 30%ig. NaOH, trennt ab u. dest. das *Dimethyldodecylamin*, Kp.<sub>20</sub> 145—155°; Ausbeute 91%. — Analog entsteht *Dimethylcetylamin*, Kp.<sub>60</sub> 100° (Schwz. P. 263 978 vom 19/6. 1947, ausg. 16/12. 1949.)  
LANGER. 910

Canadian Celanese Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: Henry Dreyfus, London, England, *Polymethylendihydrazine* der allg. Formel H<sub>2</sub>N·NH·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·NH·NH<sub>2</sub>, in der n eine ganze Zahl, größer als 2, bedeutet (genannt wird *Hexamethylendihydrazin*), erhält man durch Einw. von 6—24 (Moläquivalenten) Hydrazin pro 1 Alkylendichlorid in wss. alkoh. Lsg. bei Temp. von 50—100° in Abwesenheit anderer bas. Stoffe. (Can. P. 463 828 vom 5/6. 1946, ausg. 21/3. 1950.)  
GANZLIN. 910

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie in Liqu.), Deutschland, *Herstellung von Schwefelsäureestern der Oxyalkylamine*. Man läßt auf Oxyalkylamine mindestens 1 Mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 150° nicht überschreitende Temp. einwirken. Als Ausgangsstoffe verwendet man Monoäthanolamin, N-Methyläthanolamin, N-Äthyläthanolamin, N-Butyläthanolamin, Dimethylamino-1-butanol-3, Dipropylamino-1-butanol-3.1.2- oder 1.3-Propanolamin oder ihre Alkylderivate. Man erhält die Ester krist. in guter Ausbeute. (F. P. 953 962 vom 6/5. 1947, ausg. 16/12. 1949.)  
FRANZ. 920

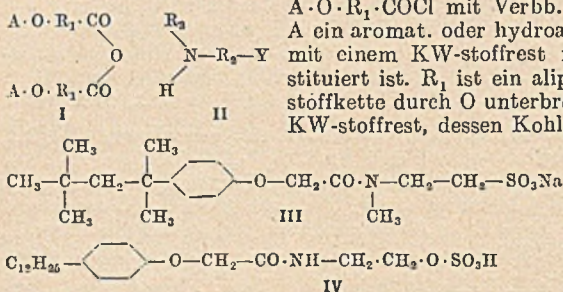
Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Norman F. Linn und Carl O. Tongberg, V. St. A., *Gewinnung von nitrierfähigem Toluol* aus einer zwischen 190 u. 240° F sd. KW-stoff-Fraktion, welche Paraffin-, Naphthen- u. arom. KW-stoffe enthält, durch Extraktion mit einem Lösungsm. für die arom. KW-stoffe bei einer Temp. zwischen 200 u. 220° F in einer dafür vorgesehenen Lösungsmittelbehandlungszone. Aus dieser Zone entweicht ein KW-stoffstrom, welcher reich an Paraffin ist, ferner ein KW-stoffstrom, welcher reich an Naphthenen u. ein KW-stoffstrom, welcher reich an arom. KW-stoffen ist. Der paraffinhaltige KW-stoffstrom wird in Ggw. der Oxyde von Cr, Mo oder V einer Aromatisierung unterworfen. Der dabei frei werdende H<sub>2</sub> wird in einer getrennten Behandlung des naphthenreichen KW-stoffstromes bei der Hydroformierung in Ggw. eines Katalysators aus 30—20% MoO<sub>3</sub> auf akt. Tonerde verwendet. Die bei der Aromatisierung u. Hydroformierung entstehenden Prodd. werden miteinander vereinigt u. in der Dampfphase einer Extraktion unterworfen, wie es mit dem Ausgangsgemisch geschehen ist. Dabei wird eine arom. Fraktion extrahiert, die danach fraktioniert wird. Die Fraktion von 228—231° F wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt, um die Olefine zu entfernen. Bei der nochmaligen Dest. erhält man im wesentlichen reines Toluol. (Can. P. 462 399 vom 2/2. 1943, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 29/8. 1942.)  
F. MÜLLER. 1010

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Washington Hull, V. St. A., *Herstellung von p-Cymol* durch Überleiten eines *monocycl. Terpens* in Dampfform bei 400 bis 525° über einen akt. Tonerdekatalysator, welcher mit einem Gemisch von 1—3 Mol Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 1 Mol Fe-, Ni- oder Co-Oxyd aktiviert worden ist. (Can. P. 4 62 637 vom 29/12. 1943, ausg. 24/1. 1950. A. Prior. 9/1. 1943.)  
F. MÜLLER. 1010

Barrett Co., New York, N. Y., übert. von: Karl H. Engel, West Englewood, N. J., V. St. A., *Abtrennen von m-Kresol (I) aus Gemischen mit p-Kresol*. Ein mindestens 30% I enthaltendes Gemisch wird mit einem paraffin. Lösungsm. (Petroleum) (II) u. Phenol (III) versetzt. Beim Abkühlen dieser Mischung auf Temp. zwischen -5 u. +5° erhält man eine kristallin. Abscheidung einer Additionsverb. aus I u. III, die unter Einhalten der genannten Temp. abgetrennt u. mit II nachgewaschen wird. Enthält das Ausgangsgemisch ca. 60% I, so sind ca. 30% III zuzusetzen. Bei 0° krist. die Additionsverb. aus u. ist nach Waschen mit II bei 0° frei von p-Kresol. (Can. P. 463 810 vom 15/4. 1941, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 20/6. 1940.)  
GANZLIN. 1020

Soc. Egema, Frankreich, *Morpholinsatz der Salicylsäure (I)*. In 9 Beispielen werden die verschied. Möglichkeiten der Herst. von I aus äquimol. Mengen von Morpholin (II) u. Salicylsäure (III) in Abwesenheit oder Ggw. von Lösungsmitteln, wie W., A., Ae (Ausbeute 99%), Toluol (Ausbeute 91%), bei nachträglichem Zusatz eines solchen zwecks Beseitigung von Verunreinigungen (A. oder W. u. Extraktion mit Chlf.), oder auch aus Salzen von II u. III, nämlich aus salzsaurem II u. Ag-Salicylat in W. u. aus schwefelsaurem II u. Ba-Salicylat in W., beschrieben. I aus A. oder A.-CCl<sub>4</sub> (1 : 10) in schönen Kristallen, F. 110—111°; geeignet für intramuskuläre Injektionen. — Salze der III mit Homologen von II in analoger Weise darstellbar. (F. P. 955 468 vom 12/11. 1947, ausg. 12/1. 1950. Belg. Priorr. 13/11. 1946 u. 20/3. 1947.)  
GANZLIN. 1140

**I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., und General Aniline & Film Corp., New York, übert. von: Karl Horst und Heinz Schild, Deutschland, Herstellung von Säureamiden** durch Umsetzung von Verbb. der allg. Formel I oder von Verbb. der Formel A·O·R<sub>1</sub>·COCl mit Verbb. der allg. Formel II. Es ist darin A ein arom. oder hydroaromat. KW-stoffrest, der im Ring mit einem KW-stoffrest mit wenigstens 4 C-Atomen substituiert ist. R<sub>1</sub> ist ein aliph. KW-stoffrest, dessen Kohlenstoffkette durch O unterbrochen sein kann. R<sub>2</sub> ist ein aliph. KW-stoffrest, dessen Kohlenstoffkette durch O unterbrochen sein kann, oder ein cycloaliph., aliph. arom. oder arom. KW-stoffrest. Y ist O·SO<sub>3</sub>Me oder SO<sub>3</sub>Me, worin Me ein Alkalimetall, NH<sub>4</sub> oder ein NH<sub>4</sub>-Rest, in welchem wenigstens ein H-Atom erhalten u. höchstens 3 H-Atome ersetzt sind. — Es sind die beiden Säureamide III u. IV genannt. Vgl. hierzu A. P. 2 243 437; C. 1945. I. 1536. (Can. P. 464 156 vom 14/11. 1947, ausg. 4/4. 1950.)



F. MÜLLER. 1140

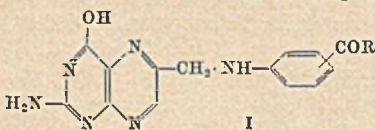
**E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: David Malcolm McQueen, Wilmington, Del., V. St. A., Acetale aus m-Acylacetamidobenzaldehyden und Alkanolen mit 1—4 oder 1,2- und 1,3-Alkandiolen mit 2—4 Kohlenstoffatomen.** Ohne Herstellungsangaben werden genannt: *m*-Benzoyl- u. *m*-Acetylacetamidobenzaldehydäthylenglykolacetal. (Can. P. 463 851 vom 18/3. 1947, ausg. 21/3. 1950.)

GANZLIN. 1250

**Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Can., übert. von: John Stanley, Herbert Davies und Leslie Alderman Elson, Blackly, Manchester, England, Tri-p-anisyläthyläthylene** der allg. Formel  $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}=\text{C}(\text{R})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ , in der R eine Methyl- oder Äthylgruppe bedeutet, erhält man aus den Verbb.  $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ , durch Einw. von Anisylmagnesiumbromid (I) oder -jodid, Hydrolyse der GRIGNARD-Verb. mittels wss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. u. Dehydrieren des entstandenen Carbinols. Auf diese Weise gelangt man durch Einw. von I auf  $\alpha$ -Methyldeoxyanisoin über 1.1.2-Tri-p-anisylpropanol-1 zum *Tri-p-anisylmethyläthyläthylene*, durch Einw. von I auf  $\alpha$ -Äthyldeoxyanisoin über 1.1.2-Tri-p-anisylbutanol-1 zum *Tri-p-anisyläthyläthylene*. (Can. P. 463 865 vom 4/11. 1942, ausg. 21/3. 1950.)

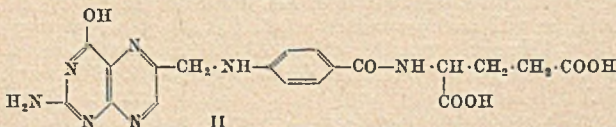
GANZLIN. 2220

**American Cyanamid Co. (Erfinder: Joseph Semb), V. St. A., Herstellung von substituierten Pteridinen** von der allg. Formel I, worin R OR' oder NR'R'' sein kann, wobei R' u. R'' H oder aliph. oder arom. Reste sind. — 100 (Teile) 2-Amino-4-oxy-6-methylpteridin u. 320 des Di-Na-Salzes der p-Aminobenzoylglutaminsäure werden 3 Stdn. bei 100° unter vermindertem Druck getrocknet. Dazu gibt man 4450 Äthylenglykol u. erhitzt das Gemisch 30 Min. bei 196°. Danach wird der größte Teil des Äthylenglykols abdest. u. der restliche Teil mit 5000 W. verrührt. Beim Ansäuern mit HCl scheidet sich die *Pteroylglutaminsäure* ab. Sie dient als Zusatzmittel für Futtermittel u. findet pharmazeut. Verwendung. (F. P. 955 983 vom 25/11. 1947, ausg. 23/1. 1950. A. Prior. 10/12. 1946.)



F. MÜLLER. 3252

**American Cyanamid Co. (Erfinder: James H. Boothe), V. St. A., Herstellung von Pteridinen, bes. von Pteroylglutaminsäure (I) u. Derivv. davon.** Die Verb. I hat die Formel II u. kann auch bezeichnet werden als N-[4-(2-Amino-4-oxy-6-pteridyl)-methyl]-amino]-benzoylglutaminsäure. — 7, 5(g) 2.4.5-Triamino-6-oxyypyrimidin



werden in 50 cm<sup>3</sup> Eisessig suspendiert u. mit 9  $\gamma$ -Dimethoxyacetessigsäuremethyl-ester auf dem Dampfbad ca. 20 Min. gerührt u. nach Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> weitere 30 Min. gerührt. Dabei entsteht die 2-Amino-4-oxy-6-pyrimido-[5.6-b]-pyrazinessäure. Beim Erhitzen auf 270° in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre entsteht unter CO<sub>2</sub>-Entw. das 2-Amino-4-oxy-6-methylpyrimido-[5.6-b]-pyrazin (2-Amino-4-oxy-6-methylpteridin). Davon werden 200 (Teile) mit 260 Br<sub>2</sub> in einem Einschmelzrohr 5 Stdn. bei 100° erhitzt. Es bildet sich 2-Amino-4-oxy-6-(brommethyl)-pteridin. Dieses wird mit 13 Teilen trockenem Äthylenglykol u. mit 1 Teil p-Aminobenzoylglutaminsäure 1 Stde. bei 100—110° erhitzt. Dabei entsteht der Diäthyl-ester der Pteroylglutaminsäure, welcher sich mit n/1-NaOH leicht verseifen läßt. — Die



Pteroylglutaminsäure findet *therapeut. Verwendung* an Stelle der mit ihr ident. natürlichen *Folsäure*. (F. P. 956 652 vom 4/7. 1947, ausg. 3/2. 1950. A. Prior. 27/7. 1946.)

F. MÜLLER. 3252

American Cyanamid Co. (Erfinder: Brian La Mar Hutchings), V. St. A., *Reinigen von Pteroylglutaminsäure und ihren Derivaten*, bes. Trennung der beigemischten Pterine, in Form der Zinksalze der Pterine. — Die Pteroylglutaminsäure, welche die genaue Bezeichnung N-[4-(2-Amino-4-oxo-6-pyrimido-[5,6-b]-pyrazolyl)-methyl]-amino-benzoyl]-glutaminsäure hat, wird in W. gelöst, so daß 1 g in 1 Liter W. gelöst wird. Diese Lsg. wird mit Kalk bei 60° auf p<sub>H</sub> 11,5—12,1 gebracht u. filtriert. In das Filtrat wird eine 20% ig. ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. gegeben, bis der p<sub>H</sub>-Wert 10,6—10,8 beträgt. Es wird wieder filtriert. Durch weiteren Zusatz von ZnCl<sub>2</sub>-Lsg. bei 80° wird der p<sub>H</sub>-Wert auf 6,8 gebracht, worauf das Zn-Salz der Pteroylglutaminsäure sich ausscheidet. Das Zn-Salz wird wieder in Kalkwasser gelöst u. danach wieder abgeschieden. Dieser Gang wird fünfmal wiederholt. Man erhält schließlich eine Zn-Salzlsg. mit dem p<sub>H</sub>-Wert 10,6—10,8. Diese wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf p<sub>H</sub> 3 eingestellt u. dabei die Pteroylglutaminsäure in einem Reinheitsgrad von 85—90% abgeschieden. (F. P. 955 905 vom 21/11. 1947, ausg. 20/1. 1950. A. Prior. 12/12. 1946.)

F. MÜLLER. 3252

British Resin Products Ltd., England, *Herstellung von Cyanäthylderivaten des 1.3.5-Trimethylentrisulfons*. Man läßt auf 1.3.5-Trimethylentrisulfon (I) in W. Acrylnitril (II) in Ggw. einer Base, wie Alkali- oder Erdalkalihydroxyde oder -carbonate oder quartäre Alkylammoniumhydroxydverb. einwirken. Zu einer wss. Lsg. von I u. Soda gibt man bei 0° II u. hält die Temp. unter 5°, nach 12std. Stehen filtriert man den rotgelben Nd. u. trocknet bei 30° unter vermindertem Druck. Man erhält ein Gemisch von wahrscheinlich β-Cyanäthylderiv. des I; sie können aus Essigsäure oder Aceton umkrist. werden. (F. P. 953 127 vom 13/9. 1947, ausg. 30/11. 1949. E. Prior. 19/9. 1946.)

FRANZ. 3303

Robert Pomies, Frankreich, *Gewinnung von trockener Alginsäure* aus einem wasserhaltigen Prod. durch Auspressen in einer Filterpresse, Tränken mit einer wasseraufnehmenden Fl. u. Abpressen, gegebenenfalls Wiederholung des Tränkens, z. B. mit A., u. Abpressens, u. schließlich Beendigung des Trocknens durch Überleiten von gegebenenfalls erwärmter Luft unter der Einw. von Infrarotstrahlen. — Das erhaltene Trockenprod. besitzt gute Qualität u. liefert viscose Lösungen. — Zeichnung. (F. P. 953 851 vom 3/10. 1947, ausg. 14/12. 1949.)

F. MÜLLER. 3900

## X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Florian Enderlin und Luzius Schibler, *Die Oremafarbstoffe und ihre Verwendung zum Bedrucken und Färben von Textilgeweben*. 1. Mitt. Die Orema-Farbstoffe u. die Orema-Bindemittel werden von der CIBA A.G., Basel, hergestellt. Allg. Ausführungen über die Eigg. u. die Verwendung. Genaue Arbeitsvorschriften werden gegeben. (Melliand Textilber. 31. 267—73. April 1950.)

P. ECKERT. 7020

—, *Umwälzende Entwicklung auf dem Gebiet der kontinuierlichen Küpenfärbung*. Es wird ein neues Küpenfärbeverf. mit Hilfe einer App. (STANDFAST-Machine) beschrieben, das im wesentlichen darin besteht, daß das zu färbende Gewebe eine U-rohrförmige Vorr. durchläuft, die eine geschmolzene Bi-Cd-Legierung enthält, auf deren Oberfläche des einen Schenkels sich die Färbeflotte (1 Gallone) befindet. Das Gewebe durchläuft also zuerst die Flotte u. dann die geschmolzene Legierung (F. 70°). Genauere Einzelheiten, bes. hinsichtlich der Arbeitsweise, finden sich im Original. (Text. Recorder 67. Nr. 805. 75. April 1950.)

P. ECKERT. 7020

—, *Ein neues kontinuierliches Färbeverfahren*. Ausführlichere Wiedergabe der im vorst. Ref. behandelten Arbeit. (Text. Mercury Argus 122. 544—46. 574. 7/4. 1950.)

P. ECKERT. 7020

Robert Livingston, *Irreversible und reversible Lichtbleichung von Farbstoffen*. Bei Belichtung von gelösten Farbstoffen sowie Pigmenten können 15 Reaktionsstufen demonstriert werden (Primärprozesse der photochem. Rkk. von Farbstoffen). Diskussion von Beziehungen dieser Reaktionsstufen zum irreversiblen u. reversiblen Photobleichen von Farbstoffen. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 781—85. Dez. 1949. Minnesota, USA., Univ., School of Chem.)

ZAHN. 7026

Camille Dreyfus, übert. von: Robert G. Dort, New York, N. Y., V. St. A., *Gefärbtes Erzeugnis*. Zwecks: Herst. von gefärbten, fluoreszierenden Kunstfaserstoffen von hoher Farbinintensität bei Beleuchtung mit sichtbarem oder UV-Licht färbt man Celluloseacetatfaserstoff, der in roter Farbe fluoreszierendes ZnS als fein verteiltes Pigment enthält, mit einer wss. ameisensauren Lsg. von Diäthyl-m-aminophenolphthaleinhydrochlorid als fluoreszierendem Farbstoff. (Can. P. 463 753 vom 6/2. 1946, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 14/3. 1945.)

RAETZ. 7021

**Camille Dreyfus**, New York, N. Y., übert. von: **Richard R. Sitzler** und **George E. Denison**, Cumberland, Md., V. St. A., *Fluoreszierender Stoff*. Zwecks Herst. von gefärbten, fluoreszierenden Celluloseacetatfaserstoffen, die bei Beleuchtung mit sichtbarem oder UV-Licht im wesentlichen die gleiche Farbe zeigen, färbt man das Textilgut, das in roter Farbe fluoreszierendes ZnS als fein verteiltes Pigment enthält, in einem Bade, das p-Nitrobenzolazo-4-methyl-2-dioxäthylaminobenzol, W. u. sulfonierte Ricinolsäure enthält. (Can. P. 463 754 vom 27/3. 1947, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 4/5. 1946.) RAETZ. 7021

**Interechemical Corp.** und **Norman S. Cassel**, V. St. A., *Bedrucken und gleichzeitiges Entfärben von Textilien*. Die Ätzdruckpaste ist eine Emulsion, deren äußere Phase eine mit W. nicht mischbare Lsg. eines filmbildenden Stoffes in einem flüchtigen organ. Lösungsm. u. dessen innere Phase eine wss. Lsg. von Rongalit oder dgl. ist. In der äußeren Phase kann ein Pigment dispergiert sein, während die innere Phase eine Farbstoffverb., die gegen Rongalit unempfindlich ist, enthalten kann. — Z. B. emulgiert man 50 (Teile) einer 20% ig. wss. Rongalitslg. in einer Emulsion von 5 Cu-Phthalocyaninblau, 15 Alkydharz u. 30 Xylol. — Weitere Beispiele. — Verwendung für den Ätzdruck gefärbter Kunstseide-, Seide-, Wollegebe. (F. P. 950 694 vom 31/7. 1947, ausg. 4/10. 1949. A. Prior. 13/7. 1939 u. 19/1. 1940.) DONLE. 7023

**Harvel Corp.**, übert. von: **Charles R. Dawson**, New York, und **David Wassermann**, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Azofarbstoffe*. Diazotierte prim. Amine, wie Anilin, Sulfanilsäure (III), Anisidin, o-, m- u. p-Toluidin, Cl-, Br- u. Jodanilin, α- u. β-Naphthylamin usw., werden mit hydriertem Cardanol (I) gekuppelt, das hauptsächlich aus 3-Pentadecylphenol (II) besteht. Das I wird nach dem Verf. des A. P. 2 181 119 (C. 1940. I. 2397) durch Hydrierung des Saftes aus den Nußschalen von verschied. *Anacardia*-Arten gewonnen, wobei nur die ungesätt. Seitenkette hydriert wird. Die Kupplung wird in neutraler, schwach saurer oder schwach alkal. Umgebung ausgeführt. — II → III in alkoh., alkal. Lsg.; *Di-Na-Salz* von 4-Sulfo-3'-pentadecyl-4'-oxyazobenzol, roter Nd., NaO—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)—N<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—SO<sub>3</sub>Na, woraus leicht das *Mono-Na-Salz* als orangerotes u. die freie Säure als braunes Pulver gewonnen werden können. Durch Kupplung mit Anilin u. Dianisidin erhält man ebenfalls rote Azofarbstoffe. Aus diesen kann durch Red. 4-Amino-3-pentadecylphenol gewonnen werden. Hieraus mit I orange-gelber Farbstoff der Formel: NaO—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)—N<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>)—ONa. (A. P. 2 496 151 vom 14/8. 1946, ausg. 31/1. 1950.) KALIX. 7053

**Imperial Chemical Industries Ltd.**, England, *1-Benzoylamino-4-p-methansulfonylbenzoylaminoanthrachinon* — *Leukoschwefelsäureester*, dessen Herst. bisher nicht möglich war, kann nach den bekannten Verff. erhalten werden, wenn man an Stelle von tert. Basen ein organ. Amid verwendet, dessen beide H-Atome am N durch gegebenenfalls substituierte KW-stoffreste ersetzt sind, z. B. Dimethylformamid (I), Diäthylformamid, Dimethylacetamid, Tetramethylharnstoff, N,N-Diäthyl-p-toluolsulfonamid. — Zu einer Mischung von 7,8 (Teilen) Chlorsulfonsäuremethylester, 24 I u. 12 Aceton fügt man 5,24 1-Benzoylamino-4-p-methansulfonylbenzoylaminoanthrachinon u. 1,68 Fe-Pulver, gießt nach 5std. Rühren bei 15—20° in 300 Sodalsg. 5% ig. filtriert, dest. unter Zusatz von W. im Vakuum u. salzt aus. Der Leukoschwefelsäureester, gelbes Pulver, ist leicht in W. lösl. u. zum Färben u. Drucken geeignet. (F. P. 955 440 vom 10/11. 1947, ausg. 11/1. 1950. E. Prior. 22/11. 1946.) HOPPE. 7059

C. M. Whitaker and C. G. Wilcock, *Dyeing with coal-tar dyestuffs*. 5th ed. London: Baillière. 1950. (375 S. m. Abb.) s. 21,—.

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

**Josef Hetterich**, *Herstellung und Eigenschaften der Metallstearate und ihre Anwendung in der Anstrichtechnik*. Es werden die bekannten Methoden zur Herst. von Stearaten nach dem Schmelz- bzw. Fällungsverf. sowie deren Eigg. u. Anwendungsmöglichkeiten beschrieben. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 431—33. Dez. 1949.) STEINER. 7096

**A. J. Liebman**, *Anstrichoberflächenvorbereitung und Sandstrahlen*. Ebenso wie das Anstrichmaterial soll auch die Anstrichunterlage spezifiziert werden. Das wichtige Sandstrahlen der Metalle, das trocken oder naß im offenen oder geschlossenen Syst. ausgeführt werden kann, läßt folgende Wirkungsstufen unterscheiden: 1. Leichtes Sandstrahlen (brushoff blasting), wobei nur loser Walzzunder u. Rost entfernt werden; 2. n. Sandstrahlen (commercial blasting), wobei loser u. festhaftender Zunder u. Rost beseitigt werden, jedoch die graue Binderschicht bestehen bleibt; 3. Blankstrahlen (white surface blasting), wobei nicht nur aller loser u. festhaftender Rost u. Zunder, sondern auch die graue Binderschicht zwischen Walzhaut u. Metall entfernt werden. Beim Verf. 1 erfährt die Walzhaut nur eine Aufrauung, welche die Verankerung des Farbfilms unterstützt u. innere Spannungen der Zunderschicht vermindert. Einfl. von Sandsorte, Korngröße,

Sandstrahlapp. auf die Wirksamkeit u. Wirtschaftlichkeit des Sandstrahlens. (Amer. Paint J. 34. 24—26. 17/4. 1950. Pittsburgh, Pa., Dravo Corp.) SCHEIFELE. 7106

M. A. Marty, *Überblick über die Methoden der Behandlung metallischer Oberflächen und der Anwendung von Rostschutzanstrichen*. Behandlung von Neuanlagen. Unterhaltung von Anlagen, die bereits mit Anstrichen versehen sind. Materialverluste bei verschied. Behandlung: rohe Bleche, angerostete Bleche, Phosphatierung. (J. Usines Gaz 73. 286—91. 15/12. 1949.) SCHUSTER. 7106

William L. Crosby, *Über die Verwendung von kathodischem Schutz in Verbindung mit Farbenanstrichen*. Um die Korrosion von Stahlbehältern für Transformatoren usw., die an der Küste den Gezeiten ausgesetzt sind, möglichst einzuschränken, wurden geeignete Anstrichsysteme erprobt sowie die Anwendung von Kathodenschutz in Verb. mit Schutzanstrich in Erwägung gezogen. Etwa 100 Anstrichsysteme wurden in einer Kammer bei 60° der Wechselbeanspruchung durch 1%ig. Salzlsg. unterworfen. Günstig verhielten sich 3facher Asphaltlacküberzug sowie gewisse Vinylharzlacke, die jedoch Anstrichschwierigkeiten bieten. In der Frage einer Anwendung von Kathodenschutz in Verb. mit Anstrich erstreckten sich die bisherigen Unterss. auf Wahl einer geeigneten Elektrode, Wrkg. der Kathodenströme von Mg-Elektroden auf 4 verschied. Anstrichsysteme, Einfl. von Meer-Süßwasser-Elektrolyten, Einfl. der Kathodenstromstärke u. Prüfung der Mg-Elektrode an einem den Gezeiten ausgesetzten Transformator. Al ist als Elektrode ungeeignet, wird leicht anod. u. bietet keinen weiteren Schutz. Verss. mit Standard-Asphaltfarbe u. Kathodenströmen von 46—67 bzw. 0,5—1,0 Milliampere ergaben, daß die Anstrichzerstörung der Stromstärke etwa proportional verläuft. (Amer. Paint J. 34. 26a—28. 17/4. 1950. New York, N. Y., Consolidated Edison Co. of New York.) SCHEIFELE. 7106

—, *Neuer australischer Anstrich, unentflammbar und korrosionsschützend, bei Temperaturen über 540° beständig*. Als Pigment zur Herst. der Anstrichfarben dient nach CHARLES LYNCH das aus Rutil oder Ilmenit erhaltliche Butyltitanat. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 449. Dez. 1949.) FRIEDEMANN. 7106

K. Würth, *Anstrichschäden und ihre Ursachen*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1667 referierten Arbeit. (Dtsch. maltechn. Vereinig. Sonderschrift Nr. 101. 38 Seiten. 1949. Pegnitz/Ofr.) SCHEIFELE. 7106

Otto Merz, *Lackprüfgeräte*. Als bemerkenswerte Neuerscheinungen werden angeführt: das Tiefungsprüfgerät nach BLOM, der GYCO-Heizmantel für Glaskolben, die kettenautomat. Analysenwaage, ein evakuierbarer Exsiccator mit Deckelentlüftung, ein nicht-tropfendes Ausgießrohr für Reagenzienflaschen sowie verschied. Apparate nach UMSTÄTTER (Freiluftviscosimeter, Strukturviscosimeter, Thixotrometer u. Konsistometer). (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 425—31. Dez. 1949.) STEINER. 7116

—, *Normung der Methoden zur Messung der Viscosität von Nitrocelluloselacken*. Vergleichende Messungen mit Luftblasenviscosimeter von GARDNER-HOLDT (Eichinstrument), Fordbecher No. 4, Torsionsviscosimetern von BROOKFIELD, MACMICHAEL, KREBS-STORMER bei Nitrocelluloselsgg. A-Z 3 u. Schmierölen 10—50 SAE. (Amer. Paint J. 34. 57—74. 20/2. 1950. New England Paint & Varnish Production Club, Lacquer Technical Committee.) SCHEIFELE. 7116

John Stribley, *Anwendungen des elektrostatischen Aufspritzens und die Beseitigung von Tropfenbildungen in der Metalloberflächentechnik*. Bei dem elektrostat. Aufbringen von Lack- u. Farbüberzügen auf Metalloberflächen wird ein hochionisiertes Feld zwischen der zu überziehenden Oberfläche u. einer Elektrode (130000 V) erzeugt. Das Überzugsmaterial wird mit niedriger Geschwindigkeit in diesen Raum gespritzt u. der zu überziehende Gegenstand hindurchgeführt. Man erhält sehr gleichmäßige Überzüge. Bei der Beseitigung von Tropfenbildg. auf lackierten Oberflächen wird das Werkstück über eine Elektrode mit hohem negativen Potential geführt. Die Tropfen werden durch das elektrostat. Feld versprüht. Dauer der Behandlung ca. 0,25—2 Minuten. — Abbildungen. (Sheet Metal Ind. 27. 460—66. Mai 1950. Henry W. Peabody (Industrial) Ltd.) MARKHOFF. 7116

J. E. Kolb, *Neuer regulierbarer Infrarotstrahler für die Industrie*. Ganzmetallgerät, das langwelliges Infrarot erzeugt, im Gegensatz zu dem nahen Infrarot der gewöhnlichen Infrarotlampen. Das Gerät gestattet Wattzahleneinstellung zwischen 0 u. 100%, u. seine größere Wirksamkeit beruht darauf, daß die Lackschichten einen höheren %-Satz der langwelligeren Infrarotstrahlung absorbieren. (Electr. Engng. 69. 251. März 1950. Pittsburgh, Pa., E. L. Wiegand Co.) SCHEIFELE. 7116

Hans G. Knoblauch *Abbeizmittel*. Vergleichende Darst. der Eigg. der verseifenden, lösenden u. kombinierten Abbeizmittel für Farben u. Lacke. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 379—80. Nov. 1949. Lorsch/Hessen.) KNOBLAUCH. 7118

E. Ott, *Zusammenfassung des „Überblick über die Harzchemie“*. Der saure Anteil der Kiefernharze besteht hauptsächlich aus einer Mischung ungesätt. Säuren vom Abietin-

säure- u. Pimarsäuretypus, die über ihre reaktionsfähigen Stellen (Doppelbindung u. COOH-Gruppe) modifiziert werden können. Techn. wichtig ist die Hydrierung, Disproportionierung u. Polymerisation. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 337—38. Nov. 1949. Wilmington, Del., Hercules Powder Co., Res. Dep.) SCHNELL. 7140

**Standard Oil Development Co., V. St. A., Trocknende Öle aus polymerisierten Kohlenwasserstoffen.** Man mischt ein Monoolefin mit 3—5 C-Atome pro Mol., bes. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, mit einem Polyolefin, das 4—12 C-Atome pro Mol. enthält, bes. einem Butadien, in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 2 u. 4 : 1 u. einer kleinen Menge fl. polymerisiertem C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oder Isobutylen u. polymerisiert die Mischung bei 10—150° (nicht > 100°) unter erhöhtem Druck (nicht > 49,2 kg/cm<sup>2</sup>) in Ggw. von 1—10 Gewichts-% eines bei n. Temp. gasförmigen FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators, bes. BF<sub>3</sub>, zu einem ölförmigen, trocknenden, zu mindestens 97% in KW-stoffen lösl. Produkt. Eine Mischung aus bes. 50—70 (Teilen) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 30—50 Butadien-(1.3) oder 2-Methylbutadien-(1.3) u. ca. 1,5 (< 10%) dimerem Isobutylen wird bei ca. 65° u. nicht > 42,1 kg/cm<sup>2</sup> Druck in < 2 Stdn. in Ggw. von BF<sub>3</sub> zu einem öligen, in KW-stoffen lösl. Prod. mit Mol.-Gew. < 1000 polymerisiert, mit dem zähe, durchsichtige, hitzehärtbare Überzüge hergestellt werden können, die nicht vergilben u. gegen Seife selbst bis 205° beständig sind. Das Interpolymerisationsprod. wird, gegebenenfalls zusammen mit synthet. Harzen, Pigmenten u. Trockenstoffen, zu nicht vergilbenden Firnissen u. Anstrichmitteln verarbeitet. — In eine Mischung aus 57,3 (Gewichtsteilen) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 38,2 Butadien u. 4,5 dimerem Isobutylen wird bei n. Temp. gasförmiges BF<sub>3</sub> unter 7 kg/cm<sup>2</sup> Überdruck geleitet, bis ein fortlaufender Druckanstieg im Reaktionsgefäß den Eintritt einer Rk. anzeigt. Bei einem Temperaturanstieg bis auf 65° u. einem Druckanstieg bis zu 28,1 kg/cm<sup>2</sup> entsteht in 1½ Stdn. neben Spuren eines unlösl. Gels ein in KW-stoffen lösl. Prod. mit Mol.-Gew. 385 in 80%ig. Ausbeute. — Weitere Beispiele. — 1 Tabelle mit physikal. Eigg. der aus dem Polymerisationsprod. hergestellten Überzüge. (F. P. 953 523 vom 26/9. 1947, ausg. 7/12. 1949. A. Prior. 9/11. 1946.) ASMUS. 7097

**Röhm & Haas G. m. b. H., Deutschland, Verfahren zur Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen aus Polymerisationskunstharzen.** Beständige u. beliebig mit W. verdünnbare Öl-in-W.-Emulsionen aus Lsgg. von Polymerisationskunstharzen in organ. Lösungsmitteln stellt man her, indem man diese mit seifenartigen Emulgier- oder Netzmitteln u. gleichzeitig mit wasserlösl. natürlichen oder künstlichen Klebstoffen emulgiert, wobei man die Emulgier- oder Netzmittel oder auch die Klebstoffe ganz oder teilweise durch niedrigere mehrwertige Alkohole ersetzen kann. Man setzt z. B. 50 Gewichtsteilen einer 30%ig. Lsg. von Styrol in einem Gemisch aus 65,0 (Gewichts-%) Xylol, 7,5 Butylalkohol, 25,0 Butylacetat u. 2,5 Butylglykolat 3 (Gewichtsteile) Trikresylphosphat u. 10 einer 2%ig. wss. Lsg. von Na-Laurylalkoholsulfonat u. dann unter fortgesetztem Rühren 32 W. zu; dieser Lackemulsion setzt man alsdann 5 Gewichtsteile einer 10%ig. Lsg. eines Mischpolymerisates aus Methacrylsäure u. Butylmethacrylat (65 : 35) in 2,5%ig. wss. KOH — gegebenenfalls in Verb. mit Pigmenten — zu; mit dem gleichen Ergebnis kann man anstatt des letzteren Zusatzes auch 10 Gewichts-% einer 5%ig. wss. Lsg. des Triäthanolaminsalzes der Polyacrylsäure oder des K-Salzes der Polymethacrylsäure oder auch von wss. Lsgg. von schwach verseiftem Polymethacrylsäureamid verwenden. Die neuen Öl-in-W.-Emulsionen eignen sich in der Hauptsache zur Herst. von pigmenthaltigen dünnen Überzügen. — 6 Beispiele. (F. P. 956 193 vom 11/4. 1944, ausg. 25/1. 1950. D. Priorr. 30/3. u. 10/9. 1943.) RAETZ. 7107

**American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Donald W. Light, Stamford, Conn., und Russell L. Morgan, Noroton, Conn., V. St. A., Herstellung einer wässrigen Kolophoniumdispersion.** Man rührt geschmolzenes Kolophonium in eine NaOH-Lsg. mit etwas A. u. eine alkal. Lsg. mit 5—35% Protein wie Sojabohnenprotein, bis eine Dispersion mit der Proteinlsg. als innerer Phase u. 65—95% Gesamtfeststoffgeh. vom Öl-in-W.-Typ entstanden ist. (Can. P. 463 652 vom 8/7. 1941, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 28/11. 1940.) PANKOW. 7143

**Sherwin-Williams Co., Cleveland, O., übert. von: James A. Arvin, Homewood, und Wayne B. Gitchel, Chicago, Ill., V. St. A., Styrol-Öl-Harzmischpolymerisat.** Man polymerisiert Styrol (I) (substituiertes I, auch seine Mischungen mit Dipenten u./oder Pinen) mit einem Naturharz mit freien COOH-Gruppen (Kolophonium [II], polymerisiertes II, Tallöl, gecrackte Kopalte) (im Verhältnis 1 : 1 bis 9 : 1) u. relativ wenig (1—35, vorzugsweise 5—25 Gewichts-%) trocknendem Öl (Sojabohnen-, Leinöl, chinesisches Holzöl, Oiticicaöl, dehydratisiertes Ricinusöl [„Dehydrol“, III]). Die SZ. des Mischpolymerisats soll 45—135 betragen. — Man gibt tropfenweise eine Lsg. von 15 (Gewichtsteilen) Benzoylperoxyd in 154 I in 9 Stdn. zu einer 300° F heißen Mischung von 1989 II, 509 I u. 848 III, hält 1½ Stdn. bei 310° F u. 2½ Stdn. bei 396° F. Klare, klebrige, kautschukartige, feste M.,

SZ. 91. — Das so erhaltene Mischpolymerisat wird nun wenigstens teilweise mit einem Öl verestert, dessen Alkyl freie OH-Gruppen enthält. — Man erhitzt 1439 III u. 76 Glycerin auf 400° F, gibt 3 Bleiglätte zu u. erhitzt 1 Stde. auf 445° F. Hierzu gibt man 1520 obiger M. u. hält 3½ Stdn. bei 460° F, 5½ Stdn. bei 490° F u. 5 Stdn. bei 495° F. SZ. 12,5, lösl. in „mineral spirit“. Mit 0,5% Pb- u. 0,5% Co-Naphtthenat trocknet die M. zu einem klaren Film. Verwendung für Lacke, Firnis, Emails. (A. P. 2 457 768 vom 19/4. 1945, ausg. 28/12. 1948.)

PANKOW. 7143

Sherwin-Williams Co., Cleveland, O., übert. von: James A. Arvin, Homewood, und Wayne B. Gitchel, Chicago, Ill., V. St. A., *Herstellung eines Harzesters*. Man erhitzt eine Harzsäure [Kolophonium (I)] mit Styrol (II) oder Methyl- oder Halogenstyrol auf 300 bis 550° F u. verestert das Reaktionsprod. mit einem aliph., vorzugsweise mehrwertigen, Alkohol. Der erhaltene Ester wird mit einem trocknenden Öl auf Firnis u. Email verarbeitet. — 9 (Gewichtsteile) I u. 1 II werden bei 320—440° F 4¾ Stdn. am Rückfluß erhitzt. Klares, bernsteinfarbenes, sprödes Harz (Stab-F. 143° F, SZ. 144). 4 des Harzes, 35 Glycerin u. 0,8 CaO werden 1 Stde. bei 460° u. 4¼ Stdn. bei 550° erhitzt (Stab-F. 174° F, SZ. 12). 538 des Esters u. 852 dehydratisiertes Ricinusöl werden 4½ Stdn. auf 550° F erhitzt. Das Prod. gibt klare, gut trocknende u. zähe Filme. Das angewandte II enthält etwas Stabilisator. Statt Glycerin kann man Pentaerythrit, Polypentaerythrit oder Sorbit verwenden. Zur Herst. von Firnis nimmt man das Verhältnis I : II von 3 : 1 bis 9 : 1, von Email von 2 : 1 bis 9 : 1. (A. P. 2 457 769 vom 30/8. 1945, ausg. 28/12. 1948.)

PANKOW. 7143

H. W. Chaffield, Varnish Manufacture and Plant. London: Leonhard-Hill. (247 S.) s. 45.—

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

S. L. Kapur, *Die Viskosität verdünnter Lösungen von Hochpolymeren*. Übersicht der bekannten Viskositätsmessungsmethoden zur Best. des Mol.-Gew. von Hochpolymeren zwecks Veranschaulichung ihrer Wichtigkeit für Forschung u. Industrie. (Paint Manufact. 20. 41—44. Febr. 1950. Poona, India, Nat. Chem. Labor.)

STEINER. 7170

Ed. B. Cazalis, *Entwicklung und Umschwung in der Kunststoffverpackung*. Die Zus. der Kunststoffe, die Art der zu verpackenden Güter u. die mechan. Herst. der Kunststoffverpackungen werden beschrieben. (Ind. Plast. modernes 1. 20—21. Nov./Dez. 1949.)

WESLY. 7170

René Aelion und W. Peter Hohenstein, *Untersuchung der Polymerisation in Suspension*. Einführende Beschreibung am Beispiel Polystyrol in bezug auf Stabilisatoren, Katalysatoren, Reaktionsmechanismus, Polymerisation. (Ind. Plast. modernes 1. 30—32. Sept./Okt. 1949. Brooklyn, Polytechn. Inst., Polymer Res. Inst.)

L. LORENZ. 7172

—, *Plexiglas in der Technik*. Überblick. Behandelt werden D. (1,18), Lichtdurchlässigkeit (99%), Bruchsicherheit, chem. Egg., Wärmeleitfähigkeit, elektr. Isolierfähigkeit, Be- u. Verarbeitung. (Techn. u. Handwerk 5. 63—66. März/April 1950.)

HABEL. 7172

S. A. Leader, *Das Springen von Acrylpolymerisaten: Bedeutung, Verhinderung und Behandlung*. Das Auftreten von Sprüngen an Zähnen aus Acrylpolymerisaten beruht auf inneren Spannungen. Diese können durch langsames Erwärmen auf 140° beseitigt werden. (Brit. dental J. 87. 205—07. 21/10. 1949.)

MOLL. 7172

J. E. O. Mayne, *Mechanismus der Schutzwirkung eines un pigmentierten Polystyrolfilms*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. I. 1416 referierten Arbeit. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 32. 481—87. Okt. 1949. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

GRAU. 7172

K. Krekeler, *Korrosions- und beschädigungssichere Umhüllung von Werkzeugen und Maschinenteilen durch elastische Kunststoffe*. Durch Eintauchen der Werkzeuge in Schmelzen von Cellulosederivatzubereitungen werden Überzüge erhalten, die schnell erstarren u. sich leicht wieder entfernen u. neu verwenden lassen. (Kunststoffe 40. 127—29. April 1950.)

NOUVEL. 7198

Hans Beck, *Begriffsbestimmungen für Arbeitsverfahren und Arbeitsmittel der Preßtechnik. Einführung zum Normalblatt-Entwurf DIN 16700*. (Kunststoffe 40. 117—19. April 1950.)

NOUVEL. 7204

B. H. Minnich und R. L. Savage, *Löslichkeit von Geonfilmen*. Es werden Verf. für die quantitative Best. der Löslichkeit von Filmen aus Geon (Polyvinylchlorid) entwickelt u. ihre Ergebnisse beschrieben. Die Löslichkeit von nur einem Millionstel des Geon 31 X-Filmes in dest. W., Sodalsg. vom p<sub>H</sub> 9,5 u. Milchsäurelg. vom p<sub>H</sub> 3,5 wurde durch Cl-Analyse der Lsg. bestimmt. Eine Änderung des p<sub>H</sub> war nicht festzustellen. Die Löslichkeit von 6 Millionstel in Schmalz u. in Erdnußöl wurde nephelometr. in den Ölen nach 1, 4 u. 8 Wochen bestimmt. (Ind. Engng. Chem. 41. 2276—80. Okt. 1949. Columbus, O., Battelle Memorial Inst.)

OVERBECK. 7210

P. A. J. Gate, J. E. O. Mayne und H. Warson, *Chemische Analyse und Benennung partiell hydrolysiertes Polyvinylacetate*. Partiiell hydrolysierte Polyvinylacetate können durch Best. ihrer VZ. oder ihrer AZ. analysiert werden. Die VZ. ist leichter bestimmbar; auch kann mittels einer einfachen Gleichung die AZ. u. der „Geh. an restlichen Acetatgruppen“ in % aus der VZ. berechnet werden. — Zur Vermeidung von Verwirrungen wird vorgeschlagen, partiell hydrolysierte Polyvinylacetate stets einfach durch Angabe der VZ. zu bezeichnen. Sie ist als die zur Verseifung von 1 g des Polymeren erforderliche Anzahl mg KOH definiert. — Zahlenmäßige Angaben über die Best. von VZ. u. Acetylzahl. (*Paint Technol.* 15. 9—10. Jan. 1950. Vinyl Products, Ltd., Res. Labor.)

WUPPERMANN. 7210

March Alfred Chavannes, Plainfield, Conn., V. St. A., *Trocknen von plastischen Massen*. Mit einer Lsg. der plast. M. überzieht man die Oberfläche eines biegsamen Trägers, z. B. aus nicht rostendem Material, läßt den Überzug sich etwas verfestigen, rollt ihn auf, bringt zwischen die Lagen Abstandhalter, durch die ein Gasstrom geblasen wird, der über den Film streicht u. ihn trocknet. — Vorrichtung. (*Can. P.* 462 301 vom 9/2. 1946, ausg. 10/1. 1950.)

PANKOW. 7171

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: Frederick Grosser, Eaton, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von Vinyläthern*, z. B. *Isopropylvinyläther*, in Ggw. einer indifferenten Fl., die das Polymere löst, mit geringen Mengen von GaCl<sub>3</sub> bei ca. —10 bis 0°. (*Can. P.* 464 177 vom 7/11. 1946, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 22/12. 1945.)

PANKOW. 7173

Shell Development Co., San Francisco, Calif., V. St. A., übert. von: Willem Leendert Johannes de Nie, Amsterdam, Holland, *Emulsionsmischpolymerisation*. Eine Mischung mit wenigstens 1% zweier polymerisierbarer Verb. mit nur einer polymerisierbaren CH<sub>2</sub>:C<-Gruppe (z. B. aus 90% *Vinylchlorid* (I) u. 10% *Methylmethacrylat* (II) oder eine Mischung aus I u. *Vinylacetat*) läßt man in wss. Emulsion polymerisieren u. läßt, sobald die Mischpolymerisation einsetzt, z. B. innerhalb 5 Min., eine Mischung der beiden Monomeren in solchem Verhältnis (z. B. 60% I u. 40% II) zufließen, wie es bei der Mischpolymerisation in Rk. tritt, u. unterbricht die Polymerisation, sobald man mit dem Zufluß aufhört. Man erhält homogene Mischpolymerisate. (*Can. P.* 464 349 vom 23/7. 1946, ausg. 11/4. 1950. Holl. Prior. 28/8. 1945.)

PANKOW. 7173

General Aniline & Film Corp., New York, V. St. A., *Farblose Polymerisationsprodukte der  $\alpha$ -Halogenacrylate* werden erhalten, wenn man aus Dihalogenpropionsäureestern, welche mindestens ein Halogenatom in der  $\alpha$ -Stellung enthalten, Halogenwasserstoff abspaltet u. den erhaltenen  $\alpha$ -Halogenacrylsäureester polymerisiert. Die Halogenabspaltung erfolgt in Ggw. kleiner Mengen (0,1—6%) eines Stoffes, welcher mit dem sich bildenden Oxyallylhalogenid zu reagieren vermag. Dieser Stoff muß rechtzeitig zugesetzt werden, es eignen sich hierzu: ein- u. mehrwertige Alkohole, ihre Äther u. Ester, wie Methyl-, Äthylalkohol, Diäthylenglykolmaleat, Äthylenglykolmonoacrylat, oder ein Ester einer anorgan. Säure, wie Äthylsulfat. Als Halogenabspalter finden Verwendung: die wss. Lsgg. eines Salzes einer Carbonsäure, z. B. Na-Acetat. Während der Dehalogenisierung verwendet man vorteilhaft Polymerisationsinhibitoren, wie Hydrochinon, Phenylendiamin oder Schwefel. Das Reaktionsprod., z. B. *Methyl- $\alpha$ -chloracrylat*, erhalten aus Methyl- $\alpha$ , $\beta$ -dichlorpropionat, wird in Ggw. eines Polymerisationskatalysators (Benzoylperoxyd) im geschlossenen Rohr bei 120° mehrere Stdn. erhitzt. Man erhält ein hartes, farbloses u. durchsichtiges Produkt. (*Schwz. P.* 283 985 vom 25/7. 1946, ausg. 16/12. 1949. A. Prior. 26/7. 1945.)

G. KÖNIG. 7173

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Can., und E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Harold Wilfred Arnold, Wilmington, Del., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von Acrylnitril* für sich oder in Mischung mit anderen polymerisierbaren Verb., z. B. polymerisierbaren Halogenverbindungen. Man polymerisiert das ungesätt. Carbonsäurenitril in wss. Medium mit einem Verhältnis von wss. zu nicht wss. Phase von 10:1 bis 1:1 mit 0,1—10% Monomere einer O abgebenden Peroxyverb. bei einem p<sub>H</sub> von 1—5 u. mit 0,001—5% (des Monomeren) einer anorgan. oxydierbaren Sulfoxyverb. mit einem nicht mehr als 4wertigen S, z. B. einem Alkalimetallsulfid, u. bei 0°-Kp. des Monomeren, bes. bei 30—50°. (*Can. P.* 462 852 vom 24/8. 1943, ausg. 31/1. 1950.)

PANKOW. 7173

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: Arthur B. Hersberger, Drexel Hill, Pa., und Randall G. Heiligmann, Yeadon, Pa., V. St. A., *Herstellung eines ungesättigten  $\alpha$ -Alkylstyroldimeren* durch Behandeln des Styrols, z. B.  *$\alpha$ -Methylstyrol*, mit z. B. 0,5—5, bes. 4 Voll. 30—65, bes. 50—85% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 60—220°, bes. 70—80° oder 150—220° F u. Abtrennen des ungesätt. Dimeren. (*Can. P.* 462 200 vom 13/5. 1946, ausg. 3/1. 1950.)

PANKOW. 7173

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Randall G. Heiligmann** und **John C. Reid jr.**, Yeadon, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von  $\alpha$ -Alkylstyrol*, dessen Alkylgruppe nicht mehr als 3 C-Atome enthält, z. B.  *$\alpha$ -Methylstyrol* mit 80—98% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, z. B. 93—98% ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, bei —50 bis —100°, auch in Ggw. eines indifferenten organ. Lösungsm., das bei Polymerisationstemp. fl. ist, z. B. fl. Äthylchlorid. Man erhält Polymerisate vom Mol.-Gew. 3000—15000. (Can. P. 462 335 vom 13/5. 1946, ausg. 10/1. 1950.)  
PANKOW. 7173

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Randall G. Heiligmann**, Yeadon, Pa., V. St. A., *Polymerisation von  $\alpha$ -Alkylstyrol* oder im Kern durch Monoalkyl substituiertes  $\alpha$ -Alkylstyrol mit einer Alkylgruppe bis zu 3 C-Atomen. Man bringt eine Lsg. des  $\alpha$ -Alkylstyrols in 6—25 Voll. eines fl. n-Olefin mit 2—4 C-Atomen, wie Buten-1, u. polymerisiert mit 0,25—5, bes. unter —100°. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator, z. B. AlCl<sub>3</sub>, bei —50 bis —100° zu einem Harz vom Mol.-Gew. von wenigstens 21000. (Can. P. 462 199 vom 25/3. 1946, ausg. 3/1. 1950.)  
PANKOW. 7173

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **Arthur B. Hersberger**, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Polymerisieren von  $\alpha$ -Alkylstyrol*, z. B.  *$\alpha$ -Methylstyrol*, in Ggw. von indifferentem Polyalkylpolysiloxan, das bei Polymerisationstemp. fl. ist u. ein Alkyl-KW-stoff: Si-Verhältnis zwischen 2 u. 3 aufweist, wobei man Styrol:Siloxan im Verhältnis 1:1 bis 1:25 anwendet, u. in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators wie TiCl<sub>4</sub> bei Temp. unter 10, bes. unter —50°. Die Polymerisatmischung wird mit einem niedrigen aliph. Alkohol gemischt u. das feste Polymere abgetrennt. (Can. P. 462 201 vom 17/6. 1946, ausg. 3/1. 1950.)  
PANKOW. 7173

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Thomas S. Carswell**, Seattle, Wash., und **Ralph F. Hayes**, Springfield, Mass., V. St. A., *Mischpolymerisate*. Man erhält Mischpolymerisate mit ungewöhnlich geringer Entflammbarkeit, die als Preß-, Gieß- u. Spritzmassen sowie zum Überziehen u. Imprägnieren von Textilien, Holz, Papier usw. geeignet sind, wenn man ein Gemisch von Styrol u. im Kern chlorierten Styrolen bei 50 bis 200° unter Verwendung der üblichen Katalysatoren, wie Peroxyden, der Polymerisation unterwirft. Als chlorierte Styrole eignen sich z. B. *o*-, *m*- oder *p*-Chlorstyrol, 2,3-, 2,4- oder 2,5-Dichlorstyrol, Tri-, Tetra- oder Pentachlorstyrol. Beispiel: Ein Gemisch von 80 (Gewichtsteilen) 2,5-Dichlorstyrol u. 20 Styrol wird in einem geschlossenen Glasgefäß 2 Tage auf 40°, dann 1 Tag auf 57°, dann 3 Tage auf 80°, dann 8 Stdn. auf 125° u. schließlich 1 Tag auf 150° erhitzt. Klares, hartes, zähes u. fast farbloses Produkt. (A. P. 2 483 753 vom 19/1. 1945, ausg. 4/10. 1949.)  
BEIERSDORF. 7173

Standard Oil Development Co., Linden, übert. von: **William J. Sparks**, Cranford, und **David W. Young**, Roselle, N. J., V. St. A., *Polymerisationsprodukte*. Eine Mischung aus 20—70 (30—70) Vol.-% eines polymerisierbaren cycl. Monoolefins, bes. Styrol, 1—10 (2—10) Vol.-% eines Polyolefins mit 4—10 (4—5) C-Atomen, pro Mol., bes. Isopren, u. 30—80 (30—70) Vol.-% eines Alkyls mit 3—5 C-Atomen pro Mol., bes. Isobutylene, wird bei mindestens —10° in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators zu einem harzartigen, thermoplast. Tripolymeren mit einem mittleren Mol.-Gew. von 2000 bis 100000, JZ. 1—20 u. F. 125—175° polymerisiert. (Can. P. 464 086 vom 7/11. 1944, ausg. 28/3. 1950. A. Prior. 21/8. 1944.)  
ASMUS. 7173

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **William O. Ney**, Eaton, Pa., V. St. A., *Stabilisieren von N-Vinylpyrrolen gegen Polymerisation*. Man vermischt sie, z. B. N-Vinylcarbazol, mit einigen % Formacetamid oder Acetoacetanilid. Die Verb. polymerisieren bis zu Temp. etwas über den F. nicht, wohl aber oberhalb 100°. (Can. P. 462 369 vom 9/1. 1946, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 3/2. 1945.)  
PANKOW. 7173

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Herstellung von hochmolekularen Amidn, wie Polyamiden, Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyesteramiden* durch Rk. von bifunktionellen Stoffen mit OH- oder SH-Gruppen u. gegebenenfalls prim. oder sek. Aminogruppen mit etwa äquivalenten Mengen von Stoffen mit S-Estergruppen der Monothiocarbaminsäure (I), auch in Ggw. von Alkoholysekatalysatoren u./oder Lösungsmitteln, bis die gewünschte Kondensationsstufe erreicht ist. Solche S-Ester sind der S-Methylester der Butan-1,4-bis-I, der S-Äthylester der Hexan-1,6-bis-I, der Cyclohexan-1,4-bis-I, der Methylester der 3-Methylhexan-1,6-bis-I, der 2,2'-Diaminodithylsulfidbis-I, der Octadecan-1,12-bis-I, der 6-Oxyhexyl-1-I, der 6-Mercaptohexyl-1-I, der Äthylester der Butan-1,4-dipropyläther- $\omega$ , $\omega$ '-bis-I, der 5-Oxypentyl-1-I, der S-Allylester der Benzol-1,3-bis-I, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-(S-methylthiocarboxy-6-aminoheptyl)-harnstoff, N,N'-Dibutyl-N,N'-di-(S-äthylthiocarboxy-6-aminoheptyl)-harnstoff, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-(S-methylthiocarboxy-6-aminoheptyl)-oxamid, N,N'-Di-(S-äthylthiocarboxy-6-aminoheptyl)-hexamethylendisulfamid, die Reaktionsprodd. aus Polyamiden von schwachem bis mittlerem Polymerisationsgrad mit endständigen Aminogruppen u. auch daneben endständigen

OH-Gruppen einerseits u. überschüssigen Carbonsäure-S-alkylesterchloriden oder Dithiocarbonsäure-S.S'-dialkylestern, die Reaktionsprodd. von Sebacinäurediphenylestern mit überschüssigem 1.6-Diamino-3-methylhexan. Als Glykole oder Thioglykole sind genannt: Pentan-1.5-, Hexan-1.6-, Methylhexan-1.6-, Decan-1.10-diol, 1.4-Di-(oxymethyl)-benzol, 2.2'-Dioxydiäthylsulfid, 4.4'-Dioxydibutyläther, N-Methyliminobisdi-5-aminopentanol-1, N-Methyl-di-2-(oxyäthyl)-amin, N.N'-Di-2-(oxyäthyl)-piperazin, Benzol-1.4-dioxyäthyl-äther, Decan-1.10-dithiol, 1.4-Di-(2'-mercaptoäthyl)-benzol, Oxalylbisaminopentanol-1, Sebacylbis-6-aminohexanol-1, N.N'-Di-5-(oxypentyl)-harnstoff, Hydrazodicarbonylbis-5-methylaminopentanol-1, N.N'-Di-5-(oxypentyl)-hexamethylendisulfamid, N.N'-Di-(5-mercaptopentyl)-adipinsäurediamid, Polyäthylenoxyd, Poly-1.4-butylenoxyd, Polyurethane aus Diisocyanaten u. überschüssigem Glykol, Polyester, Polyesteramide, Polyamide u. Polyharnstoffe mit endständigen OH-Gruppen. Die Kondensationsprodd. dienen zur Herst. von *Fasern, Folien, Körpern* u. soweit sie in heißem W. lösl. sind u. beim Abkühlen gelatinieren, als *Gelatineersatz*. Die Polyurethanverb. mit bas. N zeigen Affinität zu sauren Farbstoffen. Man erhitzt z. B. 1 (Mol) Hexan-1.6-bis-I-S-äthylester (F. 119°) mit 1 wasserfreiem Hexan-1.6-diol in 2 Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon unter N<sub>2</sub> 3 Stdn. auf 190—200°. Auch folgendes Beispiel ist angegeben: Man schm. 1 Mol 5-Oxypentyl-1-I-S-methylester (F. 50—53°, farblose Kristalle) bei 80° unter N<sub>2</sub> nach Zusatz von 10% Isochinolin u. heizt allmählich auf 180° (Entw. von CH<sub>3</sub>SH), hält 3 Stdn., heizt auf 200°, hält wieder 3 Stdn. bei 10 mm. Das erhaltene Polyurethan ist leicht gelbbraun gefärbt, hart u. zäh. F. nach schwachem Erreichen gegen 150°, kann aus der Schmelze zu rekbaren Fäden versponnen werden oder durch Pressen zu Gegenständen geformt werden. (F. P. 956 198 vom 14/4. 1944, ausg. 25/1. 1950.) PANKOW. 7181

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verminderung der Löslichkeit von mit CH<sub>2</sub>O umgesetzten Polyamiden*, die in Alkoholen unlös. oder schlecht lös. werden, durch Behandeln mit alkal. Lsgg. oder Dämpfen, denen Quellungsmittel, wie niedere Alkohole, Formamid, Caprolactam, Resorcin, zugesetzt sein können. Man behandelt z. B. die Methylolverb. des aus 80 (Teilen) Tetramethylendiaminadipat u. 20  $\epsilon$ -Caprolactam erhaltenen Polyamids 3 Stdn. bei 50° mit einer wss. 5%ig. NH<sub>3</sub>-Lsg.; das Prod. ist in Methanol unlöslich. Es kann bei 120° gewalzt werden, ähnelt Leder, seine Festigkeit kann durch Zusatz von Polyamidfasern erhöht werden. Die alkal. Behandlung kann vor oder nach dem Recken von Polyamidfasern vorgenommen werden, die alkal. Bäder können kationakt. Stoffe enthalten oder CH<sub>2</sub>O-bindende, wie Harnstoff oder Urethane. Die Polyamidlsgg. können auch in Bäder mit starken Alkalien als Fällmittel gesponnen u. auch durch Erhitzen auf 130—140° nachbehandelt werden. (F. P. 956 295 vom 22/7. 1944, ausg. 27/1. 1950. D. Prior. 22/7. 1943.) PANKOW. 7181

Canadian General Electric Co., Ltd., Toronto, Can., übert. von: John R. Elliott und Robert H. Krieble, V. St. A., *Behandlung von mit Chlormethylgruppen substituierten Polysiloxanen* zwecks Gewinnung eines höhermol. *Methylpolysiloxans*. Die mit Chlormethylgruppen substituierten Polysiloxane werden mit einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (pH mindestens 9) behandelt, wobei die an Si gebundenen Chlormethylgruppen abgespalten werden unter Bldg. des entsprechenden Chlormethans. Das dabei entstehende Polysiloxan kondensiert sich zu dem entsprechenden Methylpolysiloxan, welches ein höheres Mol.-Gew. besitzt als das Ausgangs-Methylpolysiloxan. (Can. P. 463 308 vom 26/2. 1946, ausg. 21/2. 1950.) F. MÜLLER. 7189

Comp. Française Thomson-Houston, übert. von: J. R. Elliot, R. H. Krubel und W. F. Gilliam, Seine, Frankreich, *Herstellung von Chlormethylsiliciumpolymeren*. Man chloriert Methylchlorosilan bei niedriger Temp. unter Ultraviolettlichtbestrahlung u./oder mit Katalysator oder leitet Cl<sub>2</sub> mit Dämpfen der Verb. bei hoher Temp. in ein Rohr u. fraktioniert. Man hydrolysiert die chlorierten Stoffe, z. B. Dimethyl-(chlormethyl)-chlorosilan oder Methyl-(chlormethyl)-dichlorosilan. Man leitet in 1290 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> unter N<sub>2</sub> u. Ultraviolettbestrahlung Cl<sub>2</sub> bei 20—40° ein, bis 320 g HCl entwickelt sind. Das erhaltene CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>Cl)SiCl<sub>2</sub> hat Kp. 121,3°, es wird mit überschüssigem W. zu stabilem chloriertem Methylpolysiloxan hydrolysiert. Bei der Chlorierung von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> erhält man (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl)SiCl<sub>2</sub>, Kp. 115—115,6°, das zu [(CH<sub>2</sub>Cl)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>n</sub>O, Öl, Kp. 204,5°, hydrolysiert wird. Bei der Rk. einer Mischung von 113 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl)SiCl<sub>2</sub> u. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> mit W. entsteht *Hexamethyl-disiloxan* (Kp. 100,4°), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si·O·Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·(CH<sub>2</sub>Cl) (Kp. 151,6—151,8°) u. *Tetramethyl-1.3-di-(chlormethyl)-disiloxan* (Kp. 204—204,5°). Man kann auch Methylpolysiloxane direkt chlorieren, wenn man z. B. Oktamethylcyclotetrasiloxan chloriert. Man erhält *Chlormethylheptamethyltetrasiloxan* (I) (Kp. 123°, F. —0,5 bis +1°), das mit W. ohne Veränderung gekocht werden kann u. nach Kochen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> u. W. keine Cl-Abspaltung gibt; erhitzt man es mit etwas FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 3 Stdn. auf 122° u. 2 Stdn. auf 140°, so erhält man nach Abkühlen eine elast. gummiartige Paste. 25,52 g I u. 1,47 g Hexamethyl-disiloxan geben mit 1 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 20 Stdn. ein farbloses



Öl; DE. 3,94 bei 60 Hertz, Verlustfaktor  $< 0,2\%$ . Bei stärkerer Chlorierung, z. B. von  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  (II), erhält man in Ggw. von Katalysator u. ultraviolettem Licht die entsprechenden Dichlor- u. Trichlormethylverb., z. B. aus II mit  $0,29\%$   $\text{FeCl}_3$ , ultraviolettem Licht u.  $\text{Cl}_2$  bei  $45-60^\circ$   $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$  in einer von  $98-155^\circ$  sd. Fraktion u.  $\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$  in einer von  $160-183^\circ$  sd. Fraktion, die bei der Hydrolyse ein viscoses Polysiloxan gibt, pechartig u. von stechendem Geruch. Es bildet nach 3 Stdn. bei  $160^\circ$ , unter Vernetzung eine haftende thermoplast. Masse. Aus II u.  $\text{Cl}_2$  im heißen mit Cu-Drahtnetz gefüllten Rohr u. Hydrolyse des Reaktionsprod. entsteht  $\text{CHCl}_3$  u. Si. Nach einem weiteren Beispiel erhält man beim Chlorieren von II  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$ ,  $(\text{CHCl}_2)(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ , Kp.<sub>225</sub>  $107,2-107,8^\circ$ ,  $\text{CH}_3(\text{CCl}_3)\text{SiCl}_2$ , F.  $99^\circ$ , Kp.<sub>150</sub>  $109^\circ$ . Andere Chlorsilane wie Diäthylchlor- oder Phenylchlorsilan können entsprechend chloriert werden. (F. P. 954 959 vom 3/5. 1946, ausg. 4/1. 1950. A. Prior. 5/5. 1945.)

PANKOW. 7189

**Comp. Française Thomson-Houston**, Seine, Frankreich, übert. von: Birger Nordlander, Chlorieren von Methylpolysiloxanharzen. Methylpolysiloxanharze, die annähernd 1,3 bis 1,7  $\text{CH}_3$ -Gruppen pro Si-Atom enthalten, werden in heißer Lsg. durch  $\text{Cl}_2$ -Einheiten chloriert. Man hydrolysiert u. kondensiert eine Mischung von  $0,54$  (Mol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ,  $0,33$   $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  u.  $0,13$   $\text{SiCl}_4$ , löst 100 (Teile) des Polysiloxanharzes in  $500$   $\text{CCl}_4$ , leitet unter Ultraviolettbestrahlung bei Rückflußtemp.  $\text{Cl}_2$  ein. Reaktionsdauer 15 Minuten. Man kann mit der Lsg. Glasfaser imprägnieren, die Imprägnierung ist bis  $300^\circ$  biegsam, auch die Zers. mit  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{FeCl}_3$  ist gegenüber nicht chloriertem Harz verringert. (F. P. 954 958 vom 3/5. 1946, ausg. 4/1. 1950. A. Prior. 5/5. 1945.)

PANKOW. 7189

**March Alfred Chavannes**, Plainfield, Conn., V. St. A., Herstellung dünner Filme aus löslichem plastischem Material. Man überzieht eine Papierbahn mit plastiziertem Casein, trocknet, bringt darauf eine Lsg. des Kunstharzes, trocknet u. härtet bei steigender Temp. den erhaltenen  $0,00025-0,01$  Zoll starken Film u. streift ihn von der Unterlage. Der Film soll bei gleicher durchgehender Zus. an beiden Seiten verschied. FF. aufweisen. (Can. P. 462 302 vom 27/2. 1946, ausg. 10/1. 1950.)

PANKOW. 7199

**Gilmant, geb. Jeanne van den Nieuwenborg**, Frankreich, Nord, Kunstholz. Man mischt Holzmehl-, abfälle, Sägespäne, Hobelspäne (z. B. 2 kg) mit Kauritleim, d. h. Harnstoff- $\text{CH}_2\text{O}$ -Leim (z. B. 1 kg) u. einem Härtungskatalysator (z. B. 150 g), gegebenenfalls auch Gewebeabfälle, Fäden oder Fasern, preßt mit  $30$   $\text{kg/cm}^2$  in eine Al-Form u. heizt auf  $100^\circ$ . Wasserfeste holzartige Massen. (F. P. 953 236 vom 19/9. 1947, ausg. 2/12. 1949.)

PANKOW. 7205

**Owens-Corning Fiberglas Corp.**, V. St. A., übert. von: Games Slayter, Herstellung von Schichtkörpern. Man verwendet Glasfäden, die in einer Richtung neben- u. aufeinanderliegen (z. B. einen Faden, der in mehreren Lagen auf eine Trommel gewickelt ist) u. imprägniert sie mit therm. härtbaren oder thermoplast. Harzen (Phenol-, Harnstoff-, Vinyl-, Acryl-, Melaminharze, Celluloseester, Si-Harze). Die erhaltenen Lagen können kreuz- oder sternförmig oder parallel (z. B. zur Herst. von Propellerflügeln) übereinandergelegt u. verpreßt werden. (F. P. 954 254 vom 14/10. 1947, ausg. 21/12. 1949. A. Prior. 12/8. 1947.)

PANKOW. 7205

C. A. Redfern and A. Allcott, Experimental Plastics for students. London: Diffie and Sons. 1949. (90 S.) s. 10 d. 6.

## XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

**R. G. Newton und W. C. Wake**, Das Steifwerden von Gummi im Licht. Vff. messen das Steifwerden nach 20-tägiger Belichtung mit Sonnenlicht an der Durchbiegung von Streifen des imprägnierten Gewebes. Verss. zur Verwendung künstlicher Lichtquellen ohne u. mit Filter ergaben keine brauchbare Beziehung zwischen der Wrkg. des künstlichen Lichts u. der des Sonnenlichts. Butylkautschuk u. Neopren reagieren weniger stark mit Sauerstoff als Naturkautschuk u. GR-S. Während bei Neopren noch die gleiche Tendenz wie bei GR-S zu erkennen ist, wird Butylkautschuk dagegen im Licht weich. Im Sommer ist das Steifwerden stärker als auf Grund der erhöhten Lichtmenge zu erwarten ist. In Stickstoff u. im Dunkeln auch in Luft tritt kein Steifwerden ein. Gleichzeitige spektroskop. Beobachtung zeigt das Auftreten von  $-\text{C}-\text{O}$ -Bindungen u. nach 7-tägiger Belichtung völlige Sättigung des Materials. Das Steifwerden kann neben der Verwendung von Antioxydantien u. Deaktivatoren durch Abschirmung des Lichts, bes. des ultravioletten Lichts, verhindert werden. (J. Rubber Res. 19. 9-16. 17-27. Febr. März 1950.)

SYDOW. 7220

**R. C. W. Moakes und J. R. Pyne**, Untersuchungen mit deutschem und belgischem „weißen Kohlenstoff“. Vff. versuchten, den Verbrauch an MPC-Ruß als Füllmittel für Naturkautschuk durch „weißen Kohlenstoff“, das ist fein verteilte, amorphe Kiesel-

säure deutscher (Aerosil K 3 C) u. belg. Herkunft (Silica White) zu reduzieren. Das deutsche Material ergibt mit n. Beschleunigermenge langsame Vulkanisation u. geringe Zugfestigkeit; mit dreifacher Beschleunigermenge nähern sich Vulkanisationsgeschwindigkeit u. Zugfestigkeit den mit MPC-Ruß erzielten Werten. Die Abriebfestigkeit ist wesentlich schlechter. Mit dem belg. Material ist die Vulkanisationsgeschwindigkeit ähnlich wie mit MPC-Ruß, Zug- u. Abriebfestigkeit aber sind geringer. Bei stark mit Materialien, wie z. B. Aerosil, gefüllten Vulkanisaten werden die harten Vulkanisate unter schwacher Spannung weicher u. leichter streckbar. Entfernen der Fluorverbb. aus dem belg. Material durch Calcinieren ergab schlechtere Resultate als mit unbehandeltem Material. (J. Rubber Res. 19. 4—7. Jan. 1950.) SYDOW 7226

**G. Hanke**, *Gummi-Metall-Bindung nach dem Megumverfahren*. Mit dem Megumverfahren kann Gummi mit Holz, Kunststoffen, keram. Material u. einer großen Zahl von Metallen u. Legierungen, außer Cu, Reinzink u. Mg, fest verbunden werden. Die sorgfältig gereinigten u. aufgerauten Oberflächen werden mit D 2064 blau (Chlorbenzollsg. auf Basis Chlorkautschuk) oder Bindemittel SK (Latex) behandelt. Nach dem Eintrocknen wird die Gummimischung am besten unter Druck wie üblich aufvulkanisiert. (Kautschuk u. Gummi 3. 126—28. April 1950. Frankfurt/Main, Koll.-Chem. Labor. der Metallges. A. G.) SCHNELL 7228

**Stefan Reiner**, *Die Herstellung von Gummihohlkörpern*. Allg. Anweisung für die Herst. von Gummibällen u. sanitären Artikeln mit Hilfe von Treibmitteln. (Kautschuk u. Gummi 3. 18—20. Jan. 1950.) MOLL 7228

**B. F. Goodrich Co., V. St. A.**, übert. von: **Charles Winger Leguillon**, *Herstellung von porösem Kautschuk oder porösen Kunstharzen*. Die mit dem Blähmittel angesetzte Mischung wird mit einem dielektr. Pulver (Seifenstein, Talkum, Holzmehl, Glimmer, Silicagel, Ton, Sand) umgeben u. läuft durch ein Hochfrequenzfeld, wobei sie stark erhitzt u. dabei porös u. vulkanisiert bzw. gehärtet wird. Man kann die Mischung auch zwischen Gewebe- oder grobe Papierbahnen bringen u. heizen, wobei man flache Felle bestimmter gleichmäßiger Stärke erhält, aus denen Dichtungsscheiben, Erschütterungsdämpfer u. a. gestanzt werden können. Statt Natur- oder Kunstkautschuk kann man Phenol- oder Harnstoff-Aldehyd-Harze, Vinyl-, Acryl- oder Styrolharze verwenden. Man walzt z. B. eine Mischung aus 161,5 (Gewichtsteilen) Ganzreifenregenerat, 25 span. Weiß, 4 ZnO, 2 Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, 4 Phthalsäureanhydrid, 3 S, 23 Mineralölweichmacher, 12 Fettsäure, 12 NaHCO<sub>3</sub>, 1 Tolymercaptan, 1 Dibenzothiazylsulfid auf 3,98 mm Dicke, gibt auf ein Transportband aus Gewebe von 3,17 mm eine 3,17 mm dicke Schicht aus Seifenstein, hierauf einen Bogen Packpapier, auf diesen die Kautschukschicht, hierauf wieder Packpapier u. 9,5 mm Seifenstein u. leitet die Schichten durch einen 19 mm breiten Elektrodenspalt bei 3000 V u. 12000—14000 Khz 5—8 Min. u. erhält eine 11,1 mm starke poröse Kautschukplatte. Die Elektroden können als Transportbänder ausgebildet sein. 6 Abb. über die zweckmäßige Einrichtung der Heizeinrichtung. (F. P. 954 966 vom 29/8. 1947, ausg. 4/1. 1950. A. Prior. 30/8. 1946.) PANKOW 7227

**Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, Canada**, übert. von: **Elwood Leonard Scholl**, Detroit, Mich., V. St. A., *Herstellung von Verbundmaterial*. Man behandelt die Oberfläche einer Kautschuk-Platte mit PCl<sub>3</sub>, Chloracetylchlorid oder Br, vulkanisiert, macht die so behandelte Oberfläche elektr. leitend u. schlägt elektr. eine Metallschicht, z. B. Fe, auf dieser Oberfläche nieder. (Can. P. 464 321 vom 18/4. 1947, ausg. 11/4. 1950.) PANKOW 7229

**Olaer Patent Co., New York, N. Y., V. St. A.**, übert. von: **Jean Georges Louis Duval**, Saint Cyr sur-Mer, Frankreich, *Dichtungseinrichtung*. Sie enthält eine plast. M., z. B. vulkanisierten Kautschuk, die so viel Schmiermittel enthält, daß sie es laufend an ihrer Oberfläche ausscheidet u. so ein Austrocknen der plast. M. verhindert u. die Reibung an ihrer Oberfläche verringert. Angabe einer Kautschukdichtung mit mehreren verschieden. starren bzw. biegsamen Schichten, von denen eine das Schmiermittel aufweist. (Can. P. 463 211 vom 29/8. 1941, ausg. 14/2. 1950. F. Prior. 5/2. 1940.) PANKOW 7229

**General Aniline & Film Corp., New York, N. Y.**, übert. von: **Calvin E. Schildknecht**, Easton, Pa., V. St. A., *Herstellung hochmolekularer kautschukartiger Polyvinyläther*. Man hält Vinyläther wie Vinylisopropyläther oder Vinyl-n-butyläther unter -10°, z. B. bei -45 bis -100° mit einem sauer reagierenden Katalysator, z. B. B-Halogenid, in einem lösenden Verdünnungsmittel aus einem gewöhnlich gasförmigen aliphatic. KW-stoff mit selektiver Lösungswrkg. für entstehende Niedrigpolymere bei einer Temp. < als der Kp. des Verdünnungsmittels. Das Polymere wird bei solcher Temp. von den Niedrigpolymeren getrennt. (Can. P. 462 368 vom 18/2. 1946, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 21/2. 1945.) PANKOW 7237

**B. F. Goodrich Co.,** New York, N. Y., übert. von: **Donald E. Henderson,** Akron, O., V. St. A., *Perlunan-Polyvinylchlorid-Mischung.* Man mischt das Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisat (I) aus ca. 40—70 Gew.-% Butadien u. 30—80 Gew.-% Acrylnitril mit einem hochpolymeren Polyvinylchlorid (II) ( $\gamma$ -Polyvinylchlorid), das auch weich gemacht u. auch ein Mischpolymerisat aus Vinylchlorid mit anderen Vinyl- oder Acrylverb. sein kann, walzt Füll- u. Vulkanisiermittel ein u. vulkanisiert. Man erhält Prodd. mit Lösungsmittel- u. Chemikalienfestigkeit u. hohem Rückprall, die bei niederer u. hoher Temp. angewandt werden können, z. B. für Förderbänder, Dichtungen, Schläuche, Kabelmängel, Gewebebelag. Man mischt z. B. 80 (Teile) einer Mischung aus 100 I (75% Butadien), 65 Channel-Ruß, 25 Dibutylphthalat, 5 ZnO, 1 Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, 1,5 Baumwollsauremethoxyäure, 1,5 Dimethylmercaptothiazol, 1,5 S mit 20 einer Mischung von 100 II, 95 Trikresylphosphat u. 2 Pb-Silicat u. vulkanisiert 30 Min. bei 300° F. (A. P. 2 330 353 vom 20/6. 1940, ausg. 28/9. 1943; F. P. 954 337 vom 20/10. 1947, ausg. 23/12. 1949. A. Prior. 20/6. 1940.) PANKOW. 7237

**Standard Oil Development Co.,** Linden, N. J., übert. von: **Per K. Frolich,** Westfield, N. J., **Donald J. Buckley,** Plainfield, N. J., und **Allen L. Chaney,** Baton Rouge, Louis., V. St. A., *Plastizieren von Butylkautschuk* durch Einwalzen von 0,01—5% eines Mercaptans mit einem Kp. von 200—350° F bei dieser Temp., z. B. 250—340° F. Das Polymere kommt aus dem Trockner, wird vor Eintritt in die Spritzmaschine mit dem Mercaptan gemischt, aus der Strangpresse gespritzt, durch die Friktionswalze geschickt, zu Fellen ausgezogen u. gelagert. (Can. P. 463 733 vom 9/10. 1945, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 21/3. u. 28/4. 1945.) PANKOW. 7237

**Stoner-Mudge, Inc.,** übert. von: **Naaman F. Barr** und **Wallace K. Schneider,** Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Polysulfidkautschuk* mit geringer Wasserdurchlässigkeit wird hergestellt, indem die wss. Dispersion eines Polyalkylenpolysulfides mit 2—6 Einzelgliedern der Form  $\equiv C \cdots C \equiv$ , die ein gelatinöses Metallhydroxyd bzw.  $Mg(OH)_2$ , keine wasserlös. Verunreinigungen enthält, u. ein  $p_H$  8—10 besitzt, mit 1—10 (2—5%) (berechnet auf Polymeres) eines bas., wasserlös., ionisierbaren Phosphates, bes.  $Na_3PO_4$  bzw. einer wasserlös. ionisierbaren  $NH_4$ -Verb., bes.  $NH_4Cl$ , vermischt wird. Das  $p_H$  der Mischung darf dabei nicht unter 8 erniedrigt werden. (Can. PP. 463 606 u. 463 607, beide vom 4/7. 1947, ausg. 7/3. 1950.) ASMUS. 7237

## XV. Gärungsindustrie.

**Lorand Macher,** *Das Miloschleifmehl und seine Verarbeitung auf Alkohol.* Das Miloschleifmehl wird durch Dämpfen aufgeschlossen. Die Verzuckerungsdauer soll so groß sein, daß die Amylase während der Nachverzuckerung in den Brennerreimaischen die restliche Stärke noch verzuckern kann. (Branntweinwirtschaft 4. 21—22. Jan. 1950. Minden/Westf., Gärungstechn. Versuchslabor. der Brennerreien Wilhelm Strothmann.) SALM. 7536

**Karl Silbereisen,** *Kolloidchemisches vom Bier.* Es wird die Oberflächenentw. durch Hefezellen u. Kohlensäurebläschen behandelt. Die künstlichen Klärmittel erzeugen eine weitere Oberflächenvergrößerung, wodurch die adsorptiven Ausscheidungsprozesse bewirkt werden. Beim Lagern des geklärten Bieres bilden sich wieder Teilchen des mittleren, für die Schaumbldg. günstigen, Dispersitätsgrades. Für die Schaumstabilität wird oft die Theorie vertreten, daß durch Dispersitätsvergrößerung u. Koagulation der Kolloide eine Art Häutchen um die Schaumblasen gebildet wird. (Brauwissenschaft 1950. 55—58. Febr. Berlin, Versuchs- u. Lehranst. für Brauerei.) SALM. 7550

**H. Kretzdorn,** *Über die Schichtung der schwefligen Säure in Faßweinen.* Es findet in den unteren Schichten des in eingeschwefelte Holzfässer eingefüllten Weines eine Anreicherung von  $SO_2$  statt; diese erfolgt aber nicht auf Kosten der oberen Schichten, sondern ist verursacht durch Auslaugen der im Faßholz befindlichen  $SO_2$  durch den Wein. In Fässern, die mit einer Imprägnierungsmasse ausgekleidet waren, konnte keine  $SO_2$ -Erhöhung festgestellt werden. (Dtsch. Wein-Ztg. 85 [Wein u. Rebe 31]. XXI—XXIII. 30/12. 1949. Augustenberg/Bad., Staatl. Landw. Versuchs- u. Forsch.-Anst.) KIELHÖFER. 7554

**K. Th. Nestle,** *Der Angriff von Flaschenglas durch Weinsäure.* Erwidnung zu dem Aufsatz von **ROLEFF** (C. 1950. I. 1920). Fabrikfrische Flaschen werden von Weinsäurelsgg. (0,5—2%), wie sie der Weinsäurekonz. im Wein oder Most entsprechen, selbst bei einer Temp. von 50° nicht angegriffen. Ca kann aus Filterschichten in den Wein gelangen. (Dtsch. Wein-Ztg. 85 [Wein und Rebe 31]. XX—XXI. 30/12. 1949. Karlsruhe.) KIELHÖFER. 7554

—, *Eine Mikroschnellmethode zur Wasserbestimmung in Hefe.* Die Meth. beruht auf der Entw. von  $C_2H_2$  aus  $CaC_2$  mit dem zu bestimmenden W. der Hefe. Kurze Beschrei-

bung der App. u. der Arbeitsweise. Angabe einer Formel zur Berechnung des Wassergeh. der Hefe. (Braunweinwirtschaft 3. 331—32. Nov. 1949.)  
SALM. 7592

**Georg Nowak**, *Die Anwendung der Alkalitätszahlen bei der Brau- und Kesselwasseruntersuchung*. Das Brau- oder Kesselwasser wird mit n/10 Säure titriert. Aus den beiden Titrationswerten (Umschlag von Phenolphthalein u. Umschlag von Methylorange) kann man die Gehl. an  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgCO}_3$  u. Ca- u. Mg-Bicarbonat im Brauwasser berechnen. (Brauwissenschaft 1950. 49—52. Febr. München, A.G. Paulanerbräu-Salvatorbrauerei-Thomasbräu, Betriebslabor.)  
SALM. 7598

**H. Flygare**, *Zur Bestimmung der Gesamtsäuren in Most und Wein*. Die Titration der Säure ohne Erwärmung des Mostes kann nur vorgenommen werden, wenn noch keine Angärung eingetreten ist. Andernfalls können infolge des  $\text{CO}_2$ -Geh. Fehler bis zu 1,2<sup>0</sup>/<sub>100</sub> auftreten. Dagegen können ältere Weine ohne Erhitzen titriert werden. (Dtsch. Weinztg. 85 [Wein und Rebe 31]. XIX—XX. 30/12. 1949. Augustenberg/Bad.)  
KIELHÜFER. 7606

**N. M. Sjsakjan und E. N. Besinger**, *Trennung und Bestimmung der Aminosäuren im Wein durch Verteilungschromatographie*. In dem nach der Entfernung der flüchtigen Säuren u. Neutralisation konz. kachet. Wein erwies sich das Verhältnis  $\text{NH}_2\text{-N}(\text{I})/\text{Gesamt-N}$  als wesentlich höher als in den europäischen Weinen. Der nach der Ninhydrinmeth. von VAN SLYKE ermittelte Geh. an freiem Aminosäure-N ( $\text{COOH-N}$ ) war in einigen Fällen höher als der nach der VAN SLYKESchen Diazotiermeth. bestimmte I-Gehalt. Nach der chromatograph. Verteilungsmeth. auf Papier unter Verwendung von mit W. gesätt. Phenol (Zugabe von 0,1%  $\text{NH}_3$ ) wurden im Wein Glutaminsäure, Alanin, Valin u. Prolin festgestellt, in geringeren Mengen auch Asparaginsäure, Serin u. Threonin. Die Ggw. von Phenylalanin ist noch nicht eindeutig. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 69. 573—76. 1/12. 1949. Bach-Inst. für Biochem. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Inst. für Weinbau u. Weinbereitung der Akad. der Wiss. der GrusSSR.)  
LEBTAG. 7606

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

**A. Patschky und H. Mittenzwei**, *Gewinnung von Vitamin C-Extrakten aus Naturstoffen*. Zur Verwendung gelangten Fichtennadeln, Hagebutten, Ebereschens- u. Sanddornbeeren. Die Extraktion mit A. ergibt höhere Ausbeuten als die in wss., auch in saurer Lösung. Die Entbitterung der Konzentrate bringt Vitamin C-Verluste. Wirtschaftlicher als die Herst. von natürlichen Vitamin C-Konzentraten ist die Beimischung von synthet. Ascorbinsäure zu Fruchtzubereitungen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 378—83. Nov. 1949. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.)  
SALM. 7642

**Hanns Eckart**, *Die Bedeutung des Pektins für die Marmeladenindustrie*. Kurzer Überblick über die Entw. der Herst., Anwendung u. Qualitätsbeurteilung des Pektins. (Brauwissenschaft 1950. 36—37. Febr. München, Konservenfabrik Johs. Eckart, Betriebslabor.)  
SALM. 7702

**B. Hottenroth**, *Gelieeffekt, Rezeptur und Meßtechnik in der Marmeladenindustrie*. Hochveresterte Pektine für die Marmeladenindustrie enthalten ca. 10—12% Methoxyl, niederveresterte unter 7%. Das Mol.-Gew. des Pektins kann von einigen Tausend bis zu mehreren Hunderttausend betragen. Die Gelieeffig. werden von der Länge der Pektinkette u. durch seinen Geh. an Methylgruppen beeinflusst. Der Vf. behandelt dann den Gelieeffekt, die Rezeptur u. die Meßtechnik. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 35. 115—18. 6/4. 1950. München, Inst. für Lebensmitteltechnologie.)  
LIEBNER. 7702

**A. Th. Czaja**, *Pfeffersurrogate*. Mkr. Analyse von „Kani- oder Mohrenpfeffer“ u. Pfeffernachahmungen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 57—60. März 1950. Aachen, TH, Botan. Inst.)  
LIEBNER. 7714

**R. W. Moncrieff**, *Das Kaffeearoma*. Vf. erörtert Extraktion u. chem. Zus. des Kaffees zugleich mit den Wirkungen der Verf. auf das Aroma dieses Getränkes. Er gibt eine Übersicht über die Entw. des Aromas beim Rösten, die Mahlfeinheit, die Vakuumdest., die Unters. der Kaffeedestillate, er bespricht künstliches Kaffeeöl u. die Synth. von Furfurylmercaptan unter Beifügung einer Zusammenstellung des Schrifttums. (Food 19. 124—26. April 1950.)  
LIEBNER. 7720

**D. Rjutow**, *Über die Lagerungszeiten von Produkten in Kühllhäusern*. Überblick über die Haltbarkeitsdauer von Fleisch, Fisch u. Butter bei verschied. Kühlttemperaturen. (Холодильная Техника [Kälte-Techn.] 21. Nr. 4. 53—58. Okt./Dez. 1949.)  
R. K. MÜLLER. 7646

**R. A. Minder**, *Gewichtsmäßige und chemische Zusammensetzung von Zärte und Messerfisch in der Nähe der Flußmündung des Don*. Bei einem Fettgeh. von 5—13% ist die chem. u. Gewichtszus. der Zärte (A) bei Männchen u. Weibchen wenig verschieden. Das Weib-

chen des Messerfisches (B) enthält 1,4—7%, das Männchen 4—11,5% Fett. Nährwert: A 1484, B 1500 Kalorien. (Рыбное Хозяйство [Fischereiwirtschaft] 26, Nr. 1. 42—44. Jan. 1950. Don-Kubaner Wiss. Station für Fischwirtschaft.)

LEBTAG. 7752  
 —, *Das Schnellgefrieren von Fischen. Spezialbeitrag.* 1. Mitt. (Food Manufact. 25. 149—53. 1/4. 1950.)

LIBNER. 7752

Erich Tack, *Über den Wert getrockneter Garnelen als Forellenfutter.* (Allg. Fischerz.-Ztg. 75. 75—76. 1/2. 1950.)

LIBNER. 7790

Kurt G. Wagner, *Zur Frage der Analyse vanillin- und äthylvanillinhaltiger Nahrungsmittel.* Es gibt nach Ansicht des Vf. noch keine exakte Meth. zur Best. des Vanillins in Lebensmitteln oder gar in Mischungen mit Äthylvanillin. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 33. Febr. 1950.)

GRAU. 7792

Ernst Kröller, *Eine Methode zur einfachen und exakten Vanillinbestimmung in Puddingpulvern und dergleichen.* Statt Pyrogallol (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 44. [1948.] 145) wird Indol verwendet. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 6—7. Jan. 1950.)

LIBNER. 7811

J. Davidson, *Die colorimetrische Bestimmung von Milchsäure in Milch und Milchprodukten.* 5 cm<sup>3</sup> Milch oder ungesüßte Milchprodd. werden in einem 50 cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit 30 cm<sup>3</sup> dest. W., dann mit 0,5 cm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (5%) versetzt, in einem Wasserbad erst auf 45° u. unter kräftigem Schwenken auf ca. 90° erwärmt u. nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (25%) für 10 Min. auf 45—47° gehalten. Nach Zusatz von 5 cm<sup>3</sup> Kalkmilch wird aufgefüllt u. filtriert. 1 cm<sup>3</sup> des Filtrats wird in einem Pyrex-Rohr mit 1 Tropfen CuSO<sub>4</sub>-Lsg. (5%) u. mit 6 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach 5 Min. Verweilen in kochendem Wasserbad wird das Rohr auf Zimmertemp. herabgekühlt. Nach Zugabe von 2 Tropfen p-Oxydiphenyl-Reagens u. kräftigem Durchschütteln wird 15 Min. auf 30° und nach Versetzen mit einem weiteren Tropfen Reagens erneut 15 Min. auf 30° gehalten, dann 90 Sek. in einem sd. Wasserbad erhitzt, in Eiswasser auf Zimmertemp. abgekühlt u. colorimetr. mit selbst angesetzten Vergleichslsgg. gemessen. (J. Dairy Res. 16. 209—16. Okt. 1949. Nat. Inst. for Res. in Dairy, Univ. of Reading.)

HÜCKSTÄDT. 7848

A. Wetrow, *Chloridbestimmung mittels Quecksilber in Milchprodukten.* Die Best. erfolgt durch Titration mit Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (I) in Ggw. von Diphenylcarbazon (II) als Adsorptionsindicator. So werden z. B. zur Best. von NaCl in Käse 4 g Käse mit 50 cm<sup>3</sup> heißen W. u. 10 cm<sup>3</sup> n. NaOH-Lsg. auf dem Wasserbade bis zur Auflösung der Eiweißstoffe erwärmt. Nach dem Erkalten wird mit 10 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>(1,2), die frei von Cl u. Stickoxyden sein muß, versetzt u. auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Nach dem Filtrieren werden 10 cm<sup>3</sup> davon mit 6—8 Tropfen konz. HNO<sub>3</sub> u. 4—6 Tropfen 1% ig. alkoh. Lsg. von II versetzt u. mit einer 0,1 n-Lsg. von I zu je 0,5 cm<sup>3</sup> titriert, bis ein scharfer Umschlag nach Rot oder Blauviolett erfolgt. Dies ist eine grobe Titration, der eine zweite folgt. Bei dieser wird der Indicator erst dann zugegeben, wenn 0,5—1 cm<sup>3</sup> weniger an der Lsg. I zugegeben würden, wie sie bei der ersten Titration verbraucht wurden. Hierauf wird vorsichtig bis zur plötzlichen Blaufärbung titriert. Die 0,1 n-Lsg. von I wird durch Auflösen von 28,1 g Hg-Nitrat in 400 cm<sup>3</sup> heißem W. unter Zusatz von konz. HNO<sub>3</sub> hergestellt. Nach Auffüllen auf 1 Liter wird mit 2—3 Tropfen Hg versetzt, stehengelassen, filtriert, dann werden nochmals 2 bis 3 Tropfen Hg zugegeben. Die Lsg. von II wird durch Auflösen von 1 g Diphenylcarbazon in 10 cm<sup>3</sup> konz. Essigsäure unter Zusatz von 1 cm<sup>3</sup> starken H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hergestellt. Nach Beendigung der Oxydation wird die Lsg. in 100 cm<sup>3</sup> W. gegossen, das ausgeschiedene II abfiltriert, mit W. gewaschen u. in 100 cm<sup>3</sup> A. gelöst. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 10. Nr. 10. 28—31. Okt. 1949. Moskau, Chem.-technolog. Inst. der Fleischind.)

R. RICHTER. 7848

Rolf Andersen, Dänemark, *Eindampfen und Destillieren von organischen Flüssigkeiten, wie Milch oder Fruchtsaft.* Der beim Eindampfen entwickelte Dampf wird komprimiert u. seine dadurch erhöhte Temp. auf die einzudampfende Fl. übertragen. Dabei beträgt der Temperaturunterschied in dem Wärmeaustauscher vorzugsweise weniger als 10%. Durch die Anlage wird in der Zeiteinheit eine Menge Fl. geschickt, die etwa das 300—1500fache, zweckmäßig das 800—900fache, der in der Zeiteinheit verdampften Fl. beträgt. Durch die große Strömungsgeschwindigkeit in dem Wärmeaustauscher wird die Wärmeübertragung sehr verbessert, selbst wenn die Viscosität der Fl. verhältnismäßig hoch ist. Ist der Dampf in dem Kompressor überhitzt worden, so muß er vor dem Einleiten in den Wärmeaustauscher, z. B. durch Einspritzen von W., abgekühlt werden, weil sonst die Fl. an den Wänden des Wärmeaustauschers anbrennen könnte. Das Verf. arbeitet mit geringem Energieaufwand. (F. P. 953 796 vom 30/5. 1949, ausg. 13/12. 1949. Dän. Prior. 11/7. 1946.)

HAUG. 7633

Mary Presto Annarilli, Bridgeton, N. J., V. St. A., *Grundstoffpulver für Zuckerwerk.* Die Mischung (I) besteht z. B. aus 80 (Teilen) Zucker, 4,6 Trockenvollmilch, 2,3 Trocken-

magermilch, 2,3 gerösteter Trockenmilch, 0,8 Sahnepulver, 9,0 Kakao, 0,2 Vanille u. 0,2 Weinstein. Einer Packung wird eine kleine Menge „Marshmallow“ (II) gesondert beigelegt. Zur Bereitung von Zuckerwerk wird die I in W. unter dauerndem Rühren allmählich bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die II zugegeben u. die M. noch ca. 2 Min. kräftig geschlagen. Ausgießen in eine Form. (A. P. 2 495 217 vom 18/3. 1946, ausg. 24/1. 1950.)

KLANZ. 7705

**Kelco Co.**, San Diego, übert. von: **Arnold B. Steiner**, La Jolla, Calif., V. St. A., Herstellung eines Gels aus einem wasserlöslichen alginsäuren Salz, z. B. Na-Alginat, durch Herst. einer wss. Dispersion unter Zusatz von  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u. eines Alkaliphosphats durch Verrühren, bis das Na-Alginat in Lsg. gegangen ist. Darauf wird eine schwach saure Substanz zugegeben u. das Gemisch stehengelassen, bis die Gelbildung erfolgt ist. — Ein zuckerfreies Gel wird z. B. erhalten durch Dispergieren von Na-Alginat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  u. Alkaliphosphat in heißem W. u. durch Kochen der wss. Dispersion. Zu der kochenden Lsg. wird d-Gluconolacton gegeben. (Can. P. 464 333 vom 17/5. 1948, ausg. 11/4. 1950.) F. MÜLLER. 7711

W. L. S. Charley and others, Recent advances in fruit juice production. London: Commonw. Agricult. Bur. 1950. (176 S. m. Abb.) s. 15.—

Maurice Plettre, Conservation par le froid des denrées d'origine carnée. Paris: J. B. Baillière et fils. 1950. (298 S.) fr. 1200.—

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

**K. Täufel**, Über die Bildung von Abbauprodukten aldehydiger und ketoniger Natur bei der Autoxydation von Walöl und Olivenöl. In einer selbst entwickelten Versuchssapp. (s. Original) werden Wal- u. Olivenöl unter definierten Bedingungen der forcierten Autoxydation (bis 95°) ausgesetzt u. das Voranschreiten der Umsetzungen durch Ermittlung von Peroxydgh. (jodometr.), von Epiphydrin- u. Freialdehydigkeit sowie Ketonigkeit verfolgt. Bei Walöl kommt die Autoxydation nach Durchlaufen der Induktionsperiode ab 60°, bei Olivenöl ab 90° zu raschem Ablauf. Hand in Hand mit dem Ansteigen der Peroxydzahl entsteht Epiphydrinaldehyd in präformierter Form; die Ketonigkeit macht prakt. keine Fortschritte. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß der Epiphydrinaldehyd in einer Neben-Rk. aus prim. peroxyd. Umsetzungsprod. abgespalten wird. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 581—87. Dez. 1949. Potsdam-Rehrbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswissenschaft.) TÄUFEL. 7894

**K. Täufel und U. Freimuth**, Über den Chemismus der Bildung von Epiphydrinaldehyd bei der Autoxydation olefinischer Fette. Auf Grund theoret. Überlegungen u. experimenteller Erfahrungen werden zur Erklärung des Bildungsschemismus des bei der Autoxydation olefinischer Fette auftretenden Epiphydrinaldehydes 2 Möglichkeiten zur Diskussion gestellt, nämlich Entstehung aus Epoxyfettsäuren bzw. aus Acrolein; beide Stoffe sind in autoxydierten Fetten je nach den Versuchsbedingungen nachweisbar. Als Versuchsobjekte finden Anwendung Öl- u. Elaidinsäure sowie ihre Methylester, Oxydoöl- u. -Elaidinsäure sowie ihre Methylester. Der Umsatz bei der forcierten Autoxydation (Durchleitapp.) wird analyt. verfolgt (s. Original). Die Epoxyverbb. kommen als Ausgangsstoff für den Epiphydrinaldehyd nicht in Betracht; sie sind vergleichsweise stabil u. werden bei Kondensations-Rkk. eingesetzt. Acrolein ist generell nicht die Vorstufe, da es bei einfach ungesätt. Fettsäuren nicht entsteht, wohl aber bei ihnen Epiphydrinaldehyd auftritt; bei mehrfach ungesätt. Fettsäuren könnte diese Bildungsweise in Betracht kommen. Die Menge des Epiphydrinaldehydes bleibt auch bei langer Versuchsdauer klein; es wird vermutet, daß es sich dabei um eine Neben-Rk. handelt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 511—17. Sept. 1949. Potsdam-Rehrbrücke, Inst. für Ernährung u. Verpflegungswissenschaft.) TÄUFEL. 7896

**H. Pardun und R. Kuchinka**, Zur Kenntnis des Einflusses der Katalysatoren auf die Fettsäurebildung bei der Paraffinoxydation. Die Oxydationsverss. wurden mit je 50 g FISCHER-TROPFSCH-Gatsch mit einer Luftmenge von 5 Liter/Stde. (SCHOTT-Fritte 6 b G 3) bei 120° bis zur SZ. 50 durchgeführt. Die untersuchten Metallkatalysatoren (I) wurden als Stearate allein oder gemischt dem Oxydationsansatz in Mengen zwischen 0,05 u. 2% (bezogen auf Stearat) zugegeben. — Einfluß der I: Bei Ca, Th, Mn, Co u. Ni nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit (II) proportional der I-Konz. zu. Na, Ce, Pb u. Fe beschleunigen die Rk. in niedrigen, verzögern sie aber in höheren Konzentrationen. Bei Ti, Zr u. Sn ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen II- u. I-Konz. erkennbar. In Ggw. von Einstoffkatalysatoren sind Oxyssäurebdg. u. II einander proportional, u. zwar fast unabhängig von der Natur des Metalls. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei der Paraffinoxydation Fettsäure- u. Oxyssäurebdg. in statu nascendi miteinander gekoppelt sind. — Bei den Zweistoffbeschleunigern wurden mit folgender Kombination bes. gute Ergebnisse in

bezug auf die II erzielt: 0,1 (%) Ti-(Stearat) + 0,4 Mn, 0,2 Zr + 0,3 Mn, 0,3 Pb + 0,2 Mn u. 0,2 KMnO<sub>4</sub> in Aceton. Die Entstehung lactonbildender Oxyssäuren läßt sich in keinem Falle ganz unterdrücken. — Von den Dreistoffbeschleunigern zeigt das Stearatgemisch von Na + Mn + Pb bes. ausgezeichnete Eig.: 90 (%) Na + 5 Mn + 5 Pb erhöht die II genau so stark wie KMnO<sub>4</sub>. Hinsichtlich der Oxydationslenkung übertrifft der Na-Mn-Pb-Katalysator die Zweistoffkatalysatoren. — 3 Zahlentafeln, 5 Kurvenbilder u. 85 Schrifttumsnachweise. (Erdöl u. Kohle 3. 109—20. März 1950. Hamburg-Harburg, Ölfabriken Noble u. Thörl.)

ECKSTEIN. 7902

**Zoltan Welvart**, Frankreich, *Herstellung von in saurem Medium emulgierbaren esterartigen Ölen*. Ein natürliches verseifbares Öl oder Fett wird bei 100—180° in wasserfreiem Medium mit einem Aminoalkohol u. gegebenenfalls einem katalyt. wirksamen Salz desselben umgesetzt. — Z. B. gibt man zu 25 g wasserfreiem Triäthanolamin unter Kühlung 2—3 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (66° Bé), dann 50—75 g Ricinusöl, rührt die M. 3—4 Stdn. bei 140—160° u. dekantiert das Öl. Es gibt in 15%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine stabile Emulsion, die durch K-Alaun nicht gebrochen wird. — Weiteres Beispiel. (F. P. 950 609 vom 25/7. 1947, ausg. 3/10. 1949.)

DONLE. 7887

**Merck & Co., Inc.**, Rahway, übert. von: **John T. Owen**, Bloomfield, N. J., V. St. A., *Frischhaltung von Erdnußprodukten*. Zur Verhinderung des Ranzigwerdens von Erdnußprodd., wie Erdnußbutter oder in Öl erhitze Erdnüsse, wird diesen eine Kochsalzmischung, enthaltend ca. 1% Ascorbinsäure, oder ein Ester derselben zugegeben. (A. P. 2 494 717 vom 18/11. 1947, ausg. 17/1. 1950.)

KRANZ. 7893

**Monsanto Chemical Co.**, St. Louis, Md., übert. von: **George D. Martin**, New York, N. Y., V. St. A., *Stabilisieren von Fettsäurederivaten*. Seifen werden durch Zusatz kleiner Mengen von *Alkalithiocyanat*, bes. *Na-Thiocyanat*, von *Ammoniumthiocyanat*, *Hg-Alkyl-*, *Guanidinthiocyanat* oder *Arylsenfölen* vor Ranzigwerden u. Zers. geschützt. (Can. P. 462 524 vom 5/8. 1947, ausg. 17/1. 1950. A. Prior. 25/4. 1940.)

GANZLIN. 7911

**E. I. du Pont de Nemours & Co.**, Wilmington, Del., übert. von: **Kenneth L. Berry**, Hockessin, Del., V. St. A., *Polytetrafluoräthylenwache* mit einem F. zwischen 320 u. 327°. Man erhitzt *Polytetrafluoräthylen* (I) wenigstens 3 Stdn. auf 450—500°, entfernt gasförmige Prodd. u. unterbricht das Erhitzen, ehe über 40% des I in flüchtige Prodd. umgewandelt sind. Dann wird die geschmolzene M. auf unter 320° abgekühlt. (A. P. 2 496 978 vom 10/6. 1946, ausg. 7/2. 1950.)

FABEL. 7925

### XVIIIb. Textilfasern.

**Ludwig Orthner**, *Über nichtionogene capillaraktive Stoffe*. Die nichtion.-wasserlös., capillarakt. Stoffe, bes. vom Typ der Polyglykolverbb., unterscheiden sich von den ion.-lösl. in wesentlichen Eigenschaften. Da sie gegen Ionen unempfindlich sind, können sie in alkal., neutralen u. sauren Flotten angewendet werden. Sie besitzen auch keine Härte- u. Metallsalzempfindlichkeit. Die Ursache dieses Verh. ist auf den Bau des wasserlöslich-machenden Molekülanteils zurückzuführen. Bei den nichtion.-lösl. Stoffen ist es ein verhältnismäßig großer Komplex, der die Hydrophilie bedingt, während bei den ion.-lösl. Stoffen der kleine Bezirk des Sitzes der elektr. Ladung hierfür verantwortlich ist. Weitere Eig. nichtion.-lösl. Stoffe werden geschildert u. deren Zustandekommen besprochen. (Melliand Textilber. 31. 263—66. April 1950.)

P. ECKERT. 8028

**Josef Schneider**, *Über die Infrarotrocknung für die Anwendung in der Textilindustrie*. (Vgl. C. 1950. I. 2430.) Krit. Betrachtung des Problems von faserstoffbiol. Gesichtspunkten aus. Vf. kommt auf Grund der Tatsache, daß Infrarotstrahlen auf verschiedenfarbiges Material verschied. ansprechen, zu dem Ergebnis, daß die Anwendung von Infrarot in der Textilindustrie unter der Voraussetzung der bisherigen Entw. für verschied. Anwendungsbereiche, bes. für die Anwendung in der Wollindustrie, ungeeignet ist. (Melliand Textilber. 31. 284—86. April 1950.)

P. ECKERT. 8040

**Irving Reich und Foster Dee Snell**, *Bevorzugte Benetzung von Baumwollgeweben*. Zur Prüfung der Benetzungsfähigkeit von Textilien an der Grenzfläche Öl-W. wird ein einfaches Verf. benutzt, das auf der Verdrängung der Ölphase von der Faser beruht. Hierzu werden gereinigte getrocknete Baumwolläppchen in die Grenzfläche zwischen *Sovasol Nr. 5* (ein KW-stoff-Öl) u. W. (bzw. wss. Lsg.) bei 49° gebracht u. die Zeit bis zum Untersinken gemessen. Dabei sind die durch Wasserabspaltung aus Na-Phosphat erhaltenen Prodd., wie Na-Triphosphat, Na-Hexametaphosphat u. Tetranatriumpyrophosphat den übrigen Na-Salzen weit überlegen. Die Überlegenheit der mehrwertigen Anionen wird auch durch Verss. mit K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> u. Na-Carboxymethylcellulose bestätigt. Das Netzmittel *Naccanol NR* zeigt gemeinsam mit Na-Tetraphosphat eine längere Untersinkzeit als letzteres allein. (Ind. Engng. Chem. 41. 2797—2800. Dez. 1949. New York.)

HENTSCHEL. 8044

A. W. Ssurowaja, *Dämpfverfahren für die Gewebereinigung*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. II. 599). Das Dämpfen der mit Natronlauge getränkten Baumwollgewebe bei 100° stellt ein wirksames Verf. zur Entfernung der Verunreinigungen u. Vorbereitung zum Bleichen dar. Ein Nachteil des Verf. ist die unvollständige Zerstörung der Samenschalen. Eine vorausgehende Behandlung mit sauren oder alkal. Elektrolyten, oxydierenden u. oberflächenakt. Substanzen erleichtert jedoch die Zerstörung der Samenschalen, so daß beim Bleichen mit Hypochloritlsg. einwandfrei gebleichte Gewebe erhalten werden. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 9. Nr. 11. 22—24. Nov. 1949.)

SOMMER. 8044

Richard Gutensohn, *Alte und neue Erfahrungen beim Waschen von Rohwolle*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1950. I. 2179.) Prakt. Hinweise. (Textil-Praxis 4. 617—21. Dez. 1949.)

P. ECKERT. 8060

Franz Kainer, *Polyvinylchlorid*. Die verschied. Verff. zur Herst. u. zur Veredlung von Fasern auf Polyvinylchloridbasis (PeCe-, PeCe 120-Fasern der früheren I. G. FARBEN-Fabriken, Saran-Fasern der DOW CHEMICAL Co., Vinyon N-Faser der CARBIDE & CARBON CHEMICAL Co.) sowie deren Eigg. werden behandelt. — 74 Literatur- u. Patenzitate. (Melliand Textilber. 31. 255—60. April 1950.)

P. ECKERT. 8080

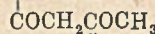
Franz Grabe, *Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Polyvinylchloridfasern*. Nach einem kurzen Überblick über die Entw. chlorhaltiger synthet. Fasern geht Vf. auf die von der SOCIÉTÉ RHODIASETA, Lyon hergestellten nicht nachchlorierten Polyvinylchloridfasern ein, die unter den Bezeichnungen *Rhovyl*, *Fibrovl*, *Thermovyl* u. *Isovyl* im Handel bekannt geworden sind. Das Herstellungsverf. beruht in der Löslichkeit des Prod. in einem Gemisch von CS<sub>2</sub> u. Aceton, wodurch die Verspinnung des nicht nachchlorierten Polyvinylchlorids nach dem Trockenspinnverf. ermöglicht wird. Die technolog. Eigg. der Fasern werden geschildert u. mit denen anderer Polyvinylfasern verglichen. (Melliand Textilber. 31. 261—62. April 1950.)

P. ECKERT. 8080

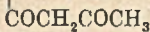
Max Hotz, Horgen, Schweiz, *Pulverisieren von tierischen, pflanzlichen oder künstlichen Fasern*. Man unterwirft die Fasern nach dem Zerteilen in kurze Enden u. bei Seidenfasern nach Extrahieren des Sericins mit Hilfe eines organ. Lösungsm., unter Erhaltung der Faserstruktur der Einw. eines Oxydationsmittels, wie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder Na-Perborat, erhitzt sie gegebenenfalls auf 120—160°, trocknet sie u. zerkleinert sie mechanisch. (Can. P. 462 954 vom 14/11. 1947, ausg. 7/2. 1950. Schw. Prior. 20/2. 1946.)

RAETZ. 8023

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: John R. Caldwell, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Textilimprägnierungsmittel* der Formel CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CO—NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, worin R<sub>1</sub> u. R<sub>2</sub> KW-stoffketten mit 8—24 C-Atomen bedeuten u. die Ketten durch N-Atome unterbrochen sein können, R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> auch H-Atome sein können, erhält man einmal durch Umsetzung von Diketen (I) mit einem langkettigen Alkylamin oder durch Rk. einer Fettsäure mit einem Polyamin u. Umsetzung des so erhaltenen Aminamids mit I. — Aus Oleylamin u. I wird dargestellt das *N-Acetoacetyl-oleyl-amin*, CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CONHC<sub>15</sub>H<sub>35</sub>, eine weiche, wachsartige M.; aus Diäthylentriamin, Oleinsäure u. I ein Gemisch, bestehend aus den Komponenten CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>CO—NH—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—N—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·NHCOC<sub>17</sub>H<sub>33</sub> u. C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>·



CO—NH—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—N—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—NHCOC<sub>17</sub>H<sub>33</sub>. Geht man von Äthylendiamin u. Stearin-



säure aus, so erhält man als Zwischenprod. C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>CO—NH—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—NH<sub>2</sub>, das mit I reagiert zu der Verb. C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>—CONH—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—NH—COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>. Die Prodd. eignen sich als Weichmacher für Vinylharze, vor allem aber für die Behandlung von Garnen; ferner als Emulgiermittel u. wasserabstoßende Mittel. (A. P. 2 496 776 vom 21/6. 1946, ausg. 7/2. 1950.)

BRÜSAMLE. 8029

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: Richard J. Smith, Blackley, Manchester, England, *Schlichten von Garnen aus aromatischen Polyestern*. Man schlichtet Garne aus linearen Polyestern aus einer Terephthalsäure u. einem Glykol von der Formel HO·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>·CH<sub>2</sub>OH, in der n eine ganze Zahl von 2—10 bedeutet, indem man die Garne mit der wss. Lsg. von 2—12, vorzugsweise je 6 Gew.-% eines teilweise hydrolysierten Polyvinylacetates mit einer VZ. von 10—300, vorzugsweise 140, u. einem wasserlösl. Kondensationskunstharz aus einem Alkylolharnstoff, wie N-Äthanolharnstoff, u. CH<sub>2</sub>O imprägniert. (Can. P. 463 568 vom 12/4. 1947, ausg. 7/3. 1950.)

RAETZ. 8031

American Cyanamid Co. und Jack Theo Thurston, V. St. A., *Ausrüsten von Textilien* durch Behandlung mit einer wss. Dispersion eines Methylolmelamins, in dem mindestens 2 Methylolgruppen durch Alkohole mit nicht mehr als 4 C-Atomen verestert sind, u. einer Verb. der allg. Formel Y—N(X)—CO—R (Y bedeutet H oder eine Alkylolgruppe; X u. R sind H-Atome, nichtfunktionelle Substituenten oder Alkylgruppen mit mindestens 7 C-



Atomen, wobei mindestens eine Alkylgruppe vorhanden sein muß). Solche Verbb. sind *Methylol-, Äthylolstearamid, Methylollauramid, Stearoylcyanamid, N-Methylol-N'-stearoyl-N'-äthylharnstoff, Octyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Octadecylcarbamid, Dioctyl-, Ditetradecylsuccinamid* usw. — Eine Nachbehandlung mit harzbildenden Mitteln kann angeschlossen werden. — Z. B. werden 50 (Teile) rohes Stearinsäureamid mit 90 A. bis zur Entstehung einer klaren Lsg. auf 80° erhitzt, nach dem Abkühlen mit 414 methyliertem Methylolmelamin (80%ig.) in Methanol, 20 Formaldehyd (37%ig.) u. 5,2 NaOH (37%ig.) versetzt, langsam auf 75°, dann 78° erhitzt. Die klare Lsg. wird langsam abgekühlt. 72 der erhaltenen Paste werden mit 72 W. u. 20 einer 10%ig. Lsg. von isopropyl-naphthalinsulfonsaurem Na zum Sieden erhitzt, die klare Lsg. schnell mit 226 W. verrührt u. die Dispersion mit 20 einer 10%ig. Lsg. von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> versetzt. Das Gemisch eignet sich zum Imprägnieren von Baumwollperkal. — Verminderung des Einlaufvermögens, Verbesserung von Griff, Reibeinheit, Hydrophobie usw. (F. P. 950 928 vom 4/8. 1947, ausg. 11/10. 1949. A. Prior. 12/3. 1942.) DONLE. 8033

**Orr Felt & Blanket Co.**, Piqua, übert. von: **Orion William Berglund**, Dayton, O., V. St. A., *Behandeln von Papiermaschinenfilzen*. Durch Imprägnieren mit der Lsg. eines nicht trocknenden u. nicht klebenden Siliconharzes wird die Lebensdauer der Filze verlängert. Nach der 10—25% betragenden Imprägnierung werden die Filze 3 Stdn. lang bei 225—250° F. getrocknet. (Can. P. 464 339 vom 19/11. 1947, ausg. 11/4. 1950. A. Prior. 6/2. 1947.) KISTENMACHER. 8037

### XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

**Seyler**, *Kohlenpetrographie*. Geschichte der Kohlenpetrographie. Anwendung der Lichtreflexion bei Schliften, die in Cederöl eingebettet sind. Anwendung der neuen Meth. zur Klärung der Kohlenentstehung. Kohleneinteilung. (B. C. U. R. A. quart. Gaz. 1950. 9—14.) SCHUSTER. 8126

**W. van Loon** und **H. H. Smeets**, *Verbrennung von Kohlenstoff*. Das Verhältnis von CO zu (CO + CO<sub>2</sub>) in Verbrennungsgasen von Kohlenstoff steigt mit der O<sub>2</sub>-Zufuhr. Durch Extrapolation auf unendlichen O<sub>2</sub>-Überschuß kommt man zu einem Wert von etwa 1. Daraus wird geschlossen, daß prim. bei der Verbrennung CO entsteht, das in der Diffusionsschicht des C-Teilchens sek. zu CO<sub>2</sub> verbrennt. Unter bestimmten Verbrennungsbedingungen traten Spuren von Ozon auf. (Fuel 29. 119—21. Mai 1950. Geleen, Holland.) SCHUSTER. 8128

**J. S. Connors** und **A. J. Miller**, *Betriebsprobleme bei der Gasbehandlung zur Entfernung von Schwefelwasserstoff*. Na<sub>2</sub>S- u. Trockenreinigungsverf. zur Entfernung von H<sub>2</sub>S aus Naturgas. Korrosionserscheinung bei dieser Art der Gasbehandlung. (Petroleum Process. 5. 29—31. Jan. 1950. Bartlesville.) SCHUSTER. 8172

**M. Williams**, *Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Stroh*. In Trockengasreinigern, durch die gereinigtes Gas strömte, bildete sich H<sub>2</sub>S. Als Ursache hierfür wurde Stroh erkannt, das auf den Reinigerrosten aufgelegt wird. Der H<sub>2</sub>S bildet sich unter der Einw. von anaeroben Bakterien, die den benötigten O<sub>2</sub> aus dem SO<sub>4</sub>-Radikal der Reinigungsmasse nehmen. (Gas J. 261. (102.) 717—18. 22/3. 1950.) SCHUSTER. 8172

**Joachim Endell**, *Tone in der Erdölindustrie*. Nach einer Kennzeichnung der in der Erdölindustrie verwandten Tone sowie einer Wiedergabe von elektronenmkr. Aufnahmen (6 Abb.) ihrer äußeren Gestalt zeigt Vf., daß Kaolinit u. glimmerartiges Tonmineral weniger geeignete, dagegen aktivierte Bentonite (*Montmorillonit*) wegen ihres hohen Quellvermögens hochwertige Spülungstone darstellen. Ferner weist Vf. auf die Bedeutung aktivierter Bentonite für die Stabilisierung u. Verbesserung der erforderlichen Güteeigg. von Tiefbohrzementen hin. Die Wrkg. von künstlich aktivierter Bleicherde (mit Säuren) u. unbehandelter Fullererde auf das Entfärben u. Bleichen von Ölen wird durch die große Oberfläche dieser Tone bildlich erklärt. — 11 Abbildungen. (Erdöl u. Kohle 3. 105—09. März 1950. Bad Grund a. Harz.) ECKSTEIN. 8190

**F. H. Bruner**, *Synthetisches Benzin aus Naturgas. Zusammensetzung und Qualität*. Es wird über die Zus. eines synthet. Bzn. berichtet, wie es in den USA seit 1942 nach einem neuen, dem sogenannten HYDROCOL-Verf. durch Hydrierung von CO gewonnen wird. Bei diesem neuen Verf. wird im Gegensatz zu den FISCHER-TROPSCH-Verf. mit einem Eisenkontakt gearbeitet u. weiterhin aber dieser Kontakt, nicht wie bisher üblich in gekörnter Form, sondern in Staubform als ein sogenannter „verflüssigter Katalysator“ hochgeblasen. Im Gegensatz zu den hochsd. u. paraffinhaltigen Prodd., wie sie über den Kobaltkontakten erhalten werden, sind die nach dem amerikan. HYDROCOL-Verf. hergestellten KW-stoffen niedrigsd. u. reich an Olefinen. Diese Olefine sind geradkettig oder Monomethylverbb. mit einer Doppelbindung in der 1-Stellung. Dies gestattet durch eine einfache katalyt. Behandlung die Umwandlung des Bzn. in einen Treibstoff mit hoher Oktan-

zahl. Die Anwendung von Drucken im Bereich von 14–35 atü macht dieses Verf. sehr produktiv in bezug auf die Volumeneinheit des Katalysators. Der Vf. beschreibt sodann ausführlich die Zus. u. Verteilung der KW-stoffe in den einzelnen Benzinfractionen u. deren weitere Verarbeitung, um so befriedigende Komponenten für heute gebräuchliche Motortreibstoffe zu erhalten. (Ind. Engng. Chem. **41**, 2511–15. Nov. 1949.) DONLE. 8198

**J. Givaudon u. A. Guillemin**, *Versuche zur Herstellung aromatischer Flugbenzine*. In einer Versuchsapp. wurde eine Irak-Schwerbenzinfraction (75–148°) bei 550–600° über einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator nach dem „fluid“-Verf. aromatisiert. Der Aromatengeh. konnte hierbei von 6,4% auf 67% erhöht werden. An Nebenprodd. entstanden Gas (hauptsächlich H<sub>2</sub>) u. koksartige Anteile, die auf dem Katalysator niedergeschlagen u. im Regenerationsteil der App. durch Verbrennen entfernt wurden. Flugbenzinmischungen aus diesem aromatisierten Prod. mit leichter sd. Komponenten hatten Oktanzahlen von 80 u. 84, die durch Zusatz von 0,12% Pb-Tetraäthyl bis auf 100 zu steigern waren. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides **4**, 661–70. Dez. 1949. Paris, Inst. Français du Pétrole.) **FRANCOIS. 8200**

**Sibylle von Schieszl**, *Versuche zur Klärung der Gültigkeitsgrenze der Hydrodynamik in dünnen Schmierölschichten*. Im Anschluß an frühere Verss. von HEIDEBROCK u. PIETZSCH, nach denen das Prod. aus Spannung u. Abreibzeit beim Abreiben zweier durch eine Flüssigkeitsschicht verbundener Platten konstant sein soll, wird der Zerreibvorgang mit Hilfe eines opt. Interferenzverf. genauer untersucht. Zweck dieser Unterss. ist es, den Einfl. der Oberflächenbeschaffenheit, der Werkstoffpaarung u. der Ölbeschaffenheit auf den zeitlichen Verlauf des Abreibens festzustellen. Ein auf hydrodynam. Grundlage abgeleitetes Gesetz, in dem eine als Abstand der Platten zur Zeit Null bezeichnete Größe h<sub>0</sub> den Einfl. der Werkstoffpaarung u. dgl. abfängt, u. von dem sich das HEIDEBROCK-PIETZSCHISCHE Gesetz als Spezialfall erweist, wird experimentell bestätigt. Daran anschließend werden interessante Überlegungen angestellt, was denn eigentlich ein exaktes Kriterium für Grenzschichtreibung sein könnte. (Chem. Technik **2**, 91–97. März 1950.) **K. L. WOLF. 8220**

**Max Hofsäb**, *Eine einfache Methode zur schnellen Ermittlung der Aufnahmefähigkeit von Gasreinigungsmassen für Schwefelwasserstoff und der optimalen Arbeitsbedingungen für den praktischen Betrieb einer Reinigungsanlage*. Das dynam.-volumetr. Arbeitsverf. besteht darin, daß H<sub>2</sub>S mit bestimmter Strömungsgeschwindigkeit über eine festgelegte Menge an Gasreinigungsmasse geleitet wird u. die von der M. aufgenommene H<sub>2</sub>S-Menge volumetr. gemessen wird. Das Verf. wird an Hand einer Wasserwerksmasse geprüft. Diese M. zeigt infolge ihrer Kornfeinheit schon bei etwa 15% Wassergeh. die optimale Aufnahmefähigkeit, während sie für Lauta- u. Luxmasse erst bei 30% Wassergeh. liegt. Die neue Meth. stellt eine Ergänzung zur Best. des Porenvol. von Gasreinigungsmasse dar. (Gas- u. Wasserfach **91**, 54–55. 15/3. 1950. Berlin.) **F. SCHUSTER. 8246**

**Franz Eckert**, *Über den Wert von Rohteeren und seine Bestimmung durch Probedestillation*. Vf. untersuchte die Abhängigkeit des Pecherweichungspunktes vom Destillationsvorgang bei Dest. unter Vakuum u. bei gewöhnlichem Druck, ebenso des Einfl. der Destillationsgeschwindigkeit. Ebenso wurde die Zunahme des Erweichungspunktes u. des Benzolunlöslichen im Pech bei Erhitzung in Betracht gezogen. Der Vgl. von Teeren durch Dest. unter gewöhnlichem Druck bei größeren Einrahmungen ergab, daß durch Zerzs. maßgebliche Fehler auftreten. Auch die Vakuumdest. ergibt nur bei pecharmer Faser richtige Werte für die Vergleichbarkeit. (Brennstoff-Chem. **31**, 79–85. 15/3. 1950. Kiel.) **ROSENDAHL. 8248**

**Koppers Co., Inc.**, übert. von: **Alfred R. Powell**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Verkokungsverfahren*. Zur Vermeidung bzw. Verminderung des während der Verkokung durch Blähen hervorgerufenen Druckes der Charge auf die Kammerwände wird die Charge mit einer unverkokbaren Brennstoffabdeckschicht versehen, welche eine obere Öffnung als Koks-gasdurchlaß in der mit der Koksblgd. nach innen wandernden, sonst geschlossenen plast. Hülle beläßt. Die Abdeckschicht kann aus der gleichen Koks-kohle wie die Charge bestehen; in diesem Falle muß sie entweder grobkörniger sein oder einen höheren Wassergeh. haben (Besprengen mit Wasser). Bes. geeignet als Abdeckschicht sind auch Gasflammkohle u. Koksgrus. — Zeichnungen u. Diagramme. (A. P. 2 495 763 vom 23/8. 1945, ausg. 31/1. 1950.) **WÜRZ. 8143**

**David Dalin**, Södertälje, Schweden, *Untertageverbrennung und -vergasung*, bes. von porösen Braunkohlenlagerstätten nach dem Bohrlochverfahren. In die Lagerstätte werden von Tage oder von einem Schacht aus Tiefbohrlöcher getrieben, u. von einem derselben wird die Lagerstätte, z. B. elektr., in Brand gesetzt, während zur Aufrechterhaltung der Verbrennung durch Nachbarbohrlöcher Luft eingeblasen wird. In die in der Verbrennungszone liegenden Bohrlöcher werden transportable Rohrleitungen eingelassen zum Hindurch-

leiten von W. als Wärmeabsorptionsmittel. Die Durchflußmenge des W. wird so geregelt, daß die Verbrennungstemp. unterhalb der Sintertemp. liegt. Aus den Bohrlöchern der sich an die Verbrennungszone anschließenden Destillationszone werden die Destillationsgase abgezogen, gesammelt u. gereinigt. — Zeichnung. (A. P. 2 497 868 vom 10/10. 1946, ausg. 21/2. 1950.) WÜRZ. 8157

Dow Chemical Co., Midland, Mich., übert. von: Guy F. Williams, Tulsa, Oklah., V. St. A., *Verfahren zur Herabsetzung von Spülungsverlusten in Tiefbohrungen*. Der Spül-Fl. wird 0,1—2 Gew.-% zerkleinertes blasiges Polystyrol in einer Korngröße von  $\frac{1}{32}$ — $\frac{3}{8}$  in. (0,8—9,5 mm) zugesetzt. — Das Polystyrol bildet schnell dichte Bohrlochwandansätze u. führt infolge seines hohen Dispersionsvermögens u. seiner guten Wasserbenetzbarkeit zu keinen Verstopfungen in Pumpen u. Bohrgestängen. (A. P. 2 502 191 vom 31/10. 1945, ausg. 28/3. 1950.) WÜRZ. 8191

Texaco Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: Eddins W. McNealy, V. St. A., *Raffinieren von gecrackten Petroleumkohlenwasserstoffen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*. Der dabei auftretende Säureschlamm wird ununterbrochen abgezogen u. mit gecrackter Naphtha zusammengebracht. Der zur Raffination zugelassene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Strom wird unter Kontrolle der Temp. geregelt. — Zeichnung. (Can. P. 462 917 vom 8/10. 1941, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 2/11. 1940.) F. MÜLLER. 8195

Atlantic Refining Co., übert. von: Vladimir L. Chechot, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Neutralisieren von Kohlenwasserstoffen nach der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Raffination durch Zusatz von 5—10 Vol.-% einer wss. Lsg. eines Alkalisilicats von 5—15° Bé u. Nachbehandlung mit strömendem Wasserdampf*. Das gereinigte Öl wird danach von der Behandlungs-Fl. getrennt. (Can. P. 463 297 vom 3/9. 1942, ausg. 21/2. 1950.) F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Development Co. (Erfinder: Charles N. Kimberlain jr.), V. St. A., *Herstellung von Hydrogel-Katalysatoren für die Umwandlung von Erdölkohlenwasserstoffen*, bes. zum Spalten, ausgehend von einer wss. Lsg. eines Salzes von Metallen der 3., 4., 6. u. 8. Gruppe des period. Systems durch Zusatz von MgO. Die Salzlsg. ist mindestens zu 80% gesättigt. Man geht z. B. aus von einem wasserlösli. Salz von Al, Fe, Cr, Sn, Ti oder Al u. Zn u. setzt zu der 52—93° warmen Lsg. MgO zu. Man erhält ein Hydrogel, das gewaschen u. getrocknet wird. — 12 g MgO werden mit 40 cm<sup>3</sup> W. verrührt, u. der erhaltene Brei wird in 100 cm<sup>3</sup> einer mol. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. eingetragen. Beim Vorrühren bildet sich innerhalb 2—3 Min. ein Hydrogel. Nach dem Stehen über Nacht wird das Gel mit dest. W. frei von MgSO<sub>4</sub> gewaschen u. getrocknet. Man erhält ein hochwertiges Aluminiumoxydgel. Läßt man das fl. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel in Tropfenform in eine hohe Schmierölsschicht eintropfen, so bilden sich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gel-Kügelchen, die dann mit dest. W. gewaschen u. getrocknet werden. Die erhaltenen Kügelchen werden danach langsam auf 538° erhitzt. — In ein Gemisch von 72 cm<sup>3</sup> einer mol. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. u. von 28 cm<sup>3</sup> einer 2,59-mol. ZnSO<sub>4</sub>-Lsg. wird eine Aufschlammung von 11,6 g MgO in 400 cm<sup>3</sup> W. eingetragen. Es bildet sich ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Gel, das beim Eintropfen in eine Säule von Schmieröl sich in Gel-Kügelchen verwandelt, die, wie oben beschrieben, gewaschen, getrocknet u. erhitzt werden. — Die erhaltenen Gelkatalysatoren dienen bes. zum Spalten von höhermol. Erdöl-KW-stoffen in *Gasoline*. (F. P. 952 814 vom 9/9. 1947, ausg. 24/11. 1949. A. Prior. 2/11. 1946.) F. MÜLLER. 8197

Standard Oil Development Co. (Erfinder: George H. Waiden, Jerry A. Pierce, Marnell A. Segura, Rhea N. Watts und William L. Spicer), V. St. A., *Katalytische Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub> unter Verwendung eines red. Fließkatalysators aus Fe-, Ni- oder Co-Metall*. Bei Verwendung von Fe wird dem Metall KF oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Aktivator zugesetzt. Zur Gewinnung eines akt. Katalysators wird dieser zunächst bei 1650—1925° oxydiert, um die Oxyde zu bilden, u. danach bei etwa 480° reduziert. — Ein geeigneter Katalysator enthält z. B. 96(%) Fe-Pulver, 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. 1 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, — oder 91(%) Fe-Pulver, 4,45 KMnO<sub>4</sub>, 2,27 SiO<sub>2</sub> u. 2,27 TiO<sub>2</sub>. (F. P. 952 815 vom 9/9. 1947, ausg. 24/11. 1949. A. Prior. 8/11. u. 27/11. 1946.) F. MÜLLER. 8199

E. Wright and H. F. P. Purday, Diesel Engine Fuels and lubricants. London: Constable & Co. 1950. (152 S.) s. 12 d. 6.

— Petroleum. The Story of an American Industry. New York: American Petroleum Inst. 1949. (118 S. m. 52 Abb.) \$ 1.—

## XXI. Leder. Gerbstoffe.

A. Harvey, *Bemerkungen zu neuen Erkenntnissen in der Gerberei*. Vf. referiert über die Fixierung von Tannin, Cr-Verbb. u. CH<sub>2</sub>O an unbehandeltem, entamiertem, mit Hypochlorit behandeltem u. methyliertem Kollagen sowie über die Rolle von Ameisensäure u. Metaphosphorsäure beim Gerben. Ferner wird die Filtriermeth. mit der Schüttelmeth. bei der Gerbstoffanalyse verglichen u. der Einfl. von Säuren auf die Chromgerbung

besprochen. Vf. erörtert sodann den Einfl. von Salzen, Säuren u. synthet. Gerbstoffen auf die Gerbung von Sohlenleder, ferner die Verteilung von Cr in chromgegerbtem Leder, 2 Methoden zur Unters. von Chamois-Leder u. ein Verf. zur Best. der Feuchtigkeit im Leder. (Leather Wld. 41. 781—82. 10/11. 1949; 42. 27—28. 12/1. 1950.) NOUVEL. 8338

Alexis Grawitz, *Bemerkungen über Kalk und Natriumsulfid*. Für Kalk gibt Vf. ein zweckmäßiges Verf. zum Löschen u. eine Berechnung der zum Äschern notwendigen Menge an, für Na<sub>2</sub>S weist Vf. auf die starke Temperaturabhängigkeit des Geh. der gesätt. Lsg. hin u. gibt Anweisungen zum Löseprozeß. (Rev. techn. Ind. Cuir 42. 5—6. 15/1. 1950.) GIERTH. 8338

—, *Bemerkung über Hilfsstoffe zur Lederherstellung*. Für eine Reihe Prodd. der Hilfsindustrie (Gardinol, Sandapan A u. WP [SANDOZ], Igepon T, Invadin [CIBA], Brecolan [FRANCOLOR], Nekal, Ultravan [CIBA] u. Sapamin [CIBA]) sind der chem. Aufbau u. teilweise Formeln angegeben. (Rev. techn. Ind. Cuir 42. 10—11. 15/1. 1950.) GIERTH. 8338

M. Roux, *Fettlickern von Leder und Pelzfellen in saurem Medium und Austausch von Eigelb in der Weißgerberei*. Vf. gibt eine Klassifizierung der verschied. zum Lickern verwendeten Emulgatoren. Eines, das französ. Handelspräp. Dermovol, kann in der Weißgerberei als Austauschprod. für Eigelb dienen. (Bull. Assoc. franc. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 1949. 1—16. 9. Dez. Konferenzbericht Nr. 7. vom 9/12. 1949.) GIERTH. 8338

F. Stather und H. Herfeld, *Über den Einfluß der Trocknung und mechanischen Zurichtung auf die Eigenschaften von Schuhoberleder*. Bei den Versuchsreihen zum Trocknungsprozeß wurden die Temp. oder die relative Luftfeuchtigkeit variiert. Die Unters. mit Fahlleder ergaben, daß die Trockentemp. 40° nicht übersteigen soll, u. daß die unterschiedliche Luftfeuchtigkeit ohne Einfl. auf die Beschaffenheit des Fertigleders ist. Die Unters. mit Rindboxleder ergeben in der Temperaturreihe in den meisten Eigg. des Fertigleders keine Unterschiede; bei höherer Trockentemp. wird lediglich die Wasserdichtigkeit günstiger, die Benetzbarkeit geringer. Die Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit bleibt ohne Einfl. auf das Leder. — Bzgl. der mechan. Zurichtung wurde der Einfl. des Blanchierens, Glasens u. Krispelns auf Fahlleder u. der Einfl. des Einspännens vor dem Stollen, des Aufspannens zum Trocknen u. des Bügelns auf Rindbox untersucht. (Gesamelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg/Sa. 1950. 84—95.) GIERTH. 8340

W. Graßmann, *Physikalische Ledereigenschaften in Abhängigkeit von Hautstruktur und Gerbung*. Vf. untersucht das Dehnungsverh. von tier. Haut, Leder, Gummi, Buna u. ähnlichen Lederersatzstoffen, Kunstleder u. anderen Stoffen. In den aufgestellten Dehnungsdiagrammen, in denen auf der Abszisse die Dehnung, auf der Ordinate die Belastung angegeben sind, weisen n. Leder einen S-förmigen Kurvenverlauf auf. Das flache Anfangsstück der Kurve zeigt die netzartige Verformung an, bei der die Dehnung bei geringer Kraft groß ist. Das steile Mittelstück gibt die elast. Dehnung der Fasern wieder, bei der erhebliche Zugkräfte geringe Dehnung bewirken. Der 3. Kurventeil beim Wiederflachwerden gibt die Zerstörungsphase, die Gleitverformung, wieder. Durch die durch die Faserstruktur bedingte Eig., schwachen Beanspruchungen spielend nachzugeben, starken aber großen Widerstand entgegenzusetzen, unterscheidet sich Leder von anderen Werkstoffen. Vf. verfolgt das Dehnungsverh. von der trocknen Rohhaut über Weiche, Äscher, Beize zum Fertigleder. Hinsichtlich der verschied. Lederarten ändert sich das Diagramm kontinuierlich von den weichen zu den harten, von den nicht gefüllten zu den mit Gerbstoffen gefüllten Ledern. Der mittlere Elastizitätsmodul zwischen 0 u. 10% der Bruchlast aus der Dehnungskurve stellt einen Zahlenwert für die „Weichheit“ des Leders dar, die sonst nur subjektiv beurteilt wird. Vf. behandelt noch die Stichausschneiß- u. Weiterreißfestigkeit u. das Verh. von Leder u. Kunstleder bei wiederholter Belastung u. Entlastung. (Leder 1. 57—65. 15/3. 1950. Regensburg, Forschungsstelle für Eiweiß u. Leder in der Max Planck-Ges.) GIERTH. 8340

D. Pearce-Repenning, *Neuere Apparaturen zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit des Leders*. (Leder 1. 45—47. 15/2. 1950.) GIERTH. 8340

P. Chambard und F. Abadie, *Der Gerbstoff der Rinde von Eucalyptus sideroxylon und seine Eigenschaften*. Bei Gerbstoffanalysen von Eucalyptusarten wurden für E. sideroxylon Gehh. von 14—42% eines Catechingerbstoffs festgestellt. Ein zur eingehenden Unters. verwendetes Rindenmuster, dem 6% Holz anhafteten, ergab 41,3% Gerbstoff (I). Nach Entfernen des Holzes wurden 42,9% I, 6,1% Nichtgerbstoff (II) u. 2,5% Zucker, für das Holz 25,2% I, 11,1% II u. 2% Zucker ermittelt. Bei der zur Analyse vorgeschriebenen Reingerbstoffkonz. von ca. 4 g/Liter ist keine vollständige Entgerbung zu erzielen, so daß die Analysenkonz. verringert werden muß. Bei Gerbverss. mit Kalbsblöße wurden verwendet: 1. n. extrahierte Brühe; 2. bei sulfittierender Extraktion unter Verwendung von Bisulfit gewonnene Brühe; 3. n. extrahierte, dann mit Na-Hydrosulfit versetzte Brühe

u. zum Vgl. mild gerbender Kastanienholzextrakt u. kaltlösl. Quebrachoextrakt. Die n. extrahierte Brühe ist trotz n. pH-Verhältnisse außerordentlich adstringent, gerbt in 30 Tagen nicht durch u. gibt kein gutes Leder. Die bei sulfitierender Extraktion gewonnene Brühe gerbt in 4 Tagen ein gutes Leder, das dem mit kaltlösl. Quebracho gegerbtem sehr ähnlich ist. Mit Na-Hydrosulfit versetzte n. extrahierte Brühen haben das gleiche Diffusionsvermögen wie sulfitierend extrahierte Brühen u. gerben ähnlich. (Bull. Assoc. franç. Chimistes Ind. Cuir Doc. sci. techn. Ind. Cuir 11. 187—202. Nov./Dez. 1949.)

GIERTH, 8344

F. Stather und R. Schubert, *Über den Einfluß von Netz- und Dispergiermitteln auf die Beschaffenheit pflanzlicher Gerbstofflösungen und deren gerberisches Verhalten*. 27. Mitt. *Untersuchungen zur Charakteristik pflanzlicher und synthetischer Gerbmaterien*. (26. vgl. C. 1950. II. 333.) Zur Klärung der Frage, welchen Einfl. die oberflächenakt. Stoffe auf die Beschaffenheit pflanzlicher Gerblsgg., auf den Gerbprozeß u. die Ledereigg. haben, wurden vergleichende Unters. mit Molvenin, verschied. stark sulfonierten Ricinusölen, Fettalkoholen verschied. Kettenlänge, Pekorol L, Emulgator TC, Merpin W, Lamepon A, Nekal BX, Neradol ND u. Ligninextrakt Saxonica als Netz- u. Dispergiermittel u. unbehandeltem Quebrachoextrakt, Fichtenrindenextrakt u. Eichenholzextrakt als pflanzliche Gerbmaterien durchgeführt. Für die Hauptversuchsreihen wurden 0,5, 1,0, 2,5, 5 u. 10% Reingerbstoff entsprechende Mengen der Gerbextrakte mit je 1,0, 2,5, 5 u. 10% des betreffenden Netzmittels, bezogen auf Trockensubstanz des Gerbextrakts, versetzt. An Hand dieser Gerbextraktlsgg. verschied. Konz. u. unterschiedlichen Geh. an Netzmitteln wurde ermittelt der Einfl. des Dispergiermittelzusatzes auf die Löslichkeit der Gerbextrakte (Unlösliches), auf die Bodensatzabscheidung, auf die gerbereianalyt. Zus. der Gerbrühen, auf die Gerb- u. Bindungswerte, auf die Dispersitätsverhältnisse, auf das Diffusionsvermögen in tier. Haut, auf Durchgerbungintensität u. einige Benetzungseigg. des Leders. — Trotz beträchtlicher Unterschiede können die Versuchsergebnisse wie folgt zusammengefaßt werden: Oberflächenakt. Stoffe wirken auf pflanzliche Gerbextraktlsgg. dispergierend. Die wasserunlös. Anteile u. damit die Bodensatzabscheidung werden verringert. Die Intensität des Dispergierereffekts ist von der Art des Dispergiermittels, den Bedingungen der Einw. u. der Art der Gerbextrakte abhängig. Durch die Dispergierwrkg. auf die unlösl. u. schwer lösl. Anteile steigt der Anteil größtenteils gelöster Gerbstoffe beträchtlich an, das Unausfällbare nimmt ab. Die Mitverwendung oberflächenakt. Stoffe vermag teilweise Gerbwert u. Bindungswert zu steigern. Oberflächenakt. Stoffe erhöhen unterschiedlich das Diffusionsvermögen des Gerbstoffs in die Haut. Die Beschleunigung des Diffusionsvermögens ist nicht immer mit einer Steigerung der Gerbstoffbindung verbunden. Die Benetzbarkeit des Leders u. das Wasseraufnahmevermögen werden bei Verwendung von Netzmitteln meist erhöht. (Gesammelte Abh. dtsh. Lederinst. Freiberg/Sa. Heft 4. 69—83. 1950.)

GIERTH, 8344

K. H. Gustavson, *Einige neuere Untersuchungen über die Chemie der Chromgerbung*. Vf. untersucht Cr-Lsgg. mittels Harzaustauschern auf ihren Komplexcharakter. Bei Anwendung des Kationenaustauschers Wofatit KS u. des Anionenaustauschers Wofatit M konnte Vf. alle 3 Komplextypen, kation., anion. u. ungeladene Komplexe quantitativ voneinander trennen u. damit das Vorhandensein ungeladener Komplexe in Brühen erstmalig experimentell nachweisen. Die Unters. über den Einfl. der Brühenkonz. u. über den Neutralsalzgeh. auf den Komplexcharakter von 33% bas. Cr-Sulfatlsgg. ergab für verd. Lsgg. das Vorliegen von hauptsächlich kation. Komplexen der Formel  $[Cr_2(OH)_2SO_4]^{++}$ . In Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-freien Lsgg. liegen geringe Mengen ungeladener Komplexe vor. Konz. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-haltige Lsgg. enthalten nur  $\frac{1}{3}$  des Gesamt-Cr in Form kation. Komplexe, den überwiegenden Restteil ungeladen. Die Befunde wurden durch Messung der Absorptionsspektren bestätigt. Vf. zeigt weiter, daß enge Beziehungen zwischen den Ergebnissen der Wofatitanalyse u. der Cr-Aufnahme durch Kollagen bestehen. Bei Unters. über Cr-Aufnahme u. Schrumpfungstemp. in Abhängigkeit von der Cr-Konz. weist Vf. darauf hin, daß bei Best. der Schrumpfungstemp. die Probe sofort in W. von 90—100° zu tauchen ist. In ähnlicher Weise wurden bas. Cr-Chloridlsgg. der Wofatitanalyse unterzogen. (Colloquiumsber. Inst. Gerbereichem. Techn. Hochschule Darmstadt. Heft 4. 5—18. 1949. Stockholm, Forsch.-Inst des Schwedischen Gerbervereins.)

GIERTH, 8346

K. Küntzel, *Über den Einfluß komplexaktiver Säurereste auf Konstitution und Gerbwirkung von basischen Chromsalzen*. Vf. bestimmt die Konst. von maskierten Cr-Salzen, indem er zu CrCl<sub>3</sub>-Lsgg. verschied. Basizität u. verschied. Alterung komplexakt. Säurereste in Form ihrer Na-Salze zusetzt u. die Reaktionsabläufe verfolgt. Die Unters. ergeben hinsichtlich der Komplexbldg. nachst. Gesetzmäßigkeiten: Zusatz von maskierenden Salzen ist gleichbedeutend mit einer Basizitätserhöhung der Cr-Lösung. Die Bldg. der maskierten Komplexe ist eine Zeitreaktion. Die maskierten Komplexe entstehen

infolge einer Alterungsumwandlung aus prim. Reaktionsprodukten. Die Bldg. gelingt aus Hexaquoosalzen, d. h. Salzen der  $\alpha$ -hydroxyd. (unverolten) Form leichter als aus solchen der  $\beta$ -hydroxyd. (verolten) Form. Die komplexakt. Säurereste sind zweizählige Liganden u. beteiligen sich als Brückenglieder am Aufbau mehrkerniger Cr-Komplexe. — Die Gerbwrgk. der Reaktionsprodd. zwischen einfachen Cr-Salzen u. komplexakt. Säureresten ist abhängig vom Alterungszustand u. dem Mengenverhältnis beider. Die prim. Acidokomplexe, die der  $\alpha$ -hydroxyd. Form der bas. Salze angehören, zeigen bessere Gerbwrgk. als die der  $\beta$ -Form zugehörenden sek. Acidokomplexe, die sich als stabilere Form bei der Alterung bilden. Bei ausgedehnten Brühen darf das Molverhältnis von komplexakt. Säureäquivalenten zu Cr 0,25—0,5 zu 1 nicht übersteigen, da die Brühen sonst nicht mehr mit Kollagen reagieren. Die Alterung der prim. in die stabileren sek. Komplexe erfolgt um so schneller, je schwächer die Säure ist, deren Anionen komplexakt. sind. Formiat ist daher als Maskierungszusatz geeigneter als Acetat. (Colloquiumsber. Inst. Gerberchemie. Techn. Hochschule Darmstadt. Heft 4. 19—41. 1949.)

GIERTH. 8346

I. P. Strachow, *Über die Reaktion der Gerbstoffe mit Polyamiden*. Bericht über Gerbv. mit dem Polymeren des  $\epsilon$ -Caprolactams. Vergleichsweise wird sowohl die Chromgerbung als auch die Gerbung mit dem Tanninen des Eichenextraktes vorgenommen, u. zwar mit 1%ig. Lsgg. im Verlaufe von 22 Stunden. Die Vorbereitung des in Form von Fasern angewandten Polyamids erfolgt entweder durch 6½std. Weichen in dest. W. oder in 2½%ig. (5%) wss. Phenollösung. Während die Chromsalze nach dem Gerbvorgang aus dem Polyamid restlos ausgewaschen werden können, gehen die Tannine mit dem Polyamid eine festere Bindung ein. Die Menge des gebundenen Tannins ist verschied., je nach der Vorbehandlung des Polyamids. In W. vorgequollenes Polyamid bindet 1,15% u. in Phenollsg. 12,35% Tannine. Nach 2½tägigem Waschen mit dest. W. bleiben 0,37 bzw. 7,67% gebundene Tannine übrig. Es wird angenommen, daß die Bindung zwischen den Phenolgruppen der Tannine u. den peptid. Gruppen des Polyamids nach Art einer Wasserstoffbindung erfolgt. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 10. Nr. 2. 25—26. Febr. 1950.)

ZELLENTIN. 8346

Ss. A. Pawlow, *Wissenschaftliche Grundlagen der Herstellung von Lederaustauschstoffen*. Ausgehend von den Nachteilen der bekannten Lederaustauschstoffe, bei denen eine Kondensation von Schweiß auf der Innenseite stattfindet, wird die Aufgabe gestellt, bei der Herst. von Lederaustauschstoffen hydrophobe Materialien zu verwenden. Unter diesem Gesichtspunkt sollen die faserigen Füllmittel sowie die Imprägnierungsmittel ausgesucht werden. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 1. 9—10. Jan. 1949.)

R. RICHTER. 8352

I. U. Mischusstin, *Neue Rohstoffe bei der Herstellung von Lederaustauschstoffen*. An Hand ausländ., bes. amerikan. Literatur werden die Herst. u. die physikal.-chem. Eigg. neuer Lederaustauschstoffe, wie z. B. Lactopren, Polythen, Polyvinylchloridmassen, Formaldehydkautschuk, Silastik oder Silikonkautschuk, GRS-Kautschuk u. -Regenerat, zusammenfassend besprochen; ferner die Herst. von „weißem Ruß“ aus Äthylsilicat u. SiCl<sub>4</sub> sowie die Verwendung neuer Vulkanisationsmittel, wie aliph. Halogen-KW-stoffe mit mindestens einer CHAl<sub>3</sub>-Gruppe, Arylmethylhalogenverb. mit mindestens einem Halogenatom in der CH<sub>2</sub>-Gruppe, aliph. Verb. mit einer CH<sub>2</sub>-Gruppe, z. B. Trichloräthylacetat, u. Derivv. von Phenolformaldehydharzen, z. B. Phenolalkoholen. Es sind auch Rezepte von Lacken für Gummi u. gummierte Gewebe wiedergegeben. So z. B. ein Lack für rohen Kautschuk aus 60 (Teilen) einer Glyptalsg. in Ricinusöl, 10 Harnstoff-Formaldehyd-Lsg. in Butanol, 15 Äthylglykolecelluloseäther u. 15 Xylol. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 9. Nr. 1. 21—23. Jan. 1949.)

R. RICHTER. 8352

L. I. Kosstrjukowa und I. D. Lifschitz, *Synthetische Latices in der Kunstlederindustrie*. Bericht über die Verwendung des neuen, auf der Basis des Butadiens aufgebauten Laticetyps „DWChB-70“ als Bindemittel zur Herst. von Schuhpappen. Dieser neue Latex zeigt im Film hohe Zerreißfestigkeiten, nämlich 15 kg/cm<sup>2</sup> beim unvulkanisierten Produkt. Es wird darauf hingewiesen, daß auch eine gemeinsame Verwendung von künstlichem Latex u. Melamin-Harnstoffformaldehydharz möglich ist. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 10. Nr. 1. 26—28. Jan. 1950.)

ZELLENTIN. 8352

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin, Redaktion: Chefredakteur Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin, NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71, Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher 42 55 71), Postcheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postcheckkonto Frankfurt a/M. 145314 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell-u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/8 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.

Johnson, E. A. 921. Link 922.  
 Johnson, O. H. 880. Lissowina 865.  
 Johnson, W. C. 921. Livingston 943.  
 Jones, E. R. H. 878. Lock, J. M. 861.  
 Jones, H. W. 862. Lock, W. O. 852.  
 Jones, J. K. N. 897. Löffl 912.  
 Judson 873. Lofgren 856.  
 Jurányi 918. Long [933].  
 Justi 862. Loogen 911.  
 Kabak 906. Loon, van 959.  
 Kahanc 921. Lucas 909.  
 Kainer 958. Ludwig 936.  
 Kallnowskaja 929. Lutz [933].  
 Kamaljan 852. Lynam [916].  
 Kapur 947. Mabb 935.  
 Karanjan, A. Ss. 854. MacArthur 912.  
 Kargin 917. MacDonald 910.  
 Karrer 894. Macher 953.  
 Kascht 907. Mallary 865.  
 Katz 898. Malm 864.  
 Kelko Co. 956. Malpress 922.  
 Kermack 889. Mandeville 855.  
 Kern 895. Mantel [927].  
 Kettle 932. Markarian 890.  
 Khorana 916. Markow 856.  
 Kidder 895. Marley 898.  
 Klehl 851. Marsh 870.  
 Kilpatrick, J. E. 866. Marson [930].  
 Kilpatrick, M. 873. Marty 945.  
 Kimberlain jr. 961. Masslennikowa 862.  
 Kirk [925]. Maun 920.  
 Kleiderer 876. Mayne 947. 948.  
 Knight, S. B. [851]. Mayo 895.  
 Knight, W. D. 861. McArthur 909.  
 Knoblauch 945. McConnachie 900.  
 Koch 870. 871. 872. 901.  
 Kogan 864. McCormick 907.  
 Kohler 862. McGowan 855.  
 Kolb 945. McIlroy 913.  
 Koller [908]. Mecke 873.  
 Kolonzowa 865. Medwedew 895.  
 Kolthoff 868. 919. Melssner 858.  
 Koppers Co., Inc. 960. Melczer 911.  
 Korth 929. Mendville 896.  
 Kosztrjukowa 964. Mendelssohn 860.  
 Krassnowski 872. Menghini 906.  
 Kraus 929. Merck & Co., Inc. 915. 957.  
 Krautz 862. Merrell (W. S.) Co. 915.  
 Kreckler 947. Merz 945.  
 Krenz 864. Meyer 907.  
 Kretzdorn 953. Miller, A. J. 959.  
 Krocber [916]. Müller, A. R. 895.  
 Kröller 955. Miller, J. 878.  
 Krüger 912. Miller, R. E. 891.  
 Kruis 929. Mills 927.  
 Kuchinka 956. Minder 954.  
 Kühn 898. Minnick 947.  
 Küntzel 963. Mintrop 937.  
 Kuhn 879. 925. Mischnusstin 964.  
 Kurssanow 904. Mittenzwei 954.  
 Kurup 902. Modkes 951.  
 Kurzer 881. Mochel 896.  
 Kutzelnigg 913. Moneriff 954.  
 Lagarde 908. Monk 862.  
 La Mar Hutchings 943. Monsanto Chemical Co. 949. 957.  
 Landau 866. Moretta 919.  
 Lanc 863. Morosow, A. Ss. 904.  
 Lange [851]. Lapeyre-Mensignac 903. Morosow, W. 852.  
 Lark-Horowitz 858. Morosowa 904.  
 Laskowski 874. Morrison 922.  
 Lauder 867. Moss 860.  
 Lax 860. Mossop 932.  
 Leader 947. Mtschedlow-Petrosjan 851.  
 Lecocq 890. Müller 909.  
 Lecrenier [930]. Mülrhead 852.  
 Lefler 902. Muleahy 933.  
 Lelris, de 934. Musschelschwill 852.  
 Lembke 899. Myrbäck 897.  
 Lenkowa 904. N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken 938.  
 Lewis, G. G. 933. Natanson 863.  
 Libman 889.  
 Liebman 944.  
 Liebmann 902.  
 Lifschtz 964.

In den nächsten Tagen kommt zur Auslieferung:

# Chemisches Zentralblatt 1947/I Heft 1/2 (Nachdruck)

zum Preise von DM 10,— (zuzügl. Porto)

Nachbestellungen an eine wissenschaftliche  
Buchhandlung oder den Verlag erbeten.

AKADEMIE-VERLAG BERLIN NW 7

## CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Erschienen sind bisher folgende

### Register der Jahrgänge 1947/48/49

Formelregister 1947.....	DM 12,—
Autoren- und Patentregister 1947/I und II.....	DM 12,—
Autoren- und Patentregister 1948/I. Halbjahr .....	DM 8,—
Autoren- und Patentregister 1948/II. Halbjahr .....	DM 8,—
Autoren- und Patentregister 1949/I. Halbjahr .....	DM 8,—
Autoren- und Patentregister 1949/II. Halbjahr.....	DM 8,—

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

## CHEMISCHES ZENTRALBLATT

Das nunmehr zusammengelegte Chemische Zentralblatt  
erscheint neben der Normalausgabe auch als

***einseitig bedruckte Ausgabe***

Bezugspreis DM 75,— vierteljährlich

Bestellungen bitten wir baldmöglichst aufzugeben

Akademie-Verlag, Berlin NW 7 — Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.