

476 II
S. 1085-1200

1950 II
6. September

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** 1085
A₁ Atombausteine. Atome. Moleküle 1086
A₂ Elektrizität. Magnetism. Elektrochemie 1091
A₃ Thermodynamik. Thermochemie 1093
A₄ Grenzschichtforschung. Kolloidchemie 1093
A₅ Strukturforschung 1097
B. Anorganische Chemie 1099
C. Mineralogische und geologische Chemie —
D. Organische Chemie 1101
D₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie 1101
D₂ Präparative organ. Chemie. Naturstoffe
Mono- u. Oligosaccharide. Glykoside 1121
Alkaloide 1123
Terpene 1124
Natürliche Farbstoffe —
Gallensäuren. Sterine —
Hormone. Vitamine. Antibiotica 1125
Andere Naturstoffe 1126
D₃ Makromolekulare Chemie 1129
E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin 1132
E₁ Allgemeine Biologie und Biochemie 1132
E₂ Enzymologie. Gärung 1134
E₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog. 1135
E₄ Pflanzenchemie und -physiologie 1137
E₅ Tierchemie und -physiologie 1139
E₆ Pharmakologie. Therapie. Toxikologie.
Hygiene 1143
F. Pharmazie. Desinfektion 1148
G. Analyse. Laboratorium 1151
a) Element- u. anorganische Verbindungen 1152
b) Organische Verbindungen 1153
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren —
d) Medizinische u. toxikologische Analyse 1156
H. Angewandte Chemie 1157
I. Allgemeine chemische Technologie 1157
II. Feuerschutz. Rettungswesen —
III. Elektrotechnik 1158
IV. Wasser. Abwasser 1160
V. Anorganische Industrie 1161
VI. Siliciumchemie. Baustoffe 1162
VII. Agrilkulturchemie. Schädlings-
bekämpfung 1165
VIII. Metallurgie. Metallographie. Metall-
verarbeitung 1167
IX. Organische Industrie 1172
X. Färberei. Organische Farbstoffe 1176
XI. a) Farben. Anstriche. Lacke. Natur-
harze 1178
b) Polyplaste (Kunstharze. Plast.
Massen) 1179
XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata 1184
XIII. Ätherische Öle. Parfümerie. Kosmetik —
XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke —
XV. Gärungsindustrie —
XVI. Nahrungs- u. Genuß- und Futtermittel 1185
XVII. Fette. Seifen. Wasch- u. Reinigungsmittel. Wachse. Bohnermassen usw. 1187
XVIII. a) Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier
Papierdruck. Celluloid. Linoleum 1188
b) Textilfasern 1190
XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle 1193
XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel 1199
XXI. Leder. Gerbstoffe —
XXII. Leim. Klebstoffe usw. 1200
XXIII. Tinte. Hektographenmassen u. a. —
Spezialpräparate —
XXIV. Photographie —

Bibliographien: 1086. 1091. 1093. 1101. 1132. 1133. 1137. 1139. 1143. 1147. 1151. 1157. 1158.
1160. 1165. 1167. 1172. 1198.

Chemisches Zentralblatt

1950. II. Halbjahr

Nr. 10

6. September

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

Pierre Yvan, *Änderung der Bindungszahl als Funktion des Coulombschen Ausdrucks.* Unter der Annahme, daß die Kupplung u. infolgedessen die Bindungszahl π zwischen einem Atom r u. einem benachbarten Atom s umso stärker ist, je kürzer die Kette ist, an die letzteres gebunden ist, werden im Rahmen des Verf. der Molekülbahnen die Werte der Bindungszahlen, d. h. die Summen der Bindungszahlen π , die zu dem Atom r führen,

für die Strukturen $R-C$, $R-C-C$, $C-R-C$, $R-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$, $C-R-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}$ u. $C-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}$ berechnet.

(C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230. 654—56. 13/2. 1950.)

WESLY. 15

W. F. Giauque, *Ein Beispiel zur Schwierigkeit der Einstellung desjenigen Gleichgewichts, das einer makrokristallinen, nicht flüchtigen Phase entspricht.* Die Reaktion $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons MgO + H_2O(g)$. Der nach dem dritten Hauptsatz bestimmte Zersetzungsdampfdruck der Rk. $Mg(OH)_2(\text{krist.}) = MgO(\text{krist.}) + H_2O(g)$ wurde um 130% höher berechnet als der experimentell bestimmte Wert, der mit der hohen Genauigkeit von 0,1% reproduzierbar war. Nähere Unters. ergaben, daß das bei der Zers. entstehende MgO in einem koll. Zustand auftritt, bei dem die freie Energie bei der Untersuchungstemp. um ca. 800 cal über der des makrokristallinen MgO liegt. Werden dagegen zur Berechnung die thermodynam. Werte des entstehenden feinverteilten MgO benutzt, so zeigen Rechnung u. Messung Übereinstimmung, wie GIAUQUE u. ARCHIBALD (J. Amer. chem. Soc. 59. [1937.] 561) zeigen konnten. Es ergibt sich der Schluß, daß bei Rkk., an denen Gase u. feste Körper teilhaben, solche festen Phasen auftreten können, deren energet. Zustände von denen der Makrophasen mehr oder minder stark abweichen. Ident. Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten u. Reproduzierbarkeit ist also keineswegs der Beweis für das Vorhandensein makrokristalliner Zustände u. Eigenschaften. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3192—94. Sept. 1949. Berkeley, Calif., Univ.)

SCHÜTZA. 22

W. A. Schuschunow, *Die Kinetik der Reaktion des Kaliums mit Kohlenoxyd.* Die zur Bldg. von $(COK)_x$ führende topochem. Rk. zwischen K u. CO verläuft mit einer Induktionsperiode, die bei ca. 200° K ein Maximum, bei ca. 230° K ein Minimum erreicht; die „krit. Temp.“, bei der die Dauer der Induktionsperiode 100 Sek. erreicht, nimmt mit dem CO-Druck p zu, die Reaktionsgeschwindigkeit ist p^2 proportional. Vf. nimmt an, daß die Rk. zwischen adsorbierten CO-Moll. u. freien CO-Moll. verläuft. Aus der Temperaturabhängigkeit der Induktionsperiode wird die Aktivierungsenergie der Rk. $2K + CO_{\text{ads.}} + CO \rightarrow (COK)_2$ zu 7000 cal/Mol berechnet, aus der Druckabhängigkeit der krit. Temp. ergibt sich die Geschwindigkeit der Rück-Rk. $(COK)_2 \rightarrow 2K + 2CO$ zu 18800 cal/Mol. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1322—27. Nov. 1949. Gorki, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Chemie.)

R. K. MÜLLER. 28

W. A. Schuschunow, *Der Einfluß von Zusätzen zur Gasphase auf die Geschwindigkeit der Reaktion des Kaliums mit Kohlenoxyd.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Zusatz von 1—10% O₂ zum CO wird unterhalb der krit. Temp. dessen Rk. mit K merklich beschleunigt. Oberhalb der krit. Temp. leitet ein Zusatz von O₂ die Rk. ein, die dann zunächst mit konstanter Geschwindigkeit verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der O₂-Konz. direkt proportional. Die durch O₂ eingeleitete Rk. zeigt einen negativen Temperaturkoeff. der Geschwindigkeit. Zusätze von H₂ oder N₂ ändern die Reaktionsgeschwindigkeit nicht. Durch Zusatz von 5—6 Vol.-% Äthylacetat wird sie dagegen auf 1—2% herabgesetzt; Vf. nimmt an, daß die Induktionsperiode durch Blockierung der K-Oberfläche verlängert wird. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1328—31. Nov. 1949. Gorki, Univ., Wiss. Forschungsinst. für Chemie.)

R. K. MÜLLER. 28

M. G. Evans und N. Uri, *Die photochemische Bildung von Atomen und Radikalen in wässriger Lösung.* Bei der Bestrahlung wss. Lsgg. von Ionenpaarkomplexen, wie $Fe^{3+}OH^-$, $Fe^{3+}Cl^-$ bilden sich freie Radikale (OH, Cl usw.). Zum Nachw. der Radikalbildg. dienen kinet. Messungen der Polymerisation von *Acrylnitril*. Die verschied. Elektronenübergangsrk. werden diskutiert. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 709—13. Dez. 1949. Manchester, Univ., Phys. Chem. Dep.)

ZAHN. 30

Wallace S. Brey jr. und K. A. Krieger, *Die Oberfläche und die katalytische Aktivität von Aluminiumoxyd.* An der Dehydrierung von A. bei 350 u. 400° wurde die katalyt.

Aktivität von im Vakuum u. in Wasserdampfatmosphäre auf 500–1000° erhitztem Al₂O₃ untersucht. Die totale u. die spezif. Aktivität nahmen bei Temp. über 600° ab. Beim Erhitzen mit Wasserdampf tritt, im Vgl. zum Erhitzen im Vakuum, eine Abnahme der Oberfläche u. der Aktivität ein, jedoch ist die spezif. Aktivität der Oberfläche annähernd unabhängig von der Ggw. von H₂O. Das Kristallitwachstum geht mit der Oberflächenverminderung bei höheren Temp. u. in Ggw. von Wasserdampf parallel. Die Zahl der katalyt. Zentren nimmt ohne wesentliche Änderung ihrer Natur ab. Für die Äthylenbdg. ist eine intermediäre Ätherbdg. nicht wahrscheinlich. Aktivitätsänderungen werden als Änderungen des Wassergeh. der Oberfläche erklärt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3637–41. Nov. 1949. Univ. of Pennsylvania, John Harrison Labor.) STEIL, 31

Carl Wagner, *Der Mechanismus des Zerfalls von Distickstoffoxyd an Zinkoxyd als Katalysator*. Für den Zertall von N₂O an Metallen u. Oxyden wird versuchsweise ein Mechanismus angegeben, bei dem quasifreie Elektronen als Reaktionspartner u. adsorbierte O⁻-Ionen als Zwischenprodd. auftreten: Katalysator + 2 e⁻ + N₂O = N₂ + O⁻ads. (geschwindigkeitsbestimmend); O⁻ads. + N₂O = N₂ + O₂ + Katalysator + 2 e⁻. Dieser Mechanismus ist in Einklang mit in der Literatur beschriebenen Beobachtungen, wie Verzögerung durch O₂, gebrochene Reaktionsordnung bzgl. N₂O im Falle von In₂O₃ als Katalysator sowie eigenen Messungen über die Abnahme der Elektronenleitfähigkeit von ZnO in Ggw. von N₂O. Eine Mischung von ZnO mit 1% Ga₂O₃ hat jedoch eine nur wenig höhere katalyt. Aktivität als reines ZnO, obwohl die elektr. Leitfähigkeit des Mischkatalysators ca. 50 mal größer ist als die des reinen ZnO. Diese Beobachtung, die dem obigen Schema zu widersprechen scheint, kann erklärt werden durch die Annahme, daß die Rk. zwischen N₂O u. Elektronen des Katalysators in der Nachbarschaft eines adsorbierten Zn⁺⁺-Ions oder einer Anionenleerstelle stattfindet. Auch die CO-Oxydation u. der Methanolzerfall sind an dem Ga-freien u. dem Ga-haltigen Katalysator nur wenig verschieden. Ein entsprechender Austausch von Elektronen zwischen gasförmigen Verb. u. festen Katalysatoren in einer Adsorptionsschicht wurde auch von G.-M. SCHWAB (Trans. Faraday Soc. 42. [1946.] 689) beim Ameisensäurezerfall an Legierungen mit systemat. variiert Elektronenkonz. angenommen. (J. chem. Physics 18. 69–71. Jan. 1950. Darmstadt, TH, Eduard Zintl-Inst. für anorgan. u. physikal. Chem.) RETTZ, 31

Jelks Barksdale, *General chemistry for colleges*. New York: Longmans. 1950. (512 S. m. Abb. u. Diagr. \$ 5.—.

Frederick Prescott, *Intermediate Chemistry: Inorganic and Physical*. 4th ed. London: Univ. Tutorial Press. 1950. (VIII + 828 S.) s. 17.—.

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

M. Born und H. S. Green, *Quantentheorie der Ruhmassen*. Die übliche Quantentheorie geht von Feldgleichungen aus, die für jedes Teilchen aus der HAMILTONschen oder der entsprechenden LAGRANGESchen Funktion erhalten werden. Die Form letzterer wird teils durch das Korrespondenzprinzip, teils durch experimentell erhaltene quantenmechan. Annahmen bestimmt. Ihre einzige spezielle Zahlenkonstante ist die Ruhmasse; Aufgabe ist es, jeweils die Wellenfunktion zu finden. Es wird gezeigt, wie die LAGRANGE-Funktion selbst aus dem übergeordneten Prinzip der Reziprozität abgeleitet werden kann, das bereits in den die Forderung der relativist. Invarianz erfüllenden kanon. Gleichungen der Mechanik u. den fundamentalen Vertauschungssätzen der Quantenmechanik auftritt. Die Best. der verschied. möglichen LAGRANGE-Funktionen wird in einer Unters. über selbstreziproke Wellenoperatoren geleistet. Aus ihnen folgt die allg. Feldtheorie. Die Best. der zugehörigen Ruhmassen geschieht für Teilchen mit dem Spin 0, ½ u. 1. Es zeigt sich, daß unter den stabilsten Teilchen auch solche sind, deren M. mit den experimentell bekannten übereinstimmt. Es ergeben sich auch Teilchen mit verschwindender M., die sich als Photon, Elektron u. Neutrino deuten lassen; das entspricht der Auffassung der modernen Quantentheorie, daß die M. des Elektrons völlig elektromagnet. Ursprungs ist. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. A 62. 470–88. 1947–49. Edinburgh, Univ.) E. REUBER, 80

Walter Thirring, *Der Massendefekt als Folge der relativistischen Feldgleichung für das Zweikörperproblem*. Es wird eine relativist. Feldgleichung für zwei Teilchen mit dem Spin ½ abgeleitet. Aus der Gleichung folgt, daß die Teilchen, falls sie untereinander gebunden sind, sich wie ein Teilchen verhalten, dessen M. gleich der Summe der Massen, vermindert um die Bindungsenergie, ist. (Z. Naturforsch. 5a. 85–88. Febr. 1950. Wien IX, Strudlhofgasse.) KLEVER, 80

James N. Snyder und W. H. Furry, *Über die auf Zusammenstoßanregungsprozesse angewandte Störungstheorie*. Beim spontanen Zerfall eines Teilchens durch Zusammenstoß mit anderen Teilchen kann die Übergangswahrscheinlichkeit geändert werden. Die Be-

wirdung eines solchen Effektes durch die gewöhnliche zeitabhängige Störungsmeth. weh dadurch kompliziert, daß die Energie in einigen Zwischenzuständen wegen der Möglichkeit der elast. Streuung beibehalten werden kann. Vff. modifizieren die Störungsberechnung derart, daß sich der Ausdruck für die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit ohne Divergenzen u. vorgetäuschte Effekte angeben läßt. Geeignete Approximationen liefern die Wahrscheinlichkeit der elast. Streuung nach einem spontanen Übergang sowie die Übergangswahrscheinlichkeit bei Anregung, wodurch eine Änderung der Lebensdauer erzielt wird. (Physic. Rev. [2] 76. 359—62. 1/8. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Dep. of Phys.) G. SCHMIDT. 80

Hideki Yukawa, *Bemerkungen über das nichtlokale Spinfeld*. Zur Weiterführung der Betrachtungen über quantisierte nichtlokale Felder, die als Ansammlungen von Teilchen mit definierten Massen u. Radien dargestellt werden können, wird die noch aufgetretene Schwierigkeit behoben, daß die für das nichtlokale Spinfeld geltende Kommutationsrelation nicht invariant in bezug auf die LORENTZ-Transformation ist. (Physic. Rev. [2] 76. 1731. 1/12. 1949. New York, Columbia Univ.) G. SCHMIDT. 80

P. T. Matthews, *Die Anwendung der Tomonaga-Schwingerschen Theorie auf die Wechselwirkung von Nucleonen mit neutralen skalaren und vektoriellen Mesonen*. Die HAMILTONSchen Funktionen werden aus der Wechselwirkungsdarst. abgeleitet u. die Eigenenergien der Mesonen u. Nucleonen berechnet. Sie sind invariant u. können, ähnlich der Elektronenenergie, durch formale Normalisationen der Mesonen- u. Nucleonenmasse transformiert werden. Alle Effekte sind richtungsunabhängig. (Physic. Rev. [2] 76. 1657—74. 1/12. 1949. Cambridge, England, Univ., Clare Coll.) STEIL. 83

P. Urban und F. Schwarzl, *Zum Streuproblem von Nucleonen*. Vff. berechnen die Wirkungsquerschnitte für die Prozesse, bei denen ein Proton (Neutron), dessen Anfangsenergie groß ist gegenüber seiner Ruheenergie an einem Proton (Neutron) unter Ausstrahlung eines Mesons gestreut wird. Dabei wurde die Kernaustauschkraft zugrundegelegt u. die skalare YUKAWA-Theorie benutzt. Die Berechnungen ergeben, daß die Formel für den integralen Wirkungsquerschnitt im wesentlichen mit dem NORDHEIMSchen Wert übereinstimmt. Allerdings werden noch Zusatzglieder erhalten, die, zumindest bei kleineren Anfangsenergien des einfallenden Protons, den Wirkungsquerschnitt stark beeinflussen. (Acta physica austriaca 2. 368—78. 1949. Graz, Univ., Inst. für theoret. Physik.) G. SCHMIDT. 83

H. W. Lewis, *Bemerkung zur Mesonenerzeugung*. Früher (C. 1949. I. 564) wurden auf Grund der pseudoskalaren Mesonentheorie Formeln zur Beschreibung der Mesonenerzeugung durch Kernzusammenstöße abgeleitet. Vf. schreibt die Formeln so, daß sie besser auf einen prim. Energiebereich von $5-15 \cdot 10^3$ MeV angewandt werden können. Anzahl u. Winkelverteilung der erzeugten Mesonen werden diskutiert. (Physic. Rev. [2] 76. 566. 15/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ.) E. REUBER. 83

A. S. Bishop, H. Bradner und F. M. Smith, *Verbesserte Massenwerte für π^- , π^+ und μ^+ -Mesonen*. Bei den früheren Massenbestimmungen von π^- , π^+ u. μ^+ -Mesonen waren die Hauptfehlerquellen die Ungewißheit des absol. Wertes des Cyclotron-Magnetfeldes u. die Unsicherheit der Energie-Reichweite-Beziehung für Mesonen bei den benutzten ILFORD-Emulsionen. Zwei verschied. Methoden zur Beseitigung dieser Fehler werden angegeben. (Physic. Rev. [2] 76. 588. 15/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ.) E. REUBER. 85

A. N. Gorbunow und I. W. Tschuwilo, *Untersuchung des Zusammenhanges zwischen schweren Teilchen und „besonderen“ Schauern in kosmischen Strahlen*. Mittels eines Proportionalzählers u. 3 selbstauslöschenden Zählern untersuchen Vff. die Beziehung der Impulse im Innern eines Pb-Blockes. Unter Pb werden bes. starke Schauer mit einer Teilchenzahl ≥ 25 auf 100 cm^2 gefunden. Zu den besonderen Schauern gehört eine große Zahl von Teilchen mit wechselseitiger Kernwirkung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 333—35. 21/11. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) G. SCHMIDT. 85

W. F. G. Swann, *Schwankungen in Proportionalzählern*. In 2 Argonzählern bei 40 cm Hg wurden Schwankungserscheinungen der Höhenstrahlung gemessen. Diese Schwankungen werden nicht aus den Primäreffekten, sondern aus den Sekundäreffekten (Sekundärelektronen) gedeutet. Es wird angenommen, daß diese Unterr. auch für energiereichere Teilchen gelten. (J. Franklin Inst. 249. 133—37. Febr. 1950.) REICHARDT. 85

C. H. Townes, *Kernquadrupolmomente und Kernschalenstruktur*. Das von Vff. vorgeschlagene einfache Modell, das auf Kernschalenbetrachtungen basiert, führt zum Eigenverh. bekannter Kernquadrupolmomente. Für einen Kern mit ungerader Protonenzahl hängt das Quadrupolmoment prim. von der Protonenzahl ab, ebenso für Kerne mit ungerader Neutronenzahl. Für Kerne mit ungerader Protonen- u. Neutronenzahl ist die

Schätzung des Quadrupolmomentes komplizierter u. hängt von der Summe der mechan. Einzelmomente ab. Vorausassagen für die Quadrupolmomente von ^{39}K , ^{41}K , ^{48}Se u. ^{91}Zr werden angestellt. ^{77}Se besitzt ein Quadrupolmoment $< 0,001 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. (Physic. Rev. [2] 76. 1415—16. 1/11. 1949. New York, Columbia Univ., Brookhaven Nat. Labor., Phys. Dep.) G. SCHMIDT. 90

W. D. Knight und V. W. Cohen, *Das gyromagnetische Verhältnis des Kerns von Vanadium 51*. Der g-Wert von ^{51}V wird zu $1,4713 \pm 0,0003$ Kernmagnetonen bestimmt. Mit der von KOPFERMANN u. RASMUSSEN angegebenen Spinquantenzahl von 7/2 ergibt sich für ^{51}V ein magnet. Moment von 5,150 Kernmagnetonen. (Physic. Rev. [2] 76. 1421. 1/11. 1949. Long Island, N. Y., Brookhaven Nat. Labor.) O. ECKERT. 90

M. G. Wesselow, *Tabellen der Oscillatorenstärke und der Übergangswahrscheinlichkeiten bei Atomen mit kleiner Elektronenzahl*. Vf. berechnet die Oscillatorenstärke sowie die Wahrscheinlichkeiten der Ein-Elektronenübergänge vom Typ $2p - 1s$ u. $2p - 2s$ in Atomen u. Ionen mit 2, 3 u. 4 Elektronen. Die Resultate werden tabellar. wiedergegeben. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 959—64. Nov. 1949. Leningrad, Univ., Physikal. Inst.) G. SCHMIDT. 100

R. A. Peck jr., *Eine photographische Untersuchung der Neutronen aus der Reaktion $\text{Al} + {}^2\text{H}$* . Die Rk. ${}^{27}\text{Al}(d, n){}^{28}\text{Si}$ wird nach der photograph. Meth. untersucht. Zehn Protonengruppen können festgestellt werden, die folgenden Anregungsenergien des ${}^{28}\text{Si}$ -Kernes entsprechen: $1,78 \pm 0,13 \text{ MeV}$, $4,47 \pm 0,10 \text{ MeV}$, $4,91 \pm 0,21 \text{ MeV}$, $6,11 \pm 0,10 \text{ MeV}$, $6,65 \pm 0,14 \text{ MeV}$, $7,10 \pm 0,12 \text{ MeV}$, $7,55 \pm 0,12 \text{ MeV}$, $8,18 \pm 0,10 \text{ MeV}$ u. $9,16 \pm 0,17 \text{ MeV}$. Aus dem Q-Wert der Rk. ($9,08 \pm 0,20 \text{ MeV}$) folgt eine Massendifferenz ${}^{28}\text{Si} - {}^{27}\text{Al} = +0,99605 \pm 0,00020$. (Physic. Rev. [2] 76. 1279—82. 1/11. 1949. Providence, Rhode Island, Brown Univ.) O. ECKERT. 100

Bernard Hamermesh und Albert Wattenberg, *Durch Neutroneneinfang ausgelöste γ -Strahlen*. Vf. richten einen Neutronenstrahl auf Cd, Cl (C_2Cl_6), Au u. Fe, um die durch Neutroneneinfang hervorgerufenen γ -Strahlen mittels eines BF_3 -Detektors u. den hieran ausgelösten Photoneutronen in einer mit Paraffin ausgekleideten Ionisationskammer zu untersuchen. Die verschied. γ -Intensitäten werden relativ zu der des Cd bestimmt. (Physic. Rev. [2] 76. 1420—21. 1/11. 1949. Chigaco, Ill., Argonne Nat. Labor.) SPEER. 100

D. C. Dodder, *Doppelstreuung von Protonen in Helium*. (Vgl. CRITCHFIELD u. DODDER, Physic. Rev. [2] 76. [1949.] 419.) Zur Best. der Doppelstreuung von Protonen wird die Winkelverteilung der Ausbeute aus der Sekundärstreuung bei 90° im Mittelpunkt des Massensyst. als Funktion der Energie für jedes der möglichen Dubletts berechnet. Die Amplituden der gestreuten Wellen werden in Termen der Eigenfunktionen der Spinkomponenten in Richtung des Sekundärstrahlenbündels ausgedrückt. Wegen der geringen Wirkungsquerschnitte wird die Intensität aus der Doppelstreuung nicht groß sein, jedoch lassen sich Messungen mit großem einfallenden Bündel u. hoher Schichtdicke ausführen. Bei 2,8 MeV Energie wird eine Ausbeute von 1,2 gestreuten Protonen pro Sek. erhalten. (Physic. Rev. [2] 76. 683—84. 1/9. 1949. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) G. SCHMIDT. 100

S. G. Thompson, A. Ghiorso, J. O. Rasmussen und G. T. Seaborg, *α -Zerfall bei Isotopen mit Kernladungszahlen kleiner als 83*. Bei Beschießung dünner Au-Folien mit 190 MeV-Deuteronen werden 2 α -Zerfalls-Halbwertszeiten von 0,7 Min. u. 4,3 Min. beobachtet. Die entsprechenden Energien liegen bei 5,7 bzw. 5,2 MeV. Chem. Trennungen ergeben, daß die 4,3 Min.-Halbwertszeit einem Au-Isotop u. die 0,7 Min.-Halbwertszeit einem Hg-Isotop zugeschrieben werden muß. Das Verhältnis von α - zu Elektroneneinfang liegt in der Größenordnung von 10^{-4} . Die 4,3 Min.-Halbwertszeit wird von einer Positronenaktivität begleitet. Bei der Beschießung von Sm_2O_3 , Gd_2O_3 u. Dy_2O_3 mit 200 MeV-Protonen werden mehrere neue α -Zerfalls-Halbwertszeiten beobachtet. Diese betragen bei der Gd-Beschießung ca. 7 Min. u. 4 Stdn., die α -Teilchenenergien sind ca. 4,2 u. 4,0 MeV. Bei der Dy-Beschießung werden 3 α -Zerfalls-Halbwertszeiten bei 7 Min., 20 Min. u. 4 Stdn., entsprechend α -Teilchenenergien von 4,2, 4,1 bzw. 4,0 MeV, beobachtet. Daneben treten eine elektromagnet. Strahlung u. eine geringe Positronenaktivität auf. Die beobachteten Energien sind angenähert gleich der α -Teilchenenergie von ${}^{232}\text{Th}$, das eine Halbwertszeit von $1,4 \cdot 10^{10}$ Jahren besitzt. Die bei den seltenen Erden gefundenen Halbwertszeiten können durch stabile Konfiguration von 82 Neutronen erklärt werden. (Physic. Rev. [2] 76. 1406. 1/11. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Radiation Labor.) G. SCHMIDT. 103

Swante Nordström, *Die β -Stabilität schwerer Kerne*. Die Daten für schwere Kerne ermöglichen eine Aussage über die Lage der Stabilitätslinie im Gebiet der α -Strahler, wobei unter der Stabilitätslinie die Verbindungslinie der gegen β -Zerfall stabilen Kerne ungerader Massenzahl verstanden werden soll. Die bekannten, für die β -Stabilität gültigen Regeln

können mit der neuen Formulierung artgleicher Elemente aufgestellt werden. Ferner läßt sich bei Hilfe der Stabilitätsregeln aussagen, welche Kerne im Gebiet der α -Strahler reine α -Strahler sein dürften u. welche Kerne dual zerfallen. (Z. Naturforsch. 5a. 6—8. Jan. 1950. Stockholm, Nobelinst. für Phys.) G. SCHMIDT. 103

D. Iwanenko und W. Lebedew, *Einfang von langsamen β -Elektronen durch die äußeren Atomschalen von schweren Atomen*. Vi. sucht die je nach der Art der Berechnung unterschiedlichen Werte für die Zerfallswahrscheinlichkeiten durch die Annahme eines Einfangs eines bereits emittierten β -Elektrons in der äußeren Schale unter Emission eines Photons mit qualitativ befriedigendem Erfolg zu beseitigen. Die Berechnung erfolgt am Beispiel des Übergangs $\text{RaD} \rightarrow \text{RaE}$. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 20. 91—92. Jan. 1950. Moskau, Univ., Inst. für Physik.) AMBERGER. 103

I. Bergström und S. Thulin, *Innere Konversionskoeffizient und Massenzuordnung des 57 Minuten-Selen-Isomers*. Wegen der Verunreinigungen der anderen Se-Aktivitäten, die bei der (Se + d)-Rk. erzeugt werden, läßt sich der innere Konversionskoeff. nicht berechnen. Mit Hilfe einer elektromagnet. Isotopentrennungsanlage zur Trennung von Se, das mit Deuteronen beschossen worden ist, werden trägerfreie Aktivitäten erhalten, die auf dünnen Folien niedergeschlagen werden. Auf diese Weise wird die komplexe Aktivität der Kette $^{83}\text{Se} \rightarrow ^{83}\text{Br} \rightarrow ^{83}\text{Kr}$ erhalten. Die 57 Min.-Aktivität der Massenzahl 81 erwies sich für β -Spektrometerunterss. als ausreichend. Das β -Spektr. dieses Isotops wird 60 Min. nach der Trennung, wenn das Übergangsgleichgewicht prakt. erreicht ist, aufgenommen. Werden die Werte von 57 u. 19 Min. für die Halbwertszeiten benutzt, so wird ein unmöglicher innerer Konversionskoeff. von 120% erhalten. 56,5 u. 13,6 Min. Halbwertszeit stimmen dagegen besser mit den Messungen überein u. liefern einen Wert von 104% für den Konversionskoeffizienten. Der dem isomeren Übergang von ^{81}Se entsprechende γ -Strahl erscheint fast völlig konvertiert. (Physic. Rev. [2] 76. 1718. 1/12. 1949. Stockholm, Nobelinst. für Physik.) G. SCHMIDT. 103

B. H. Ketelle und G. W. Parker, *Das β -Strahlenspektrum von Samarium 151*. Vff. verwenden bei ihren Unterss. als Strahlenquelle das Spaltprod. Sm. Das gereinigte Sm wurde in Chlorid überführt, u. die wss. Lsg. auf einen $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ gewalzten *Formvar-Polystyrol-Film* aufgedampft. Die Quelle selbst war $1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ dick. Die β -Strahlenverteilungskurve zeigt zwei Komponenten hoher Energie, die auf Spuren von ^{156}Eu hinweisen. Die kor. Verteilungskurve zeigt einen β -Strahlenendpunkt bei 79 keV. (Physic. Rev. [2] 76. 1416—17. 1/11. 1949. Oak Ridge, Tenn., Nat. Labor.) G. SCHMIDT. 103

B. H. Ketelle, *Neue Radioisotope von Dysprosium*. Die Zerfallskurve von reinem, mit langsamen Neutronen bestrahlten Dy_2O_3 läßt sich in drei Komponenten mit den Aktivitäten 138 Min., 81 Stdn. u. 146 Tage auflösen. Die 138 Min.-Aktivität ist als dem ^{165}Dy zugehörig bekannt. Die 81 Stdn.-Aktivität besitzt zwei β -Gruppen mit den Maximalenergien von 0,4 u. 1,8 MeV. Diese Aktivität ist dem ^{166}Dy zuzuschreiben. Die 146 Tage-Aktivität zerfällt größtenteils durch Hüllelektroneneinfang. Sie ist entweder dem ^{167}Dy oder dem ^{169}Dy zuzuschreiben. Aus dem Intensitätsverhältnis wird für ^{166}Dy auf einen Neutronenaktivierungsquerschnitt von 5000 barns geschlossen. (Physic. Rev. [2] 76. 1256. 15/10. 1949. Oak Ridge, Tenn., Nat. Labor.) O. ECKERT. 103

A. Ghiorso, W. W. Meinke und G. T. Seaborg, *Neue leichte Isotope der Emanation (Element 86)*. Unter den beim Protonenbeschuß (350 MeV) von ^{232}Th entstehenden Spaltprod. wurden zwei gasförmige α -Strahler beobachtet, deren Zerfall sich in keine bisher bekannte α -Reihe einordnen läßt. Die beobachteten Halbwertszeiten liegen bei 23 Min. u. 2,1 Stunden. Es wird vermutet, daß es sich um Isotope des Elementes 88 handelt. Die Aktivitäten werden Isotopen mit Massenzahlen 212 u. kleiner zugeschrieben. Die 350 MeV-Protonen wurden im Cyclotron hergestellt. Der Auffangschirm bestand aus dünnen Th-Streifen, die mit Al-Folien belegt waren, welche die Rückstoßatome aus der Th-Schicht auffangen. Die Al-Folien wurden im Vakuum bei niedriger Temp. erwärmt, die austretende Emanation wurde durch einen langsamen Ar-Strom fortgeführt. Die Schwierigkeiten bei der Best. der α -Energien u. der M. werden angeführt. (Physic. Rev. [2] 76. 1414. 1/11. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Radiation Labor.) G. SCHMIDT. 103

A. S. Goldin, G. B. Knight, P. A. Macklin und R. L. Macklin, *Spezifische α -Aktivität von Uran 234*. Zur Best. der spezif. α -Aktivität von ^{234}U waren Messungen der α -Aktivität in einer vorgegebenen Probe u. des ^{234}U -Geh. in jeder Probe erforderlich. Nach der Meth. der Aktivitätszunahme lassen sich sodann die Halbwertszeit, die spezif. Aktivität, die Zerfallskonstante u. der ^{234}U -Anteil in natürlichem U ermitteln. Hierbei wird eine reine ^{234}U -Probe aus dem Zerfall von isoliertem UX₁ hergestellt u. die gemessene α -Aktivität mit der spezif. von reinem ^{238}U verglichen. Die Halbwertszeit von ^{234}U ergibt sich zu $(2,67 \pm 0,04) \cdot 10^5$ Jahren. Der entsprechende Wert für die Häufigkeit ist in guter Über-

einstimmung mit massenspektrometr. Daten. (Physic. Rev. [2] 76. 336—39. 1/8. 1949. Oak Ridge, Tenn., K-25, Carbide and Carbon Chem. Corp., Res. Labor.) G. SCHMIDT. 103

C. A. Kienberger, *Der Uran 234-Gehalt des natürlichen Urans und die spezifischen α -Aktivitäten der Isotope*. Mit einer Kombination von α -Teilchenzählung u. Massenspektrometer in der modifizierten NIERschen Anordnung bestimmt Vf. den ^{234}U -Geh. des natürlichen U zu $0,005481 \pm 0,000012$ Gew.-%. Die Genauigkeit wird auf der Grundlage von 95% Wahrscheinlichkeit angegeben. Die Halbwertszeit von ^{234}U von $(2,522 \pm 0,008) \cdot 10^5$ Jahren liegt ein wenig unter den bisherigen Werten. In Verb. mit der Best. des ^{234}U -Geh. werden die Halbwertszeiten u. α -Aktivitäten der anderen natürlichen U-Isotope ^{235}U u. ^{238}U gemessen. Die Halbwertszeiten für diese Isotope betragen $(8,8 \pm 1,1) \cdot 10^8$ bzw. $(4,49 \pm 0,01) \cdot 10^9$ Jahre. (Physic. Rev. [2] 76. 1561—63. 1/12. 1949. Oak Ridge, Tenn., K-25, Labor. Div., Carbide and Carbon Chem. Corp.) G. SCHMIDT. 103

J. M. A. Lenihan, *Kernphysik und Ingenieur*. Behandlung der Grundlagen der Kernphysik u. der energet. Prozesse im U-Meiler. (Steam. Engr. 19. 219—22. März 1950. Glasgow.) G. SCHMIDT. 104

Terence Price, *Der Uranmeiler*. Zusammenstellung der Angaben über den Aufbau eines Meilers unter besonderer Berücksichtigung der sich für die zukünftige Entw. ergebenden Folgerungen. Der Spaltprozess von U, der Neutronencyclus, die Moderatorwahl, die Meilerkontrolle sowie die Probleme der Wärmeabführung werden hauptsächlich vom techn. Standpunkt aus beschrieben. (Atomics 1. 99—106. April 1950.) G. SCHMIDT. 104

J. H. Sanders, *Eine verbesserte Kernzertrümmerungskamera*. Vf. beschreibt eine photograph. Meth. zur genauen Best. der Ausbeute u. Winkelverteilung schneller ionisierender Teilchen aus einer Schicht, die mit einem Ionenbündel beschossen wird. Die Meth. eignet sich auch für niedrige Gesamtausbeuten. Die durch geringe Versetzung des Bündels hervorgerufenen Fehler können durch Verwendung paralleler Platten kompensiert werden. Die Konstruktion einer Gasschichtkamera, die nach diesem Prinzip arbeitet, wird angeführt. (J. sci. Instruments 27. 100—01. April 1950. Oxford, Univ., Clarendon Labor.) G. SCHMIDT. 112

Lawrence S. Foster, *Veranschaulichung von Radioaktivität durch „Autoradiographie“*. Die Schwärzung photograph. Emulsionen durch radioakt. Strahlungen wird zur Herst. von Abbildungen absorbierender Gegenstände u. akt. Stücke selbst im Unterricht verwertet. (J. chem. Educat. 27. 225—27. April 1950. Watertown, Mass., Arsenal Labor.) BLUMRICH. 112

M. Pollermann, *Die Tröpfchenbildung an Ionen in der Wilsonschen Nebelkammer*. (Vgl. C. 1950. I. 2192, 2196.) Während der Expansion einer WILSONschen Nebelkammer wird eine von weichen Röntgenstrahlen erzeugte Ionensäule im elektr. Feld aufgespalten. Durch stufenweises Abschalten des Feldes wird die Änderung der Beweglichkeit der Ionen während der Expansion gemessen u. daraus das Anwachsen der Ionenradien u. der Einsatz der spontanen Tröpfchenbildg. bestimmt. Die Meßergebnisse bestätigen die VOLMERsche Theorie u. vermitteln ihre Anwendung auf die Praxis der Nebelkammer. (Ann. Physik [6] 5. 329—48. 1950. Karlsruhe, TH, Physikal. Inst.) POLLERMANN. 112

T. Holstein, *Selbstverbreiterung von Einatom-Resonanzlinien*. (Kurzer Sitzungsbericht.) Es wurde die Selbstverbreiterung von Resonanzlinien monoatomarer Gase bei Berücksichtigung der Verteilung der angeregten u. unangeregten Zustände statist. behandelt. Für die spektrale Energieverteilung wird ein in der Frequenz symm. Ausdruck erhalten, in den u. a. die Quantenzahlen der in Frage stehenden Übergänge eintreten. Die Theorie wird mit früheren Messungen von SHANG-YI CH'EN (C. 1942. I. 968 u. CHRIS GREGORY (Physic. Rev. [2] 61. [1942.] 465) an Resonanzdoublets von Rb u. Cs verglichen. (Physic. Rev. [2] 76. 457. 1/8. 1949. Westinghouse Res. Labor.) STAHL. 118

A. H. Sharbaugh, T. C. Madison und J. K. Bragg, *Inversionsspektrum von Ammoniak*. Es werden 37 bisher unbekannte Absorptionslinien von NH_3 mittels eines Starkmodulationsspektrographen bei Zimmertemperatur festgelegt. In zwei Tabellen sind von den Isotopen $^{14}\text{NH}_3$ u. $^{15}\text{NH}_3$ die Rotationsquantenzahlen zu den Frequenzen der Linien aufgezeichnet u. eine empir. Formel dazu angegeben. (Physic. Rev. [2] 76. 1529. 15/11. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric, Res. Labor.) A. KUNZE. 118

William V. Smith und Raydeen Howard, *Quadrupolwechselwirkung bei der Druckverbreiterung des Inversionsspektrums von Ammoniak durch nichtpolare Gase*. (Kurzer Vortragsbericht.) Es wurden aus der Druckverbreiterung des Inversionsspektr. von NH_3 die Stoßquerschnitte von N_2 , O_2 u. CO_2 -Moll. relativ zu NH_3 in NH_3 berechnet. Die Werte gegenüber N_2 u. O_2 stimmen mit früheren Angaben gut überein. Die anomal hohen Wirkungsquerschnitte von N_2 u. CO_2 können durch permanente Quadrupolmomente dieser Moll. erklärt werden. Die Wechselwrkg. zwischen Quadrupol- u. Dipolmoment scheint

der vierten Potenz des Atomabstandes umgekehrt proportional zu sein. Vgl. der Wirkungsquerschnitte sowie der Quadrupolmomente von CO₂ u. CS₂ werden angestellt. (Physic. Rev. [2] 76. 473. 1/8. 1949.) STAHL. 118

A. H. Sharbaugh, J. K. Bragg, T. C. Madison und V. G. Thomas, *Die Bestimmung der Molekularstruktur von Bromsilanen durch Mikrowellenmessungen*. Vif. messen u. erklären mit Hilfe der Mikrowellenmeth. die Übergänge der Drehquantenzahlen $I = 1 \rightarrow 2$ u. $I = 2 \rightarrow 3$ bei Bromsilan (SiH₃Br) in 8 verschied. isotop. Zuss. mit ²⁸Si, ²⁹Si u. ³⁰Si, sowie ⁷⁹Br u. ⁸¹Br. Die für einen Kernspin 3/2 theoret. zu erwartende Hyperfeinstruktur wird innerhalb der Meßgenauigkeit voll bestätigt. Tabellar. Übersicht über Mol.-Konstanten, bes. die Valenzradien. Für den Abstand Si-Br ergibt sich der Wert von $2,209 \pm 0,001 \text{ \AA}$, für Si-H $1,57 \pm 0,03 \text{ \AA}$ u. für H-Si-H der Winkel $111^{\circ}20' \pm 1^{\circ}$. (Physic. Rev. [2] 76. 1419. 1/11. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.) SPEER. 118

J. L. Crammer and R. E. Peierls, *Atomic energy*. London: Penguin Bks. 1950. (200 S. m. Abb.) s. 1 d. 6.
L. Janossy, *Cosmic rays*. 2nd ed. Oxford: U. Pr. 1950. (X + 454 S. m. Abb.) s. 40,—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

L. Jacob, *Das Feld in einem elektronenoptischen Immersionsobjektiv*. Die Meth. des elektrolyt. Troges wird dazu benutzt, das Potentialfeld längs der Symmetrieachse eines rotationssymm. Syst. aus Kathode, WEHNELT-Zylinder u. Anode zu bestimmen. Im untersuchten Bereich zeigte sich eine exponentielle Abhängigkeit des Potentials vom Kathodenabstand. (Proc. phys. Soc., Sect. B 63. 75—83. 1/2. 1950. Manchester, Univ.) V. BORRIES. 130

W. C. White, *Elektronen in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft*. Übersicht über die histor. Entw. des gesamten Gebietes der Elektronen in Forschung u. Technik. U. a. werden die Röhren- sowie Radarentw. beschrieben. Durch die Halbleitarentw. ist eine starke Konkurrenz gegenüber den Geräten entstanden, die mit freien Elektronen arbeiten. (J. Franklin Inst. 248. 367—79. Nov. 1949.) REICHARDT. 130

R. G. Fowler und O. S. Duffendack, *Strahlungsprozesse in thermionisch gesteuerten Entladungen in Helium*. Es wurden Messungen über die Intensität der Strahlung eines Niederspannungsbogens in He in Abhängigkeit von Gasdichte, dem Röhrenstrom u. dem Röhrenpotential durchgeführt. Es ergab sich Linearität innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zwischen $1,4 \cdot 10^{14}$ u. $2,5 \cdot 10^{16}$ Atomen pro cm³ für alle Arten von Übergängen u. über einen Strombereich von 1—100 Milliampere. Die Unters. der spektralen Intensitäten als Funktion der Gasdichte im Bereich von $2 \cdot 10^{13}$ bis $1 \cdot 10^{19}$ Moll. pro cm³ ergab, daß alle Dichtekurven die gleiche Form, die gleiche Zerfallsgeschwindigkeit u. die gleiche Lage des Maximums mit Ausnahme des 2³P — 3⁰O-Übergangs zeigten. Das Maximum lag bei einem Druck von ca. 15 mm Hg, ca. fünfmal so hoch wie für die anderen Übergänge. Da dieser Übergang die gelbe Linie bei 5875 Å ist, führt diese Anomalie zu einer Farbänderung in der Entladung zwischen hohen u. tiefen Drucken. Die Strahlung ist nach den Verss. das Ergebnis eines prim. Elektronenprozesses. (Physic. Rev. [2] 76. 81—89. 1/7. 1949. Ann Arbor, Mich., Univ., Randall Labor. of. Phys.) GOTTFRIED. 133

G. Burkhardt, *Dispersionsvermögen und Eigenschwingung eines ionisierten Gases*. Aus der LOBENTZschen Dispersionstheorie eines neutralen Gases kann diejenige für ein ionisiertes Gas gewonnen werden, wenn die Eigenfrequenz der Polarisationsselektoren gleich einer gewissen Grenzfrequenz gesetzt wird, die sich als Eigenfrequenz des schwingenden ionisierten Gases erweist. Daraus folgt zwanglos das Verschwinden des LOBENTZschen Polarisationsstermes in der Dispersionsformel für das ionisierte Gas. (Ann. Physik [6] 5. 373—80. 1950. Kiel, Neue Univ., Inst. für theoret. Physik.) FUCHS. 133

R. C. Fletcher, *Impulsdurchbruch in der Größenordnung von 10^{-9} sec durch Luft bei Atmosphärendruck*. Um die Frequenzkomponenten im Ultrahochfrequenzgebiet zu erfassen, wurden konzentrierte koaxiale Leitungen (TiO₂-Keramik u. Polyäthylenisolierung) benutzt. Die Messung der Durchbruchzeiten im Bereich von $0,5$ — $50 \cdot 10^{-9}$ sec mittels eines Mikrooscillographen zeigte, daß die Bldg. des Durchbruchs bei kurzen Zeiten (hohe Feldstärken) unabhängig von dem Elektrodenabstand ist, während sie bei längeren Zeiten (geringe Feldstärken) mit abnehmender Funkenstreckenlänge zunimmt. Eine Berechnung, die die Zeit für die Bldg. eines Raumladungsfeldes aus dem lawinenhaften Anwachsen einer Elektronenladung ermittelt, die benötigt wird, um ein dem benutzten Feld vergleichbares Raumladungsfeld zu bilden, konnte experimentell bestätigt werden. Die Änderung der Funktion für lange Zeiten des Durchbruchs wird durch Annahme eines mehrfachen lawinenartigen Anwachsvorganges in gute Übereinstimmung mit der Praxis gebracht. (Physic. Rev. [2] 76. 1501—11. 15/11. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.) A. KUNZE. 133

E. Grüneisen, K. Rausch und K. Weiss., *Zur Elektrizitäts- und Wärmeleitung von Wismuteinkristallen im transversalen Magnetfeld*. Von 2 gleich reinen Bi-Einkristallen, deren bin. Nebenachsen recht genau senkrecht bzw. parallel zur Stabachse orientiert waren, wurde zwischen -180 u. $+90^\circ$ (zum Teil auch Messungen bis -195°) der Einfl. transversaler Magnetfelder (Feldstärke $H = 1-10$ kOe) auf den elektr. Widerstand R u. den Wärmewiderstand W untersucht. Die Ergebnisse für R stehen im Einklang mit den von STIEBSTADT (Z. Physik 85. [1933.] 656) erhaltenen, doch konnte dessen Annahme über die Wkkg. der Nebenspaltebenen nicht bestätigt werden. Der elektr. Umkehrereffekt (Änderung von R bei Feldumkehr) ist nicht dem Kristall eigentümlich, sondern abhängig von den Versuchsbedingungen. Die KOULERSche Beziehung $\Delta R/R_{H=0} = F(H/R)$ ist hier nicht erfüllt. W ändert sich weniger stark mit H als R , verhält sich aber bei Drehung des Feldes weitgehend analog. Auch hier ist der Umkehrereffekt wahrscheinlich durch Versuchsfelder bedingt. Unter der Annahme einer vom Felde unabhängigen Gitterleitung der Wärme werden Gitter- u. Elektronenleitung getrennt. Die WIEDEMANN-FRANZ-LORENZsche Zahl des Elektronenanteils an der Leitung ergibt sich aus den Verss. zu $2,31 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{Grad}^2$, in Übereinstimmung mit dem nach der SOMMERFELDschen Theorie berechneten ($2,44 \cdot 10^{-8}$). (Ann. Physik [6] 7. 1-17. 1950. Marburg/Lahn, Univ., Phys. Inst.) O. FUCHS. 136

L. Ss. Kan, B. G. Lasarew und A. I. Ssudowzow, *Über die Änderungen der supraleitenden Eigenschaften des Thalliums unter Druck*. Weiterführung früherer Arbeiten, in denen bei Sn u. In unter allseitigem Druck von $1370-1730 \text{ kg/cm}^2$ eine Erniedrigung der Sprungtemp. u. der krit. magnet. Feldstärke u. unter einseitigem Zug bei In u. Ta später eine entsprechende Umkehr des Effekts gefunden wurde. Von den nunmehr untersuchten supraleitenden Metallen zeigten Hg u. Ta das gleiche Vorzeichen des Effekts unter allseitigem Druck, Tl dagegen das umgekehrte Vorzeichen. Der Effekt war hier sehr klein, was die Unters. erschwerte. Zur Feststellung des Einfl. von Oxydhäuten wurde das Tl sowohl offen als auch in Hüllen aus Celluloid, Bakelit, Glas usw. untersucht. Die Erhöhung der krit. Sprungtemp. bei allseitigem Druck von 1730 kg/cm^2 betrug $0,02^\circ$. Durch die Umhüllung wurde der wirksame Druck nur wenig (15%) verringert. Ein ähnliches Verh. wie Tl zeigte nach AЛЕХЕЈЕВСКИ (Журнал экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. [1949.] 358) auch Bi_2Ni sowie Bi_2Rh . (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 173-74. 11/11. 1949. Charkow, Physiko-techn. Inst der UkSSR.) SACHSE. 136

N. T. Kudrjanzew und Je. A. Tereschkowitz, *Die elektrolytische Darstellung von hochdispersem Eisenpulver*. Der reinste Fe-Schwamm mit geringstem Geh. an Hydraten wird bei der Elektrolyse von FeSO_4 zwischen Fe-Elektroden erhalten, wenn der Elektrolyt an K_2SO_4 gesätt. ist, während bei Zusatz von NaCl oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ entweder hydrat-haltiges oder dichtes Fe gebildet wird. Die besten Ergebnisse erzielt man bei 1,5-2 n. Konz. an FeSO_4 , ca. 2 n. (gesätt.) Konz. an K_2SO_4 , Elektrolyttemp. ca. 20° u. Stromdichte $10-30 \text{ A/dm}^2$. Da beim Trocknen des frischen Prod. auch in inerte Atmosphäre eine schwache Oxydation (Rostbildg.) kaum zu vermeiden ist, wird empfohlen, das Fe-Pulver 30 Min. mit der 10fachen Gewichtsmenge 3% ig. H_2SO_4 (unter Zusatz von 0,1% As_2O_3 , 0,5% Urotropin oder 0,1% Inhibitoren vom Typ Nikoloz zur Vermeidung größerer Fe-Verluste) zu behandeln, dann mit W. u. schließlich 2-3 mal mit A. oder besser Aceton zu waschen; dann preßt man auf Filterpapier ab, trocknet zuerst $1\frac{1}{2}-2$ Std. bei gewöhnlicher Temp. an der Luft u. zuletzt bei $100-105^\circ$ im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz. Das Pulver hat gleichmäßige stahlgraue Farbe u. enthält 95-97% metall. Fe. Die mkr. Unters. zeigt hellblaue Kristallidruzen bei hohem Brechungsindex. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 1298-1305. Dez. 1949. Moskau, Chem.-technol. Mendelejew-Inst.) R. K. MÜLLER. 141

D. M. Tschishikow und B. S. Usstinski, *Die Elektrolyse von Nickelsulfat in einem Elektrolysiergefäß mit nichtfiltrierendem Diaphragma*. Bei der elektrolyt. Ni-Abscheidung aus NiSO_4 -Bädern bewirkt die Polarisation eine Alkalisierung u. dadurch Oxydhydratbildung. Um diese zu vermeiden, führen Vff. die Elektrolyse zwischen Pb-Anode u. Ni-Kathode in zwei ineinandergestellten ungebrannten keram. Gefäßen aus. Als Anolyt dient Na_2SO_4 -Lsg. mit $10-60 \text{ g H}_2\text{SO}_4/\text{Liter}$, als Katholyt eine Lsg. von $\text{NiSO}_4 + \text{B}(\text{OH})_3 + \text{KCl}$ mit H_2SO_4 -Zusatz, die zweckmäßig in Umlauf gehalten wird. Bei einer Badspannung von 3,5-4 V werden Stromausbeuten von 50-60% erzielt, wenn man bei Stromdichten von $250-1000 \text{ A/dm}^2$ u. 4-5 g H_2SO_4 je Liter im Katholyten arbeitet. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 1306-09. Dez. 1949. Metallurg. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) R. K. MÜLLER. 141

Henry Leidheiser jr., *Die Wichtigkeit zwischenatomarer Räume in der Katalyse. Eine Beziehung zwischen der Wasserstoffüberspannung an Metallen und den Atomabständen*.

An 16 Metallen (Cr, Fe, Ni, Mo, W, Rh, Ir, Pd, Pt, Al, Ta, Nb, Au, Ag, Pb, Cu) wird gezeigt, daß die Wasserstoffüberspannung bei einer gegenseitigen Annäherung auf ca. 2,7 Å sowohl für raumzentrierte als auch für flächenzentrierte kub. Metalle ein Minimum erreicht. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3634—36. Nov. 1949. Charlottesville, Va., Univ. of Virginia, Cobb Chem. Labor.) STEIL. 143

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

Louis Weil und Albert Lacaze, *Koeffizienten des Wärmeaustauschs in siedendem Stickstoff*. Die in der Einheit der Zeit u. der Oberfläche zwischen einem Heizelement u. einer sd. Fl. ausgetauschte Wärme P ist eine Funktion des zwischen Oberfläche u. Fl. bestehenden Temperaturunterschiedes Δt . Diese Wärme erreicht bei Δt_m den Höchstwert P_m . Je nach der Oberfläche, Art der Fl. u. dem Druck, unter dem die Fl. sd., ändern sich Δt_m u. P_m . Es ist $P: \Delta t = \alpha$. Diese Werte werden für fl. sd. N₂ unter Atmosphärendruck bestimmt. Der Temperaturunterschied Δt zwischen den Cu-Heizelementen u. der Fl. wird durch Messung des elektr. Widerstandes des eintauchenden Teils bestimmt. Es zeigt sich, daß der Wärmeaustausch mindestens in 1. Annäherung von der Anordnung u. dem Durchmesser der austauschenden Heizelemente (0,1, 0,23 u. 0,6 mm) ist. Der Höchstwert für P je cm² liegt stets in der Größenordnung von 10 W/cm² u. wird bei einer Temperaturabweichung von ca. 10° erreicht. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230. 186—88. 9/1. 1950.) WESLY. 147

B. T. Geilikman, *Zur statistischen Theorie der Phasenumwandlungen erster Art*. Vf. stellt fest, daß die jetzige Theorie der Gaskondensation eine Reihe von Mängeln aufweist. Auf der Grundlage der statist. Theorie versucht Vf., eine allg. Theorie der Phasenübergänge erster Art zu entwickeln. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 329—32. 21/11. 1949. Moskau, Staatl. Pädagog. Lenin-Inst.) G. SCHMIDT. 151

N. N. Ssobolew, *Über die Messung der Flammentemperaturen aus den Linien der Atomspektren*. An den Na-Linien $\lambda 5896$ Å u. $\lambda 3303$ Å zeigt Vf., daß die Best. der Flammentemp. nach ORNSTEIN in der Regel undurchführbar ist, daß vor allem darauf geachtet werden muß, daß keine Intensitätsverzerrung der Spektrallinien durch Reabsorption eintritt. Die Meth. des Vf. beruht auf der Gleichheit der Intensitäten der zentralen Spektrallinien u. des schwarzen Körpers. Bei einem Gerät mit dem Auflösungsvermögen ~ 50000 u. der linearen Dispersion von ~ 10 Å/mm hat bei 10^{14} Atomen die Spektrallinie von Na Trapezform mit der oberen Breite $\approx 0,4$ Å. Aus der Intensität kann die wahre Flammentemp. bestimmt werden. Gibt es eine zweite Linie mit genügend breiter Fläche, so kann die Temp. durch die relativen Intensitäten dieser Abschnitte ermittelt werden. Bei $T = 2850^\circ$ K wird an der D-Linie von Na dieselbe Genauigkeit erreicht wie mit den um 1 eV differierenden Linien nach ORNSTEIN. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 25—35. Jan. 1949. Akad. der Wiss., Lebedew-Inst. für Physik.) LEBTAG. 157

N. W. Inosemzew, *Die Grundlagen der Thermodynamik und Kinetik chemischer Reaktionen*. Moskau: Maschgis. 1950. (212 S.) 10 Rbl. 50 Kop. [russ.].

Edward F. Obert, *Elements of Thermodynamics and Heat Transfer*. New York: McGraw-Hill Book Co. 1949. (372 S. m. Abb. u. Tafeln) § 4,50.

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

H. L. Booij und D. Vreugdenhil, *Der Einfluß organischer Verbindungen auf Seifen- und Phosphatid-Koacervate*. II. Mitt. *Die Wirkung von Fettsäuren und Alkoholen auf Alkylsulfat-Koacervate*. (10. vgl. C. 1950. II. 387.) In einem — Menthol u. NH₄Cl enthaltenden — Koacervat von Dodecylsulfat wirken bei verhältnismäßig niedrigen p_H-Werten viele Fettsäuren als „kondensierende“ Stoffe. Dies deutet darauf hin, daß bei dem betreffenden p_H-Wert die Säuren in den Micellen in undissoziiertem Zustand vorliegen. Wie theoret. zu erwarten, zeigt Myristinsäure bei Dodecylsulfat eine maximal kondensierende Wirkung. Für Koacervate aus Cetyl-sulfat verschiebt sich das Maximum der Aktivität nach der Stearinsäure. Die n. Alkohole zeigen eine starke kondensierende Wrkg., wobei für Cetyl-sulfat das Maximum bei 12 (vielleicht auch 13) C-Atomen liegt. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 53. 299—304. März 1950.) HENTSCHEL. 163

H. G. Bungenberg de Jong und L. J. de Heer, *Seifenkoacervate mit besonderen, bisher nur an Phosphatidkoacervaten bekannten Eigenschaften*. 1. Mitt. *Oleatkoacervate bei p_H über 12*. Man kann 2 Arten von Oleatkoacervaten unterscheiden: a) Koacervate mit einem morpholog. Verh., wie es bisher nur von Phosphatidkoacervaten bekannt war,

u. die daher als P(hosphatid)-Koacervate bezeichnet werden sollen. b) Koacervate ohne diese komplizierten morpholog. Verhältnisse, als O(riginal)-Koacervate bezeichnet. Die Mitt. beschäftigt sich mit P-Koacervaten von Oleatsystemen, wie man sie durch gemeinsame Einw. von Isoamylalkohol (u. anderen Alkoholen) u. KCl erhält, u. gibt eine Beschreibung des mkr. beobachteten besonderen morpholog. Baues der Koacervatröpfchen. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich in 3 Gruppen zusammenfassen: a) Abnormes Verh. der Vacuolen beim Zusammentreffen miteinander oder mit der inneren Oberfläche der Tropfengrenzfläche. b) Abnormes Verh. in einem elektr. Gleichstromfeld. c) Bldg. von Mehrfachtropfen (Dubletts oder Tripletts). Bei den Erscheinungen nach a u. b spielt die Bldg. sehr dünner, meist unsichtbarer Membranen eine wesentliche Rolle. Sie bilden sich nur, wenn 2 Grenzflächen zwischen Koacervat u. Gleichgewichts-Fl. mit ihren zum Koacervat gerichteten Grenzflächen sich begegnen. Dies deutet auf die Anwesenheit einer Lage orientierter Oleatmoll. in der Koacervatgrenzfläche; daraus folgt, daß diese innere Membran, die die 2. hauptsächlich aus W. (+ KCl) bestehende innere Fl. trennt, ein bimol. Film ist. Bei Zugabe von Isoamylalkohol zu verd. KCl enthaltenden Oleatsystemen zeigen diese 8 nacheinander auftretende Zustände, deren jeder durch Zahl u. Art der vorhandenen Phasen gekennzeichnet ist. In 2 derselben bildet ein O-Koacervat eine der Phasen, bei 2 anderen das P-Koacervat. Für 1% ig. Oleatsysteme bei 15° wird ein KCl-Isoamylalkohol-Diagramm aufgestellt, in dem diese 8 Zustände als Phasenbereiche dargestellt werden. Daraus ist ersichtlich, daß O-Koacervate nur mit KCl erhalten werden können u. zum Zustandekommen von P-Koacervaten die gemeinsame Anwesenheit von KCl u. Isoamylalkohol erforderlich ist. Die Menge Isoamylalkohol, die bei gegebener KCl-Konz. erforderlich ist, um gerade P-Koacervate entstehen zu lassen, ist von der Oleatkonz. in linearer Weise abhängig. Daraus wird die Konz. an Isoamylalkohol berechnet, der frei in Lsg. vorliegt, u. das Molekularverhältnis gebundener Isoamylalkohol/Oleat. Die so erhaltenen Ergebnisse werden zur Erörterung, warum die P-Koacervatgrenzfläche der Sitz dieser orientierten Schicht von Oleatmoll. ist, sowie des Orientierungssinns der Moll. in dieser Schicht herangezogen. Eine Bldg. von P-Koacervaten ist bei allen 3 Typen seifenartiger Stoffe möglich, den Anionenseifen, den Kationenseifen u. den amphoteren Seifen. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 783—93. 794—800. Okt. 1949. Leiden, Univ.) HENTSCHEL. 163

Erich Manegold und Martin Härtel, *Über Capillaren. Capillarität und Capillarsysteme*. 25. Mitt. I. *Freie und behinderte Schrumpfformen bei der capillaren Schrumpfung von Lyogelen und Lyopasten*. (24. vgl. C. 1943. II. 806.) Schrumpfung ist eine durch innere Kräfte verursachte dichtere Anordnung der Bausteine u. zeigt sich in ganz verschied. Formen, je nachdem die inneren Kräfte durch chem. oder physikal. Vorgänge ausgelöst werden. In allen Fällen erfolgt eine Schrumpfung in Richtung auf ein Schrumpfungszentrum. Man unterscheidet „freie“ Schrumpfung bei allseitig gleichmäßigen Bedingungen u. „behinderte“ Schrumpfung, wenn die Bedingungen ein- oder mehrseitig ungleichmäßig sind. Eine mathemat. Beziehung wird für formkonstante u. irreguläre Schrumpfung gegeben. Der rückläufige Vorgang der Schrumpfung ist die Quellung. Hier unterscheidet man zwischenmicellare u. innermicellare Quellung, je nach Eindringen der Quell-Fl. in die zwischen- oder innermicellaren Hohlräume. Es werden sodann die im Falle freier unbehinderter capillarer Schrumpfung auftretenden Formen bei Lyogelen u. Lyopasten beschrieben u. an zahlreichen Abb. klargestellt. Es werden die Verhältnisse im Falle nach außen u. nach innen gerichteter Schrumpfung erklärt. Im ersten Fall handelt es sich um eine von den Ecken u. Kanten erfolgende Lyogelbldg., im letzten Fall schrumpft zuerst der innere Kern. Es entstehen dann wellige Oberflächen. Tritt Vernetzung der Gelbausteine ein, z. B. auf chem. Weg durch Einw. von neutralen bis schwach alkal. *Formaldehyd*-Lsgg. auf ein *Gelatine*-Hydrogel, so wird ihre Verdichtung nach dem Schrumpfungszentrum um so geringer sein, je größer der Vernetzungsgrad ist. Als Folge ansteigender Vernetzung zeigt sich eine formkonstante Schrumpfung. Bei Trocknung der Lyogele durch künstliche Beschränkung auf bestimmte Volumenteile ergeben sich entsprechend behinderte Schrumpfformen. Manche Schrumpfform legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um eine Bldg. kleinster Fläche bei gleichzeitig kleinster innerer Spannung handelt. In der Natur finden sich zahlreiche Beispiele von Formbldg. durch Schrumpfung u. Quellung. — Pasten allg. sind plast. Mischungen unlösl. Pulver mit einer benetzenden Fl., Lyopasten im besonderen flüssigkeitsreiche u. daher Mischungen geringer Formbeständigkeit. Ihre Schrumpfung entspricht weitgehend der von Gelen, nur sind hier infolge hoher Anteile Gerüstbildner, die durch Innenschrumpfung auftreten, Änderungen des Pastenvol. wesentlich geringer als im Falle eines Gels. An Hand von Abb. wird die Schrumpfung von *Tonböden* u. *keram. Massen* erläutert. Die Schrumpfung der keram. Massen ist gleich der Summe der capillaren Trockenschwindung u. der mol. u. chem. Feuerschwindung. An Hand eines Modells von Kugelpackungen

wird gezeigt, wie man Schrumpfrichtung u. -weg quantitativ bestimmen kann. Die Polygonböden Spitzbergens werden erklärt aus der Theorie der lückenlosen Ebenenteilung als angenähert reguläre Fünf- u. Sechsecke. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 116. 66—80. Febr. 1950.)

LEMME. 165

Erich Manegold und Martin Härtel, Über Capillaren, Capillarität und Capillarsysteme. 25. Mitt. II. *Schrumpfformen geliertter Deck- und Bindeschichten und die Fugenfestigkeit von Dreiblattverbänden.* (25. I. vgl. vorst. Ref.) Zur Gewinnung einwandfreier Deck- u. Bindeschichten von Leimaufstrichen müssen die Vorgänge der capillaren Schrumpfung von Lyogelen beim Verdunsten des Lösungsm. beachtet werden. Hier handelt es sich um eine behinderte Schrumpfung bei Übergang des Lyogels in ein Xerogel, soweit die Unterlage die Ausbildung freier Schrumpfformen unmöglich macht. Es werden Abb. gezeigt von den Trocknungsvorgängen wss. Perleimdeckschichten. Es zeigt sich, daß in einer Deckschicht Sprünge u. Risse dann auftreten, wenn die elast. Eigg. der Deckschicht mit denen des Trägers nicht übereinstimmen. Die Austrocknung ergibt verschied. Schrumpfformen, je nachdem die Leimschicht in abgestützter oder nichtabgestützter Fuge zu einer Xerogelbindeschicht trocknet. In nichtabgestützter Fuge nähern sich die Trägerflächen, in abgestützter nicht, solange die Festigkeit der Abstützung größer ist als die ihr entgegenwirkende Schrumpfungsspannung. Die Lage der Trocknungsfront u. das Verhältnis der an Luft grenzenden Fugenoberfläche in cm^2 zum Fugenvol. in cm^3 sowie die äußere Beschaffenheit der Fugenwand sind von großem Einfl. auf die Schrumpfform. Bei Verleimung wird die Fugenweite am besten so eng gehalten, wie es die Rauigkeit der Fugenwand gestattet. Es zeigt sich, daß der Ersatz eines fl. Leimauftrages durch eine angefeuchtete oder therm. behandelte Bindeschichtfolie kompakte u. schnell trocknende Bindeschichten ergibt. Ferner wird über Fugenfestigkeit, das ist die experimentell gemessene technische Zerreißfestigkeit eines Dreiblattverbandes senkrecht zur Fugenwand, berichtet. Es zeigt sich, daß die Abreißfestigkeit gut benetzenden Fl. fünfzigmal größer ist als die Zerreißfestigkeit der als Bindemittel in Frage kommender organ. Stoffe. Auch die Bldg. von Eisblumenglas durch Glutinleimdeckschichten zeigt, daß die Abreißfestigkeit des Haftfilms von der Glasoberfläche größer ist, als die Zerreißfestigkeit der Glasgrenzflächenschicht. Erhitzen von Leimlsgg. vermindert die Zerreißfestigkeit der Folien infolge hydrolyt. Abbaues des Proteins. In allen untersuchten Zellen war die Zerreißfestigkeit um so größer, je dünner die Schicht des Bindemittels gewählt wurde. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 116. 80—88. Febr. 1950.)

LEMME. 165

I. I. Shukow und D. A. Fridrichsberg, Elektrokinetische Charakteristik von Capillarsystemen. 3. Mitt. *Das elektrokinetische Potential.* (2. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. [1949.] 406.) Die Best. des elektrokinet. ζ -Potentials nach der Meth. des Durchfließpotentials an keram. u. Kolloidiumdiaphragmen verschied. Porosität in KCl-Lsgg. der Konz. 1, 1,5, 2, 5 u. 10 mg-Mol./Liter ergibt auf den ζ -c-Kurven Maxima, die mit verringerter Porengröße zur höheren Konz. verschoben u. geringer werden. In Übereinstimmung mit Literaturangaben wird ein Absinken des ζ -Potentials mit der Verringerung der Porengröße festgestellt. Bei seiner Korrektur unter Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit α treten starke Veränderungen seiner Werte auf, die mit wachsender Porengröße u. steigender Konz. allmählich verschwinden. Die Maxima u. die anomalen aufsteigenden Äste der Kurven verschwinden. Sie zeigen in allen Fällen ein theoret. begründetes monotoncs Absinken mit steigender Konz. der Lösung. Das korr. ζ -Potential ist fast unabhängig von der Porengröße. Die Korrektur ist nicht immer ausreichend. Beim Porenradius $r = 10 \mu$ fallen die korr. Werte stark ab u. die Kurve bekommt einen Knick, wenn $r = d$ (red. Dicke der Diffusionsschicht). Mit Ausnahme des Gebietes $r \leq d$ sind die korr. Werte des Potentials, unabhängig vom Dispersionsgrad, das eindeutige Charakteristikum der Trennfläche der gegebenen Lösung. Für die niederen Werte des ζ -Potentials werden die Beziehungen zwischen der Lage des Maximums auf der ζ -c-Kurve u. dem α -Wert ermittelt. Die Korrektur nach 4 verschied. Methoden führt zur völligen Beseitigung der Maxima auf den ζ -c-Kurven. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 12. 25—31. Jan./Febr. 1950. Leningrad, Univ., Inst. für Chemie.)

LEBTAG. 167

R. M. Dworetzkaja, Über den Mechanismus der Emulsionsbildung. Bei der Emulgierung der Lsgg. von Oleinsäure (I), Ca-Oleat, Ca-Naphthenat u. Erdölharzen in gereinigtem Kerosin u. gereinigtem oder ungereinigtem Transformatoröl entsteht im Glaszylinder die Emulsion Öl/W., im Zylinder aus plast. M. die Emulsion W./Öl unabhängig davon, ob die Emulgierung mit Luft oder einem Mischkolben erfolgt. Nur bei 0,03nI in gereinigtem Transformatoröl entstehen beide Emulsionen. Bei der Emulgierung der reinen Lösungsmittel entstehen je nach der Benetzbarkeit des Gefäßmaterials ebenfalls beide Emulsionstypen, die sehr instabil sind u. nach beendeter Vermischung zerfallen. Entgegen der herrschenden Ansicht richtet sich die Art der Emulsion nicht nach dem Emulga-

tor, sondern nach der selektiven Benetzbarkeit. Dem Emulgator fällt nur die Rolle des Stabilisators der gebildeten Emulsion zu. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. 311—13. Sept./Okt. 1949. Aserbeidshaner Ind.-Asisbekow-Inst., Lehrst. für Chem. u. Technol. des Erdöls.) LEBTAG. 167

A. W. Bromberg und O. Ss. Malzewa, *Diffusion von Farbstoffen in Gelatinegelelen*. 2. Mitt. *Einfluß der Sorption auf die Diffusionsgeschwindigkeit in Gelen*. (1. vgl. Коллоидный Журнал [Colloid J.] 11. [1949.] 211.) Theoret. Betrachtungen über den Einfl. der reversiblen Sorption auf die Diffusion in Gelen führen zur Feststellung, daß der Diffusionskoeff. mit fallender Dissoziationskonstante des Sorptionskomplexes u. mit steigender Konz. der Sorptionszentren fallen muß. Die experimentelle Nachprüfung erfolgt an der Sorption von *Direktrosa* (I) an Gelatinegel (II) bei p_H 3,0, 4,8 u. 8,0. Die für die Ermittlung der Dissoziationskonstante aufgenommenen Sorptionskonstanten nähern sich bei allen p_H -Werten zunächst einem mit sinkendem p_H ansteigenden Grenzwert u. steigen bei hoher Konz. erneut an, bes. deutlich bei p_H 3,0. Die Dissoziationskonstante sinkt bei niedrigerem p_H auf ca. $1/6$ ab, während die der n. Säurekapazität der Gelatine entsprechende Konstante ∞ etwa verdoppelt wird. Diese Gesetzmäßigkeiten werden an 7,4% ig. II nach der mikrophotometr. Best. der I-Verteilung bei der zweiseitigen Diffusion in das unendliche Gelmedium bestätigt. Das Absinken des Diffusionskoeff. verläuft völlig symbat mit dem scharfen Abfall der Dissoziationskonstante des I-II-Komplexes. Die Messung der Diffusion von *Methylenblau* in II mit wechselnden Igepon T-Zusätzen ergibt einen starken Abfall der Diffusionsgeschwindigkeit mit steigender Igeponkonzentration. (Коллоидный Журнал [Colloid J.] 12. 9—16. Jan./Febr. 1950. Moskau.) LEBTAG. 171

N. I. Smirnow und W. L. Ruban, *Die relative Bewegungsgeschwindigkeit von Tropfen*. 1. Mitt. *Zur Untersuchung der Bewegung von Tropfen in einem Medium*. Für REYNOLDS-Zahlen (Re) zwischen 190 u. 1000 werden folgende Kriteriengleichungen abgeleitet: 1. $Re = [0,6(\gamma_0 - \gamma_b/\gamma_b + 0,21)^{0,6} + 1,25] Ar^{0,5} (\mu_b/\mu_0) \Gamma^{-1}$; 2. $Re = [1,4 - 0,257(\gamma_0 - \gamma_b/\gamma_0 - 0,13)^{0,248}] Ar^{0,5} \Gamma^{-1} = b \cdot Ar^{0,5} \Gamma^{-1}$; 3. $Fr = \Gamma^2/b^2$; hierbei ist: γ_0, μ_0 = spezif. Gewicht bzw. Viskosität der einfallenden Tropfen, γ_b, μ_b die entsprechenden Werte des fl. Mediums; $Ar = d^3 \gamma_b (\gamma_0 - \gamma_b)/\mu_b^2 g$; g = Schwerkraftbeschleunigung; $\Gamma = (1 + d/D)$; d = Tropfendurchmesser; $D = G$ fäßdurchmesser (beide in m); durch den Faktor b wird die Abweichung des Tropfens von der Kugeiform berücksichtigt. Experimentell werden die Gleichungen 1 u. 2 am Einfallen von Tropfen von $CCl_4, C_2H_5Br, C_2H_4Cl_2, Nitrobenzol, Anilin, Bzl., Toluol, Isoamylalkohol, Hexan$ u. *Luft-Blasen* in W. u. von Wassertropfen in Bzl. nachgeprüft u. die Fehler berechnet. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 1068—77. Okt. 1949.) R. K. MÜLLER. 172

N. I. Smirnow und W. L. Ruban, *Die Geschwindigkeit der Bewegung von Tropfen in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Bewegung des Mediums*. 2. Mitt. *Zur Untersuchung der Bewegung von Tropfen in einem Medium*. (1. vgl. vorst. Ref.) Die in der früheren Mitt. abgeleiteten Gleichungen werden weiter entwickelt. Es ist $Re_B + (\Gamma - 1) Re_0 = b Ar^{0,5} \Gamma^{-1}$, ferner $(W_B + W_0)/g^{0,5} \cdot d^{0,5} = Fr_B + Fr_0 = b/\Gamma$; hierbei ist W_B die Geschwindigkeit des einfallenden Tropfens, W_0 die des fl. Mediums (in m/Sek.). Experimentell werden die Gleichungen für den Austritt von Tropfen von $CCl_4, C_2H_5Br, Nitrobenzol, Anilin, Dimethylanilin, Bzl., Isoamylalkohol$ u. *n-Hexan* in W. nachgeprüft, wobei die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Werten zwischen +19,30 u. -16,75% liegen. (Журнал Прикладной Химии [J. angew. Chem.] 22. 1211—13. Nov. 1949. Leningrad, Technol. Inst., Lehrst. für synthet. Kautschuk.) R. K. MÜLLER. 172

S. A. Iofa und G. M. Florianowitsch, *Polarographische Methode zur Bestimmung der Adsorptionsaktivität von Kohle aus der Adsorption von Methylenblau*. Zur Best. der Adsorptionsaktivität von Kohle unter Verwendung von Methylenblau (I), werden 0,2 g aktivierte, bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Kohle 10 Min. mit 20 ml 0,5% ig. I geschüttelt, zu 10 ml Suspension 0,2 ml $1nH_2SO_4$ zugefügt u. der I-Geh. polarograph. mit Hg-Tropfelektrode bestimmt. Der Grenzstrom der Diffusion ist bei 0,6—1,0 V konstant. Für die Eichkurven u. die Best. der I-Konz. nach der Adsorption durch Kohle genügt deshalb die Messung des Grenzstromes der Diffusion in diesem Bereich. Die polarograph. Kurven verschied. aschefreier Zuckerkohlen aus mit H_2SO_4 angesäuertem W. sind dieselben wie die Kurven ohne Kohle. Deshalb kann man zur Best. der I-Konz. die Kurven $J-\varphi$ ohne Abzug des Ladestroms benutzen. Die Kurven für techn. aschehaltige Kohlen sind verzerrt u. nicht reproduzierbar. Die Verunreinigungen bewirken starke Stromschwankungen u. die Bldg. von Maxima. Ihre Reinigung erfolgt durch Auswaschen mit warmer HCl (1:1) u. dest. W. bis zur neutralen Reaktion. Die Polarogramme der so gewaschenen Kohlen unterscheiden sich nicht von denen der Zuckerkohlen. Die Nachprüfung an Holz-, Torf- u. Steinkohlen ergab innerhalb einer Kohlesorte Abweichun-

gen unter 1—2%. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 142—46. Febr. 1950. Moskau, Univ.)
LEBTAG. 176

Jean Perreu, *Über die mit aktiver Kohle ermittelten Adsorptionswärmen des Distickstoffoxyds.* (Vgl. C. 1950. I. 500.) Mit Hilfe des BUNSENschen Eis calorimeters u. unter Anwendung von akt. Kohle werden bei 0° die Integral- u. die Differentialadsorptionswärmen von N₂O gemessen. Die gefundenen Werte sind in Zahlentafeln zusammengestellt. Unter dem gleichen Gleichgewichtsdruck wird N₂O weniger adsorbiert als C₂H₂ u. H₂S u. stärker adsorbiert als die anderen untersuchten (nicht angegebenen) Gase. Bei gegebener Konz. sind die integralen Adsorptionswärmen niedriger als die der anderen Gase, außer N₂ u. H₂. Die Differentialadsorptionswärmen sind bei gleicher Konz. niedriger als die der anderen Gase. Es zeigt sich, daß N₂O von den untersuchten Gasen am stärksten adsorbiert. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230. 642—44. 13/2. 1950.) WESLY. 176

Norman Hackerman und Harold R. Schmidt, *Die Adsorption von organischen Korrosionsinhibitoren auf Eisen- und Stahloberflächen. Untersuchung durch Elektronenbeugung.* Unters. der sich auf Stahloberflächen ausbildenden Adsorptionsschichten verschied. Inhibitor Körper mittels auf- u. durchfallender Elektronenstrahlen. Es werden handelsübliche Inhibitoren Kontol 110, 115, schwere KW-stoffanteile von 4 Erdgasquellen, Cyclohexylamin, Cyclohexanol, Cetylalkohol, Stearin- u. Naphthensäure, gelöst in organ. Lösungsmitteln, verwendet. Es werden Variationen in der Struktur der Schichten hinsichtlich der Stärke sowie der Molekülorientierung u. durch Vgl. mit Aufnahmen nach einer desorptiven Behandlung, z. B. mit Lösungsmitteln, verschied. Grade der adsorptiven Bindung festgestellt: Substanzen, die durch den Elektronenstrom verflüchtigt werden, durch ein Lösungsm. entfernt werden können oder fest an der Oberfläche gebunden sind. (J. phys. Colloid Chem. 53. 629—38. Mai 1949. Austin, Tex., Univ. of Texas, Dep. of Chem.)
KATZ. 176

Norman Hackerman und E. L. Cook, *Wirkung von adsorbierten polaren organischen Verbindungen auf die Aktivität von Stahl in saurer Lösung.* (Vgl. auch vorst. Ref.) Die schützende Wrkg. von Säuren, Alkoholen, Estern u. Aminen von Ketten mit 10—18 C-Atomen gegenüber der Auflösung von Eisenpulver in HCl wird untersucht. Das Eisenpulver wird mit verschied. Inhibitorkonz. in B.-Lsg. behandelt u. die Auflösungsgeschwindigkeit nach der Adsorption u. nach einer Desorption (irreversible Adsorption) bestimmt. Als Maß dient die „relative Aktivität“, d. h. das Verhältnis der zur Auflösung einer bestimmten Eisenmenge erforderlichen Zeit ohne u. nach Inhibitorbehandlung. Die Säuren u. Amine sind wirksamer als die entsprechenden Alkohole u. Ester. Die Säuren, Amine u. Alkohole der Zehnerketten zeigen gegenüber den längeren Ketten ein Maximum an Wirksamkeit, obgleich die Adsorption hier kein Maximum zeigt. Außer der Wrkg. der einzelnen Inhibitorgruppen wird auch die Wrkg. einer nacheinander folgenden Behandlung zweier Gruppen, z. B. Aminen nach Säuren, untersucht. (J. electrochem. Soc. 97. 1—9. Jan. 1950.)
KATZ. 176

A₅. Strukturforschung.

B. L. Averbach und B. E. Warren, *Interpretation der Röntgenlinienformen von kaltbearbeiteten Metallen.* Es wird ausgeführt, wie aus der Form einer verbreiterten Röntgenlinie eines kaltbearbeiteten Metalls Aussagen über die Größe u. Verteilung der Spannungen gewonnen werden können. In kub. Metallen ist es stets möglich, orthogonale Achsen so zu wählen, daß eine bestimmte Linie die Indices (00l) erhält. Der Intensitätsverlauf der Linie mit dem Reflexionswinkel θ ist dann gegeben durch die FOURIER-Reihe $P = k \sum_m A_m \cos 2\pi m h_z$ mit $h_z = 2a_z (\sin \theta) / \lambda$. Dabei bezeichnen k eine Konstante, a_z den Gitterparameter u. λ die Röntgenwellenlänge. Ist z_m die Verschiebung der m-ten Zelle, so ist im Falle hinreichend kleiner z_m oder bei einer Fehlverteilung der z_m der Koeff. $A_m = \exp(-2\pi^2 z_m^2 / \lambda^2)$. Bestimmt man aus der Linienform die A_m (STOKES, Proc. phys. Soc. 61. [1948.] 382), so ergibt die zweite Beziehung die zugehörigen Mittelwerte $\overline{z_m^2}$. Bei Verzerrungen, die über größere Abstände homogen sind, müßte $\sqrt{\overline{z_m^2}}$ gegen m aufgetragen, eine gerade Linie ergeben. Messungen an gefeiltem α -Messing haben ergeben, daß dies nicht der Fall ist, die Verzerrungen also stark inhomogen sind. Die durch die Anfangsneigung der Kurven bestimmten Spannungen sind von der Größe der Streckgrenze. Es wird betont, daß die Analyse der Linienform wesentlich tiefere Einblicke in den Gitterzustand ermöglicht als die Messung der Linienbreite allein. (J. appl. Physics 20. 885—86. Sept. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol.)
KOECHENDORFER. 181

D. M. Evans und H. Wilman, *Epitaxiale Deformation und Fehlorientierung in aufgewachsenen Kristallen mit einkristalliner Unterlage.* Vff. haben in einer in Druck gegebenen Mitt. als allgemeine Erscheinung eine neue Art der Verformung von Kristallen aufgezeigt, das Rotationsgleiten, das in einer Abschiebung von zueinander parallelen Ebenen senkrecht

zu einer Achse besteht, um die dann das Gitter rotiert. Es wird nun an Hand von Elektronenbeugungsaufnahmen von oxydierten ZnS-Spaltflächen gezeigt, daß sich die zwischen der aufgewachsenen Oxydschicht u. dem Grundgitter infolge ihrer verschied. Gitterkonstanten bestehenden Spannungen durch Rotationsgleiten ausgleichen. Es wird bemerkt, daß es sich dabei nicht um das bekannte Biegegleiten nach POLANYI handeln könne. (Proc. phys. Soc., Sect. A 63. 298—99. 1/3. 1950. London, Imp. Coll., Appl. Phys. Chem. Labor.)

KOCHENDÖRFER. 190

A. Seitz, U. Rösler und K. Schubert, *Kristallstruktur vom β -Be(OH)₂*. (Zugleich 77. Mitt. von R. FRICKE und Mitarbeitern über *Hydroxyde und Oxidhydrate*.) (76. vgl. C. 1950. I. 1075.) Aus Drehkristall- u. Pulveraufnahmen wird folgendes Ergebnis erhalten: β -Be(OH)₂ krist. in der orthorhomb. enantiomorphen Hemicedrie. In der pseudotetragonalen Elementarzelle mit den Achsen $a = 4,61_1 \pm$, $b = 7,02_2 \pm$, $c = 4,52_6 \pm$, kX befinden sich 4 Moleküle. In der Raumgruppe $D_2^2 - P2_12_1$ wird von jeder Atomsorte die Lage 4(a) besetzt. Die auf $\pm 0,005$ genauen Parameter lauten für Be: $x = 0,04_7$, $y = 0,12_2$, $z = 0,22_2$; für O_I $x = 0,34_7$, $y = 0,01_2$, $z = 0,09_6$; für O_{II} $x = 0,14_6$, $y = 0,28_2$, $z = 0,44_6$. Die Struktur ist als isotyp mit ϵ -Zn(OH)₂ zu bezeichnen. (Z. anorg. Chem. Metall. 94—105. Febr. 1950. Stuttgart, TH, Inst. für anorg. Chem. u. Max Planck-Inst. für Metallforsch.)

SCHUBERT. 195

D. A. Petrow und N. D. Nagorskaja, *Untersuchung des Zustandsdiagramms der Systeme Al-Cu-Mg-Si*. Für die Herst. der Legierungen diente Al mit 0,17(%) Si u. 0,17 Fe, Mg mit 0,06 Al u. 0,1 Fe, Elektrolytkupfer u. Si mit 0,26 Al u. 0,87 Fe. Die Zustandsdiagramme wurden auf Grundlage von 10 nach therm. u. mkr. Methoden der physikal.-chem. Analyse untersuchten linearen Schnittflächen des Tetraeders Al-Cu-Mg-Si (I) aufgestellt. Ermittelt wurden 6 nicht variante Gleichgewichte im Al-Winkel des Diagramms: 1. $Sh \rightleftharpoons Al + Mg_2Si + T + Al_3Mg_2$ bei 444°; 2. $Sh \rightleftharpoons Al + Mg_2Si + CuAl_2 + S$ bei 500°; 3. $Sh \rightleftharpoons Al + Si + CuAl_2 + W$ bei 505°; 4. $Sh + S \rightleftharpoons Al + Mg_2Si + T$ bei 464°; 5. $Sh + Mg_2Si \rightleftharpoons Al + CuAl_2 + W$ bei 510°; 6. $Sh + Mg_2Si \rightleftharpoons Al + Si + W$ bei 521°, entsprechend 6 bin. Tetraedern, die den Al-Winkel des Syst. bilden. Die nicht varianten Punkte, die den Gleichgewichten 1, 2 u. 4 entsprechen, sind in der Zus. den nicht varianten Punkten im tern. Syst. Al-Cu-Mg (II) ähnlich u. nähern sich stark der Grenze des Tetraeders II, von ihr um 0,3—0,45% Si abweichend. Die den genannten nicht varianten Punkte entsprechenden Tempp. fallen prakt. mit denen der tern. Punkte im Syst. II zusammen, von denen sie sich in der Größenordnung von 1—2° unterscheiden. Die im Syst. festgestellte quaternäre Phase W der angenäherten Zus. $Al_xCu_yMg_zSi_4$ wird nach peritekt. Rk. aus Mg_2Si gebildet. In Übereinstimmung damit liegt ihre Zus. außerhalb des Gebietes ihrer prim. Kristallisation. Bei Unters. der Legierungen im Al-Winkel von I ist nicht nur das Vorliegen der Phasen, die durch die tern. Syst. II, Al-Mg-Si u. Al-Cu-Si gebildet werden, sondern auch das Vorhandensein der quaternären Phase zu beachten. (Журнал Общ. Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1994—2037. Nov. 1949.)

FÖRSTER. 197

B. A. Bilby, *Über die Wechselwirkung von Versetzungen und gelösten Atomen*. Es wird ein allg. Verf. angegeben zur Berechnung der elast. Energie eines mehrfach zusammenhängenden Körpers, der Quellen innerer Spannung enthält u. auf den äußere Kräfte wirken können. Der Energieausdruck wird nach einer Beziehung von VOLTERRA unter Benutzung des in erweiterter Form aufgestellten Reziprozitätstheorems von COLONETTI abgeleitet. Mit dem allg. Ergebnis wird die Wechselwirkungsenergie zwischen je zwei parallelen Längs- u. Querversetzungen u. zwischen einer Längsversetzung u. einem gelösten Atom mit kugelsymm. Störung berechnet. Die Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den früher unter speziellen Annahmen von KOEHLER u. COTTRELL erhaltenen Ergebnissen überein. (Proc. phys. Soc., Sect. A 63. 191—200. 1/3. 1950. Birmingham, Univ., Dep. of Metallurgy.)

KOCHENDÖRFER. 200

Orrin H. Clark und Ernest M. Lyman, *Bemerkung über einige plastische Fließerscheinungen bei Stählen*. Mit Hilfe einer Interferenzanordnung werden die in gekreuzten zylindr. Stahlproben nach Belastung zurückbleibenden Eindrücke vermessen. Es werden harte u. weiche Proben benutzt, die unter den angewandten Belastungen nur elast. bzw. auch plast. Deformationen erfahren, u. die drei Kombinationen hart-weich, weich-weich u. hart-hart untersucht. Die Messungen selbst ergeben die Eindringtiefen, nachdem die elast. Deformationen zurückgegangen sind. Die Eindringtiefen unter Last werden aus den mit Hilfe von Preußischblau ermittelten Kontaktdurchmessern berechnet. Im Falle urgleicher Zylinder werden dabei die elast. Konstanten als gleich angenommen. In den drei genannten Fällen ergeben sich für die elast. Deformationen im Mittelpunkt die Werte 2,1-, 2,6- u. 2,9 · 10⁻⁴ cm, bei einer Gesamtdeformation (Eindringtiefe) von 3,4 · 10⁻⁴ cm im ersten Fall. Auf die Bedeutung solcher Messungen für Härteuntersuchungen wird hingewiesen. (J. appl. Physics 20. 884—85. Sept. 1949. Paulsboro, N. J., Socony Vacuum Oil Co., Res. and Dev. Dep.)

KOCHENDÖRFER. 200

B. Anorganische Chemie.

Gilbert Wilson, *Eine experimentelle Synthese von Quarz, Albit und Analcim*. Beim Erhitzen eines Gemisches von Quarzsand, Natriumaluminat u. W. in einer Bombe bei 400–500° im Verlaufe von 20 Tagen bildeten sich an dem kalten Ende Kristalle von Quarz, Albit u. Analcim. (Geol. Mag. 87. 41–44. Jan./Febr. 1950.) ENSSLIN. 302.

A. D. McQuillan, *Allotrope Umwandlungen des Titans*. Der Übergang des hexagonalen α -Titans zum kub. raumzentrierten β -Titan im Temperaturbereich von 864–900° vollzieht sich nicht direkt, sondern durchläuft eine noch unbekannt Modifikation. Partialdruckmessungen von im Titan gelösten H_2 ergaben gemäß der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Beziehung für α - u. β -Titan mol. Lösungswärmen von $Q_{H_2} = -11030$ bzw. -16950 cal. Da Q_{H_2} im Zwischenbereich keinen Mittelwert annimmt, sondern auf $+13550$ cal ansteigt u. da die Partialdruckkurve des H_2 bei den genannten Temp. scharfe Knicke aufweist, wird auf das Vorhandensein einer weiteren Modifikation geschlossen. (Nature [London] 164. 24. 2/7. 1949. Melbourne, Univ., Council for Sci. and Industrial Res., Baillien Labor.) KNAUEL. 318

Jean Dumas, *Untersuchung über das Tartrat und das Zinn(IV)-tartrat des Triäthanolamins*. Triäthanolamin (I) gibt mit Weinsäure eine stark exotherme Rk., wobei sich 2 Moll. I mit 1 Mol Weinsäure verbinden. Die Verb. konnte nicht isoliert werden, da sie eine gelbe viscose M. bildet, die in W. u. A. lösl. ist u. auch in Ae., Chlf. u. Isopropylalkohol, aber nicht kristallisiert. Es hat sich ein quaternäres Ammoniumsalz gebildet. Dieses ist in der Lage, $SnO(OH)_2$ aufzulösen, wobei das Triäthanolammoniumsalz der Zinn(IV)-Säure gebildet wird; auf polarimetr. Wege konnte dieses bestätigt werden. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1230–32. 4/4. 1949.) ENSSLIN. 325

Rudolf Vogel und Walter von Mässenhausen, *Über das System Wismutsulfid-Antimon(III)-sulfid $Bi_2S_3-Sb_2S_3$* . Als Grundlage für eine spätere Bearbeitung des tern. Syst. Bi-Sb-S wurde der quasibin. Schnitt $Sb_2S_3-Bi_2S_3$ untersucht. Bi_2S_3 u. Sb_2S_3 bilden, wie die Metalle Bi u. Sb, eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Von dem Zustandsbild des Syst. $Bi_2S_3-Sb_2S_3$ sind nur die Gleichgewichte zwischen Schmelze u. sulfid. Mischkristallen quasibin., die übrigen, an welchen die Dampfphase beteiligt ist, sind ternär. Die Zus. der koexistierenden tern. Phasen wurde durch Kombination der chem. Analyse der Dampfcondensate mit den gefügte- u. thermoanalyt. Ergebnissen der Unters. an den zugehörigen Schmelzen ermittelt. (Z. Metallkunde 41. 75–80. März 1950. Göttingen, Metallograph. Labor.) HILGERS. 333

R. W. Blue und H. H. Claassen, *Herstellung von Wüstit*. Der Wüstit FeO kann nach der Rk. $Fe + Fe_3O_4 = 4 FeO$ hergestellt werden. Hierzu wurden 2 Schiffchen, von denen das eine Fe u. das andere Fe_3O_4 enthält, mit etwas W . im Quarzrohr auf 900° erhitzt. Dauer der Erhitzung ca. 72 Stunden. In beiden Schiffchen befindet sich nach der Rk. FeO , vorausgesetzt, daß das Molverhältnis entsprechend gewählt wurde. Der O_2 -Geh. der Oxyde schwankt zwischen 23,2 u. 24,3% (Theorie 22,27%). FeO besitzt NaCl-Struktur. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3839. Nov. 1949.) ENSSLIN. 346

Anton B. Burg und June Chase Dayton, *Carbonylcyanyle des nullwertigen Nickels*. Die von EASTES u. BURGESS (C. 1945. I. 1105) entdeckte Verb. $K_4Ni(CN)_4$ ist ein Analogon zu $Ni(CO)_4$, da das Cyanidion die gleiche Elektronenzahl wie CO hat. Daher kann das CN^- -Ion in solchen Verb. mit nullwertigem Zentralatom, die nach ORMONT „Cyanyle“ genannt werden, durch CO ersetzt werden u. umgekehrt. Vff. setzen in Methylcyanid $Ni(CO)_4$ mit KCN u. umgekehrt $K_4Ni(CN)_4$ mit CO um. In keinem der beiden Fälle verläuft die Umsetzung vollständig, vielmehr wird ein gelb gefärbtes Gemisch von festem $KNiCN(CO)_3$, $K_2Ni(CN)_2(CO)_2$ u. möglicherweise auch $K_3Ni(CN)_3CO$ erhalten. Die zunächst überraschende Tatsache, daß sich das höherbas. CN^- -Ion durch CO ersetzen läßt, führen Vff. darauf zurück, daß CO an Ni durch Doppelbindungen, Cyanid dagegen überwiegend einfach gebunden ist. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3233–34. Sept. 1949. Los Angeles, Calif., Univ. of Southern California, Dep. of Chem.) B. REUTER. 348

Hans B. Jonassen und B. E. Douglas, *Anorganische Komplexverbindungen mit mehrwertigen Gruppen*. 2. Mitt. Die Komplexe aus Triäthylentetramin und Nickel(II)-Ion. (1. vgl. C. 1950. I. 506.) Quadrikovalente Ni^{++} -Komplexe, die tetraedr. (meist blau; paramagnet.; sp^3 -Bindungen) bis ebene (meist gelb; diamagnet.) Strukturen haben, sind ausgiebig untersucht, jedoch kaum solche mit 4 gleichen Liganden. Das 4wertige, sehr biegsame Triäthylentetraminmol. (trien) bildet nun mit Ni^{++} gefärbte Komplexionen, die spektrophotometr. als $[Ni\ trien]^{+2}$ u. $[Ni_2\ trien_3]^{+4}$ (hexakovalent, oktaedr.) feststellbar waren. Von letzterem wurde das Chlorid (blaßrot), Nitrat (violettrosa) u. Chloroplatinat ($[Ni_2\ trien_3][PtCl_4]_2$; hellgrün; Zers. bei 250–260°) dargestellt u. analysiert. — Eine Spaltung des Chlorids in opt.-akt. Formen gelang nicht, vielleicht wegen schneller

Racemisierung. Magnet. Unterss. weisen auf 2 unpaare Elektronen bei oktaedr. Valenzrichtungen hin. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4094—97. Dez. 1949. New Orleans, La., Tulane Univ., Richardson Chem. Labor.) BLUMRICH. 348

Hans B. Jonassen und N. L. Cull, *Anorganische Komplexverbindungen mit mehrwertigen Gruppen*. 3. Mitt. *Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit Triäthylentetramin*. (2. vgl. vorst. Ref.) Daß die Komplexe des Pt^{++} u. Pd^{++} mit der Koordinationszahl 4 ebene Strukturen (diamagnet.; dsp^2 -Bindungen) aufweisen, war auch bei dem 4wertigen Triäthylentetramin (trien) als einzigem Liganden nachweisbar. Die Änderung der Absorptionsspektren mit steigendem Geh. an trien weist auf mindestens einen Komplex hin. Dargestellt u. analysiert wurden: $[Pt\ trien][PtCl_4]$ (purpur; schwer lösl. in W.; Zers. über 260° ; 20% Ausbeute), $[Pd\ trien][PdCl_4]$ (hellbraun-gelb; unlösl.; Zers. bei $230-235^\circ$; 40% Ausbeute) u. $[trien\ H_4(PdCl_4)_2 \cdot 2\ H_2O]$ (hellorange; wenig lösl. in W.; Zers. bei $260-265^\circ$; 10% Ausbeute). — Keine Spaltung in opt.-akt. Formen. Alle Komplexverb. waren diamagnetisch. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4097—4100. Dez. 1949.) BLUMRICH. 355

Edward L. King, *Der Austausch zwischen Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Ionen*. Unter Verwendung des radioakt. ^{203}Hg wurde der Austausch zwischen Hg^+ u. Hg^{++} -Ionen in Lsg. bestimmt. Die Hg-Salze lagen als Perchlorate vor. Sie wurden nach dem Austausch durch Fällen als Chlorid, Chromat oder Sulfat voneinander getrennt. Der Austausch erfolgt fast momentan u. beträgt 92—100%. Dagegen erfolgt der Austausch zwischen gelöstem $Hg(ClO_4)_2$ u. frisch ausgefälltem $HgCl$ wesentlich langsamer u. beträgt z. B. nach 2,5 Min. trotz starken Rührens nur 30%. Werden die Hg^{++} -Ionen erst 7,5 Min. nach dem Ausfällen des $HgCl$ zugegeben, so fällt der Austausch infolge der Kristallisation des $HgCl$ auf 10%. Hg^{++} tauscht mit frisch gefälltem Hg_2CrO_4 noch 100% ig aus, 6 Min. nach der Fällung aber fast nicht mehr. Schließlich wurde gefunden, daß Hg^+ -Ionen ca. um 10% rascher diffundieren als Hg^{++} -Ionen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3553—54. Okt. 1949. Harvard Univ. u. Univ. of Wisconsin, Dep. of Chem.) O. FUCHS. 364

Gerhart Jander und Klaus Brodersen, *Grundlagen einer Chemie in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid*. 1. Mitt. *Einschlägige Eigenschaften von Quecksilber(II)-bromid und „neutralisationsanaloge“ Umsetzungen in Quecksilber(II)-bromidschmelzen*. Es wird gezeigt, daß das geschmolzene $HgBr_2$ in seinen Eigg. als Solvens als erster Vertreter der sogenannten Halbsalze mit in die Reihe der „nichtwss.“, aber wasserähnlichen Lösungsmittel einzuordnen ist. Es besitzt ein Anlagerungsvermögen an bereits abgesätt. erscheinende Substanzen. Viele Solvate des $HgBr_2$ sind als Doppelsalze oder Komplexverb. schon aus wss. Lsgg. dargestellt u. bekannt. Das geschmolzene $HgBr_2$ (F. 238° , Kp. 320°) löst zahlreiche anorgan. u. organ. Substanzen. Dabei kommen natürlich nur solche in Betracht, die bei der Temp. des geschmolzenen $HgBr_2$ ($240-250^\circ$) noch nicht flüchtig sind oder zers. werden. So lösen sich u. a. $Hg(II)$ - u. $Hg(I)$ -Salze, die Bromide vieler einwertiger u. dreiwertiger Metalle, die Nitrate, Perchlorate u. Sulfate des Ag, $Tl(I)$ u. des Tetramethylammonium, die Phosphate des K u. des $Tl(I)$, Komplexverb., bas. $Hg(II)$ -Salze, S, Se, Te; Harnstoff, Coffein, Pyramidon, Phthalsäureanhydrid, Naphthalinderivv., Anthrachinon u. a. mehr. Die Auflsgg. zahlreicher Substanzen in geschmolzenem $HgBr_2$ leiten wie die wss. Lsgg. den Strom recht gut, während das reine Solvens eine spezif. Leitfähigkeit von $1,45 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ bei 242° zeigt. Die geringfügige Eigenleitfähigkeit beruht auf der Dissoziation $2\ HgBr_2 = (HgBr)^+ + (Br \cdot HgBr_2)^-$. Infolgedessen sind alle $Hg(II)$ -Salze, die als potentielle Elektrolyte fungieren, die Säureanaloge, z. B. $Hg(ClO_4)_2 + HgBr_2 = 2\ (HgBr)ClO_4$. Das stärkste Säureanaloge $Hg(ClO_4)_2$, das mittelstarke Säureanaloge $Hg(NO_3)_2$ u. das schwache, nur sehr wenig lösl. Säureanaloge $HgSO_4$ setzen sich mit den basenanalogen Bromiden, welche auch als potentielle Elektrolyte in den $HgBr_2$ -Schmelzen vorliegen (z. B. $KBr + HgBr_2 = K[HgBr_3]$) in einer „neutralisationsanaloge“ Rk. unter Entstehung von Lösungsmittelmoll. um, u. nebenher entsteht ein Salz, das lösl. sein oder als „Aufstieg“ auftreten kann, wenn es in der Schmelze unlösl. u. spezif. leichter als diese ist [z. B. $(HgBr)ClO_4 + K(HgBr_3) = 2\ HgBr_2 + KClO_4$]. Diese Umsetzungen werden durch präparative Verss. mit $Hg(NO_3)_2$, $Hg(ClO_4)_2$ u. $HgSO_4$ einerseits u. KBr u. $TlBr$ andererseits sichergestellt. Ferner werden diese neutralisationsanaloge Rkk. durch konduktometr. Titrationen von Auflsgg. von $Hg(ClO_4)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$, $Hg_3(PO_4)_2$, $NaBr$, $TlBr$, NH_4Br u. $HgNH_2Br$ mit $TlBr$, $PbBr_2$, KBr , $Hg_3(PO_4)_2$ u. $HgSO_4$ erhärtet. In den Kurvenzügen der graph. Darstellungen dieser konduktometr. Titrationen treten Knickpunkte bei einem mol. Verhältnis auf, das dem der neutralen Salze entspricht, z. B. Tl_2SO_4 . Es sind aber auch deutliche Knickpunkte in diesen Kurvenzügen bei einem mol. Verhältnis zu sehen, das einem „sauren“ Salz entspricht, z. B. $Tl(HgBr)SO_4$. Verss., diese sauren Salze auch präparativ darzustellen, haben ergeben, daß nur von Brom freie Prodd. hinterbleiben, wenn man das $HgBr_2$ mit Aceton oder durch Absublimieren entfernt. Es spaltet sich aus 2 Moll. des sauren Salzes

ein HgBr₂ ab u. es hinterbleibt z. B. Ti₂SO₄·HgSO₄. — Durch zahlreiche Vers. wird bewiesen, daß die geringfügige Eigendissoziation des geschmolzenen HgBr₂ in die Ionen (HgBr)⁺ u. (HgBr)₂⁻ erfolgt. (Z. anorg. allg. Chem. 261. 261—78. April 1950. Greifswald, Univ., Chem. Inst.)
BRODERSEN, 364

Heinrich Remy, Grundriß der anorganischen Chemie. 3. Aufl. Leipzig: Akadem. Verl. Ges. 1950. 8° (XVI + 320 S. m. 31 Abb. u. 2 Taf.) DM 8,65.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

W. Gruber, *Die Genfer Nomenklatur in Chiffren und ihre Erweiterung auf Ringverbindungen.* (Auszug.) (Angew. Chem. 61. 429—31. Nov. 1949. Burghausen, Obb.)

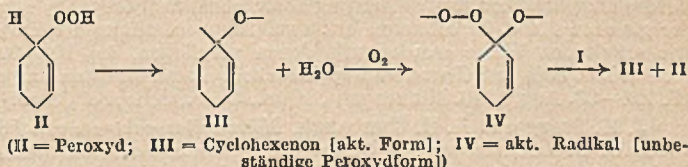
SCHICKE, 400

Odilon Chalvet und Camille Sandorfy, *Untersuchung verschiedener Organstickstoffverbindungen nach der Methode der Molekularbahndiagramme.* Vff. haben formelle Ladungen, Bindungsindizes u. „Indices der freien Valenz“ nach der Molekularbahnmeth. berechnet

für Verb., die die Gruppierung >C=N- enthalten (Typen A, B, C) u. für Pyridin (I), Pyrimidin (II), Pyridazin (III) u. Pyrazin (IV). Das Coulomb-Integral des N wurde dabei $\alpha_N = \frac{3}{5} \beta$ gesetzt, mit diesem Wert berechnet sich das Dipolmoment u. die UV-Absorption von I in Übereinstimmung mit der Erfahrung. Nach den Ergebnissen lenkt die C=N-Gruppe elektrophile Reagenzien in m-Stellung an einen an C oder N gebundenen Benzolkern, im ersten Fall ist die Orientierung stärker ausgeprägt. Die formelle Ladung am N hängt von dem „Index der freien Valenz“ ab, den ein gleichgebautes, aber homotomares Mol. an der Stelle des N-Atoms besitzen würde: je größer dieser Index, desto stärker auch die Ladung. Bei den untersuchten Heterocyclen steigen die Ladungen am N in der Reihenfolge II < IV < III, da bei I das N-Atom von der o-Stellung die Elektronen am meisten abzieht. — Der Einfl. der einzelnen N-Atome in den Heterocyclen auf die Ladungsverteilung an den anderen Stellen des Mol. addiert sich fast algebraisch, mit Abweichungen von höchstens 0,004 e kann aus den Diagrammen von monosubstituierten Verb. so die Ladungsverteilung bei polysubstituierten Derivv. berechnet werden, als Beispiel geben Vff. die Werte für 1.3.5.8-Tetrazanaphthalin an. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 566—68. 14/2. 1949.)
KRESSE, 400

Alexander Bryson, *Der Einfluß von Substituenten am Naphthalinkern.* 1. Mitt. *Basenstärken der Mononitronaphthylamine.* Zur Prüfung des Einfl. von Nitrogruppen in verschied. Stellungen auf die Eig. von Naphthylaminen (I) u. zur Feststellung, wie sich der Unterschied zwischen α - u. β -Stellung beim Naphthalinkern im Verh. der Derivv. zeigt, hat Vf. die Basenstärken pK_a aller 14 Mononitroderivv. der I gemessen. Wegen der starken Hydrolyse der Salze mußte die potentiometr. Titration in ca. 0,0005 mol. Lsgg. unter Verwendung der Glaselektrode durchgeführt werden, der Fortschritt der Salzbdg. wurde durch Absorptionsmessungen bestimmt (die Salze sind farblos, die I-Derivv. gelb bis rot gefärbt). Ergebnisse: a) 2-Nitro-1-I pK_a —1,6; 3-Nitro-1-I 2,27; 4-Nitro-1-I 0,54; 1-Nitro-2-I —1,0; 4-Nitro-2-I 2,61; b) 3-Nitro-2-I 2,93, 2,98; c) 5-Nitro-1-I 2,80; 7-Nitro-1-I 2,83; 6-Nitro-2-I 2,90; 8-Nitro-2-I 2,86; d) 6-Nitro-1-I 3,15; 8-Nitro-1-I 2,79; 5-Nitro-2-I 3,16 u. 7-Nitro-2-I 3,17. Bei den pK_a der einkernig substituierten I-Derivv. (Gruppe a) zeigen sich die gleichen Charakteristica wie bei den Nitranilinen: starke Abschwächung des bas. Charakters bei den o-Verb. u. der p-Verb., verhältnismäßig starke Basizität der m-Derivv., bei denen sich die Unterschiede zwischen α - u. β -Aminogruppen stärker als bei α - u. β -I bemerkbar machen. 3-Nitro-2-I (II) bildet eine Ausnahme, es ist 10000 mal stärker bas. als 1-Nitro-2-I. Vff. führen diese Eigenart auf die ungleiche Verteilung der π -Elektronen am Naphthalinkern zurück, die 1.2-Bindung besitzt viel mehr Doppelbindungscharakter als die 2.3-Bindung. Dadurch wird die Beteiligung chinoide Resonanzformen an der Struktur von II weitgehend gehindert, die Wechselwrkg. der beiden Substituenten beruht daher auf dem induktiven Effekt. Nun ist der NO₂-Dipol in II parallel zum NH₂-Dipol gerichtet, sein Einfl. daher abgeschwächt, die Folge ist relativ starke Basizität bei II. — Zweikernig substituierte Nitro-I, bei denen chinoide Resonanzformen möglich sind (Gruppe c), zeigen etwas geringere pK_a -Werte als die übrigen zweikernigen Derivv. (Gruppe d). Der Resonanzeffekt ist deutlich festzustellen, die ion. Formen tragen jedoch zum Zustand der Moll. weit weniger bei als bei den einkernig substituierten Verb., da hier die Ladungen weiter getrennt sind. Die pK_a -Werte für die zweikernigen α - u. β -I-Derivv. sind von ähnlicher Größe, da bei diesen Verb. der Einfl. der Nitrogruppe vor

oxydzusatz ist der O₂-Verbrauch in den ersten 80 Min. kaum meßbar. Die Geschwindigkeit der Gesamt-Rk. w kann durch die Gleichung $w = k_1 x / (1 + k_2 x)$ ausgedrückt werden, wo x die verbrauchte O₂-Menge bedeutet. Bei Zusatz einer a-Menge an Peroxyd geht die Gleichung in $w = k_1 (x + a) / [1 + k_2 (x + a)]$ über. Der Reaktionsmechanismus wird wie nebenst. angenommen. Das Peroxyd-II gibt beim Zerfall einen Teil der Energie an III ab, welches beim Zusammenstoß mit O₂-Mol. das akt. Radikal IV bildet. Durch Zusammenstoß von IV mit einem I-Mol. entsteht wieder III u. Peroxyd. Diese Zurückbildg. des Peroxyds bedingt den autokatalyt. Charakter der Reaktion. III kann durch Zusammenstoß mit der Wand oder mit einem anderen Cyclohexenon (V)-Mol. in V übergehen. Werden die Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsstufen aufgestellt u. gemeinsam aufgelöst, so wird für die Gesamt-Rk. die oben angeführte Gleichung für w erhalten. Aus den Verss. bei Temp. von 328, 333, 338 u. 343° absol. wird für die Aktivierungsenergie ein Mittelwert von $E \cong 25000$ kcal errechnet. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 67. 839—42. 11/8. 1949. Moskau, Gubkin-Erdöl-Inst.)



V. FÜNER. 400

Hilton A. Smith, John F. Fuzek und Henry T. Meriwether, *Die katalytische Hydrierung von Terpenen. Dipenten, d-Limonen, Terpinolen, α- u. β-Pinen u. Camphen* wurden über Pt- bzw. Ni-Katalysatoren hydriert u. die Resultate kinet. analysiert. *Carvomenthen* ist ein Zwischenprod. bei der Hydrierung von Dipenten oder d-Limonen, während Terpinolen eine Mischung von 3-p-Menthen u. einem anderen p-Menthen (2-p-Menthen?) als Zwischenprod. ergibt. Die Hydriergeschwindigkeiten von p-Menthadien, Dipenten u. Terpinolen zeigen gegenüber denen der Pinene u. Camphene keinen Unterschied. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3765—69. Nov. 1949. Knoxville, Univ. of Tennessee, Dep. of Chem.) STREIL. 400

J. J. Trillat, S. Barbezat, F. Bouquet und G. Paquot, *Röntgenuntersuchungen über Orientierung und Struktur einiger langkettiger organischer Verbindungen (Diketone, Acyloine, Glykole).* Mit Hilfe von Röntgenstreuungsmessungen werden die früher (vgl. BOUQUET u. PAQUOT, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. [1948.] 1165; 16. [1949.] 440) beschriebenen *Diketone, Acyloine u. Glykole* auf Orientierung ihrer Kristalle u. Struktur untersucht u. mit den Ergebnissen bei Fettsäuren, KW-stoffen u. gesätt. Ketonen verglichen. — Nach der Drehkristallmeth. werden Diagramme aufgenommen, die den Schluß gestatten, daß sich die erwähnten Körper senkrecht zu ihrer Unterlage orientieren; die Moleküllänge wächst regelmäßig mit der Zahl der C-Atome, wie es bei den Fettsäuren, Paraffinen u. Monoketonen der Fall ist. Jede Schicht umfaßt ein einziges Molekül. Bei den Glykolen wird von dem Vorhandensein zweier äquidistanter Werte auf verschied. Neigung der C-Ketten geschlossen. Die Meth. gestattet, den Reinheitsgrad der Prodd. zu verfolgen u. die Gesamtzahl der C-Atome rasch zu bestimmen. Beschreibung der Messungen, Wiedergabe einiger Diagramme. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 745—49. Sept./Okt. 1949. C. N. R. S., Labor. de Rayons X.) GOTTFRIED. 400

E. Clar, *Spektrale Ähnlichkeiten von katakondensierten Kohlenwasserstoffen.* Vf. hatte (C. 1936. II. 57. 1920) eine Vergleichsmeth. bei der Unters. der Absorptionsspektren von vielkernigen aromat. KW-stoffen eingeführt u. sie „Quellierungs“-Meth. genannt; welche Banden von ähnlicher Intensität u. allg. Charakters einem ähnlichen Ursprung zuteilt. Es wurden drei Klassen von Banden erhalten: 1. Parabanden, die sich sehr stark mit linearer Verringerung nach dem Rot u. weniger stark nach dem Violett mit winkliger Verringerung verschieben. Es sind dies z. B. die langwelligen Banden in Anthracen u. den höheren Azenen u. die zweite Gruppe von Banden in Bzl. u. Naphthalin. 2. α-Banden, weniger intensiv mit Verschiebung nach dem Rot auf lineare u. winklige Verringerung u. verdeckt oder teilweise verdeckt in den intensiveren Parabanden in den höheren Azenen, beginnend mit Anthracen. 3. β-Banden, die intensivsten Banden, die den gleichen Verringerungseffekt zeigen u. mehr im UV liegen. Vf. wendet sich dann gegen Arbeiten von KLEVENS u. PLATT u. von PLATT (C. 1950. I. 1961), in denen dieselben Bandenklassen u. Regelmäßigkeiten beschrieben, jedoch anders benannt werden (L_n -, L_b - u. B_b -Banden). (J. chem. Physics 17. 741—42. Aug. 1949. Glasgow, Univ., Chem. Dep.) GOTTFRIED. 400

H. B. Klevens und J. R. Platt, *Spektrale Ähnlichkeiten von katakondensierten Kohlenwasserstoffen.* Kurze Erwiderung auf die vorst. referierte Arbeit. (J. chem. Physics 17. 742. Aug. 1949. St. Paul, Minn., Univ., Division of Agricultural Biochem. and Chicago, Ill., Univ., Dep. of Phys.) GOTTFRIED. 400

Bryce L. Crawford jr. und Robert G. Parr, *Molekularbahnrechnungen der Schwingungskraftkonstanten*. 2. Mitt. *Die Ringverdrehsungskonstanten von Benzol*. (1. vgl. C. 1949. II. 960.) Vff. hatten früher (vgl. l. c.) nach der Molekularbahnmeth. von GOEPPERT-MAYER u. SKLAR (J. chem. Physics 6. [1938.] 645) die Elektronenenergienivcaus u. die Verdrehsungskraftkonstante (Aristing force constant) des Äthylenmol. berechnet. Nach der gleichen Meth. berechneten Vff. zwei Ringverdrehsungskraftkonstanten des Benzols. Die erhaltenen Werte wurden mit denen verglichen, die MILLER u. CRAWFORD JR. (C. 1946. I. 308) auf Grund von spektroskop. Daten erhalten hatten. (J. chem. Physics 17. 726—33. Aug. 1949. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.) GOTTFRIED. 400

J. K. Bragg und A. H. Sharbaugh, *Mikrowellenspektrum von Formaldehyd*. Zwischen 18300 u. 27500 MHz wurden 5 Linien des reinen Rotationspekt. von Formaldehyd beobachtet. Vgl. des beobachteten Spekt. mit dem für ein weites Gebiet von Molekülparametern berechneten Spekt. sowie die Auflsg. des STARK-Diagramms des $9_{2,8} \rightarrow 9_{2,7}$ Übergangs erlaubte eine eindeutige Identifizierung von vier der Linien. Die numer. Daten sind tabellar. zusammengestellt. Das Dipolmoment des Grundschwingungszustandes wurde unter Benutzung der asymm. Rotortheorie zu $2,17 \pm 0,02$ D berechnet. Die Identität der fünften Linie bei 20737 MHz ist nicht bekannt; sie konnte auf der Grundlage der vorliegenden Bezeichnung nicht mit irgendeinem reinen Rotationsübergang unter $J = 35$ identifiziert werden. (Physic. Rev. [2] 75. 1774—75. 1/6. 1949. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.) GOTTFRIED. 400

R. B. Lawrance, R. L. Kyhl und M. W. P. Strandberg, *Mikrowellenspektrum von Formaldehyd*. (Kurzer Sitzungsbericht.) Das H·CHO-Mol. ist ein leicht asymm. Rotator, so daß im leicht erreichbaren Mikrowellenbereich ein ausgeprägtes, durch $J = 0$ gek. Spekt. vorliegt. Es wurde (mit einigen Lücken) der Frequenzbereich 14 . . . 73·10⁶ Hz untersucht u. die reziproken Molekularmomente b u. c einschließlich der durch Zentrifugalkraft bedingten Abweichungen berechnet. Aus dem STARK-Effekt einiger Linien wurde das effektive Dipolmoment des Mol. abgeleitet. (Physic. Rev. [2] 76. 472. 1/8. 1949. Massachusetts Inst. of Technol.) STAHL. 400

Irène Kadomtzeff, *Beitrag zur Untersuchung der organischen Blei-, Zinn- und Quecksilberverbindungen*. Die magnet. Suszeptibilität einer Reihe von symm. Alkylderiv. des Pb ($[(CH_3)_4 \cdot Pb$ bis $(C_5H_{11})_4 \cdot Pb$), Sn ($[(CH_3)_4 \cdot Sn$ bis $(C_8H_{17})_4 \cdot Sn$ u. $(C_6H_5)_4 \cdot Sn$) u. Hg ($[(CH_3)_2 \cdot Hg$ bis $(C_8H_{13})_2 \cdot Hg$ u. Dithiophenyl-(2)-Hg) sowie von organ. Halogenderiv. des Hg ($[C_2H_5 \cdot HgBr$, $C_{12}H_{25} \cdot HgBr$ u. $\cdot HgCl$, $C_{16}H_{33} \cdot HgBr$, $C_{18}H_{37} \cdot HgBr$ u. Thiophenyl-(2)-HgCl u. $\cdot HgJ$) werden bestimmt. Aus den in mehreren Zahlentafeln vereinigten Ergebnissen läßt sich schließen, daß die Regelwidrigkeiten, die die physikal. Eig. der metallorgan. Verb. sowohl in bezug auf die Verb. der anorgan. wie der organ. Chemie aufweisen, durch die gegenseitige Beeinflussung der organ. Ketten u. der metall. u. halogenisierten Kerne erklärt werden können: es findet eine räumliche Einengung der zu umfangreichen Ketten u. eine Elektronenzusammendrängung der Kerne mit großen Abmessungen statt. Quantitative Schlüsse lassen sich nur ziehen, wenn die Verss. in größerem Umfang fortgesetzt werden würden. (Bull. Soc. chim. France, Mises au point D. [5] 16. 394—96. Juli/Aug. 1949. Paris, Fac. des Sci., Labor. de Chimie générale.) WESLY. 400

Philip J. Elving und Charles Teitelbaum, *Das polarographische Verhalten organischer Verbindungen*. 1. Mitt. *Maleinate und Fumarate*. Für Maleinsäure, Fumarsäure, Diäthylmaleal u. *fumarat* wurden die polarograph. Kurven zwischen p_H 2—9 bestimmt in Abhängigkeit von der Konzentration. Der Mechanismus der von den Halbwellenkurven u. dem p_H abhängigen Red. wird mitgeteilt. Bei kleinem p_H u. geringer Konz. gibt Maleinsäure 2 Wellen, die bei höherer Pufferkonz. in eine übergehen. Der gleiche Effekt konnte durch Zugabe von KCl erhalten werden, was für die Änderung der Ionenstärke spricht. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3916—21. Dez. 1949. West Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem. u. Purdue Res. Found.) STEIL. 400

Sherlock Swann jr., K. H. Wanderer, H. J. Schaffer und W. A. Streaker, *Die elektrolytische Reduktion von Maleinsäure zu Bernsteinsäure in sauren Lösungen*. Die elektrolyt. Red. von Maleinsäure in sauren Lsgg. wurde an Kathoden aus Cu, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Bi, Fe, Co u. Ni untersucht. Die besten Ausbeuten an Bernsteinsäure wurden an Hg-Kathoden erhalten. Der Einfl. der physikal. Oberflächenstruktur der Kathoden war auf die Ausbeuten nicht entscheidend mit den Ausnahmen bei Cu u. Ni u. möglicherweise auch bei Zn. (J. electrochem. Soc. 96. 353—58. Nov. 1949. Urbana, Ill., Univ. of Illinois, Div. Chem. Engng.) J. FISCHER. 400

E. M. Somekh, *P-V-Kurve für Ätherdampf bei Raumtemperatur*. Für ein Gemisch von Luft u. wenig Ätherdampf wurde mit einer graduierten Hg-Pipette bei Raumtemp. die Druck-Vol.-Kurve aufgenommen. Nach Abziehen der Drucke für die Luft verblieb eine Isotherme für Ae., die von der idealen fast bis zum Kondensationspunkt kaum

abwich u. darüber hinaus nicht weiter anstieg. (School Sci. Rev. 31. 253—54. März 1950. Nottingham, High School.)

BLUMBICH. 400

Carl B. Kretschmer und Richard Wiebe, *Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte von Äthanol-Methylcyclohexan-Lösungen*. Von dem Syst. A.-Methylcyclohexan die Dichten u. Brechungsindices bei 25° gemessen. Bei der Mischung der Komponenten tritt stets Volumenzunahme ein. Die Gesamt- u. Partialdrucke werden bei 35 u. 55° bestimmt u. die Ergebnisse mittels einer empir. Gleichung auf 0,005 Molenbrucheinheiten genau dargestellt. Die von der idealen Mischung abweichenden Werte der Entropie, Enthalpie u. Freien Energie werden berechnet u. ein ähnlicher Verlauf der Werte wie bei anderen A.-KW-stoff-Gemischen festgestellt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3176—79. Sept. 1949. Peoria, Ill., Northern Reg. Res. Labor.)

SCHÜTZA. 400

J. M. Hastings und S. H. Bauer, *Eine Elektronenbeugungsuntersuchung der Strukturen des Neopentylchlorids und des Siliconeopentylchlorids. Bestimmung der Intensitäten mittels eines rotierenden Sektors*. Es werden die Konstruktionseinzelheiten u. Arbeitsdaten einer mit einem rotierenden Sektor versehenen Elektronenbeugungsapp. angegeben. Der Anwendungsbereich u. die Grenzen werden angeführt u. die Methoden zur Red. der Mikrophotometeraufzeichnungen besprochen. — Vom Neopentylchlorid u. vom Siliconeopentylchlorid werden die Diagramme mit u. ohne Sektor aufgenommen u. die Strukturen aus der Kombination visueller u. photometr. Verff. abgeleitet. Vff. versuchen die entsprechenden Temperaturfaktoren für die Schwingung um die C—C- u. Si—C-Bindungen quantitativ abzuschätzen. Für Neopentylchlorid wird gefunden: Me₃C—CH₂Cl-Bindung (1,58±0,04 Å) \approx C₁C₂ (108±2°); C—Cl (1,76 Å). Siliconeopentylchlorid: Si—C (1,88±0,04 Å); Me₃SiCH₂—Cl (1,73±0,03 Å). (J. chem. Physics 18. 13—26. Jan. 1950. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Chem.)

PLETH. 400

R. E. Rundle und E. Jeanne Holman, *Der Tetramethylplatin-Benzolkomplex*. Tetramethylplatin bildet mit Bzl. einen krist. Komplex der Zus. (CH₃)₄Pt·½ C₆H₆. Da Pt⁴⁺ sechs niedrigererget. Bahnen besitzt u. sechs interatomare Bindungen bildet, erschien es möglich, daß das Bzl. als eine LEWIS-Base wirkt u. an Pt gebunden ist; dies konnte jedoch nicht bestätigt werden. Zur Absättigung aller Pt-Bahnen sollte man die Zus. (CH₃)₄Pt·2 C₆H₆ erwarten. Aus Kryoskop. Messungen in Bzl. ergab sich, daß der Komplex das Tetramere (CH₃)₁₆Pt₄ enthält, u. zwar mit nicht geänderter Konfiguration. Wenn das Bzl. an das Pt gebunden wäre, dann hätte man ein Brechen der Methylbrücken des Tetrameren erwarten sollen, was zu einem niedrigeren Mol.-Gew. geführt hätte. Die UV-Absorption von (CH₃)₄Pt in Bzl. u. Cyclohexan erwiesen sich als identisch. Der Benzolkomplex ist rhomb., die Elementarzelle hat die Dimensionen a = 12,83, b = 21,08 u. c = 8,92 kX u. enthält 16 (CH₃)₄Pt u. 8 Bzl. pro Zelle. Raumgruppen sind C_{2h}² — P n 2 a oder D_{2h}¹⁶ — P n m a. Unter der Annahme, daß die höhere Raumgruppe richtig ist u. daß die Molekularkonfiguration des Tetrameren unverändert ist, wurden die y-Parameter aller Pt-Atome festgelegt. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten u. berechneten Intensitäten war gut. Diese Übereinstimmung hätte man nicht erreicht, wenn die Molekularstruktur durch die Komplexbldg. mit Pt stark verändert worden wäre. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3264—65. Sept. 1949. Ames, Io., State Coll., Dep. of Chem.)

GOTTFRIED. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

E. T. McBee, H. B. Hass, W. E. Burt und C. M. Neher, *Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Chlorierung von Äthan*. Vff. untersuchen die therm. u. photochem. Chlorierung von C₂H₆. Durch ständiges Kleinhalten der Konz. des elementaren Cl₂ beim Einleiten des Cl₂ in das Reaktionsgefäß, das sich in einem Bad aus geschmolzenem NaNO₃ befindet, durch mehrere in gewissem Abstand hintereinander befindliche Düsen, ist es möglich, beim therm. Verf. unter genauer Temperaturkontrolle die Bldg. höher chlorierter Prodd. zu verringern u. die Bldg. von Pyrolyseprodd. auf ein Minimum zu reduzieren. Mit wachsender Zahl der Düsen steigt die Ausbeute an Äthylchlorid (I), 1,1-Dichloräthan (II) u. 1,2-Dichloräthan (III) bei gleichzeitigem Fallen der Ausbeute an Chloräthylen (IV), C₂H₄ u. HCl. Bei 15 Min. Chlorierung mit 7 Mol Cl₂ auf 7 Mol C₂H₆, 380° Badtemp. u. 5 Düsen werden z. B. 3,92 Mol I, 1,35 Mol C₂H₆, 1,32 Mol II + III (bes. II), 0,42 Mol C₂H₄ u. 0,01 Mol IV erhalten. Bei einer Badtemp. von 420° werden etwas mehr ungesätt. Verb. gebildet, bei 315° beginnt die Chlorierung erst nach einer Induktionsperiode von 1 Minute. Wenn das Verhältnis Cl₂ zu C₂H₆ größer als 1 wird, steigt die Menge an Polychloriden u. IV auf Kosten von I; die Chlorierungsgeschwindigkeit hat keinen wesentlichen Einfl. auf die Art der Chlorierung. — Die photochem. Chlorierung wird unter gleichen Bedingungen wie die therm., jedoch in einem Reaktionsgefäß aus Pyrexglas, das sich in einem Wasserbad befindet, unter Belichtung mit einer 40 Watt-Lampe durchgeführt;

dabei spielt die Anzahl der Düsen nur eine untergeordnete Rolle; auffällig ist die fast vollständige Abwesenheit von pyrolyt. gebildeten Prodd. u. von überschüssigem HCl; es werden nur Spuren von IV u. C₂H₄ erhalten. Mit zunehmender Cl₂-Einleitungsgeschwindigkeit steigt bei wachsender Reaktionstemp. die Ausbeute an II u. III auf Kosten von I. Da im Reaktionsgefäß 30 Mol Cl₂/Stde. zur Rk. gebracht werden können, ist die photochem. Chlorierung zur techn. Darst. von I geeignet; z. B. entstehen in 7 Min. aus 3,86 Mol Cl₂ u. 3,8 Mol C₂H₆ bei einer Badtemp. von 23° u. maximalen Reaktionstemp. von 188° unter Anwendung von 5 Düsen: 1,97 Mol I, 0,75 Mol C₂H₄, 0,576 Mol II, 0,277 Mol III u. 0,017 Mol C₂H₄. Bei wachsendem Verhältnis Cl₂ zu C₂H₆ werden hauptsächlich Di- u. Trichloräthane gebildet, ohne daß Pyrolyse eintritt; jedoch tritt dann eine größere Menge C₂H₄ nicht in Reaktion. (Ind. Engng. Chem. 41. 799—803. April 1949. Lafayette, Ind., Purdue Univ.) REISNER. 450

E. T. McBee und L. W. Devaney, *Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Chlorierung und Chlorolyse von Propan.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen Polychlorpropane durch gleichzeitiges Einleiten von Cl₂ u. C₃H₈ unter Belichtung mit vier 200 Watt-W-Drahtlampen in vorgebildetes Polychlorpropan von der ungefähren D. der gewünschten Prodd. her; das Prod. (D. > 1,7) mit hohem Cl-Geh. geht durch Chlorolyse (= Chlorierung bei gleichzeitiger Lsg. von C—C-Bindungen) bei 460—480° u. n. Druck u. a. in CCl₄ (II) u. Cl₂C:CCl₂ (III) über, zu deren techn. Darst. das Verf. geeignet ist. — Das Ausmaß der Chlorierung wird durch Dichtemessungen bestimmt; es entsteht kein Dichlorpropan, da die Chlorierung auch bei einem Verhältnis Cl₂ zu C₃H₈ 2 : 1 sofort weiter führt. Die Dichte der entstehenden Reaktionsprodd. hängt vom Verhältnis Cl₂ : C₃H₈ ab u. nimmt mit dessen Anwachsen zu. Manchmal entstehende Chlorpropane mit niedrigem Mol.-Gew. lassen die Reaktionstemp. stark ansteigen u. bewirken Chlorolyse zu Polychlorpropanen u. Cl₂C:CCl₂ (IV). Auch andere KW-stoffe können nach dem gleichen Verf. chloriert werden. Bei kontinuierlicher Chlorolyse werden z. B. bei 480° Badtemp. aus Cl₂ u. Polychlorpropanen (D. 1,706) im Verhältnis 2,3 : 1 45,5% II, 40,5% III, 10,8% vorwiegend IV, F. 183°, u. 0,2% Hexachlorbenzol (I), F. 220°, erhalten. Bei großem Überschuß an Cl₂ steigt die Ausbeute an IV auf Kosten von I. Bei Übertragung des Chlorolyseverf. auf Polychlorbutane (D. 1,596) bei 460° werden bei Cl₂-Überschuß größere Mengen Hexachlorbutadien gebildet. Schließlich wird ein Verf. beschrieben, bei dem 5 parallel liegende Ni-Röhren, die in Reihe miteinander verbunden sind, als Reaktionsgefäß dienen. C₃H₈ wird in das 1. Rohr eingeleitet, Cl₂ in das 1. u. 2. Rohr durch Düsen (vgl. vorst. Ref.) eingeführt; das aus dem letzten Rohr gelangende Prod. enthält z. B. bei einer Badtemp. des 1., 2. u. 3. Rohres von 392° u. des 4. u. 5. Rohres von 500° bei einem Molverhältnis Cl₂ zu C₃H₈ von 12,2 45% II, 47% III, 7% IV u. 1% V; es ist ebenfalls als techn. Darstellungsverf. geeignet. (Ind. Engng. Chem. 41. 803—06. April 1949.) REISNER. 450

E. T. McBee und C. F. Baranauckas, *Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Darstellung von Hexachlorcyclopentadien.* (Vgl. vorst. Ref.) Vff. stellen fest, daß die therm. Chlorierung der Polychlorcyclopentane, Polychlorisopentane u. Polychlor-n-pentane bei ca. 460° Hexachlorcyclopentadien (II) mit 74,5, 56,3 bzw. 55,3% Ausbeute gibt u. daher als techn. Verf. zur Darst. von II (Kp. 236—238°, F. 7,8—8,2°, n_D²⁰ 1,5652; D.₄²⁰ 1,7119), am besten mit 5,71 Mol Cl₂ je Mol Polychlorpentan (D. 1,64), in Frage kommt. Polychlor-n-hexane, Polychlorisohexane u. Polychlor-3-methylpentane geben ebenfalls II mit 19,7, 21,3 bzw. 17,2% Ausbeute. Die als Ausgangsprodd. dienenden Polychlor-KW-stoffe (D. 1,63—1,70) werden durch photochem. Chlorierung erhalten; der Cl-Geh. wird aus Dichtemessungen bestimmt. Bei der therm. Chlorierung werden ferner folgende Verb. erhalten: CCl₄, Cl₂C:CCl₂ (I), Cl₂C:CCl₃, Hexachlorbutadien, Oktachlorcyclopenten (III) u. Hexachlorbenzol (Kristalle aus Bzl.). — Ist das Molverhältnis Cl₂ : Polychlor-KW-stoff < 4,7 : 1, so läßt sich Abbrennen u. Verkohlung nicht verhindern. Bei der Chlorierung von Polychlorneopentanen entsteht kein II, sondern durch Chlorolyse 51,9% CCl₄ u. 31,0% I als Hauptprodukte. Entsprechend liefert Polychlorneohehexan 30,8% CCl₄ u. 21,8% I, wobei jedoch auch 18,8% II entstehen, da nach C—C-Spaltung eine Isopentan- oder n-Pentankette erhalten wird, die dann II geben kann. II gibt mit Cl₂ im Verhältnis 2 : 1 im Rohr bei 6std. Belichtung bei Raumtemp. u. 4 Stdn. bei 85° III mit 42% Ausbeute. (Ind. Engng. Chem. 41. 806—09. April 1949.) REISNER. 450

E. T. McBee und R. E. Hatton, *Chlorierung von Kohlenwasserstoffen. Darstellung von Hexachlorbutadien.* (Vgl. vorst. Ref.) Polychlorbutane (D. 1,66) werden aus Butan (II) bei 80° nach dem gleichen Verf. wie die Polychlorpropane aus Propan (vgl. zweitvorst. Ref.) dargestellt, wobei die D. mit dem Verhältnis Cl₂ : II ansteigt, u. wie diese der Chlorolyse unterworfen, wobei Hexachlorbutadien (I) in 75%ig. Ausbeute entsteht, daneben CCl₄, Cl₂C:CCl₂ u. Cl₂C:CCl₃. Oberhalb von 475° werden außerdem Spuren von Hexachlorbenzol gebildet. Mit zunehmendem Verhältnis Cl₂ : Polychlorbutanen steigt die Ausbeute

an I, aber auch die Chlorolyse tritt stärker in Erscheinung; am günstigsten ist ein Molverhältnis 4:1. An Stelle von II kann auch *Buten* oder dessen Mischung mit II (aus Erdöl) verwendet werden. — I, Fl., F. —21°, Kp. 215°; D.²⁰ 1,6820; n_D²⁰ 1,5542; unlöslich in W., ausgezeichnetes hochsd. Lösungsm. für viele organ. Stoffe; u. a. als hydraul. Fl. geeignet; ist gegen alkal. Hydrolyse sehr beständig, nicht weiter chlorierbar, gibt aber bei Belichtung im Einschlußrohr oberhalb von 25° C. CCl₃; reagiert nicht mit SO₂Cl₂ in Ggw. von Benzoylperoxyd. (Ind. Engng. Chem. 41, 809—12. April 1949.) REISNER, 450

G. Forrest Woods und Louis H. Schwartzman, 1.3.5.7-Octatetraen. 1.3.5.7-Octatetraen (I) wurde durch Wasserabspaltung mit Al₂O₃ aus 1.3.7-Octatrienol-(5) (II) dargestellt. II wurde aus 2.4-Pentadienal u. Allyl-MgBr erhalten. Seine Konst. wurde durch katalyt. Red. zu Octanol-(4) (IV) u. Oxydation von IV zu Octanon-(4) bewiesen. I sublimiert beim Erwärmen u. polymerisiert sehr schnell beim Stehen. Der KW-stoff wurde durch katalyt. Red. in *n*-Octan übergeführt. Das Infrarotspektr. ist dem des 1.3.5-Hexatriens sehr ähnlich. Das UV-Spektr. weicht von dem des Cyclooctatetraens stark ab. I bildet mit Br₂ ein Tetrabromid; Maleinsäureanhydrid gibt ein Addukt (III), das 2 H₂ addiert, dessen Konst. aber noch nicht endgültig geklärt werden konnte.

Versuche: 1.3.7-Octatrienol-(5) (II), C₈H₁₂O. Zu der äther. Lsg. von Allyl-MgBr wurde 2.4-Pentadienal in Ae. gegeben u. 15 Min. gerührt. Die GRIGNARD-Verb. wurde mit wss. NH₄Cl zers. u. die Äthyätherschicht aufgearbeitet, Kp.₈ 70—71° (N₂-Atmosphäre); Ausbeute 90%; n_D²² 1,4931. — II wurde in alkoh. Lsg. mit RANEY-Ni red.; 91% der berechneten Menge H₂ wurden aufgenommen; Octanol-(4) (IV), Kp.₂₀ 79°; n_D²⁴ 1,3890. α-Naphthylurethan, C₁₀H₂₂O₂N, F. 60—61° (PAe.). — IV wurde in H₂SO₄ mit K₂Cr₂O₇ bei Temp. unter 50° oxydiert. Das Reaktionsprod. wurde durch Wasserdampfdist. isoliert u. in Ae. aufgenommen; Octanon-(4), Kp. 164—168°. Semicarbazon, C₉H₁₉ON₃, F. 95—97° (CH₃OH-W.). — 1.3.5.7-Octatetraen (I), C₈H₁₀, II wurde in N₂ durch eine mit Al₂O₃ beschickte u. auf 250—280° erhitzte Kolonne bei 25 mm dest.; aus der gekühlten Vorlage wurde nach Erwärmen das W. abgetrennt u. der Rückstand aus PAe. in N₂-Atmosphäre umkrist.; Ausbeute 58%. — I-Tetrabromid, C₈H₁₀Br₄. I wurde in Petrolätherlsg. bromiert, F. 123—125° (Aceton-W.). — Red. von I in Eisessig mit 5% ig. Pd-Kohle liefert *n*-Octan, Kp. 126—128°; n_D³⁰ 1,4001; D.²⁵ 0,714. — DIELS-ALDER-Rk. von I: Maleinsäureanhydrid, I u. Bzl. wurden in N₂ 6 Stdn. erhitzt: Addukt C₁₆H₁₄O₆ (III), F. 238—242° (Eisessig). — Kochen von III mit feuchtem Xylol gibt die Tetracarbonsäure C₁₆H₁₆O₈, F. 247—250° (Aceton-Xylol). — Red. von III mit 5% ig. Pd-Kohle in Eisessig liefert die Verb. C₁₆H₂₂O₈, F. 260—261° (Aceton-W.). — Der Vers., III zu dehydrieren, lieferte eine isomere Verb. C₁₆H₁₄O₆, F. 267—268° (J. Amer. chem. Soc. 71, 1396—99. April 1949. College Park, Md., Univ. of Maryland, Chem. Labor.) HORST BAGANZ, 520

E. Gryszkiewicz-Trochimowski und O. Gryszkiewicz-Trochimowski, Untersuchungen über organische Fluorverbindungen der aliphatischen Reihe. 5. Mitt. Über die α-Fluorpropionsäure. (1.—4. vgl. Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 66, [1947.] 413—31.) Vff. versuchen, die α-Fluorpropionsäure über das Brucin- u. das Yohimbinsalz in die opt. Antipoden zu spalten. Obgleich die Löslichkeitsbedingungen für die Trennung beim Yohimbinsalz günstig sind, wird bei der aus der Fraktionierung gewonnenen Säure keine Drehung beobachtet. Dieser Befund entspricht der Voraussage von REDALE (C. 1936. II. 3531) infolge der Ähnlichkeit der Elektronenkonfigurationen des CH₃-Radikals u. des F-Atoms.

Versuche: α-Fluorpropionsäure, C₃H₅O₂F, aus dem Amid (s. unten) mit NaNO₂ + HCl u. Verkoehen, Kp.₅₋₈ 60—60,5°; Äthylester, aus α-Chlorpropionsäureäthylester u. K₂F₂, Kp. 122,5—123°; Chlorid, C₃H₄OCIF, Kp. 80,5—81°; Amid, C₃H₆ONF, aus dem Äthylester, F. 75—76°; Anilid, C₈H₁₀ONF, F. 60—60,5°; Nitril, C₂H₄NF, Kp. 83—83,5° (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16, 928—30. Nov./Dez. 1949.) L. LOBENZ, 810

Vincent E. Price, James B. Gilbert und Jesse P. Greenstein, Die Spaltung verschiedener racemischer Aminosäuren. Die kürzlich beschriebene Gewinnungsmeth. der opt. reinen Formen des L- u. D-Alanins (FODOR, PRICE u. GREENSTEIN, J. biol. Chemistry 178, [1949.] 503) durch asymm. Hydrolyse von N-acyliertem DL-Alanin mit Hilfe eines in Ratten- u. Schweineieren enthaltenen Enzyms wird auf die Spaltung von rac. Methionin, Valin, Threonin, Isoleucin, Serin, Leucin, Asparagin u. Glutaminsäure ausgedehnt. Von den untersuchten Formyl-, Acetyl-, Chloracetyl-, Propionyl- u. Benzoylderivv. des Alanins wies mit einem gegebenen Enzympräp. das N-Chloracetyl-Deriv. bei weitem den größten Hydrolysegrad auf. Es wird ca. 3—4 mal so schnell hydrolysiert wie das Acetylderivat. Die bisher unbekanntes N-Chloracetyl-Deriv. des DL-Valins, DL-Isoleucins u. der DL-Asparaginsäure, die durch Umsetzung mit ClCH₂COCl in alkal. Lsg. hergestellt wurden, hatten nach Umkristallisation aus Aceton die FF. 132°, 117° u. 149°. Die verschied. Aminosäuren mit gleichem Acylrest weisen unter gleichen Versuchsbedingungen beträchtliche Unterschiede im Hydrolysegrad auf. Hydrolysegrad in

μ Mol/Stde./mg Enzym-N von *Acetyl-D-L-leucin*, *Acetyl-D-L-isoleucin* u. *Acetyl-D-L-nor-leucin* (F. 112°) mit rohem wss. Schweinenierenextrakt: 250, 16 u. 630, mit einem gereinigten Schweinenierenenzympräp.: 2270, 62 u. 5500. Für acetylierte Aminosäuren gilt die abnehmende Reihe: *Methionin*, *Norleucin-Alanin*, *Glutaminsäure*, *Valin*, *Arginin*, *Isoleucin*, *Histidin*; für chloracetylierte Aminosäuren: *Leucin-Alanin*, *Serin*, *Glutaminsäure*, *Asparaginsäure*, *Valin*, *Threonin*, *Isoleucin*, *Phenylalanin*. — Das Enzympräp. aus Schweiniere ist in 15% ig. A. bei p_H 5,7 u. — 7° lösl., in 30% ig. A. bei p_H 5,1 u. — 15° unlösl. Die Hydrolyse der rac. acylierten Aminosäuren (1 Mol in 100 cm³ W.) wird bei p_H 7,2—7,6 bei 37° durchgeführt u. liefert die freien L-Aminosäuren, die aus wss. Lsg. mit A. ausgefällt werden, während die lösl., nicht gespaltenen Acyl-D-Aminosäuren in der Mutterlauge bleiben u. nach Isolierung durch heisse 2nHCl hydrolysiert werden. Die Ausbeuten an L-Aminosäuren schwanken zwischen 40 u. 75%, die an D-Aminosäuren zwischen 30 u. 60% (bezogen auf acylierte rac. Aminosäuren). Die gefundenen Rotationswerte stimmen mit Literaturangaben gut überein. Aus 8—10 kg frischen Schweinenieren läßt sich in 5—8 Tagen ein Enzymkonzentrat gewinnen, das in wenigen Stdn. über 100 Mol acyliertes rac. Methionin hydrolysiert. (J. biol. Chemistry 179. 1169 bis 1174. Juli 1949. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Nat. Cancer Inst.)

K. F. MÜLLER. 940

Margaret Z. Magee und Klaus Hofmann, *Die Anwendung der Curtius-Reaktion auf die Polymerisation von Triglycin*. 2 g *Triglycinhydratzidihydrochlorid*, C₆H₁₅N₅Cl₂, wurden mit NaNO₂ u. NaOH zur Rk. gebracht. Dabei wurden 0,83 g eines weißen Pulvers erhalten, das in W. u. den meisten organ. Lösungsmitteln unlösl., in konz. HCl lösl. ist. Die Peptidstruktur dieser Verb. wurde durch ihr Infrarotspekt. u. Hydrolyse mit konz. HCl, sowie anschließende Benzoylierung zu *Hippursäure* bewiesen. Die Polymerisation verläuft wahrscheinlich über das *Azid*, das mit der NH₂-Gruppe eines anderen Mol. unter N₂-Abspaltung reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1515—16. April 1949. Pittsburgh, Pa., Univ., Dep. of Chem.)

HORST BAGANZ. 940

P. Karrer und E. Testa, *Oxydativer Abbau des Tetrachlor-o-benzochinons mit Perphthalsäure. Untersuchung der Oxydationsprodukte*. (Vgl. KARBER u. SCHNEIDER, Helv. chim. Acta 30. [1947.] 859.) *Tetrachlor-o-benzochinon* lieferte bei der Oxydation mit Perphthalsäure in Ae. bei Zimmertemp. unter Lichtabschluß in mehreren Tagen neben einem nicht näher untersuchten, nach Wochen erstarrenden Öl α,β,δ -*Trichlormuconsäure- γ -lacton* (I) u. *Tetrachlormuconsäure* (II). Beide gaben bei Hydrolyse α -Oxy- β,δ -*dichlormuconsäure- γ -lacton* (III) u. 2,3,5-*Trichlorpenten-(2)-on-(4)-säure-(1)* (IV). Die Konst. der letzteren wurde durch Abbau mit Chlorkalk in halbgesätt. wss. Lsg. in 12 Stdn. bei Zimmertemp. zu CHCl₃ u. Dichlormaleinsäure (Kristalle aus Ae./Ligroin, F. 118—120°; Dichlormaleinsäureanhydrid, C₄O₃Cl₂, Prismen, F. 118—119°) bewiesen. Red. in Eisessig mit H₂ u. PtO₂ führte zu Valeriansäure u. Propionsäure. Die Struktur von III u. seiner weiteren hydrolyt. u. zum Teil durch reduktive Prozesse erhaltenen Abbauprodukt. wird diskutiert u. als wahrscheinlich angenommen. Alle in I enthaltenen Cl-Atome ließen sich nacheinander durch OH-Gruppen ersetzen. Die Absorptionsspektren der Verbb. I u. III werden im Vgl. mit denen der entsprechenden Br-Verbindungen angegeben.

Versuche: *Tetrachlormuconsäure* (II), C₆H₂O₄Cl₄, 30,5% ig. Ausbeute bei Oxydation in 5 Tagen, große glänzende Kristalle aus Ae./Bzl., F. 156,7° (*Dimethylester*, C₈H₆O₄Cl₄, quantitative Ausbeute, Öl, Kp.₁₁ 135°), neben α,β,δ -*Trichlormuconsäure- γ -lacton* (I), C₆H₃O₄Cl₃, 3,5% ig. Ausbeute, kleine Nadeln aus Bzl., F. 182°. Durch Verlängern der Oxydationszeit wurde die Ausbeute von I erhöht, die von II vermindert. I gab in NaHCO₃-Lsg. eine rotviolette Färbung, die beim Ansäuern in Gelb umschlug, u. mit Diazomethan in Ae. in 70% ig. Ausbeute einen *Methylester* (Ia), C₇H₅O₄Cl₃, Nadeln aus absol. Methanol, F. 107°. — 2,3,5-*Trichlorpenten-(2)-on-(4)-säure-(1)* (IV), C₅H₅O₃Cl₃, aus I u. II durch kurzes Kochen mit W. vermutlich über die Trichlor- β' -oxymuconsäure u. deren Ketoform in 20—25% ig. Ausbeute neben III (s. unten), in Ligroin nicht, sonst gut lösl., lange glänzende Nadeln aus CCl₄, F. 107°, gibt in sd. W. tiefrote Färbung u. red. warme ammoniakal. AgNO₃-Lsg. sehr stark. *Methylester*, C₆H₄O₃Cl₃, aus vorigem mit CH₂N₂ in Ae. in 70% ig. Ausbeute, Nadeln aus Ligroin, F. 86—87°. — α -Oxy- β,δ -*dichlormuconsäure- γ -lacton* (III), C₆H₂O₃Cl₂, entstand in 70% ig. Ausbeute neben IV bei der Hydrolyse von I u. II, in W. u. Ae. gut lösl., Kristalle aus Bzl., F. 225° (Zers.), gab mit FeCl₃ weinrote Färbung, reagierte nicht mit Perjodsäure u. AgNO₃ u. führte mit CH₂N₂ in Ae. in 50% ig. Ausbeute zum α -*Methoxy- β,δ -dichlormuconsäuremethylester- γ -lacton* (V), C₈H₆O₆Cl₂, glänzende Kristalle aus absol. Methanol, F. 99,5—100°. Letzteres ließ sich auch durch Hydrolyse von Ia zum α -Oxy- β,δ -*dichlormuconsäuremethylester- γ -lacton* (C₇H₄O₅Cl₂, 55% ig. Ausbeute, Kristalle aus Methanol, F. 166,5—167°, rotbraune FeCl₃-Rk. mit Übergang nach Violett) u. dessen Methylierung mit CH₂N₂ darstellen u. gab beim Kochen mit W. ein *Prod.*, C₈H₇O₆Cl (α -Methoxy- β -oxy- δ -chlormuconsäuremethylester- γ -lacton

oder die entsprechende β -Chlor- δ -oxy-Verb.) in 9,5%ig. Ausbeute, feine Nadeln aus Methanol, F. 167—168° (mit FeCl₃ in verd. A. rotbraun, keine Rk. mit ammoniakal. AgNO₃-Lsg.), u. α -Methoxy- β - α' -dichlor- β' -oxy-muconsäuremonomethylester (VI), C₈H₈O₆Cl₂, in 10%ig. Ausbeute, feine Kriställchen aus W., F. 100—101°, der sich auch aus V in 60%ig. Ausbeute durch Hydrolyse mit verd. methanol. NaOH bei Zimmertemp. in 24 Stdn. bildete. Misch-F. mit V zeigte Depression. Die katalyt. Hydrierung von VI mit H₂ u. PtO₂ ergab in Eisessig Aufnahme von 3,95 Mol H₂, in A. Adipinsäureäthylmethylester, C₉H₁₆O₄, Kp.₁₁ 115—120° (ließ sich zu Adipinsäure verseifen), u. in W. Adipinsäure, F. 148—149°. Red. mit Zn in A./Eisessig führte in 6 Stdn. bei 50° zu einem wohlriechenden dicken Öl, (wahrscheinlich α -Methoxy- β' -oxy- α' - α' -dihydromuconsäuremonomethylester), das mit CH₂N₂ ein Prod., C₉H₁₄O₆, in 12%ig. Ausbeute gab mit Kp.₁₁ 125—130° (wahrscheinlich der entsprechende Dimethylester). (Helv. chim. Acta 32. 1019—28. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

LINDENBERG. 1070

P. Karrer und Th. Hohl, *Abbau des Tetrabrom-o-benzochinons durch Perphthalsäure zum α - β - δ -Tribrommuconsäure- γ -lacton und dessen weitere Umsetzungsprodukte*. Das durch Oxydation von Tetrabrom-o-benzochinon mit Perphthalsäure erhaltene Prod. (vgl. KÄBERER u. SCHNEIDER, Helv. chim. Acta 30. [1947.] 859) wurde durch Vgl. seiner Absorptionskurve in A. mit der entsprechenden Cl-Verb. (vgl. vorst. Ref.) als α - β - δ -Tribrommuconsäure- γ -lacton (I) erkannt. Die Kurve der Br-Verb. erscheint hier wie auch beim α -Oxy- β - δ -dichlor- (bzw. β - δ -dibrom-) muconsäure- γ -lacton um 8 μ nach längeren Wellen hin verschoben. Durch Hydrolyse ließen sich in I die einzelnen Br-Atome durch OH-Gruppen ersetzen, wobei verschied. krist. Prodd. entstanden, deren wahrscheinliche Konstitutionsformeln diskutiert wurden.

Versuche: α - β - δ -Tribrom- γ -oxy-muconsäuremonomethylester (III), C₇H₅O₅Br₃, aus Tribrommuconsäuremethylesterlacton u. verd. NaOH in 71%ig. Ausbeute, Kristalle aus Ae., F. 115°. — α - β -Dibrom- δ -oxy-muconsäuremethylester- γ -lacton, C₇H₄O₅Br₂, aus vorigem durch Kochen mit W., gibt braunrote FeCl₃-Rk. u. red. ammoniakal. AgNO₃-Lsg. in der Hitze kräftig, hellgelbe Nadeln aus Methanol, F. 184°. — α - β -Dibrom- δ -methoxymuconsäuremethylester- γ -lacton, C₈H₆O₅Br₂, aus vorigem u. CH₂N₂ in Ae., Kristalle aus Methanol, F. 129°. — α - β - δ -Tribrom- γ -methoxymuconsäuredimethylester, C₉H₉O₆Br₃, aus III (in Methanol gelöst) u. CH₂N₂ in Ae. in 67%ig. Ausbeute, Kristalle aus Methanol oder Bzl./PAe., F. 89—90°. — α -Oxy- β - δ -dibrommuconsäure- γ -lacton, C₆H₂O₅Br₂, aus I mit sd. W. in 87%ig. Ausbeute, gab blutrote FeCl₃-Rk., red. nicht Perjodsäure u. nur gering ammoniakal. AgNO₃-Lsg., hellgelbe Nadeln aus W., F. 228° (Zers.). — α -Methoxy- β - δ -dibrommuconsäuremethylester- γ -lacton, C₈H₆O₅Br₂, in 76%ig. Ausbeute aus dem vorigen u. CH₂N₂ in Ae., Kristalle aus Methanol, F. 110°. — α -Methoxy- γ -oxy- β - δ -dibrommuconsäuremonomethylester (II), C₈H₈O₆Br₂, in 78%ig. Ausbeute aus dem vorigen mit verd. NaOH, Kristalle aus Ae., F. 103° (bei langsamem Erhitzen); Dimethylester (wahrscheinlich), C₉H₁₀O₆Br₂, aus vorigem mit CH₂N₂ in Ae. in 23%ig. Ausbeute, Kristalle aus Methanol, F. 167°, neben einem Öl, das auch nach Wochen nicht kristallisierte, u. α - γ -Dimethoxy- β - δ -dibrommuconsäuredimethylester (wahrscheinlich), C₁₀H₁₂O₆Br₂, in 22%ig. Ausbeute, aus A. umkrist. (F. nicht angegeben [Ref.]). — Durch Kochen von II in W. wurde in 10 Min. ein α -Methoxyoxybrommuconsäurelactonmethylester, C₈H₇O₆Br, in 75%ig. Ausbeute erhalten (umkrist. aus Methanol, F. 166°, rote FeCl₃-Rk.), der mit CH₂N₂ einen mit öligem Nebenprod. verunreinigten Dimethoxybrommuconsäurelactonmethylester, C₉H₈O₆Br, lieferte, während seine Red. mit Pt u. H₂ in absol. A. in 18%ig. Ausbeute zu einem α -Methoxyoxy-muconsäure- γ -lactonmethylester, C₈H₈O₆, führte, welcher eine rote FeCl₃-Rk. zeigte, ammoniakal. AgNO₃-Lsg. nur schwach red. u. nach Umkristallisation aus Methanol sich bei 245° zersetzte. (Helv. chim. Acta 32. 1028—34. 2/5. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.)

LINDENBERG. 1070

T. A. Awrorowa, *Synthese von Phenylantranilsäure unter Laboratoriumsbedingungen*. Die Synth. von *N*-Phenylantranilsäure (I) erfolgt durch Diazotierung von Anthranilsäure, SANDMEYER-Rk. zu *o*-Chlorbenzoesäure (F. 136°; Ausbeute 80%) u. Kondensation mit Anilin in Isoamylalkohol bei Ggw. von Cu; I, kleine Schuppen, F. 132—183°; Gesamtausbeute 40—50%. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 232—33. Febr. 1950. Gorki, Autowerk.)

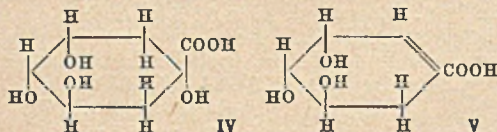
LEBTAG. 1270

H. Chantrenne, *Peptidsynthesen aus einem Derivat des Glycylphosphats*. Phenyl-dibenzoylphosphat bildet mit Glycin bei p_H 7,4 u. 37° Hippursäure (vgl. C. 1948. I. 1225). Unter denselben Bedingungen lassen sich aus Derivv. von Aminoacylphosphaten Peptide erhalten. 5 g Carbobenzoxycylchlorid (I) in 35 cm³ Ae. reagieren mit 4 g Disilberphenylphosphat (II) in 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine bei 20—22° zu in Ae. unlösl. Ag-Phenyl-carbobenzoxycylglycylphosphat (III): C₆H₅CH₂OOCNHCH₂COCl (I) + (AgO)₂P(O)·OC₆H₅ (II) → C₆H₅CH₂OOCNHCH₂COOPO(OAg)(OC₆H₅) (III) + AgCl. III reagiert mit wss. Lsgg.

von NH_2OH unter Abspaltung von CO_2 u. Bldg. von *Hydroxamsäuren*, die in einer 2%ig. FeCl_3 -Lsg. in n/10 HCl rot getarbt sind u. auf dem Papyrogramm nach Entw. mit n-Butanol erkannt werden. Eine m/300-Lsg. von III ist bei 37° u. pH 7,4 stabil u. reagiert in wenigen Min. mit Glycerin. Aus dem Reaktionsprod. entsteht durch katalyt. Red. mit Pd *Glycylglycin*, das durch absteigende Papyrographie identifiziert wurde (100 Teile n-Butanol u. 17 Teile W. als Lösungsml., Dauer 5 Tage). Auf diese Weise wurden ferner *Glycyltryptophan* u. *Glycylglycyltryptophan* dargestellt. Bei der katalyt. Red. von III (pH 7,4) entsteht *Diketopiperazin*. Die Ausbeute der neuen Peptidsynth. beträgt 90%, wenn mit m/100-Lsgg., u. nahezu 100%, wenn mit m/10-Lsgg. gearbeitet wird. Beim Aufbau von Oligopeptiden ist eine Isolierung der Zwischenprod. nicht erforderlich. Man läßt ein Prod. vom Typ III mit der Aminosäure reagieren, hydriert nach 30 Min., setzt wieder eine Verb. III zu u. hydriert abermals nach 30 Minuten. Die biochem. Bedeutung der Rk. wird diskutiert. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 484—92. Febr. 1950. Brüssel, Univ., Fac. des Sci., Labor. de Morphol. animale.) ZAHN. 1270

Horst Luther, Herbert Koelbel, Ernst Ruschenburg und Fritz Lampe, *Die alkalische Zersetzung der Hexachlorcyclohexane*. α - u. δ -Hexachlorcyclohexan wurden bei 30° mit methanol. KOH zers. u. die als Zersetzungsprod. isolierten Trichlorbenzole, deren RAMAN-Spektren bekannt sind, ramananalyt. untersucht. Es bildet sich in der Hauptsache (80%) 1.2.4-Trichlorbenzol (I) neben 15 bzw. 10% 1.2.3-Trichlorbenzol u. 10 bzw. 15% 1.3.5-Trichlorbenzol. Der Anteil an I ist bei allen Hexachlorcyclohexan-Komponenten etwa gleich. Die Kinetik der Zers. wurde untersucht u. der Abspaltungsmechanismus diskutiert. Die Reihenfolge abnehmender Zersetzungsgeschwindigkeit der rein dargestellten Isomeren, deren Herst. beschrieben ist u. deren von SLADE u. von DAASCH (Chem. Industrie 40. [1945.] 314 u. C. 1948. I. 549) angenommene Struktur auch durch die RAMAN-Spektren wahrscheinlich gemacht ist, geht von α - über die δ -, γ -, ϵ - zur β -Komponente. Durch Konz.- u. Temperaturänderungen wird die Absolut-, aber nicht die Relativgeschwindigkeit der Zers. beeinflusst. Eine trans-Abspaltung des HCl , die nach CRISTOL (C. 1948. II. 284) bei prim. Lockerung des Protons nach dem E_2 -Typus vor sich geht, wird als begünstigt angesehen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit verläuft der Zahl der vorhandenen trans-Abspaltungsmöglichkeiten parallel. Bis zu einem gewissen Grad beweisen sich trans-Abspaltungstheorie u. die angenommene Struktur gegenseitig. — Der Gesamtgeh. an Hexachlorcyclohexan wird nach folgender Meth. bestimmt: 2 g werden in $20 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ tropfenweise mit $20 \text{ cm}^3 2n$ methanol. KOH versetzt u. anschließend 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit W. nachgespült u. mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ gegen Phenolphthalein titriert. — Es wird die Anreicherung u. Isolierung der einzelnen Isomeren beschrieben. α -Hexachlorcyclohexan, F. $157,5^\circ$ (A.-Eisessig). — β -Hexachlorcyclohexan, F. 309° (Bzl.). — γ -Hexachlorcyclohexan, geruchlos, F. $111,8^\circ$ (CH_3OH , CH_3COOH). — δ -Hexachlorcyclohexan, nach Chromatographie, F. 136° . — ϵ -Hexachlorcyclohexan, F. 218° . (Z. Naturforsch. 4b. 133—38. Juli/Aug. 1949. Braunschweig, TH, Inst. für chem. Technologie, u. Hamburg, Forschungslabor. der Chem. Werke Rheinpreußen.) K. F. MÜLLER. 1810

Gerda Dangschat und Hermann O. L. Fischer, *Konfigurationsbeziehungen zwischen natürlich vorkommenden cyclischen Pflanzensäuren und Glucose*. Überführung von Chinasäure in Shikimisäure. (Vgl. C. 1938. II. 3080.) Chinasäure (IV) läßt sich über das 3-Acetyl-4.5-formalchinasäureamid (I) durch längere Behandlung mit Toluolsulfonylchlorid in Pyridin in das Nitril der 3-Acetyl-4.5-methylenshikimisäure (II) überführen, das dann durch Alkali in die 4.5-Methylenshikimisäure (III) u. anschließend durch verd. Säuren in die freie Shikimisäure (V) hydrolysiert werden kann. Die Konfiguration der C-



Atome 3, 4 u. 5 in IV ist somit dieselbe wie in V, deren Konfiguration Vf. schon früher (C. 1937. II. 2009) auf die d-Glucose zurückgeführt hat. 3-Cyanobolanin (Nadeln, F. 143°) läßt sich aus Dihydroshikiminsäurenitril, Benzoylessigsäure u. Monomethylamin unter milden physiol. Bedingungen synthetisieren.

Versuche: 3-Acetyl-4.5-methylenshikimisäurenitril (II), $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, aus I mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin (7 Tage bei 37° stehen lassen), mit W. verdünnen, 15 Min. schütteln, mit Chlf. extrahieren u. Rückstand des Chlf.-Extraktes im Vakuum dest., $\text{Kp}_{0,2}$ 128° . — 3-Acetyl-4.5-isopropylidenshikimisäurenitril, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, Darst. wie vorst. Verb. aus Monoacetylisopropylidenschinasäureamid, $\text{Kp}_{0,15}$ 125° . — 4.5-Methylenshikimisäure (III), $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$, durch Hydrolyse von II mit n-NaOH-Lsg., rhomb. Platten aus Essigester, F. 138° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (c = 2,17 in W.). — p-Toluolsulfonyl-4.5-methylenshikimisäuremethylester, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{S}$, durch Veresterung von III mit Diazomethan u. anschließenden

de Einw. von p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin, F. 118—119° (A.), $[\alpha]_D^{24} = -42,5^\circ$ (c = 3,25 in Chlf.). — Die Hydrolyse von Acetylisopropylidenshikimisäurenitril führt zu einer teilweisen Abspaltung des Isopropylidenrestes, so daß nur Shikimisäure in Form ihres Esters, F. 112—114° (Essigester u. Ligroin), isoliert werden konnte. (Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 4. 199—204. Jan. 1950. California Univ., Dep. of Biochem.)

MATSCHKE. 1900

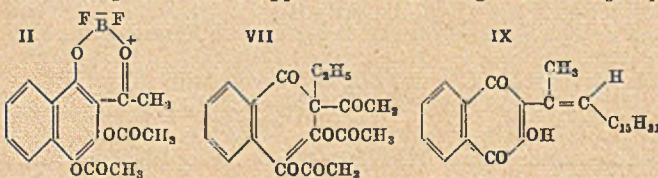
Marvin Weiss und Mildred Appel, *Die katalytische Oxydation von Piperonyloin zu Piperil*. (Vgl. C. 1949. II. 1291.) Bei dem von Vfr. ausgetundenem Verf. zur Oxydation von Benzoinen zu Benzilen [Oxydation durch *Cu(II)-Acetat* (I) u. *NH₄NO₃* (II) in Essigsäure] ist das Geschwindigkeitsverhältnis der beiden Rkk. (A) $\text{RCHOHCOR} + 2 \text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 \rightarrow \text{RCOCOR} + 2 \text{CuOCOCH}_3 + 2 \text{CH}_3\text{COOH}$; (B) $2 \text{CuOCOCH}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ A u. B von dem Molverhältnis I:II abhängig — bei Ggw. von relativ viel I fällt Cu_2O aus der Reaktionslg. aus. *Piperonyloin* (III) wird nun durch II, das nicht rasch durch Rk. B verbraucht wird, zers. unter Bidg. von Oxalsäure. Werden durch vermehrte Zugabe von I die Geschwindigkeiten der Rk. A u. B gleichgroß gemacht, so wird diese Zers. unterdrückt, dadurch kann *Piperil* (IV) aus III in 89% Ausbeute gewonnen werden. — IV, aus 4,5 g III, 1,5 g I u. 1,5 g II in 100 cm³ 80% ig. Essigsäure durch 1std. Erhitzen am Rückfluß unter Rühren, F. 173 bis 174°, wird durch wss.-alkoh. NaCN zu Piperonylsäure gespalten. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2269—70. Juni 1949. New York, American Pharmaceutical Co.) KRESSE. 2260

Donald J. Cram, *Synthese von 2-Alkyl-3-oxy-1.4-naphthochinonen mit sauerstoffhaltigen Seitenketten*. Die Prüfung vieler *Naphthochinone* (vgl. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 3151) hat gezeigt, daß deren *Antimalariawirkg.* auf dem lipophilen Charakter des Mol. beruht u. daß die *Stoffwechselfeständigkeit* von der Anwesenheit von O in der Alkylseitenkette abhängt. Zur weiteren Unters. wurden folgende Verb. synthetisiert [R = 3-Oxy-1.4-naphthochinonyl-(2), R' = 1.3.4-Triacetoxy-naphthyl-(2)]: $\text{R}(\text{CH}_2)_x\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$ (I), $\text{R}(\text{CH}_2)_x\text{CHOH}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$ (II), $\text{R}(\text{CH}_2)_x\text{COH}[(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3]$ (III), $\text{R}(\text{CH}_2)_x\text{CN}$ (IV), $\text{R}'(\text{CH}_2)_x\text{CN}$ (V). u. $\text{R}'(\text{CH}_2)_x\text{CO}(\text{CH}_2)_y\text{CH}_3$ (VI).

Versuche (3-Oxy-1.4-naphthochinon = VII; 1.3.4-Triacetoxy-naphthalin = VIII): 9-Cyannonansäure (IX), $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Das Gemisch von 50 g 9-Carbamidonansäureäthylester u. 25 g PCl_5 wurde nach $\frac{1}{2}$ std. Vakuumhitzen auf 100° in Bzl. gelöst u. mit W. u. Na_2CO_3 -Lsg. gewaschen. Der Vakuumrückstand des Bzl. wurde in 245 cm³ methanol. 0,78nBa(OH)₂-Lsg. gelöst. Das nach 15 Stdn. abfiltrierte Ba-Salz löste man in wenig W. u. löste den mit Essigsäure (X) gefällten Nd. aus Ae.-PAe. um, F. 49—50°; Ausbeute 26 g. — 2-[8'-Cyanooctyl]-VII (XI), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Meth. A: 72 g IX, 70 g SOCl_2 u. 2 Tropfen Pyridin wurden in 300 cm³ Ae. 3 Stdn. gekocht, nach Einengen im Vakuum in 300 cm³ Ae. gelöst, wieder vakuumverdampft u. die Lsg. des Rückstandes in 300 cm³ Ae. über 10 g Darco filtriert. Dann gab man bei -15° 97 g 30% ig. H_2O_2 zu u. rührte bei -15 bis -5° 34 g NaOH in 165 cm³ W. dazu. Der nach $\frac{1}{2}$ Stde. (-10°) abgeschiedene Nd. wurde in wenig Chlf. gelöst, nach Trocknen auf $\frac{1}{3}$ des Vol. gebracht u. 5 Voll. PAe. hinzugefügt; 45 g Peroxyd von IX. Dieses wurde mit 23 g VII u. 450 cm³ X 2 Stdn. auf 95° erhitzt u. der Vakuumrückstand des Gemisches in Ae. gelöst. Nach Waschen mit NaHCO_3 -Lsg. u. W. zog man XI mit 2% ig. NaOH heraus u. schied es durch HCl ab. 22,5 g gelbe Nadeln aus X, Prismen aus A., F. 100—101°. — 2-[10'-Cyandecyl]-VIII (XII), $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}$. Meth. B: Ein Gemisch von 22,5 g 2-[10'-Cyandecyl]-VII (nach Meth. A, 51%, F. 96—97°), 22,5 g Zn-Staub, 135 cm³ Acetanhydrid u. 2 Tropfen $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurde nach 2 Tagen (Zimmertemp.) bei 50° filtriert, der Kuchen mit X ausgekocht u. das Filtrat verd. zu 27,5 g weiße Kristallkörner, F. 101°. — 2-[11'-Ketonadecyl]-VII (XIII), $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$. Meth. C: In die GRIGNARD-Lsg. aus 21,2 g Mg, 170 g n-C₈H₁₇Br u. 300 cm³ Ae. wurde unter N₂ in $\frac{1}{2}$ Stde. die Lsg. von 27,5 g XII in 300 cm³ Bzl. eingetragen, dann auf 400 cm³ eingengt u. 3 Stdn. gekocht. Nach Aufgießen auf Eis u. 50% HCl zog man die Ae.-Bzl.-Schicht mit mit NaOH gesätt. Methanol-W. (1:1) aus u. salzte die wss. Schicht mit NaCl-Lsg. aus. Aus Na-Salz mit X 20 g kanariengelbe Nadeln, F. 107—108°. — 2-[10'-Ketoocadecyl]-VII, $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_4$. Meth. D: (vgl. FIESER, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 3215): In die Lsg. von 1,2 g Na_2CO_3 in 25 cm³ W. u. 50 cm³ Dioxan wurden bei 70° 4,54 g XIII eingetragen u. unter N₂ 2 cm³ 33% ig. H_2O_2 hinzugefügt. Nach Farbloswerden u. Erkalten säuerte man mit 3 cm³ 30% ig. HCl u. 3 cm³ SO_2 -gesätt. W. an u. vertrieb überschüssiges SO_2 durch N₂. Nach 1std. Verühren mit 100 cm³ A., 35 cm³ 25% ig. NaOH u. 10 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 50 cm³ W. wurde 10 Min. auf 60° erhitzt u. das Filtrat mit X gefällt; 3 g kanariengelbe Nadeln aus X, F. 108—109°. — 2-[11'-Oxynadecyl]-VII, $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4$. Meth. E: Die Lsg. von 130 cm³ mol. Al-Isopropylat wurde unter Durchleiten von N₂ mit 13 g 2-[11'-Ketonadecyl]-VIII (XIV) so erhitzt, daß durch eine kurze Säule in 6 Stdn. 50 cm³ abdestillierten. Dann goß man die M. in ein Gemisch von 35 cm³ konz. HCl, 100 cm³ W. u. 100 g Eis u. zog mit 150 cm³ Ae.

aus. Durch den mit 100 cm³ A., der mit NaOH gesätt. war, vermischten Ac. leitete man 1/2 Stde. O₂ u. löste den mit X gefüllten Nd. aus X um: 8,7 g gelbe Nadeln, F. 95–96°. — 2-[9'-Oxy-9'-methylheptadecyl]-VII, C₂₈H₄₂O₄. Met h. F: Die GRIGNARD-Lsg. aus 2 g Mg, 12 g CH₃J u. 200 cm³ Ac. wurde in 1/2 Stde. mit der Lsg. von 3 g 2-[9'-Ketoheptadecyl]-VIII (XV) in 200 cm³ Bzl. versetzt u. nach 4std. Kochen in ein Gemisch von konz. NH₄Cl-Lsg. u. Eis gegossen. Die Ac.-Bzl.-Lsg. zog man mit verd. NaOH u. mehrmals mit einer gesätt. Na₂CO₃-Lsg. in 65% ig. A. aus, gab 2 Vol. gesätt. NaCl-Lsg. zu u. arbeitete mit Ac. auf: 2,2 g gelboranges Öl. — Es wurden noch folgende VII-Derivv. hergestellt: V, x = 8, C₂₅H₂₀N, (B, 46%), F. 98–99°. — I, x = 8, y = 7, C₂₂H₃₀O₄, (C, 72%; D, 53%), F. 106–107°. — I, x = 9, y = 0, C₂₁H₂₈O₄, (D, 54%), F. 108–109°. — I, x = 10, y = 0, C₂₂H₂₈O₄, (C, 72%), F. 104–105°. — I, x = 10, y = 1, C₂₃H₃₀O₄, (C, 73%), F. 104 bis 105°. — I, x = 10, y = 2, C₂₂H₃₂O₄, (C, 82%), F. 103–104°. — I, x = 10, y = 3, C₂₅H₃₄O₄, (C, 87%), F. 91–92°. — XV, C₃₃H₄₆O₇, (B, 81%), F. 81–82°. — VI, x = 9, y = 0 (XVI), C₂₇H₃₄O₇, (B, 84%), F. 73–74°. — XIV, C₃₂H₅₀O₇, (B, 92%), F. 79–80°. — II, x = 8, y = 7, C₂₇H₄₀O₄, (E, 88%), F. 95–96°. — II, x = 9, y = 7, C₂₈H₄₂O₄, (D, 25%), F. 109–110°. — III, x = 9, y = 7, z = 0, C₂₉H₄₄O₄, (F, durch Einw. von C₈H₁₇MgBr auf XVI, 90%), Öl. — III, x = 10, y = 7, z = 0, C₃₀H₄₆O₄, (F, 93%), Öl. — Alle diese VIII-Derivv. lösten sich in NaOH rot (+ Na₂S₂O₄ farblos) u. in konz. H₂SO₄ rotorange. (J. Amer. chem. Soc. 71, 3950–52. Dez. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ.) LEHMSTEDT. 2700

Donald J. Cram, Herstellung und Reaktionen von 2-Acyl-3-oxy-1.4-naphthochinonen. Neue Methoden zur Herst. von 2-Acyl-3-oxy-1.4-naphthochinonen wurden entwickelt. Die Einführung einer OH-Gruppe in die 3-Stellung von 2-Acetylnaphthochinon-1.4 (I) gelang



durch eine THIELE-Rk. mit BF₃, bei der als Zwischenprod. die BF₂-Verb. von 2-Acetyl-3.4-diacetoxynaphthol-1 (II) entstand, die durch sd. A. in 2-Acetyl-3.4-diacetoxynaphthol-1 (III) übergang. 2-Acetylnaphthol-1 (IV) bildete eine ähnliche BF₂-Verb. wie III. Die Konst. II wurde durch den analogen Verlauf der UV-Absorptionsspektren von III, IV u. ihren BF₂-Verbb. bestätigt. III ließ sich nach Verseifung zu 2-Acetyl-3-oxynaphthochinon-1.4 (V) oxydieren. — Während aus III mit CH₂N₂ der III-Methyläther (VI) entstand, bewirkte Diazotäthan die Bldg. von 2-Acetyl-2-äthyl-3.4-diacetoxy-1-naphthol (VII), das nach Verseifung zu 2-Äthyl-3-oxynaphthochinon-1.4 (VIII) oxydiert wurde. — Bei Einw. von viel C₁₈H₃₅MgBr auf III wurden die 2 Acetoxygruppen verseift u. es entstand ein Gemisch von cis- u. trans-2-[1'-Methylheptadecen-1'-yl]-3-oxynaphthochinon-1.4 (IX u. IXa) (F. 82° u. F. 91 bis 92°). Aus spektrograph. Messungen wurde geschlossen, daß der Verb. vom F. 82° die cis-Kontiguration IX zukommt. — III wurde über PtO₂ hydriert zu 2-Acetyl-3.4-diacetoxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthol-1 (X) u. 2-Äthyl-3-oxy-4-acetoxy-5.6.7.8-tetrahydronaphthol-1 (XI). 2-[4'-Cychohexylbutyl]-3.4-diacetoxynaphthol-1 (XII) konnte über Cu-Chromit zu 2-[4'-Cychohexylbutyl]-3.4-diacetoxynaphthol-1 (XIII) hydriert werden.

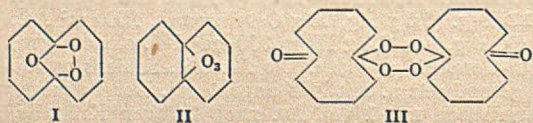
Versuche: 3-Oxy-I (V). Etwas abweichend von DIMROTH u. SCHULTZE, Liebigs Ann. Chem. 411. [1916.] 343) durch Oxydation von 6 g Purpurin in alk. Lsg. mit H₂O₂, 50 mg gelbe Tafeln aus Essigsäure (XIV), F. 134–135°. Aus dem ursprünglichen Filtrat von V durch Ae. noch 100 mg 2-[2'-Carboxyacetyl]-3-oxynaphthochinon-1.4, C₁₅H₈O₆, orange Nadeln aus Aceton (XV) u. PAe., F. 119–120°; wurde durch Erhitzen in XIV (5 Min., 90°) zu V decarboxyliert. — 2-Acetyl-3-acetoxynaphthohydrochinon-1.4 (XVI), C₁₄H₁₂O₅, durch 4std. Rühren von 60 g 1.3.4-Triacetoxynaphthalin (XVII) mit 5 g AlCl₃ u. 100 cm³ o-Dichlorbenzol bei 80° u. Gießen auf Eis-HCl. 0,15 g gelbe Nadeln, F. 196 bis 197°. — Met h. A: 2-Acetyl-XVII (XVIII), C₁₈H₁₆O₇, 25 mg XVI, 1 g Acetanhydrid (XIX) u. Spur Na-Acetat auf 100° erhitzt u. mit 100 cm³ W. verd., 33%, Prismen aus A., F. 138 bis 139°. — Met h. B: XVIII. 100 mg V, 200 mg Zn-Staub, 2 g XIX u. etwas Na-Acetat wurden 1/2 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt u. das Filtrat in 10 cm³ W. gegossen. 105 mg. — 3-Acetoxy-I (XX), C₁₄H₁₀O₅. Zu 10 cm³ einer 2% ig. NH₃-Lsg. in 50% ig. A. fügte man nach Eintragen von 0,4 g V überschüssige 50% ig. AgNO₃-Lsg. hinzu, suspendierte das Ag-Salz in Ae. u. tropfte Acetylchlorid hinzu. Durch Eindampfen des Filtrats 0,32 g hellgelbe Nadeln, F. 123–124°, aus Äther. — Met h. C: XVI, durch dreimaliges Schütteln der Ätherlsg. von XX mit wss. Na₂S₂O₄ u. Einengen, 49%, gelbe Nadeln aus A., F. 196 bis 197°. — 4-Acetoxy-IV, C₁₄H₁₂O₄, 3 g 1.4-Diacetoxynaphthalin, 3 g AlCl₃ u. 30 cm³ C₆H₅NO₂ wurden nach 2std. Erwärmen auf 70° auf Eis u. HCl gegossen u. dann mit Wasserdampf destilliert. Die Ätherextrakte des zurückbleibenden Teers wurden ein-

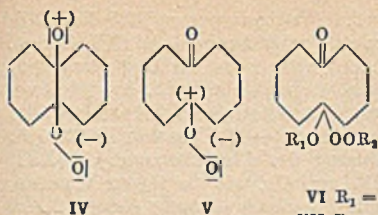
gedampft u. der Rückstand mit PAe. ausgezogen (Rückstand R). Durch Eindampfen u. Umlösen aus A. 0,25 g hellgelbe Nadeln, F. 103—104°. — *2-Acetylnaphthohydrochinon-1.4* (XXI), C₁₂H₁₀O₂, aus Rückstand R nach C 0,2 g gelbe Nadeln, F. 216—217°. — *Meth. D: 4-Amino-IV*. 10 g 4-Nitro-IV, 0,1 g PtO₂, 100 cm³ Methanol u. 5 cm³ konz. HCl wurden mit H₂ von 1,75 at bis zur Aufnahme von 3 H₂ geschüttelt u. der Nd. in 50 cm³ A. mit 10 cm³ gesätt. NaHCO₃-Lsg. zerlegt; 7,3 g gelbe Tafeln aus A., F. 126—127°. — *Meth. E: I*. 16 g 4-Acetylamino-IV in 140 cm³ XIV wurden bei 15° mit 6 g 70% ig. HNO₃ in 20 cm³ XIV verrührt. 200 cm³ W. fällten 10,2 g gelbe Nadeln, F. 80—81°, aus PAe. (Lit. 78°). — *I-Oxyd*, C₁₂H₈O₄. Eine Lsg. von 0,1 g Na₂CO₃, 2,9 cm³ Dioxan, 2,5 cm³ W. u. 0,5 cm³ 30% ig. H₂O₂ wurde mit der Lsg. von 0,5 g I in 15 cm³ A. vermischt u. nach 10 Min. mit 100 cm³ W. gefällt. 0,2 g weiße Nadeln aus A., F. 125—126°. — *Meth. F: II*, C₁₆H₁₃O₂BF₂. Ein Gemisch von 4 g I, 12 g XIX u. 2 g BF₃-Ac. (45 Gew.-%) schied nach 24 Stdn. bei Zimmertemp. 82% gelbe Nadeln ab, F. 232—236° (aus XIV, Zers.). II verbrennt mit grüner Flamme u. hinterläßt eine schwarze Asche, in wasserhaltigen Fil. Zers., starke Fluoreszenz im Sonnenlicht. — *Meth. G: II*, C₁₆H₁₃O₂BF₂. Bei Zusatz von 3 g BF₃-Ac. zur gesätt. Lsg. von III in XIV sofort Nd., 72%, F. 232—236° (Zers.). — *Meth. H: III*, C₁₆H₁₄O₂, durch ½ std. Kochen von 10 g II mit 100 cm³ 90% ig. A., 85%, gelbe Nadeln aus XIV, F. 184—185°. — *Meth. I: V*. Das Gemisch von 4 g III u. 40 cm³ A. wurde mit 10 cm³ 30% ig. KOH versetzt, nachdem durch beide Fil. N₂ geleitet worden war. Nach ½ Stde. wurden in der Kälte 8 cm³ konz. HCl in 25 cm³ W. hinzugefügt. 70%, goldige Tafeln aus XIV, F. 134—135°. — *VI*, C₁₇H₁₆O₂, 4 g III in 300 cm³ trockenem Bzl., mit CH₂N₂-Ac.-Lsg. aus 10 g Nitrosomethylharnstoff 3 Stdn. stehen gelassen, vakuumverdampft, Rückstand in 30 cm³ A. gelöst u. mit Trockeneis-XV gekühlt. 1,8 g Prismen aus XIV, F. 106—107°. — *1-Methoxy-2-acetyl-3.4-dioxynaphthalin* (XXII), C₁₈H₁₂O₄. Die Mischung von 2,2 g VI in 30 cm³ A. u. 7,5 cm³ 20% ig. KOH wurde nach 2½ std. Stehen unter N₂ mit XIV angesäuert: 0,65 g hellgelbe Nadeln aus XIV, mit 69,84% C u. 4,38% H; nicht identifiziert, F. 227—228°. Die ursprüngliche Mutterlauge wurde mit NaCl gesätt. u. 12 Stdn. bei 0° belassen; 0,4 g XXII, tieforange Nadeln aus Ae.-PAe., F. 92—93°. — *1-Methoxy-2-acetylnaphthochinon-3.4* (XXIII), C₁₃H₁₀O₄. Die Lsg. von 0,15 g XXII in 20 cm³ trockenem Ae. wurde nach 1 std. Verrühren mit 0,25 g MgSO₄ u. 0,25 g Ag₂O filtriert, das Filtrat mit dem XV-Auszug des Nd. vereinigt u. im Vakuum eingeeengt; 75 mg orange-gelbe Nadeln aus XV, F. 166—167°. — *2-Acetyl-1-naphthourhodol* (XXIV), C₁₅H₁₂O₂N₂, durch 1 Min. Kochen von 0,5 g V u. 0,18 g o-Phenylendiamin (XXV) in 2 cm³ XIV. 0,45 g orange Nadeln aus XIV, F. 206—207°. — *O-Methyl-XXIV* (XXVI), C₁₆H₁₄O₂N₂, durch ½ std. Stehen (Zimmertemp.) von 50 mg XXIII, 35 mg XXV u. 1 cm³ XIV. 20 mg hellgelbe Nadeln aus A., F. 157—158°. — Zur Lsg. von 0,2 g XXIV in 20 cm³ einer mit Na₂CO₃ gesätt. 50% ig. XV-W.-Lsg. fügte man in ½ Stde. 2 cm³ Dimethylsulfat u. hielt durch Na₂CO₃-Zusatz alkalisch. 0,15 g XXVI aus A. u. W., F. 157—158°. — *VII*, C₁₂H₁₈O₆. Die Äthylätherlsg. von Diazoäthan aus 15 g Nitrosoäthylharnstoff wurde mit der Lsg. von 8 g III in 1 Liter trockenem Bzl. nach Stehen über Nacht im Vakuum auf 100 cm³ gebracht u. durch Darco filtriert. Aus Filtrat beim Kühlen 4 g III, dessen Mutterlauge verdampft wurde. Aus wenig A. (Eisschrank) 1,2 g weiße Nadeln, F. 130—131°. — *Meth. J: 2-[3'-Phenylpropionyl]-naphthochinon-1.4*. 200 cm³ XIV, 100 cm³ XIX, 0,35 g PtO₂ u. 34 g 2-Benzalacetyl-4-nitronaphthol-1 wurden bis zum Verbrauch von 4 H₂ mit H₂ von 1,75 at geschüttelt u. dann mit 6 g 70% ig. HNO₃ versetzt. W. fällte aus dem Filtrat 68% gelbe Nadeln, F. 94—95°, aus XIV. — *2-Benzalacetyl-3-oxynaphthochinon-1.4*, C₁₅H₁₂O₄. 1 g V, 0,8 g Benzaldehyd, 10 cm³ A. u. 5 cm³ 30% ig. NaOH wurden nach 12 std. Rühren mit XIV angesäuert u. mit 1 g FeCl₃·6 H₂O in 5 cm³ W. u. 1 cm³ konz. HCl oxydiert. Das ausgeschiedene Öl ließ man in XIV gelöst stehen, 0,1 g gelbbraune Nadeln aus XIV, F. 181—182°. — *2-[4'-Cyclohexylbutyryl]-naphthol-1*, C₂₀H₂₄O₂. Das Gemisch von 160 g ZnCl₂-Pulver mit 85 g Naphthol-(1) u. 100 g 4-Cyclohexylbuttersäure wurde schnell auf 140—145° gebracht, nach 20 Min. auf 100° abgekühlt u. in W. gegossen. Das ölige Prod. wurde mit A. ausgekocht u. aus XIV umgelöst, 44%, Nadeln, F. 103—104°. — *2-[4'-Cyclohexylbutyryl]-4-nitronaphthol-1* (XX XV), C₂₀H₂₃O₄N, durch Eintragen der Lsg. von 14 g 70% ig. HNO₃ in 50 cm³ XIV innerhalb 12 Stdn. bei 15° in das Gemisch von 40 g der vorst. Verb. u. 150 cm³ XIV. 70%, gelbstichige Körnchen, F. 121—122°. — *IX* u. *IXa*, C₂₃H₄₀O₃. In eine unter N₂ hergestellte GRIGNARD-Lsg. (6,5 g Mg, 73 g Cetyl bromid, 250 cm³ Ae., 2 Stdn. Kochen) wurde portionsweise die Lsg. von 7,3 g III in 300 cm³ Bzl. eingetragen, 4 Stdn. gekocht u. dann auf Eis-NH₄Cl-Gemisch gegossen. Die Ae.-Bzl.-Schicht wurde mit 5% ig. wss.-alkoh. NaOH ½ Stde. geschüttelt u. mit XIV angesäuert. Der Vakuumrückstand von Ae.-Bzl. gab nach Vermischen mit 1 Vol. Ae. nach 2 Tagen Kristalle, deren Lsg. in wenig sd. XIV ganz langsam abgekühlt wurde. Durch Auslesen u. Umlösen aus XIV 1,7 g IXa (orange Nadeln, F. 91—92°) u. 1,2 g IX (gelbe Nadeln, F. 82°). Bei Ozonbehandlung in Essigester u. Zers. durch sd. W. gaben IX u. IXa *Palmitinaldehyd*

(F. 33—34^o), *p*-Nitrophenylhydrazon, F. 95—96^o. 220 mg IXa wurden ½ Stde. auf 120^o erhitzt, in wenig XIV gelöst u. mit einem IX-Kristall angeempft: 63 mg IX, F. 82^o, aus Ae.; ähnlich erhalt man aus 130 mg IX 30 mg IXa, F. 91—92^o. — Meth. K: X, C₁₆H₁₈O₆. Durch Hydrierung (1,75 at, 2 Stdn., 0,1 g PtO₂) von 5 g III in 100 cm³ XIV u. Fäulen des Filtrats mit 2 Voll. W., 2,3 g hellbraune Körnchen aus A., F. 124—125^o. — XI, C₁₄H₁₈O₄, aus dem wss. Filtrat von X mit Ae. u. Anreiben des öligen Destillationsrückstandes mit 1 Vol. PAe., 0,7 g Nadeln aus Bzl., F. 144—145^o. — Meth. L: 2-Acetyl-3,4-dioxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthol-1 (XXVII), C₁₂H₁₄O₄, ½std. Rühren von 2 g X mit 20 cm³ 5% lsg. NaOH unter N₂, Ansäuern u. Umösen des Nd. aus Ae., 1,3 g kanariengelbe Nadeln, F. 180—182^o (Zers.). — Meth. M: 2-Acetyl-3-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthochinon-1,4, C₁₂H₁₀O₄, 1 g XXVII in 25 cm³ Ae. wurden 2 Stdn. mit 1,5 g Ag₂O u. etwas MgSO₄ verrührt u. dann filtriert. Das Filtrat des mit XIV erwärmten Nd. wurde mit dem ersten vereinigt u. mit 2 Voll. W. verd., 0,6 g orange Tafeln aus Ae., F. 87—88^o. — 2-Äthyl-3-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthochinon-1,4 (XXVIII), C₁₂H₁₄O₃, 10 Min. Durchleiten von Luft durch die Lsg. von 0,5 g XI in 5 cm³ nNaOH, Ansäuern u. Nd. aus Ae.-PAe. umlösen, 0,3 g tieforange Stäbchen, F. 102—103^o. — 2-Äthyl-3-acetoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthochinon-1,4, C₁₄H₁₈O₄, 0,2 g XXVIII, 1 cm³ XIX u. etwas Na-Acetat wurden 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt u. XIX kalt mit 3 cm³ W. zersetzt. Der Äthylätherauszug wurde nach Schütteln mit Na₂S₂O₄-Lsg. eingedampft. 0,15 g Nadeln aus Ae.-PAe., F. 128 bis 129^o. — XIII, C₂₄H₃₀O₅, 10 g XII wurden in 50 cm³ Dioxan in Ggw. von 2 g Cu-Chromit hydriert (5 Stdn., 150—160^o, 275 at). Das verd. Filtrat ätherte man aus. 3 g Prismen aus XIV, F. 117—118^o. Aus der wss. Mutterlauge von XIII ließen sich nach Zugabe von 100 cm³ A. u. 50 cm³ nNaOH durch Luftdurchleiten (3 Stdn.) u. Ansäuern noch 3,1 g als Chinon (F. 108—109^o, aus XIV) gewinnen. Dies entstand nach aus XIII nach Meth. I. — Es wurden noch folgende Synthesen durchgeführt: V → 3-Oxy-XXI, C₁₂H₁₀O₄ (C, 54%), orangerote Nadeln aus Ac., F. 190—192^o. — 3-Oxy-XXI → XVI (A, Reaktionsgemisch nicht erhitzt, 10 Stdn. Zimmertemp., 57%). — 4-Acetoxy-IV (XXIX) → 2-Acetyl-1,4-diacetoxynaphthalin (XXX), C₁₆H₁₄O₅ (A, 74%), Prismen aus A., F. 102—103^o. — I → XXX (B, 74%). — XXI → XXIX (A, nicht erhitzt, 10 Stdn., Zimmertemp., 81%), gelbe Nadeln aus A., F. 103—104^o. — 4-Amino-IV → 4-Acetylamino-IV, C₁₄H₁₃O₃N (A, Na-Acetat u. Erhitzen unnötig, 84%), hellgelbe Nadeln aus A., F. 217—218^o. — XVIII → II (G, 77%). — IV → BF₂-Verb. von IV, C₁₂H₉O₂BF₂ (G, 63%), gelbe Prismen aus XIV, F. 245 bis 248^o (Zers.); beim Erwärmen mit A. Rückbildg. von IV. — XVI → III (A, kein Erhitzen, sondern 10 Stdn. Zimmertemp., 64%). — III → XVIII (A, 78%). — VII → 2-Äthyl-3-oxy-naphthochinon-1,4 (I, 93%), gelbe Nadeln aus XIV, F. 139—140^o. — 3-Benzalacetyl-4-nitronaphthol-1 (F. 210^o, Lit. 202—208^o) → 2-[3'-Phenylpropionyl]-4-aminonaphthol-1 (XXXI), C₁₉H₁₇O₂N (D, 56%), orange Tafeln aus A., F. 140—141^o. — XXXI → 2-[3'-Phenylpropionyl]-4-acetylamino-naphthol-1 (XXXII), C₂₃H₁₉O₃N (A, Na-Acetat u. Erhitzen unnötig, 76%), gelbe Nadeln aus XIV, F. 184—185^o. — XXXII → 2-[3'-Phenylpropionyl]-naphthochinon-1,4, C₁₉H₁₄O₃ (E, 76%), gelbe Nadeln aus XIV, F. 94—95^o. — Vorst. Verb. → 2-[3'-Phenylpropionyl]-3,4-diacetoxynaphthol-1 (XXXIII), C₂₃H₂₀O₆ (F + H, hierbei wurde die BF₂-Verb. mit A. unmittelbar in XXXIII übergeführt, 71%), gelbe Nadeln aus XIV, F. 116—117^o. — XXXIII → 2-[3'-Phenylpropionyl]-3-oxy-naphthochinon-1,4, C₁₉H₁₄O₄ (I, 71%), gelbe Nadeln aus Bzl.-PAe., F. 97—98^o. — XXXV → 2-[4'-Cyclohexylbutyl]-naphthochinon-1,4, C₂₀H₂₂O₃ (J, 72%), gelbe Nadeln aus XIV, F. 52—53^o. — Vorst. Verb. → XII, C₂₄H₂₈O₆ (F + H, BF₂-Verb. durch A. unmittelbar in XII übergeführt, 71%), gelbe Nadeln aus XIV, F. 171—172^o. — XII → 2-[4'-Cyclohexylbutyl]-3-oxy-naphthochinon-1,4, C₂₀H₂₂O₄ (I, 85%), gelbe Tafeln aus XIV, F. 134—135^o. — XII → 2-[4'-Cyclohexylbutyl]-3,4-diacetoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthol-1 (XXXIV), C₂₄H₃₀O₆ (K, 36%), gelbe Nadeln aus A., F. 115—116^o. — XXXIV → 2-[4'-Cyclohexylbutyl]-3-oxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthochinon-1,4, C₂₀H₂₀O₄ (L + M, 75%), orange Nadeln aus PAe., F. 66—67^o. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3953—62. Dez. 1949. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)

LEHMSTEDT. 2700

Rudolf Criegee und Gotthilf Wenner, Die Ozonisierung des 9.10-Oktalins. Der Verlauf der Ozonspaltung beim 9.10-Oktalin, der zu Cyclodecandion-1,6 führt, ist aufgeklärt worden. Die Formulierung (I oder II) des dabei erhaltenen „Oktalinozons“ (vgl. HÜCKEL, C. 1929. II. 2451) ist von Vff. angezweifelt u. zugunsten des dimeren Peroxyds des Cyclodecandions (III) entschieden worden. Beweise für die Formel III sind, neben der großen Beständigkeit u. Schwerlöslichkeit der Verb. in allen Lösungsmitteln, die Mol.-Gew.-Bestimmungen in Chlf. u. CCl₄, die Bldg. eines Dioxims u. die katalyt. Hydrierung zu Cyclodecandion-1,6. Die Bldg.





- VI R₁ = CH₃; R₂ = H
 VII R₁ = CH₃·CO; R₂ = H
 VIII R₁ = CH₃·CO; R₂ = C₆H₅·CO
 IX R₁ = H; R₂ = H

von III aus Oktalin läßt sich annehmen über das (hypothet.) Primärozonid II u. ein Zwitterion IV mit kation. Sauerstoff, das sich unter Spaltung der 9.10-Bindung zum Zwitterion V stabilisiert. Dieses dimerisiert dann zu III. V muß eine gewisse Lebensdauer zugeschrieben werden. In Übereinstimmung damit wird bei der Ozonisierung von Oktalin in Methanol bei -80° das *1-Hydroperoxy-1-methoxycyclodecanon-6* (VI) u. in Aceton bei Ggw. von etwas Eisessig unter den gleichen Versuchsbedingungen *1-Hydroperoxy-1-acetozycyclodecanon-6* (VII) gefaßt. In reinem Aceton wird nur III erhalten. Die Konst. von VI ist durch Analyse, Best. des akt. O u. Methoxyl u. durch die Rk. mit Bleitetraacetat sichergestellt. VII ist wegen Zers. nicht zu analysieren, liefert aber bei der Best. des akt. O den richtigen Wert, tauscht bei 0° mit Methanol quantitativ den Acetyl- gegen den Methylrest aus (Acetylbestimmungsmeth.) u. kann bei -20° mit Benzoylchlorid in das stabilere *1-Benzoperoxy-1-acetozycyclodecanon-6* (VIII) übergeführt werden. In 40% ig. Eisessig tauscht VII offenbar den Acetatrest gegen OH aus u. das gebildete Oxyhydroperoxyd IX zerfällt bei den Versuchsbedingungen in *Cyclodecandion-1.6* u. H₂O₂, die beide gefaßt werden können.

Versuche: *Dimeres Peroxyd des Cyclodecandions-1.6* (III), C₂₀H₃₂O₆, aus 9.10-Oktalin in PAe. bei 0° durch Ozonisierung (nach HÜCKEL, l. c.), Kristalle aus A., F. 166°. Die katalyt. Hydrierung in alkoh. Suspension mit Pt-Oxyd gibt *Cyclodecandion-1.6*, F. 101–102°. *Dioxim*, C₂₀H₃₄O₆N₂, mit Hydroxylaminhydrochlorid in Pyridin, Kristalle aus viel heißem Pyridin, F. 220° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen. — *1-Hydroperoxy-1-methoxycyclodecanon-6* (VI), C₁₁H₂₀O₄, aus 9.10-Oktalin durch Ozonisierung bei -80° in Methanol, Kristalle aus absol. Bzl., F. 94–95°. — *1-Hydroperoxy-1-acetozycyclodecanon-6* (VII), C₁₃H₂₀O₅, aus 9.10-Oktalin durch Ozonisierung bei -70° in Aceton + wenig Eisessig (3 Stdn.). Beim Stehen über Nacht in der Kältemischung fällt ein Nd. aus, der bei -70° abgenutscht wird. Verpufft beim Erwärmen auf Zimmertemperatur. Gibt mit Methanol bei 0° u. anschließendem Abkühlen auf -70° VI u. mit W. *Cyclodecandion-1.6*. — *1-Benzoperoxy-1-acetozycyclodecanon-6* (VIII), C₁₆H₂₄O₆, aus VII u. Benzoylchlorid in Pyridin bei -20° , Kristalle aus Methanol, F. 112–113°. (Liebig's Ann. Chem. 564. 9–15. 25/7. 1949. Karlsruhe, TH, Chem. Inst.) MOHR. 2700

R. Criegee, W. Schnorrenberg und J. Becke, *Zur Konstitution von Ketonperoxyden*. Vff. haben die Konst. von einigen Ketonperoxyden aufgeklärt: 1. Das von MILAS u. Mitarbeitern (C. 1939. II. 3808) bei der Einw. von äther. H₂O₂ auf Cyclohexanon aufgefundenene *Oxycyclohexylperoxyd* (I) u. das *Dioxycyclohexylperoxyd* (II) wurden einer Benzoylierung in Pyridin bei 0° unterworfen. II ergab dabei erwartungsgemäß das *Dibenzoylperoxyd* (III). I dagegen lieferte *1.1-Dibenzoperoxy-cyclohexan* (IV), dessen Entstehung aus I nicht ohne Zwang zu deuten ist. Eine Nachprüfung der Substanz I ergab an Stelle der von MILAS angegebenen Formel C₆H₁₂O₃ die Zus. C₁₂H₂₂O₅. Berücksichtigung der Darst. u. des Geh. an akt. O führte zu der neuen Formel VII (*1-Oxy-1'-hydroperoxy-dicyclohexylperoxyd*), die den Verlauf der Benzoylierung verstehen läßt. Als Halbacetal muß VII in Lsg. in 1 Mol. Cyclohexanon u. 1 Mol. *Biscyclohexylhydroperoxyd* (V) zerfallen, das als *Dibenzoat* (IV) abgefangen wird. Der Zerfall wurde durch Kryoskop. Messungen bestätigt. Eine weitere Stütze für VII lieferte die Darst. von krist. *1.1'-Bis-[hydroperoxy]-dicyclohexylperoxyd* (VIII) durch Einw. von 1 Mol H₂O₂ auf VII oder II u. durch Einw. von 2 Mol H₂O₂ auf Cyclohexanon. VIII liefert ohne vorhergehende Dissoziation (es ist kein Halbacetal mehr) ein Benzoat. — 2. Gegen die Formulierung der 2 bekannten *Acetonperoxyde* (vgl. BAEYER u. VILIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 32. [1899.] 3625; 33. [1900.] 858 u. R. WOLFFENSTEIN, Ber. dtsh. chem. Ges. 28. [1895.] 2265) als dimeres u. trimeres Acetonperoxyd (X bzw. XI) wenden Vff. ein, daß carbocycl. Neunringe äußerst schwierig u. mit schlechten Ausbeuten darstellbar sind, wogegen sich das Acetonperoxyd sehr leicht u. in nahezu quantitativem Ausmaße bildet, u. daß sich, wie ihre Messungen ergeben, wohl das *dimere*, nicht aber das *trimere Acetonperoxyd* in das Verh. der Dialkylperoxyde gegenüber Jodidlsg. u. in die Geschwindigkeit, mit der solche von H₂ bei Ggw. eines Pd-Katalysators hydriert werden, einordnet. Die WOLFFENSTEIN'sche Formulierung der Acetonperoxydbldg. als Kondensations-Rk. führt zu dem (unbekannten) *Bis-[hydroperoxy]-peroxyd des Acetons* (XII) als Zwischenprod., welches dann mit Aceton unter Wasseraustritt zu XI reagieren könnte. In Bestätigung dieser Formulierung fanden Vff., daß die entsprechende Verb. VIII in der Cyclohexanreihe mit Aceton in Ggw. von Cu-Sulfat *Isopropylidendicyclohexylidetriperoxyd* (XIII) u. *2.5-Bis-[hydroperoxy]-2.5-di-*

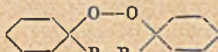
methylhexan in gleicher Weise die *Acetonverb. des 2.5-Bis-[hydroperoxy]-2.5-dimethylhexans* (XIV) u. ferner VIII mit Cyclohexanon das *trimere Cyclohexanperoxyd* (XV) liefert. Damit sind die Zweifel an der Konst. des trimeren Acetonperoxyds hinfällig geworden. Peroxyd. Neunringe bilden sich offenbar leicht. Das unterschiedliche Verh. der trimeren Verb. XI, XIII, XIV, XV ist wahrscheinlich auf ster. Gründe zurückzuführen, wie die Betrachtungen der Vff. am STUART-Modell erkennen lassen. — 3. Die von WITTIG u. PIEPER (vgl. C. 1940. II. 619) aufgestellte Formulierung des *Fluorenonoxyds* (XVI) mit semipolarer Bindung wird von Vff. widerlegt. XVI enthält, wie sie zeigen konnten, OOH-Gruppen, akt. Wasserstoff, akt. Sauerstoff, u. die Benzoylierung liefert 2 Mol Fluorenon u. *9.9-Bis-[benzoperoxy]-fluorenon* (XVII). Das „Oxyd“ ist aufzufassen als Molekülverb. (XVIII) aus 2 Moll. Fluorenon mit einem Mol. XVII. Die Formulierung XVIII ließ sich erhärten einmal durch die durchgeführte Oxydation mit Bleitetraacetat, die zu Mischkristallen von Fluorenon u. dem *Lacton der o-Oxydiphenyl-o-carbonsäure* (XIX) im un-



I R₁ = OOH; R₂ = OH

IV R₁ = R₂ = C₆H₅·CO·OO

V R₁ = R₂ = OOH

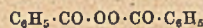


II R₁ = R₂ = OH

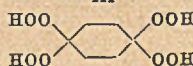
VII R₁ = OOH; R₂ = OH

VIII R₁ = R₂ = OOH

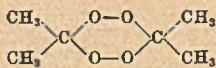
IX R₁ = R₂ = C₆H₅·CO·OO



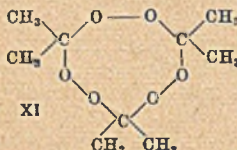
III



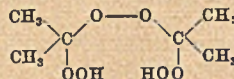
VI



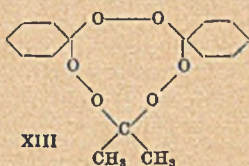
X



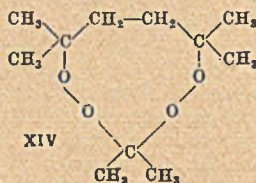
XI



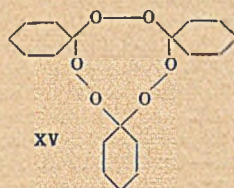
XII



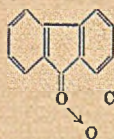
XIII



XIV



XV



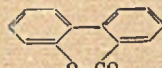
XVI



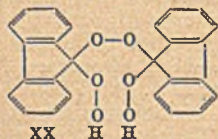
XVII



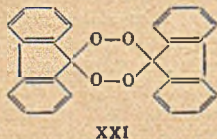
XVIII



XIX



XX



XXI

gefährten Verhältnis 3 : 1 führt, u. andererseits durch die therm. Zers. von XVIII, die Fluorenon u. das *dimere Fluorenonperoxyd* (XXI) liefert. Als Zwischenprod. wurde eine krist. *Molekülverb. C₃₅H₂₀O₇* aus 1 Mol. Fluorenon u. 1 Mol. 9.9-Bis-[hydroperoxy]-fluorenonperoxyd (XX) festgestellt.

Versuche: Best. des akt. Sauerstoffs. In einer 3%ig. Lsg. von NaJ in Eisessig (ausgekocht im CO₂-Strom) werden 20–40 mg Substanz gelöst. Nach 30 Min. werden 10 cm³ ausgekochtes W. zugegeben u. mit n/10 Thioisulfat titriert. Der Thioisulfatverbrauch der gleichzeitig angesetzten Blindprobe wird abgezogen. Bei träge reagierenden Peroxyden Verlängerung der Reaktionszeiten u. Arbeiten unter N₂. — **Best. des akt. Wasserstoffs** (vgl. SMITH u. BRIANT, C. 1935. II. 2709). — *1-Oxy-1'-hydroperoxydicyclohexylperoxyd* (VII), C₁₂H₂₂O₅. Cyclohexanon u. Perhydrol werden gemischt (Erwärmung!). Nach dem Abkühlen auf 25° wird 2n HCl zugefügt, worauf sich ein schweres Öl abscheidet, das nach einigem Stehen kristallisiert. Schnelle Umkristallisation aus Essigester oder Eisessig + K-Acetat, F. 76°. — *1.1-Dibenzoperoxy-cyclohexan* (IV), C₂₀H₂₀O₆, aus VII + Benzoylchlorid in Pyridin, rhomb. Prismen aus Methanol, F. 96° (Zers.); Ausbeute 91%. Verpufft beim Erhitzen. — *1.1-Di-[p-nitrobenzoperoxy]-cyclohexan*, C₂₀H₁₈O₁₀N₂, wie

vorst. unter Verwendung von p-Nitrobenzoylchlorid, blaßgelbe Nadeln aus A., rhomb. Prismen aus Eisessig, Explosionspunkt 120°. — *1.1'-Bis-[hydroperoxy]-dicyclohexylperoxyd* (VIII), C₁₂H₂₂O₈, a) aus Cyclohexanon u. äther. H₂O₂. Nach dem Abdest. des Ac. wird das zurückbleibende Öl längere Zeit im Vakuum auf 30° gehalten, Prismen aus Methanol oder verd. Eisessig, F. 82—83°. Mit Bleitetraacetat stürm. O₂-Entwicklung. — b) Aus VII oder II u. 84% ig. wss. H₂O₂ nach 16std. Stehen. — *1.1'-Bis-[benzoperoxy]-dicyclohexylperoxyd* (IX), C₂₆H₃₀O₈, durch Benzoylierung von VIII in Pyridin, Prismen aus wenig Methanol, F. 92—93°. — *Isopropylidendicyclohexylidetriperoxyd* (Acetonverb. von VIII) (XIII), C₁₆H₂₆O₆, VIII wird in absol. Aceton mit wasserfreiem Cu-Sulfat 14 Tage stehen gelassen, abfiltriert u. das Aceton verjagt, Kristalle aus Methanol, F. 63°. Verpufft beim Erhitzen oder Reiben. — *Acetonverb. des 2.5-Bis-[hydroperoxy]-2.5-dimethylhexans* (XIV), C₁₁H₂₂O₄, aus *2.5-Bis-[hydroperoxy]-2.5-dimethylhexan* (CRIGEE, Liebigs Ann. Chem. 560. [1948.] 141) mit Aceton u. CuSO₄ nach 14tägigem Stehen, Kristalle aus Methanol, F. 42—43°. Verpufft beim Erhitzen. — *Trimeres Cyclohexanonperoxyd* (XV), C₁₈H₃₀O₆, a) aus VIII u. Cyclohexanon + wasserfreiem CuSO₄ nach 3wöchigem Stehen, Nadebüschel aus verd. Eisessig, A. oder Aceton, F. 93°. Verpufft in der Flamme. Mit NaJ in Eisessig keine Reaktion. — b) Cyclohexanon u. Perhydrol werden zusammen geschüttelt. Auf Zusatz von konz. H₂SO₄ fällt ein Öl aus, das unter Methanol im Laufe einer Woche kristallisiert. — *Molekülverb. 9.9-Bis-[hydroperoxy]-fluoren + 2 Fluoren* (XVIII) (s. WITTIG, l. c.). — *Lacton der o-Oxydiphenyl-o-carbonsäure* (XIX), XVIII wird in Eisessig mit Bleitetraacetat versetzt (O₂-Entw.), mit W. verd., worauf gelbe zugespitzte flache Prismen von F. 76—77° auskristallisieren. Diese werden durch Behandlung mit Alkali oder durch Hochvakuumsublimation in Fluoren u. XIX zerlegt. — *9.9-Bis-[benzoperoxy]-fluoren* (XVII), C₂₇H₁₈O₈, aus XVIII u. Benzoylchlorid in Pyridin, rhomb. Prismen aus Methanol, F. 103°. Verpufft beim Erhitzen. — *Molekülverb. Fluoren + Bis-[hydroperoxy]-fluorenperoxyd*, C₃₆H₂₆O₇, durch therm. Zers. von XVIII im Hochvakuum (Badtemp. 85—90°). Fluoren dest. über. Der Destillationsrückstand wird in warmem Eisessig gelöst u. mit W. angespritzt, blaßgelbe Quader, F. 134—135°. Verpuffen in der Flamme. — *Dibenzoat des Bis-[hydroperoxy]-fluorenperoxyd* (XX), C₄₆H₂₂O₈, aus dem vorst. durch Benzoylierung in Pyridin, Kristalle aus Bzl., F. 135°. — *Dimeres Fluorenperoxyd* (XXI), C₃₆H₂₆O₈, aus dem therm. Zersetzungsprod. C₃₆H₂₆O₈ durch Oxydation mit n/10 Bleitetraacetat in Eisessig, blaßgelbe Prismen aus Dioxan oder Tetrahydrofuran, F. 203°. — *Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten*: a) Rk. NaJ + Peroxyd wie bei der Best. des akt. O. Es wurde unter N₂ gearbeitet. 3 cm³-Proben wurden von Zeit zu Zeit entnommen, mit W. verd. u. titriert (20°). — b) Katalyt. Hydrierung der Peroxyde in Eisessig mit Pd-Tierkohle. (Liebigs Ann. Chem. 565. 7—21. 31/10. 1949. Karlsruhe, TH, Chem. Inst.) MOHR. 2700

Paul Cagniant, Denise Cagniant und Antoine Deluzarche, Untersuchungen in der Thiophenreihe. 1. Mitt. *Darstellung einiger ω-2-thienylaliphatischer Säuren der allgemeinen Formel C₄H₃S(CH₂)_nCOOH.* Die Zahl der bisher auf diesem Gebiete bekannten Säuren, γ-Thienyl-(2)-buttersäure (FIESER u. KENNELLY, C. 1936. I. 547) u. δ-Thienyl-(2)-valeriansäure (CAGNIANT u. DELUZARCHE, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 222. [1946.] 1301) wurde durch erstmalige Synth. um 4 weitere Säuren bereichert: ω-Thienyl-(2)-propansäure (I), -hexansäure (II), -octansäure (III) u. -decansäure (IV). I wurde auf klass. Wege über β-Thienyl-(2)-äthylalkohol (V), β-Thienyl-(2)-äthylbromid (VI), β-Thienyl-(2)-propionitril (VII) u. dessen Verseifung dargestellt. II, III u. IV wurden durch Kondensation von Thiophen (VIII) mit den Chloriden der Äthylester der Adipin-, Kork- u. Sebacinsäure erhalten.

Versuche: Aus Äthylenoxyd u. der Mg-Verb. des 2-Jodthiophen (nach PILAT u. TURKIEWICZ, C. 1939. II. 2769) V, Kp.₁₀ 112—114°, D.₄²⁰ 1,197, n_D²⁰ 1,551, 65% (Ausbeute); Phenylurethan, C₁₃H₁₃O₂NS, aus PAe., F. 56—57°. — VI aus V u. PBr₃ in Chlf. bei 0°, Kp.₁₅ 100 bis 102°, n_D²⁰ 1,5735, 10% neben Harz. Etwa die 3fache Ausbeute ergibt die gleiche Meth., wenn PBr₃ zugetropft wird. VII, C₇H₇NS, aus VI mit NaCN, Kp.₁₇ 129°, n_D²⁰ 1,5402. Die Hydrolyse von VII mit wss. konz. KOH ergibt I, C₇H₇O₂S, Kp._{15.5} 160°, aus PAe. in Nadeln; Chlorid, C₇H₇OClS, Kp.₁₅ 121°. — Durch Kondensation von 8,5 g VIII mit 20 g Chlorid des Adipinsäureäthylesters in 100 cm³ CS₂ mit 15 g AlCl₃ bei —5° erhält man ω-Thienyl-(2)-pentansäureäthylester, C₁₂H₁₆O₂S, Kp.₂₀ 205°, D.₄²⁵ 1,122, n_D¹⁹ 1,5152, als nicht krist. Öl. Die Verseifung gibt quantitativ die ω-Thienyl-(2)-pentansäure, C₁₀H₁₂O₂S, aus W. Nadeln, F. 77°; Semicarbazon, C₁₁H₁₃O₃N₂S, aus A., F. 205°. 10 g dieser Ketonensäure, in 10 cm³ Toluol mit 30 g Zn-Amalgam u. 100 cm³ HCl (1:1) 24 Stdn. auf 40—50° erwärmt, ergibt II, C₁₀H₁₄O₂S, Kp.₁₉ 201°, F. 40°, aus W. Perlmutterblättchen; Chlorid, Kp._{7.5} 147°; Amid, C₁₀H₁₅ONS, aus Bzl.-PAe., F. 103°. — III wurde auf dem gleichen Wege wie II dargestellt: ω-Thienyl-(2)-heptansäureäthylester, C₁₄H₂₀O₂S, Kp.₁₃ 214°, D.₄²⁰ 1,089, n_D^{19.2} 1,5092; 69%. — ω-Thienyl-(2)-heptansäure, C₁₂H₁₆O₂S, aus

kochendem W. Blättchen, F. 60°; *Semicarbazon*, C₁₂H₁₉O₃N₃S, aus A., F. 174°. — III, C₁₂H₁₆O₂S, Kp.₁₇ 219°, D.₄²⁰ 1,058, n_D^{17,5} 1,5115, F. 15°; *Chlorid*, Kp._{7,5} 169°; *Amid*, C₁₂H₁₆ONS, aus Bzl.-PAe., F. 95°. — IV: *ω-Thenoyl-(2)-nonansäureäthylester*, C₁₈H₂₄O₃S, Kp.₁₂ 230°, D.₄²⁵ 1,064, n_D^{19,2} 1,5058; 65%. *ω-Thenoyl-(2)-nonansäure*, C₁₄H₂₀O₃S, aus Bzl.-PAe. F. 55°; *Semicarbazon*, C₁₆H₂₃O₃N₃S, aus A., F. 161°. IV, C₁₄H₂₂O₃S, Kp.₁₉ 240°, viscosc Fl., 60%; *Chlorid*, instabil, Zers. bei 1 mm Vakuum; *Amid*, C₁₄H₂₂ONS, aus Bzl.-PAe., F. 83°. Die Ag-Salze von II u. III ergaben mit Brom nur undestillierbare Harze. Die Kondensationsverss. von VIII mit einigen ungesätt. Estern führten vorwiegend zu Harzen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 15. 1083—87. Nov./Dez. 1948. Straßburg, Forschungslabor.) ROTTER. 3071

Paul Cagniant, *Untersuchungen in der Thiophenreihe. 2. Mitt. Beitrag zur Kenntnis des α-Thienylacetons und seiner Derivate.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die aus α-Thiophenolaldehyd (I) u. α-Chlorpropionsäureäthylester hergestellte β-[Thienyl-(2)]-α-methylglycidsäure spaltet leicht CO₂ ab u. geht in α-Thienylmethylketon (III) über, das auch aus Thiophen über α-Chlormethylthiophen, α-Thienylacetonitril (IV), α-Thienylessigsäure (V) u. Ketonisieren mit CH₃COOH synthetisiert wird. Bei der Kondensation von III mit Isatin nach PRITZINGER-BORSCHKE wird vermutlich 2-Methyl-3-(α-thienyl)-cinchoninsäure, mit 5-Methylisatin die entsprechende 2,6-Dimethylverb. erhalten. Während die analogen Phenyleinchoninsäuren mit konz. H₂SO₄ Azafluorenonverb. geben (vgl. BORSCHKE u. VORBACH, Liebigs Ann. Chem. 537. [1938.] 26), cyclisieren sich die Thienyleinchoninsäuren mit H₂SO₄ nicht, sondern werden wahrscheinlich sulfuriert. Ferner unterscheiden sich die Thienyleinchoninsäuren auch darin von den Phenyleinchoninsäuren, daß sie schon ohne Katalysator CO₂ abspalten u. in die Chinoline übergehen. — Unter den Prodd. der Decarboxylierung wurden niemals 4-Oxychinoline gefunden (vgl. dagegen BUU-HOI u. NGUYEN-HOAN, C. 1949. II. 57).

Versuche: α-Thiophenolaldehyd (I), C₆H₄OS, aus α-Thienyl-MgJ u. Orthoameisensäureäthylester mit 70% (Ausbeute), Kp.₂₀ 77—78°, D._{21,8}²⁴ 1,270, n_D¹⁶ 1,5950, Mol.-Refr. 29,82. — β-[Thienyl-(2)]-α-methylglycidsäureäthylester (II), C₁₀H₁₄O₃S, aus I u. α-Chlorpropionsäureäthylester mit Na in Xylol, Kp.₂₀ 144°, D.₄^{21,5} 1,184, n_D^{13,5} 1,5250; 60%. — α-Thienylaceton (α-Thienylmethylketon) (III), C₇H₈OS, aus II mit wss.-alkoh. NaOH das ziemlich stabile Salz der Glycidsäure, daraus mit HCl unter teilweiser Zers. der freien Säure u. vollständiger Zers. durch 5td. Erhitzen auf 120° III, Kp.₁₂ 105—106°, D.₁₅⁴ 1,130, n_D^{13,5} 1,5366; 87%. HgCl₂-Anlagerungsverb., F. 235°. Oxim, krist. nicht. *Semicarbazon*, C₈H₁₁ON₃S, F. 194,5°. — α-Chlormethylthiophen, C₃H₅ClS, aus Thiophen u. Chloromethylmethyläther, Kp.₂₄ 86°, n_D^{24,5} 1,5590; 46%; daneben entstand ein Gemisch von Di-α-thienylmethan u. 2,5-Dichlormethylthiophen. — α-Thienyläthyläther (α-Thienyläthoxyethan) C₈H₁₀OS, beim Umsatz vorst. Verb. mit wss.-alkoh. NaCN-Lsg. neben nachst. Nitril, Kp.₂₁ 86°, D.₂₅²⁵ 1,053, n_D²³ 1,5102, Mol.-Refr. 40,30; 30%. HgCl₂-Verb., F. 137°. — α-Thienylacetonitril (IV), C₆H₇NS, wie vorst., aber in Aceton, Kp.₂₃ 120—121°, D.₂₅²⁵ 1,153, n_D²⁴ 1,5399, Mol.-Refr. 33,41; 80%. — β-Phenyl-α-[thienyl-(2)]-acrylnitril, C₁₃H₉NS, aus IV u. Benzaldehyd in A. + KOH, gelbe Nadeln aus A., F. 75°. — α,β-Di-[thienyl-(2)]-acrylnitril, C₁₁H₇NS₂, aus IV u. I in A. mit KOH, goldgelbe Nadeln aus A., F. 131°. — α-Thienylessigsäure (V), C₆H₆O₂S, durch Verseifen von IV, aus PAe. Plättchen, F. 66°. *Chlorid*, C₆H₅CClS, Kp.₂₂ 105—106°. *Amid*, C₆H₅ONS, Blättchen aus PAe., F. 148°, gibt mit Eisessig III. 1-[α-Thienyl]-2-oxypropan, Kp.₁₅ 110—111°. *Phenylurethan*, C₁₁H₁₅O₂NS, F. 63° (wss. A.). *p-Nitrobenzoat*, C₁₄H₁₃O₄NS, Blättchen aus PAe., F. 45°. — 2-Methyl-3-[α-thienyl]-cinchoninsäure, C₁₅H₁₁O₂NS, aus III u. Isatin in A. mit KOH durch 12std. Erhitzen unter Rückfluß, schm. unter Sublimation oberhalb 330°. — 2-Methyl-3-[α-thienyl]-chinolin, C₁₄H₁₁NS, durch Erhitzen vorst. Säure im Vakuum, Kp.₁₄ 225°. *Pikrat*, F. 178°. — 2,6-Dimethyl-3-[α-thienyl]-cinchoninsäure, C₁₆H₁₃O₂NS, aus III u. 5-Methylisatin, sublimiert rasch oberhalb 330°. Daraus bei 360° 2,6-Dimethyl-3-[α-thienyl]-chinolin, C₁₅H₁₃NS, Kp.₁₆ 230°, Kristalle aus A., F. 101°. *Pikrat*, F. 186°. — 2,6-Dimethyl-3-phenyleinchoninsäure (V), C₁₈H₁₅O₂N, aus Benzylmethylketon u. 5-Methylisatin, sublimiert gegen 340°, unlösl. in A.; daneben 6-Methyl-2-benzyleinchoninsäure, C₁₈H₁₅O₂N, F. 239°, lösl. in C₆H₅OH. — 4,5'-Dimethylbenzo-[1'·2'; 1,2]-3-azafluorenon-(9), C₁₅H₁₃ON, goldgelbe Nadeln aus Bzl., F. 219°. *Pikrat*, F. 241°. *Oxim*, C₁₅H₁₄ON₂, F. über 350° (Zers.). — 2,6-Dimethyl-3-phenylchinolin, C₁₇H₁₄N, aus V mit Cu, aus wss. A., F. 85°; 85%. *Pikrat*, F. 181°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 847—53. Nov./Dez. 1949.)

L. LORENZ. 3071

A. v. Wartburg, *Zur Kenntnis des Dithiazolyl-(4,4')-methans.* Das früher (vgl. RUGGLI, WARTBURG u. ERLENMEYER, C. 1948. I. 1405) beschriebene Dithiazolyl-(4,4')-methan (I) wird nach neuen Verf. dargestellt. Direkte Kondensation von 1,5-Dibromacetylaceton (II) mit Thioformamid liefert I nur in geringer Ausbeute. Das früher aus II u. Thioharnstoff erhaltene 2,2'-Diaminodithiazolyl-(4,4')-methan (III) kann über die Tetrazoniumsalze nach

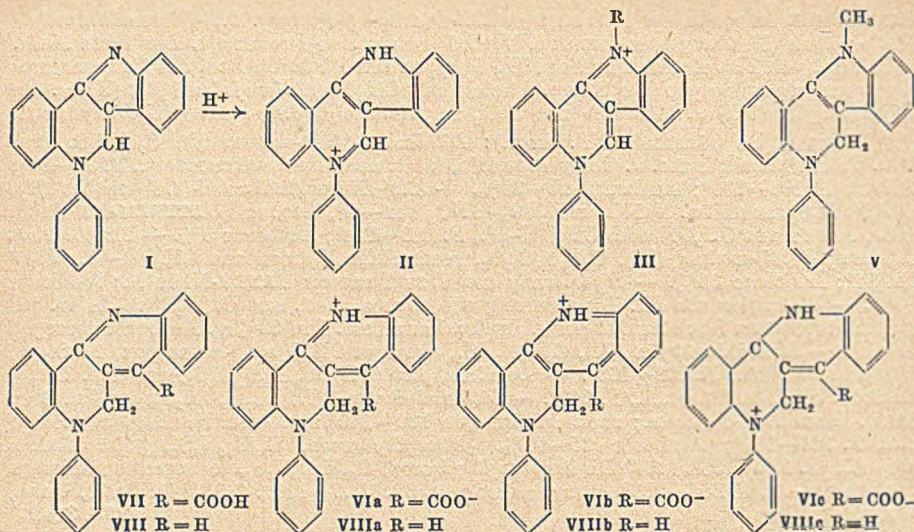
SANDMEYER in schlechter Ausbeute in 2,2'-Dichlor- (IV), bzw. 2,2'-Dibromdithiazolyl-(4,4')-methan (V) übergeführt werden. V wird katalyt. zu I reduziert. Die beste Meth. zur Darst. von I ist Entfernung der NH₂-Gruppen aus III durch Red. des Tetrazoniumsalzes mit unterphosphoriger Säure. I liefert mit CH₃J ein Monojodmethylat (VI) u. ein Dijodmethylat (VII) u. läßt sich mit SeO₂ zu Dithiazolyl-(4,4')-keton (VIII) oxydieren.

Versuche (sämtliche FF. corr.): Dithiazolyl-(4,4')-methan (I), C₇H₈N₂S₂, aus II u. Thioformamid in Ae. u. wenig Piperidin, krist. nach Hochvakuumdest., F. 35–36°; Pikrat, F. 198–200°; Ausbeute 20–30%. — 2,2'-Dibromdithiazolyl-(4,4')-methan (V), C₇H₄N₂Br₂S₂, aus III u. NaNO₂ in H₃PO₄-HNO₃ bei -5°, Zers. mit GATFERMANN-Cu in HBr, Nadeln aus CH₃OH oder CH₃OH-W., F. 112–114°; Ausbeute 8%. — 2,2'-Dichlordithiazolyl-(4,4')-methan (IV), C₇H₄N₂Cl₂S₂, rechteckige Platten aus CH₃OH-W., F. 83 bei 84°; Ausbeute 35%. — Hydrierung von V zu I mittels RANEY-Ni in A.; Ausbeute 93%. — Reduktion von III. Diazotierung wie oben u. Red. mit Ca(H₂PO₄)₂ in W. bei Raumtemp. Nach Ausäthern u. Hochvakuumdest. I in 33%ig. Ausbeute (bezogen auf II). — Monojodmethylat (VI), C₈H₈N₂JS₂, aus I u. CH₃J bei Raumtemp., 24 Stdn., Blättchen aus A., F. 162–163°. — Dijodmethylat (VII), C₈H₁₀N₂J₂S₂, aus I u. CH₃J, 24 Stdn. 60°, Nadeln aus A., F. 240°. — Dithiazolylketon (VIII), C₇H₄ON₂S₂, aus I u. SeO₂ in sd. Dioxan 8–10 Stdn.; nach Sublimation 120–140°/0,005 mm Nadeln aus A. oder Ae., F. 140–141°; Ausbeute 25–50%. Phenylhydrazon, C₁₃H₁₀N₂S₂, gelbe Nadeln aus A., F. 128–130°. 2,4' Dinitrophenylhydrazon, C₁₃H₈O₂N₆S₂, orangefarbene Kristalle aus Dioxan-A., F. 284–286°. (Helv. chim. Acta 32. 1097–1101. 2/5. 1949. Basel, Univ., Chem. Anst.) OFFE. 3142

P. Karrer und P. Banerjee, Reduktion von Cumarin und von o-Cumarsäureester mit Lithiumaluminiumhydrid. Durch Red. von Cumarin (I) mit LiAlH₄ entstand cis-o-Oxyzimtalkohol (II), durch Red. von o-Cumarsäureäthylester (III) 3-[o-Oxyphenyl]-propanol-(1) (IV). IV wurde aus I im Gegensatz zu den Angaben von HOCHSTEIN (J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 305) nicht erhalten.

Versuche: II, C₉H₁₀O₂. Zu 2 Mol LiAlH₄ in Ae. wurde unter Rühren 1 Mol I zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde mit W. versetzt, mit H₂SO₄ angesäuert u. mit Ae. ausgeschüttelt, F. 110° (Ae.). — IV, C₉H₁₂O₂. Zu 0,3 g LiAlH₄ in Ae. wurde unter Rühren 1 g III zugetropft. Nach 2 Stdn. wurde der Überschuß an LiAlH₄ durch feuchten Ae. zers., das Reaktionsprod. mit H₂SO₄ geschüttelt u. der Ätherauszug aufgearbeitet. Kp._{0,003} 110–115°. Da das Prod. noch nicht ganz rein war, wurde bei späteren Redd. LiAlH₄ im Überschuß angewandt. (Helv. chim. Acta 32. 1692–93. 1/8. 1949. Zürich, Univ., Chem. Inst.) HILDEGARD BAGANZ. 3201

Frederick G. Mann, Struktur und Farbe in der Indolo-[3'.2':3.4]-chinolin- und der 1,2-Dihydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolinreihe. Das Phenylhydrazon des 4-Keto-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolino (IV) läßt sich nach FISCHER zum gelben 1-Phenyl-pseudo-indolo-[3'.2':3.4]-chinolin (I) unter Dehydrierung kondensieren (vgl. COOKSON, C. 1950. I. 1735). Unter Rückbildg. der n. „aromat.“ Struktur gibt I das farblose Kation II; schon die Zugabe von CH₃COOH zu der alkoh. Lsg. von I bewirkt Entfärbung. Während normalerweise Alkyljodide von farblosen cycl. Aminen gefärbt sind, wenn bei ihrer Bldg. keine Strukturänderung stattgefunden hat, sind die Alkyljodide von I schwächer gefärbt als dieses, was darauf zurückgeführt wird, daß bei ihnen neben dem Kation II auch das Kation III vorliegt. — Das IV-Methylphenylhydrazon führt beim Ringschluß, der in diesem Fall nicht unter Dehydrierung verlaufen kann, zu 1-Phenyl-1'-methyl-1,2-dihydroindolo-[3'.2':3.4]-chinolin (V), das farblos ist u. keine Verb. mit CH₃J gibt. — Die PRITZINGER-Kondensation von IV führt über die tiefrote 1-Phenyl-1,2-dihydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin-4'-carbonsäure (VI) zum gelben 1-Phenyl-1,2-dihydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin (VIII). Alkalisalze von VI sind gelb, ebenso der Methylester. Die tiefarbige freie Säure hat demnach nicht die Konst. VII, sondern ist ein Zwitterion mit den Grenzformeln VIa–c, während sich die Ester u. Salze von der Konst. VII ableiten. Umgekehrt ist bei VIII das Kation tiefarbig; ihm wird analog zu VI die Konst. VIIa–c zugesprochen werden müssen. Die Hydrierung von VIII führt zu farblosem 1-Phenyl-1,2,1'.2'.3'.4'-hexahydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin, das als Rohprod. vielleicht in einem Gemisch von cis-trans-Isomeren vorliegt, aus dem nur ein Isomeres isoliert werden konnte; auch die Salze sind farblos. Das Hydrochlorid färbt sich an der Luft rot, vermutlich durch atmosphär. Dehydrierung zu VIII. VIII kann sehr leicht oxydiert werden zu 2-Keto-1-phenyl-1,2-dihydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin (IX), dessen Hydrochlorid nur orangegefärbt ist, weil zwar die VIIa–c entsprechenden Resonanzformen möglich sind, die VIIa entsprechende Form aber wegen der Amidähnlichkeit der Verb. kaum vorliegen dürfte. Die Konst. von IX wird durch das Infrarotspekt. bestätigt. Katalyt. Hydrierung führt zu 2-Keto-1-phenyl-1,2,1'.4'-tetrahydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin.



Versuche: *1-Phenyl-pseudoindolo-[3'.2':3.4]-chinolin* (I)-Hydrogensulfat, C₂₂H₁₄N₂·H₂SO₄·H₂O, aus dem Hydrochlorid u. verd. H₂SO₄; F. 284—290° (Zers.); wird im Licht blaßgelb. *1-Hydrogenozalat*, C₂₁H₁₄N₂·C₂H₂O₄·1½H₂O, ebenso mit gesätt. Oxalsäurelsg.; F. 237—238°. *1-Jodmethylat*, C₂₂H₁₇N₂J, aus CH₃OH als *Monomethanolat*, C₂₂H₁₇N₂J·CH₃OH, gelblichbraune Kristalle, die nach 3std. Erhitzen auf 100°/1 mm den Kristallalkohol abgeben; F. 286°. *1-Iodäthylat*, C₂₂H₁₉N₂J, aus A., F. 293° (Zers.). — *4-Keto-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydrochinolin* (IV)-phenylmethylhydrazon, C₂₂H₂₁N₃, aus CH₃OH leuchtend orangegelbe Kristalle, F. 102—102,5°. Daraus in mit HCl gesätt. A. nach 5std. Kochen, Eingießen in 10% ig. Sodaslg., Ausziehen mit Chlf., Eindampfen u. Aufnehmen in CH₃OH *1-Phenyl-1'-methyl-1.2-dihydroindolo-[3'.2':3.4]-chinolin* (V), C₂₂H₁₈N₂, F. 191° (A.); liefert kein Jodmethylat. *IV-Phenyläthylhydrazon*, C₂₂H₂₃N₃, aus A. gelbe Kristalle, F. 95°, konnte nicht cyclisiert werden, ebensowenig *IV-Diphenylhydrazon*, C₂₇H₂₃N₃, aus A. gelbe Kristalle, F. 160°. — *1-Phenyl-1.2-dihydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin-4'-carbonsäure* (VI), C₂₃H₁₆O₂N₂, aus 3 g Isatin u. 4 g IV durch Zugabe zu 3,6 g KOH in 4 cm³ W. + 20 cm³ A., 15std. Erhitzen u. Eingießen in verd. Essigsäure; aus A. tiefrote Nadeln, F. 210°; schwer lösl. in organ. Lösungsmitteln. Langsame Zers. beim Aufbewahren unter Entfärbung, am meisten im Licht. *K-Salz*, C₂₃H₁₆O₂N₂K, aus der hellgelben K₂CO₃-Lsg. von VI; gelbe Kristalle aus sehr verd. Pottaschslg., F. 295—300°; mittelmäßig lösl. in warmem H₂O. Auch die Lsg. von VI u. p-Toluidin in A. ist gelb, das p-Toluidinsalz konnte jedoch nicht erhalten werden. *VI-Methylester*, C₂₄H₁₈O₂N₂, aus dem K-Salz u. CH₃J durch 6std. Kochen; aus CH₃OH leuchtend gelbe Kristalle des *Monomethanolats*, F. 139—140°. VI gibt kein Jodmethylat. — *1-Phenyl-1.2-dihydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin* (VIII), C₂₂H₁₈N₂, durch Erhitzen von VI bei 0,1 mm; aus A. leuchtend gelbe Kristalle, F. 139 bis 141°; die gelbe alkoh. Lsg. fluoresciert grün. VIII zers. sich im Licht. *Hydrochlorid*, C₂₃H₁₆N₂·HCl, aus alkoh. HCl granatrote Kristalle, F. 280° (Zers.). Mit CH₃J wird die zunächst gelbe Lsg. rot, ebenso bei der Rk. mit p-Toluolsulfonsäuremethylester; quartäre Salze konnten jedoch nicht isoliert werden. *VIII-Hydrojodid*, C₂₂H₁₆N₂·HJ, aus CH₃OH tiefrote Kristalle, Schwarzfärbung bei 300—325°. — VIII gibt in sd. A. mit Na nach Eingießen in W. u. Ausziehen mit Chlf. *1-Phenyl-1.2.1'.2'.3'.4'-hexahydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin*, C₂₂H₂₀N₂; Nadeln aus A., F. als Rohprod. 105—108°, nach mehrfachem Umkristallisieren 117°. Die Verb. entsteht nicht in A., mit Pt bei Behandlung mit H₂ unter n. Druck, wohl jedoch bei 6std. Hydrieren bei 75—85° u. 50 at. *Hydrochlorid*, C₂₂H₂₀N₂·HCl, Zers. bei undefinierbarer Temperatur. — *2-Keto-1-phenyl-1.2-dihydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin* (IX), C₂₂H₁₄ON₂, a) aus VIII nach 4std. Durchleiten von Luft bei 100 bis 120° u. dann bei 175°; b) aus VIII in Aceton mit KMnO₄; aus A. cremefarbene Kristalle, F. 259°. Mit H₂O₂ kann IX aus VIII nicht gewonnen werden. IX ist weniger lösl. in sd. A. als VIII. *IX-Hydrochlorid*, C₂₂H₁₄ON₂·HCl, aus A. + HCl orangegelbe Kristalle, F. 257 bis 258°. *IX-Pikrat*, C₂₂H₁₄ON₂·C₆H₃O₆N₃, gelbe Kristalle, F. 223—225°. *IX-Nitrat*, C₂₂H₁₁ON₂·HNO₃, leuchtend gelbe Nadeln aus wss. A., F. 238—250°. IX reagiert nicht mit CH₃J, 2,4-Dinitrophenylhydrazin u. Acetanhydrid. — *2-Keto-1-phenyl-1.2.1'.4'-tetrahydrochinolino-[3'.2':3.4]-chinolin*, C₂₂H₁₆ON₂, kann aus IX nicht mit Na in A., wohl

aber in A. mit Pt bei 100°/75 at nach 6 Stdn. gewonnen werden; aus A. als *Monoäthanolat*, C₂₂H₁₀ON₂·C₂H₅OH, F. 238—257°; A. wird bei 120°/1 mm nach 4 Stdn. abgebehen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2816—24. Nov. Cambridge, Univ., Chem. Labor.)

NITZSCHKE. 3221

William F. Hart, Martin E. McGreal und Concetto F. Camilli, *Symmetrische Morpholinium- und Thiamorpholiniumalkylsulfate*. (Vgl. C. 1947. 48) 0,003 Mol N-Alkylmorpholin wurden mit 0,003 Mol Dialkylsulfat im verschlossenen Reagensglas 6 Stdn. auf 115° (Bad), mit Di-n-dodecyl- u. Di-n-hexadecylsulfat (I) 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Verreiben mit Ae. bei 33°, Zentrifugieren, Dekantieren u. Umlösen aus Essigester (II). Ausbeuten 25—47%, meist zwischen 40 u. 45% *N,N*-Dialkylmorpholinium-alkylsulfate, O(CH₂CH₂)₂N(R)(R')⁺SO₄R'⁻ (R u. R' sind durch die Zahl ihrer C-Atome gek.): R = 12, R' = 8, C₃₄H₆₇O₅NS, F. 112°. — 14, 8, C₃₄H₇₁O₅NS, F. 122°. — 16, 8, C₃₆H₇₀O₅NS, F. 132°. — 1, 10, C₂₅H₅₃O₅NS, F. 99°. — 12, 10, C₃₀H₇₅O₅NS, F. 81°. — 14, 10, C₃₈H₇₀O₅NS, F. 79°. — 16, 10, C₄₀H₈₃O₅NS, F. 82°. — 1, 12, C₂₉H₅₁O₅NS, F. 87°. — 12, 12, C₄₀H₈₃O₅NS, F. 53°. — 14, 12, C₄₂H₈₉O₅NS, F. 63°. — 16, 12, C₄₄H₉₁O₅NS, F. 93°. — 1, 16, C₃₇H₇₇O₅NS, F. 99,5°. — Je 0,003 Mol N-Alkylthiamorpholin, -oxyd oder -dioxyd u. I wurden nach Vermischen mit 5 cm³ trockenem Toluol 4 Stdn. gekocht (Bad 160—170°). Der Vakuumdestillationsrückstand wurde aus II oder II u. etwas A. umgelöst u. gab *N,N*-Dialkylthiamorpholiniumalkylsulfat, S(CH₂CH₂)₂N(R)(R')⁺SO₄R'⁻: 12, 16, C₄₈H₉₉O₄NS₂, F. 160°. — 14, 16, C₆₀H₁₀₃O₄NS₂, F. 127°. — 16, 16, C₅₄H₁₀₇O₄NS₂, F. 86°. — *Thiamorpholinium-1-oxyde*, O(SCH₂CH₂)₂N(R)(R')⁺SO₄R'⁻: 12, 16, C₄₈H₉₉O₅NS₂, F. 124°. — 14, 16, C₆₀H₁₀₃O₅NS₂, F. 121°. — 16, 16, C₅₂H₁₀₇O₅NS₂, F. 126°. — 18, 16, C₅₄H₁₁₁O₅NS₂, F. 92°. — *Thiamorpholinium-1-dioxyde*, O₂S(CH₂CH₂)₂N(R)(R')⁺SO₄R'⁻: 12, 16, C₄₈H₉₉O₆NS₂, F. 71°. — 14, 16, C₆₀H₁₀₃O₆NS₂, F. 78°. — 16, 16, C₅₂H₁₀₇O₆NS₂, F. 117°. — 18, 16, C₅₄H₁₁₁O₆NS₂, F. 116°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3569. Okt. 1949. Easton, Pa., Lafayette Coll., u. Brooklyn, N. Y., St. Johns' Univ.)

LEUMSTEDT. 3272

Torsten Ekstrand, *Einige neue Phenothiazinderivate von pharmakologischem Interesse*. Folgende 10-Halogenacylphenothiazine werden aus Phenothiazin u. Halogenacylhalogeniden durch Erhitzen in Bzl. dargestellt: 10-Chloracetylphenothiazin, F. 115—116,5°. — 10-[α-Brompropionyl]-phenothiazin, F. 147,5—148,5°. — 10-[β-Chlorpropionyl]-phenothiazin, F. 142—143°. — 10-[α-Brom-n-butryl]-phenothiazin, F. 121—121°. — Diese Verbb. werden durch Erhitzen mit prim., sek. oder cycl. Aminen in Bzl. in auf 70° in die nachst. Alkylaminoacylphenothiazine übergeführt: 10-Dimethylaminoacetylphenothiazin, F. 114,5—116°. — 10-Diäthylaminoacetylphenothiazin, F. 58—59°. — 10-N-Piperidinoacetylphenothiazin, F. 164—165°. — 10-N-Cyclohexylaminoacetylphenothiazin, F. 124 bis 126°. — 10-[α-Diäthylaminopropionyl]-phenothiazin, F. 99,5—100,5°. — 10-[α-N-Piperidinopropionyl]-phenothiazin, F. 110—111°. — 10-[α-Dimethylamino-n-butryl]-phenothiazin, F. 98—99°. — 10-[α-Diäthylamino-n-butryl]-phenothiazinchlorhydrat, F. 203° (Zers.). — 10-[α-N-Piperidino-n-butryl]-phenothiazinchlorhydrat, F. 216° (Zers.). (Acta chem. scand. 3. 302—03. 1949. Södertälje, Schweden, Astra, Centrallabor.) K. FABER. 3272

W. Poethke, *Über die katalytische Oxydation der Glucose*. Vf. berichtet über Arbeiten, die von ihm u. anderen Mitarbeitern unter Leitung von C. Paal durchgeführt wurden u. die die katalyt. Oxydation von Alkoholen, Aldehyden u. Zuckern in Ggw. von fein verteiltem Pd behandeln. Das angewandte Alkali neutralisiert nicht nur die gebildeten Säuren, sondern übt außerdem noch eine begünstigende Wrkg. aus (vgl. POETHKE, Diss., Leipzig 1925). Vf. verwandte 0,01—0,1 g fein verteiltes Pd als Katalysator. Zum Alkalisieren der Glucose (I)-Lsgg. dienten NaOH, Barytwasser oder festes Ba(OH)₂. Bei Verwendung von Ba(OH)₂ erfolgt bereits während des Vers. eine Trennung der ein- u. zweibas. Säuren, da die Ba-Salze der zweibas. Säuren schwerlös. sind. Der Zusatz von NaOH oder Ba(OH)₂ bewirkte auch bei I eine erhebliche Begünstigung der Oxydation. Als erstes Oxydationsprod. entstand *Gluconsäure* (II). Bei größerer O₂-Aufnahme, als für Überführung der angewandten I in II erforderlich ist, ist neben Abbauprod. der II noch unveränderte I vorhanden. Die Oxydation der II erfolgt in alkal. Lsg. langsamer als die der I. Als Abbauprod. der II entstehen *Arabonsäure* (III), *Erythronsäure* (IV), *Weinsäure* (V), *Tartronsäure* (VI), *Oxalsäure* (VII) u. CO₂. Bei Vers., I vollständig zu CO₂ zu oxydieren, erfolgte die O₂-Aufnahme in Ggw. von Ba(OH)₂ nach Verbrauch von 4,63 Mol O₂ für 1 Mol I nur noch äußerst langsam. Das gleiche war der Fall bei einem Vers. mit NaOH nach Verbrauch von 4,34 Mol O₂. Oxydationsprod. waren hauptsächlich CO₂ u. VII, letztere ist bereits nach Verbrauch von ½ Mol O₂ nachweisbar. Bei der Oxydation von *Arabinose* verlief die Rk. wesentlich rascher. Auch III wird anscheinend leichter oxydiert als II. Neben HI wurden IV, V, VII u. CO₂ als Oxydationsprod. gefunden. Die zunächst gebildete II geht offenbar nicht durch weiteren Angriff der Oxydation an der prim. OH-Gruppe in *Zuckersäure* über, vielmehr erfolgt ein Abbau zu Säuren mit weniger als 6 C-Atomen:

III, IV, *Glycerinsäure* (VIII) u. *Glykolsäure*. Die beiden letzteren Säuren konnten nicht isoliert werden. Die aus der Glykolsäure entstehende VII ist ziemlich beständig. Bei II u. III konnte eine an der prim. OH-Gruppe angreifende Oxydation unter Erhaltung der C-Kette nicht beobachtet werden, doch tritt diese Rk. offenbar bei IV u. VIII ein. IV geht dabei in V u. durch Abbau derselben in VI über. HOLLE (Diss., Leipzig 1927) konnte auf direktem Wege zeigen, daß VI auch aus VIII entsteht. Er beobachtete auch den weiteren Abbau der VI zu VII. Nach obigen Rkk. müssen beim Abbau von I auf 1 Mol VII 4 Mol CO₂ entstehen u., da auch VII weiter oxydiert wird, müßten mehr als 4 Mol CO₂ auf 1 Mol VII gefunden werden. Es wurde jedoch viel mehr VII festgestellt, u. zwar betrug bei verschied. Verss. das mol. Verhältnis von CO₂ zu VII 2,33:1, 1,29:1 (1 Mol I → 2,06 Mol CO₂ u. 1,60 Mol VII) u. 1,47:1 (1 Mol I → 1,70 Mol CO₂ u. 1,16 Mol VII). Diese Verhältnisse können nur so erklärt werden, daß neben dem obigen stufenweisen Abbau unter Verkürzung der Kette um jeweils ein C-Atom auch Bruchstücke von 2 C-Atomen abgespalten werden, die in VII übergehen. Neben VII würde V entstehen, die weiter zu VII abgebaut werden kann. Der Abbau von I u. II ermöglicht die Entstehung aller 3 stereoisomeren Formen von V. Ein von der COOH-Gruppe der II ausgehender Abbau führt zur *Mesowinsäure*, ein Abbau vom entgegengesetzten Ende zur *d*-V u. Abspaltung beider endständiger Gruppen zur *l*-V. Die erhaltenen Ba- u. Ca-Salze scheinen Gemische zu sein u. es ist daher anzunehmen, daß der Abbau von II von beiden Enden her erfolgt. Bei der Oxydation von I entsteht zunächst II. Die weitere Oxydation von II verläuft nach folgenden Rkk.: Abbau einbas. Säuren unter Abspaltung von CO₂, Oxydation einbas. Säuren zu zweibas., Abbau zweibas. Säuren unter Abspaltung von CO₂, Abbau einbas. oder zweibas. Säuren unter Abspaltung von VII. (Formeln, Tabellen u. Verss. s. Original.) (Pharmazie 4. 214—19. Mai 1949. Leipzig.) AMELUNG. 3400

A. B. Foster, W. G. Overend, M. Stacey und L. F. Wiggins, *Methansulfonylderivate der d-Galaktose*. An Hand einiger Dimethansulfonylderivv. der d-Galaktose untersuchen Vff. das Verh. dieser Verbb. beim Erhitzen mit NaJ in trockenem Aceton. Dabei zeigt sich, daß bzgl. der Leichtigkeit des Austausches gegen J zwischen prim. p-Toluolsulfonyl- u. Methansulfonylgruppen kein grundsätzlicher Unterschied besteht u. ferner, daß andere Gruppen, z. B. ein 3,4-Isopropylidenrest, eine schützende Wrkg. auf die p-Toluolsulfonyl- bzw. Methansulfonylgruppe am C-Atom 6 ausüben; mit NaJ findet nur ein geringer Umsatz (ca. 10%) statt, während nach Abspaltung des Isopropylidenrestes eine quantitative Umsetzung erfolgt. In einer tabellar. Übersicht sind die Ausbeuten an den entsprechenden Na-Salzen bei der Rk. mit NaJ verschied. p-Toluolsulfonyl- u. Methansulfonylderivv. der Galaktose unter gleichen Bedingungen zusammengefaßt.

Versuche: 3,4-Isopropyliden- α -methyl-d-galaktosid (I), C₁₀H₁₈O₆, aus d-Methylgalaktosid mit Aceton in Ggw. von konz. H₂SO₄, farbloser Sirup, Kp._{0,001} 145—155°; krist. beim Verreiben mit Leichtbenzin; $[\alpha]_D^{20} + 135^\circ$ (in Aceton). — 2,6-Dimethansulfonyl-3,4-isopropyliden- α -methyl-d-galaktosid (II), C₁₂H₂₂O₁₀S₂, aus I durch Einw. von Methansulfonylchlorid in Pyridin, F. 122—123° (wss. Methanol); $[\alpha]_D^{20} + 135,5^\circ$ (c = 0,68 in Pyridin). — 2,6-Diacetyl-3,4-isopropyliden- α -methyl-d-galaktosid, C₁₄H₂₂O₈, aus I mit Essigsäureanhydrid in Pyridin, strohfarbener Sirup, krist. beim Verreiben mit A., farblose Prismen aus A., F. 116—117°; $[\alpha]_D^{20} + 85,8^\circ$ (c = 1,31 in Aceton). — 2,6-Bis-[p-nitrobenzoyl]-3,4-isopropyliden- α -methyl-d-galaktosid, C₂₄H₂₄O₁₂N₂, aus I u. p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin, Prismen aus Aceton, F. 171—173°; $[\alpha]_D^{20} + 58,8^\circ$ (c = 1,31 in Aceton). — 2,6-Di-p-toluolsulfonyl-3,4-isopropyliden- α -methyl-d-galaktosid (III), aus I mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, F. 147—148° (wss. A.); $[\alpha]_D^{18} - 111,5^\circ$ (in Pyridin). — 2,6-Dimethansulfonyl- α -methyl-d-galaktosid (IV), C₉H₁₆O₁₀S₂, aus II durch Kochen mit methanol. HCl (wasserfrei), F. 145—146° (Methanol); $[\alpha]_D^{20} + 110^\circ$ (in Pyridin); gleich gute Ausbeute beim Kochen mit wss.-methanol. HCl. — 2,6-Di-p-toluolsulfonyl- α -methyl-d-galaktosid, aus III durch Kochen mit methanol. HCl, F. 148—149° (Methanol); $[\alpha]_D^{20} + 63,2^\circ$ (in Pyridin). — 2-Methansulfonyl-3,6-anhydro- α -methyl-d-galaktosid (V), C₈H₁₄O₇S, durch 2std. Behandlung von IV mit n-alkoh. NaOH bei 65—70°, farblose Stäbchen aus A., F. 142—143°; $[\alpha]_D^{20} + 88^\circ$ (in Pyridin). Bei 5std. Einw. von NaJ in Aceton auf V bei 110—115° keine Bldg. von NaSO₃CH₃. Nach 40 Stdn. ebenfalls keine Reaktion. — 2,4-Dimethansulfonyl-3,6-anhydro- α -methyl-d-galaktosid (VI), C₉H₁₆O₉S₂, a) aus 3,6-Anhydro- α -methyl-d-galaktosid (HAWORTH, C. 1941. I. 3374) mit Methansulfonylchlorid in Pyridin, feine Nadeln aus A., F. 112—114°; $[\alpha]_D^{20} + 62,3^\circ$ (c = 0,71 in Pyridin); b) aus V mit Methansulfonylchlorid in Pyridin, F. 113—114°. Bei 5std. Behandlung von VI mit NaJ in Aceton keine Bldg. von NaSO₃CH₃. — 2-Methansulfonyl-6-jod- α -methyl-6-desoxy-d-galaktosid (VII), aus IV durch 30std. Behandlung mit NaJ in Aceton bei 115°, Sirup; Ausbeute an NaSO₃CH₃: 96,4% (eine Methansulfonylgruppe). — 2-Methansulfonyl-3,6-anhydro- α -methyl-d-galaktosid, durch Erwärmen von VII mit alkoh. nNaOH auf 70—75°, F. 142—143°. — 6-Methansulfonyl-d-galaktosedibenzylmercaptal, C₂₁H₂₅O₇S₃,

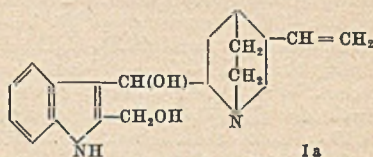
durch Abspaltung der Isopropylidenreste aus 1.2;3.4-Diisopropyliden-6-methansulfonyl-d-galaktose (VIII) mit 75% ig. Essigsäure bei 80°. Anschließendende Behandlung des resultierenden Sirups mit Benzylmercaptan u. konz. HCl, feine Nadeln aus A.-Aceton, F. 129 bis 130°; $[\alpha]_D^{20}$ -16,9° (in Pyridin). — 6-Methansulfonyl-d-galaktosedithylmercaptal, C₁₁H₂₄O₇S₂, analog, F. 111—112°; $[\alpha]_D^{21}$ +7,2° (c = 1,11 in Pyridin). — 6-p-Toluolsulfonyl-1.2;3.4-diisopropyliden-d-galaktose (IX), aus 1.2;3.4-Diisopropyliden-d-galaktose mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin, 4—5 Stdn. bei 60°, F. 89—91° (Methanol); $[\alpha]_D$ -63,4° (in Chlf.), -54,5° (in Aceton). — 1.2;3.4-Diisopropyliden-6-jod-6-desoxy-d-galaktose, a) durch 40std. Behandlung von VIII mit NaJ in Aceton bei 130—135°; 93% Ausbeute an NaSO₃CH₃, F. 72° (Methanol); $[\alpha]_D^{20}$ -45,9° (c = 1,42 in Aceton), -51,7° (c = 1,16 in Chlf.); b) durch 20std. Behandlung von IX mit NaJ in Aceton bei 165°; 91% Ausbeute an NaSO₃·C₆H₅·CH₃. — 3.4-Isopropyliden-d-galaktal (X), C₉H₁₄O₄, durch 5tägiges Schütteln von d-Galaktal mit Aceton u. ZnCl₂, farbloser Sirup, $Kp_{0,1}$ 110—112°; n_D^{20} 1,4814; krist. aus Leichtbenzin in farblosen Nadeln, F. 41—43°; $[\alpha]_D^{20}$ +13,8° (c = 1,62 in Aceton). — 6-p-Toluolsulfonyl-3.4-isopropyliden-d-galaktal, C₁₆H₂₀O₆S, aus X mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, farblose Nadeln aus Methanol, F. 81—83°; $[\alpha]_D^{24}$ +22° (in Chlf.). — 6-Methansulfonyl-3.4-isopropyliden-d-galaktal, C₁₀H₁₆O₆S, aus X. Linge farblose Nadeln aus wss. Methanol, F. 131—133° (Sintern bei 98—99°); $[\alpha]_D^{20}$ +16,3° (c = 1,6 in Aceton). (J. chem. Soc. [London] 1949. 2542—46. Okt. Edgbaston, Birmingham, Univ., A. E. Hills Laborr.)

MATSCHKE. 3400

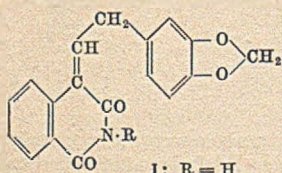
K. S. Kirby, *Chinamin*. 3. Mitt. *Isochinamin*. (2. vgl. C. 1946. I. 1240.) *Chinamin* (I), für welches auf Grund der bisherigen Abbauvers. die Konst. Ia anzunehmen ist, wird durch Erhitzen mit Amylalkoh. KOH zu *Isochinamin* (II), C₁₀H₂₄O₂N₂, F. 211—213°, $[\alpha]_D$ -424° (n/10 H₂SO₄), umgelagert, einer gelben, in saurer oder alkoh. Lsg. grün fluoreszierenden einsäurigen tert. Base (*Hydrochlorid*, C₁₀H₂₄O₂N₂·HCl, F. 227 bis 228°; *Chlormethylat*, C₁₀H₂₄O₂N₂·CH₂Cl·2H₂O, F. 145—147°, $[\alpha]_D$ -16,8° (CH₃OH); *Jodmethylat*, F. 165—166°), die im Gegensatz zu I beim Kochen mit verd. Essigsäure keine Toxinspaltung erleidet. II bildet ein harziges *Nitrosoderiv.*, das als gelbe *p-Nitrobenzoylverb.*, C₂₆H₂₆O₆N₄, F. 155—156°, kristallisiert. Bei der Hydrodrierung mit Pd-BaSO₄ geht II in gelbes *Dihydroisochinamin* (III), C₁₀H₂₆O₂N₂, F. 202 bis 204°, über, welches neben einer isomeren *Verb.* C₁₀H₂₆O₂N₂, F. 204°, auch aus Dihydrochinamin durch Erhitzen mit Amylalkoh. KOH erhalten wird. Durch Acetanhydrid, Benzoylchlorid oder unter den Bedingungen der OPENAUER-Oxydation (Aluminiumphenolat + Cyclohexanon in Xylol) wird II unter Wasserabspaltung in gelbes *Anhydroisochinamin* übergeführt (*Hydrogensulfat*, C₁₀H₂₂ON₂·H₂SO₄, F. 246—247°, $[\alpha]_D$ +128,3° (W.); *Sulfat*, (C₁₀H₂₂ON₂)₂·H₂SO₄·7H₂O, F. 302—304° Zers.; *Pikrat*, C₁₉H₂₂ON₂·C₆H₃O₇N₃, F. 232—234°, $[\alpha]_D$ +77,6° (Aceton); III liefert analog *Dihydroanhydroisochinamin* (*Hydrogensulfat*, F. 236—238°; *Sulfat*, (C₁₀H₂₄ON₂)₂·H₂SO₄·7H₂O, F. 315—317°, beide gelb.) Bei der Zinkstaubdest. von II wie von I wird 2.3-Dimethylindol (*Pikrat*, F. 153°) erhalten. Beim Erhitzen auf 230—240° in N₂ spalten II u. III Acetaldehyd ab (identifiziert als Dimedonverb., C₁₆H₂₈O₄, F. 139°), während I hierbei Formaldehyd liefert. Im Gegensatz zu I enthält II eine C-CH₃-Gruppe; die Vinylseitenkette ist in II wahrscheinlich noch vorhanden. Apochinamin wird durch Amylalkoh. KOH nicht verändert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 735—37. März. London N.W. 1, Wellcome Laborr. of Tropical Medicine.)

BOIT. 3500

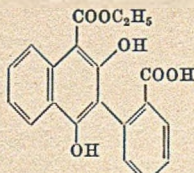
H. S. Forrest, R. D. Haworth, A. R. Pinder und T. S. Stevens, *Versuche zur Synthese der Chelidoniumalkaloide*. Homopiperonal wird mit Homophthalimid zu *Homopiperonyldenhomophthalimid* (I), F. 195—198°, mit N-Methylhomophthalimid zu *Homopiperonyliden-N-methylhomophthalimid* (II), C₁₉H₁₅O₄N, F. 119—130°, kondensiert. I u. II lassen sich nicht zu einem Benzophenanthridinderiv. cyclisieren. — Homophthalsäureäthylester liefert mit Na in Ae. eines der beiden möglichen *Lactone der 1.3-Dioxy-4-carbäthoxy-2-phenylnaphthalin-2'-carbonsäure* (III), C₂₀H₁₄O₆, F. 181° (*p-Nitrobenzoat*, C₂₇H₁₇O₈N,



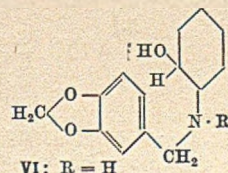
Ia



I: R = H

II: R = CH₃

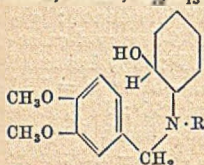
III



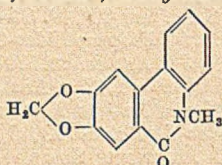
VI: R = H

VII: R = CH₃

F. 284°; *Methyläther*, C₂₁H₁₆O₆, F. 150°), welches bei der Zn-Staub-Dest. einen von dem erwarteten 2-Phenylnaphthalin verschied. *KW-stoff* C₁₈H₁₂, F. 173° liefert (*Trinitrobenzolat*, C₁₆H₁₂·C₆H₃O₆N₃, hellorange, F. 138—140°; *Pikrat*, C₁₆H₁₂·C₆H₃O₇N₃, orange, F. 104—114°). — *o-Phenacylbenzoesäure* (vgl. GRAEBE u. TRÜMPY, Ber. dtsch. chem. Ges. 31. [1898.] 377), F. 160°; *2,4-Dinitrophenylhydrazon*, C₂₁H₁₆O₆N₄, orange, F. 224 bis 225°; *Oxim*, C₁₈H₁₃O₃N, F. 132°; *Methylester* (IV), C₁₆H₁₄O₃, F. 114°. — *o-Carbomethoxybenzylcyclohexan* (V), C₁₀H₂O₂N, F. 47—48°.



VIII: R = H

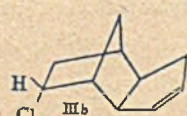
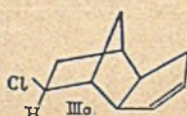
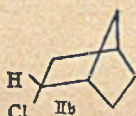
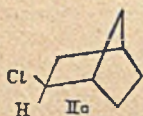
IX: R = CH₃

XI

HCHO, F. 63°; *Hydrochlorid*, C₁₅H₂₂O₃NCl, F. 160—161°; liiert beim Vers. der Cyclisierung mit POCl₃ *2-[3',4'-Methylenedioxybenzyl]-methylaminocyclohexylchloridhydrochlorid*, C₁₅H₂₁O₂NCl₂, F. 124—125°. — *2-[3',4'-Dimethoxybenzyl]-aminocyclohexanol* (VIII), C₁₅H₂₃O₃N, aus Dimethoxybenzylamin u. Cyclohexenoxyd, F. 90°; *Hydrochlorid*, C₁₅H₂₄O₃NCl, F. 166°; *Diacylderiv.*, C₁₅H₂₁O₃N(COCH₃)₂, Kp._{0,005} 180—220°, liiert mit NaOCH₃ das *N-Acetylderiv.*, C₁₆H₂₂O₃N(COCH₃), Kp._{0,005} 180—190°. — *2-[3',4'-Dimethoxybenzyl]-methylaminocyclohexanol* (IX), C₁₆H₂₅O₃N, F. 66°; *Hydrochlorid*, C₁₆H₂₆O₃NCl, F. 186—187°; keine der Verb. VI—IX läßt sich cyclisieren. — *2-Nitro-4',5'-methylenedioxybenzylmethylanilid* (X), C₁₅H₁₂O₅N₂, aus 2-Nitro-4,5-methylenedioxybenzoylchlorid u. Methylanilin, F. 145°. — *2'-Amino-4',5'-methylenedioxybenzomethylaminilid*, C₁₅H₁₄O₅N₂, aus vorst. Verb. durch katalyt. Hydrierung, F. 166°. — *6,7-Methylenedioxy-10-methylphenanthridon* (XI), C₁₅H₁₁O₃N, aus vorst. Verb. durch Diazotierung, F. 238° (vgl. KONDO u. UYEO, Ber. dtsch. chem. Ges. 68. [1935.] 1756). — *2'-Nitro-4',5'-methylenedioxybenzomethyl-1-naphthalid*, C₁₆H₁₄O₅N₂, analog dargestellt wie X, F. 186°. — *2'-Amino-4',5'-methylenedioxybenzomethyl-1-naphthalid*, C₁₆H₁₆O₅N₂, aus vorst. Verb. durch Hydrierung, F. 170°, läßt sich nicht cyclisieren; *Acetylderiv.*, F. 196°. — *2'-Nitro-4',5'-methylenedioxybenzylmethylanilin*, C₁₅H₁₄O₄N₂, aus Nitromethylenedioxybenzylchlorid u. Methylanilin, gelb, F. 94°. — *2'-Amino-4',5'-methylenedioxybenzylmethylanilin*, C₁₅H₁₆O₄N₂, aus vorst. Verb. durch Hydrierung, F. 118°. — *2'-Nitro-4',5'-methylenedioxybenzylmethyl-1-naphthylamin*, C₁₉H₁₆O₄N₂, aus Nitromethylenedioxybenzylchlorid u. Methyl-1-naphthylamin, gelb, F. 133°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 1311—13. Mai. Glasgow u. Sheffield, Univ.)

BOIT. 3500

John D. Roberts, L. Urbanek und Rose Armstrong, *Die Chlorierung von Bicyclo-[2.2.1]-heptan (Norborynlan)*. *Bicyclo-[2.2.1]-heptan* liefert beim Kochen mit 2O₂Cl₂ in CH₂Cl₂ in Ggw. von Benzoylperoxyd Mono- u. Dichlorprodd. (*Dichlorverb.*, C₇H₁₀Cl₂, Kp.₇₄ 122—123°). Die Fraktion des Monochlorprod. (I) besitzt prakt. dieselben physikal. Eigg. (Kp.₇₄ 88—89°; n_D²⁵ 1,4824; D₄²⁵ 1,061) u. das gleiche Infrarotabsorptionsspektr. wie ein durch Addition von HCl an Norbornylen (*Bicyclo-[2.2.1]-2-hepten*) erhaltenes *Norborylchlorid* (*2-Chlorbicyclo-[2.2.1]-heptan*) (II) (vgl. SCHMERLING, C. 1947. 1274). I u. II geben bei Solvolyse in wss. A. nahezu die gleichen Geschwindigkeitskonstanten, wobei I etwas langsamer reagiert u. mit fortschreitender Rk. eine Abweichung von der Kinetik 1. Ordnung zeigt. Hieraus ist auf die Ggw. einer geringen Menge (5%) eines reaktionsträgeren Chlorids zu schließen. Wird I mit wss. Aceton gekocht, so reichert sich das reaktionsträgere Chlorid im nicht in Rk. getretenen Anteil an. — Die solvolyt. Reaktionsfähigkeit von II ist 9 mal größer als die von *Cyclopentylchlorid* in 80% ig. A. bei 85°, während das ähnlich aufgebaute *Chloridihydro-exo-dicyclopentadien* (III) nach ERUSON u. RIENER (C. 1945. II. 476 u. 1947. 455) sehr reaktionsträge ist. Die Konfiguration (IIa u. b; IIIa u. b, Lage der Doppelbindung ist unsicher)

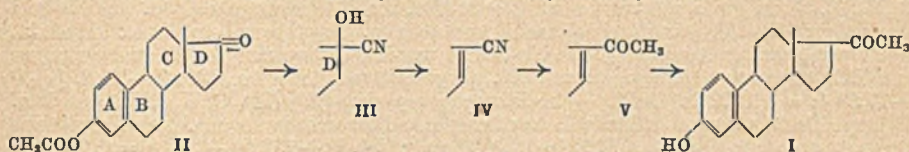


der Cl-Atome in II u. III bzgl. der Methylenebrücke ist unbekannt u. kann möglicherweise die Unterschiede zwischen II u. III hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit bewirken. Ist jedoch II ein Gemisch der exo- u. endo-Form, so müssen diese sehr ähnliche solvolyt.

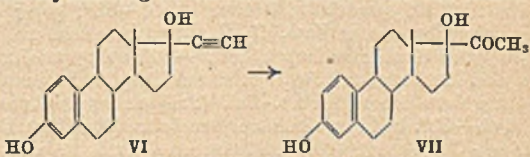
Geschwindigkeitskonstanten besitzen, da die Solvolyse von II dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung noch bei 90% ig. Umsatz folgt. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3049—51. Sept. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technology.)

CORTE, 3550

Léon Velluz und Georges Muller, *Dem Östron verwandte Methylketone*. (Vgl. C. 1949. II. 77.) Vff. stellen das 3-Oxy-17(β)-aceto-Δ^{1,3,5(10)}-östratrien (I), ausgehend vom Östron-acetat (II), her. Der Weg ist folgender: II → Cyanhydrin (III) → ungesätt. Nitril (IV) → ungesätt. Ketimin → ungesätt. Methylketon (V) → Hydrierung zu I. Das von GOLDBERG



u. STUDEF (C. 1941. II. 1970; 1942. I. 2998) festgestellte Isomerengemisch von III wurde gleichfalls gefunden, im Gegensatz zu diesen gelang jedoch nur die Reindarst. eines einzigen Isomeren (F. 197°), bei dessen Hydrierung IV erhalten wurde. — In der Arbeit wird ferner die Herst. von 3.17(β)-Dioxy-17(α)-aceto-Δ^{1,3,5(10)}-östratrien (VII) durch Hydratation von Äthylacetat (VI) durch Hydratation von Äthylacetat (VI) mit Hilfe einer Hg-Komplexverb. als Katalysator (GOLDBERG u. Mitarbeiter, C. 1943. II. 232) beschrieben. — I u. VII



geben die klass. Farb-Rkk. (bes. KOBER), sie reagieren aber nicht mit m-Dinitrobenzol u. o-Nitrobenzaldehyd (zur einfachen Unterscheidung vom Östron). Sie zeigen ein Absorptionsmaximum im UV bei 2800 Å.

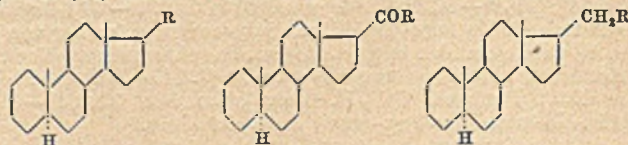
Versuche (alle FF. im MAQUENNE-Block): II, F. 125—126°; $[\alpha]_D^{20}$ 138° ± 2° (c = 1%; CHCl₃). — 3-Acetoxy-17-oxy-17-cyan-Δ^{1,3,5(10)}-östratrien (III), C₂₁H₂₅O₃N, aus II, Essigsäure u. KCN durch 24std. Rühren, Kristalle aus Äthylacetat, F. 197—198°; $[\alpha]_D^{21}$ + 21° ± 2° (c = 0,5%; CHCl₃); 65% (Ausbeute); aus den Mutterlaugen wird ein Gemisch des zweiten Isomeren u. II, F. ca. 145°, gewonnen. — 3-Acetoxy-17-cyan-Δ^{1,3,5(10),16}-östratetraen (IV), C₂₂H₂₅O₃N, aus III in Pyridin u. POCl₃ durch ½std. Erhitzen auf 150°, Kristalle aus A., F. 114—115°; $[\alpha]_D^{20}$ + 72° ± 2° (c = 0,5%; CHCl₃); 55%. — 3-Oxy-17(β)-aceto-Δ^{1,3,5(10),16}-östratetraen (V), C₂₀H₂₄O₂, aus IV u. Methyl-MgBr wird durch 24std. Kochen unter Rückfluß das Ketimin hergestellt, daraus mit Essigsäure u. 10% W. durch 15 Min. Erhitzen auf dem Wasserbade V, Kristalle aus Aceton, F. 256°; $[\alpha]_D^{20}$ + 115° ± 4° (c = 0,2%; CHCl₃); 50%. — I, C₂₀H₂₆O₂, durch Hydrierung von V in alkoh. Lsg. mit RANEY-Ni, Kristalle aus A., F. 254°; $[\alpha]_D^{20}$ + 151° ± 2° (c = 0,5%; CHCl₃); 90%. Benzolat, F. 170—172°; $[\alpha]_D^{20}$ + 110° ± 2° (c = 1%; CHCl₃). Acetat, F. 108°. Semicarbazon, F. 260°. — VII, C₂₀H₂₆O₃, aus VI [F. 182°; $[\alpha]_D^{20}$ + 1° ± 1° (c = 1%; Dioxan)] in A. durch 10tägiges Kochen unter Rückfluß mit einem Katalysator aus gelbem Hg-Oxyd u. p-Toluolsulfamid, Kristalle aus Bzl., F. 216° dann 244°; $[\alpha]_D^{20}$ + 35° ± 2° (c = 0,5%; Aceton); 55%. Oxim, C₂₀H₂₇O₃N, F. 168° dann 213°. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 166—68. Jan./Febr. 1950. Services scientifiques Roussel-Uclaf.)

ROTTER, 3750

R. Casanova und T. Reichstein, 17-Isoallopregnan. Steroide, 1. Mitt. Die aus dem n. Ätioallocholansäuremethylester (VI) durch Verseifung gewonnene 17-Isoätioallocholansäure (IX) wurde über das Säurechlorid in 21-Diazo-17-isoallopregnanon-(20) (XIV) u. dieses über den 17-Isoallopregnansäure-(21)-methylester (XVI) in 17-Isoallopregnansäure-(21) (XV) übergeführt.

Red. von XVI mit LiAlH₄ lieferte 21-

Oxy-17-isoallopregnan (XVII), das durch Eliminierung der OH-Gruppe in 17-Isoallopregnan (XVIII) übergang. Aus n. Ätioallocholansäure (V) wurde über das 21-Diazoallopregnanon (II) die bekannte Allopregnansäure-(21) (III) erhalten, die sich analog in Allopregnan (XIII) überführen ließ.



V R = COOH

IX R = OH

XV R = COOH

VI R = COOCH₃XIV R = CHN₂XVI R = COOCH₃I R = CH₂OHXVII R = CH₂OHII R = CO·CHN₂XVIII R = CH₃VII R = CO·CH₂·O·CH₃(?)

Versuche (alle FF. korr., auf KOFLER-Block bestimmt; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$): *Ätioallocholansäuremethylester* (VI). 3- β -Acetoxyätiocholen-(5)-säuremethylester wurde mit PtO₂ in Eisessig hydriert. Aus Ae.-PAe., 3- β -Acetoxyätioallocholansäuremethylester, F. 150–152°. Mutterlaugen nach SORKIN u. REICHSTEIN (Helv. chim. Acta 29. [1946.] 1209) getrennt u. chromatographiert. Die 3ständige OH-Gruppe des als Hauptprod. anfallenden 3 β -Oxyätioallocholansäuremethylesters wurde nach PLATTNER u. FÜRST (C. 1944. II. 1280) entfernt. F. von VI 143–145°. — *17-Isoätioallocholansäure* (IX), C₂₀H₃₂O₂. VI in Methanol wurde mit Na 20 Min. am Rückfluß gekocht u. das Na-Salz abgesaugt; das Filtrat lieferte nach Ansäuern u. Ausäthern ein krist. Produkt. Nach wiederholter Ausfällung des Na-Salzes wurden die vereinigten Salzmutterlaugen mit HCl angesäuert (kongo) u. mit Ae. ausgeschüttelt. Aus Ae., F. 212–214°, $[\alpha]_D^{19} - 17,9^\circ$ ($c = 1,1772$ in Chlf.). — *21-Diazoallopregnanon-(20)* (II), C₂₁H₃₂ON₂. Aus V u. Thionylchlorid u. anschließende Behandlung mit Diazomethanlösung. Aus Äthyläther-Pentan, gelbliche Nadeln, F. 124–125° (Zers.); $[\alpha]_D^{20} + 152,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,7281$ in Chlf.). II wurde in absol. Methanol mit CuO unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung u. Chromatographieren gaben die mit Bzl.-Ac. (2:1) eluierten Fraktionen aus Methanol Kristalle vom F. 59–62°. Nach Hochvakuumdest. u. Umkristallisieren aus Pentan quadrat. Platten, F. 66–68°; $[\alpha]_D^{18} + 95,3^\circ \pm 1^\circ$ ($c = 1,9501$ in Chlf.). Mischprobe dieser Verb. C₂₂H₃₄O₂, wahrscheinlich VII, mit *Allopregnansäuremethylester* (IV) gab deutliche Depression. — *Allopregnansäure-(21)-methylester* (IV). a) Aus II in absol. Methanol mit Ag₂O u. einem Tropfen Formaldehydlösung. Nach Chromatographieren gaben die mit PAe.-Bzl. (3:1) eluierten Anteile aus Methanol farblose Kristalle, F. 48–50°. b) II in Methanol wurde mit Ag₂O im Bombenrohr 16 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach Chromatographieren lieferten die mit PAe.-Bzl. (3:1) eluierten Fraktionen IV vom F. 48–50°. Beide Esterproben gaben nach Animpfen mit dem nach PLATTNER u. Mitarbeitern (C. 1945. I. 422) dargestellten, bei 65° schm. Präparat lange Nadeln vom F. 64–66°. — *Allopregnansäure-(21)* (III), C₂₁H₃₄O₂, durch Verseifung von IV in Methanol mit KOH aus Ae.-PAe., F. 168–169°; $[\alpha]_D^{18} + 12,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,9718$ in Chlf.). — *21-Oxyallopregnan* (VIII), aus IV in absol. Ae. mit LiAlH₄. Nach Chromatographieren u. Eluieren mit Bzl.-Ae. (1:1), F. 150–153°. — *Allopregnan* (XIII), aus VIII nach PLATTNER u. Mitarbeitern (l. c.), aus Ae.-Methanol u. aus Aceton, F. 80–81°; $[\alpha]_D^{19} + 18,4^\circ \pm 1,5^\circ$ ($c = 1,6874$ in Chlf.). Misch-F. keine Depression. — *21-Diazo-17-isallopregnanon-(20)* (XIV), C₂₁H₃₂ON₂, aus IX mit Thionylchlorid u. Diazomethanlösung. Nach Chromatographieren gaben die mit PAe.-Bzl. u. Bzl. eluierten Anteile hellgelbe Kristalle, aus Ae.-PAe. umkristallisiert, F. 148–149° (Zers.); $[\alpha]_D^{16} - 115,2^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,1202$ in Chlf.). — *17-Isoallopregnansäure-(21)-methylester* (XVI). XIV in absol. Methanol mit Ag₂O im evakuierten Bombenrohr 13 Stdn. auf 100–105° erhitzt. Nach Chromatographieren u. Eluieren mit PAe.-Bzl. (1:1) farbloses, nicht krist. Produkt. — *17-Isoallopregnansäure-(21)* (XV), C₂₁H₃₄O₂, durch Verseifen von XVI mit KOH in Methanol. Aus Ae.-PAe. rhomb. Plättchen, F. 186–188°; $[\alpha]_D^{17} - 23,4^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,111$ in Chlf.). — *21-Oxy-17-isallopregnan* (XVII), C₂₁H₃₆O, aus XVI mit LiAlH₄. Aus Ae.-PAe. lange Spieße, F. 121–123°; $[\alpha]_D^{22} - 30,3^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,0898$ in Chlf.). — *17-Isoallopregnan* (XVIII), C₂₁H₃₈. XVII in absol. Pyridin wurde mit p-Toluolsulfochlorid 16 Stdn. bei 18° stehen gelassen. Rohes Tosylat mit Aceton u. NaJ 15 Stdn. im Bombenrohr auf 160° erhitzt. Das rotbraune Öl wurde in absol. A. gelöst, mit 5% ig. methanol. KOH versetzt u. mit RANEY-Ni hydriert. Nach Ausschütteln mit Pentan wurde chromatographiert u. die mit Pentan eluierten Anteile mit Methanol überschießt u. bei –15° stehen gelassen. Sublimation u. Umkristallisation aus Ae.-Methanol u. aus Aceton gaben Nadeln, F. 57 bis 58°; $[\alpha]_D^{18} - 32,8^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 1,4639$ in Chlf.). — *17 β -Oxymethylandrostan* (I), C₂₀H₃₄O. VI in absol. Methanol gelöst, mit Na versetzt u. weiter wie bei IX verfahren. Außer V u. VI wurde ein Neutralprod. isoliert, das chromatographiert, mit Bzl.-Ac. eluiert u. aus Ae. durch Einengen lange Nadeln vom F. 147–148° gab; $[\alpha]_D^{20} + 3,7^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 0,5442$ in Chlf.). I gab mit CrO₃ V. (Helv. chim. Acta 32. 647–56. 2/5. 1949. Basel, Bürger-spit.-Notlabor. der Org.-chem. Anst. der Univ.)

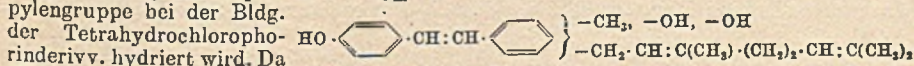
SCHOBBE. 3750

Alistair M. Stephen, *Die chemische Konstitution des Flechten-(Mimosen-)Tannins*. 1. Mitt. Die bisher aufgestellten Formeln für die Tannine der *Acacia mollissima*, für deren Aufbau von RUSSELL (C. 1934. I. 3850) u. von FREUDENBERG (C. 1934. II. 782) eine Verb. des Catechintyps mit 15 C-Atomen angenommen wird, werden vom Vf. als unbewiesen dargestellt u. einer näheren Unters. unterworfen. Flechtenrinde sowie auch der handelsübliche Flechtenextrakt enthalten 80% Tannine vom Mol.-Gew. ca. 2000, 10% Nichttannine u. 10% Feuchtigkeit. Das uneinheitliche Material ergibt nach oxydativem Abbau *Resorcin*, *Gallussäure* u. *Styphninsäure*, vom Tannin stammend. Aus dem methylierten Tannin werden auf diese Weise *Veratrumsäure* u. *O-Tri-methylgallussäure* erhalten. Entgegen den Angaben RUSSELLS ist *Phloroglucin* nicht

gefunden worden. In der aufgestellten Summenformel, C₁₅H₁₄O_{6,5}, kommen 4,25—4,5 O-Atome auf OH-Gruppen; der Rest gehört möglicherweise Ätherbindungen an. 4—5 H-Atome sind durch Br ersetzbar.

V e r s u c h e: Das Ausgangsmaterial wurde aus getrocknetem, zerkleinerter Flechtenborke mit kaltem W. extrahiert u. aus dem rotbraunen Sirup das Tannin ausgesalzen, getrocknet, mit Aceton extrahiert u. der Extrakt bei 125° getrocknet. Auf Grund der unterschiedlichen Wachstumsbedingungen von *Acacia mollissima* aus Südafrika schwankte die Zus. des Tannins zwischen C 57,4—62,3% u. H 4,7—5,0%. Die acetonlös. Anteile des handelsüblichen Extraktes glichen denen aus Rinde. — Die *Tanninacetate* aus getrocknetem Tannin, Essigsäureanhydrid u. Pyridin oder wasserfreiem NaOOCCH₃ hatten einen schwankenden OAc-Geh. bis zu 41,0% (Tannin durch Elektrodialyse gereinigt). Nach fraktioniertem Fällen der Acetate mit Essigsäure verschied. Konz. wiesen die am leichtesten lösl. Anteile den höchsten OAc-Geh., aber das kleinste Mol.-Gew. u. die am schwersten lösl. Anteile den geringsten OAc-Geh. u. das höchste Mol.-Gew. auf. — 60 g Tannin wurden in CH₃OH-Lsg. mit 51 cm³ Methylsulfat unter N₂ u. 30 g KOH wiederholt methyliert, in gekühlte verd. H₂SO₄ gegossen u. filtriert. Durch nachträgliche Behandlung der *methylierten Tannine* mit Ag₂O u. CH₃J in CH₃OH konnte ein OCH₃-Geh. von 36,5% erreicht werden. Durch Acetylieren der methylierten Substanzen fand geringe Demethylierung statt. — Die methylierten Tannine konnten durch 3std. Erwärmen mit 5% ig. wss. KMnO₄-Lsg. zu einem geringen Teil zu *Veratrumssäure*, C₆H₁₀O₄, F. 176,5 bis 178°, u. *O-Trimethylgallussäure*, F. 166°, oxydiert werden, daneben wurden Harze u. 30% Ae.-unlös. Bestandteile gebildet. — Durch Erhitzen des Tannins mit der 8fachen Menge NaOH u. KOH auf 240° wurde die beste Ausbeute an Ae.-lös. Prodd. erhalten, bestehend aus *Gallussäure*, C₇H₆O₅·H₂O, F. 225°, 3½% *Resorcin*, F. 108—109°, u. neutralen Stoffen. Flüchtige oder in Trichloräthylen lösl. Substanzen wurden nicht gefaßt, zum Unterschied vom Lignin, in dem die aromat. Anteile in anderer Bindung vorliegen. — Durch Behandeln mit 5N HCl gibt Tannin ein in kaltem W., A. u. CH₃COOH unlös., sowie in heißem W. u. sd. Pyridin lösl. Kondensationsprodukt. Tannin wird mit trockenem HCl in CH₃OH zu 2% methyliert. Oxydation mit 3n HNO₃ führte zu 4 Teilen (COOH)₂·2H₂O u. 1 Teil *Styphninsäure*, C₆H₃O₆N₃, F. 174—175°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3082—85. Dez. Grahamstown, South Africa, Leather Industries. Res. Inst.) FAASS. 3900

J. R. Nunn und W. S. Rapson, Das Phenolharz des Holzes von Chlorophora excelsa (Benth. und Hook f.). Das Holz der *Chlorophora excelsa*, bekannt als Teak-Holz, ist beständig gegen Fäulnis u. Insekten, verursacht Hautreizungen u. verzögert das Trocknen von Lacken, vermutlich infolge des Geh. an einem Antioxydationsmittel. Die Äthylalkohol- u. Acetonextrakte ergeben beim Fällen mit W. ein hellbraunes Pulver, aus dem ein von GRUNDON u. KING (Nature [London] 163. [1949.] 564) *Chlorophorin* (I) benannter Phenolkörper in amorphem Zustande erhalten wurde, der reines *Tetraacetat* (II), *Tetra-benzoat* (IIa) u. einen *Tetramethyläther* (III), entsprechend C₂₂H₂₆(OH)₄ für I ergibt. Bei der Zinkstaubdest. von I entsteht Resorcin, das auch neben citronellolartig riechenden Dämpfen bei der Alkalischmelze gebildet wird. Da III Br₂, III u. II 3 Moll. H₂ unter Bldg. von Hexahydrochlorophorin aufnehmen, besteht I vermutlich aus zwei Dioxybenzolringen, die durch eine 3 Doppelbindungen enthaltende KW-stoff-Kette verbunden sind. Vgl. der Absorptionsspektren des *Hexahydrochlorophorintetramethyläthers* (IV) u. des *n-Hexylresorcindimethyläthers* (V) bestätigen diese Annahme, wenn für letzteres das doppelte Mol.-Gew. berechnet wird. Die Bindung eines der Dioxybenzolringe ergibt sich aus der Bldg. von 2,4-Dimethoxybenzaldehyd bei der Oxydation von III mit KMnO₄ oder O₃. Der andere aromat. Ring enthält eine reaktive Stelle, weil IV in CCl₄ unter Aufnahme von 2 Moll. Br₂ zu *Dibromhexahydrochlorophorintetramethyläther* unter Bedingungen bromiert werden kann, unter denen V 1 Mol. Br₂ aufnimmt. Aus diesem 2. aromat. Ring entsteht bei der Einw. von O₃ auf II eine *Dicarbonensäure* C₆H₄O₆. Die Oxydation von I u. II ergibt Aceton, Malonsäure u. qualitativ Lävulin- u. Bernsteinensäure. Aus diesen Beobachtungen u. denen von GRUNDON u. KING (l. c.) schließen Vff., daß der aliphat. Bestandteil des I (CH₃)₂C:CH·(CH₂)₂·C(CH₃):CH·CH₂— ist u. daß vorzugsweise die Doppelbindung der Isopropylengruppe bei der Bldg. der *Tetrahydrochlorophorinderiv.* hydriert wird. Da

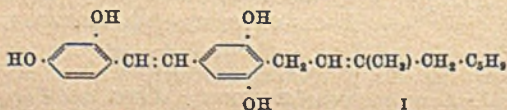


III beständig gegen Maleinsäureanhydrid sowie Na u. A. ist, enthält es keine konjugierten Doppelbindungen, so daß eine Verschiebung einer Doppelbindung bei der Hydrierung unwahrscheinlich ist. Vff. bestätigen daher die Annahme von GRUNDON u. KING, daß I ein Analoges des *Pinosylbins* (vgl. ERDTMANN, C. 1939. II. 2728) von obenst. Teilstruktur ist.

V e r s u c h e: *Chlorophorin* (I), C₂₂H₃₀O₄, durch Extraktion von Mehl oder Spänen, höchste Ausbeuten mit PÄe. 1,3%, mit A. 10,3%, mit Aceton 0,34%. Aus den Extrakten

wurde I durch W. gefällt, aus wss. Äthylenglykol Rosetten feiner Nadeln, wahrscheinlich mit Kristallglykol. I ist unlösl. in nichtpolaren Lösungsmitteln u. in NaHCO₃-Lsg., lösl. in polaren oder hydroxyhaltigen Lösungsmitteln sowie in Na₂CO₃- u. NaOH-Lsg., aus denen es mit W. bzw. Säuren unverändert wieder ausgefällt wird. — Oxydation von I mit HNO₃ gibt Oxalsäure, mit wss. KMnO₄ Aceton u. Oxalsäure (u. Geruch nach Essigsäure). Alkalischemelze an der Luft ergibt Resorcin u. Geruch nach Citronellol. O₃ ergibt nach der Behandlung des Ozonids mit H₂O₂, Kochen mit verd. H₂SO₄ u. Dest. Fraktion A (Kp.₆₅₀ 192—200°) u. B (Kp.₆₅₀ 200—225°). Aus A entsteht nach dem Verseifen Malonsäure, aus B bei gleicher Behandlung ein vermutlich wegen der Anwesenheit von Bernsteinäure stärker fluoreszierendes Präparat. — Zn-Staub-Dest. von I führt zu einem nicht arom. KW-stoff (Kp.₆₅₀ 180°) u. Resorcin. — *Chlorophorintetraacetat* (II), C₂₂H₂₆(OOCCH₃)₄, aus I u. überschüssigem Essigsäureanhydrid, Nadeln aus A., F. 135°. — Oxydation von II mit Ozon ergab eine nicht näher untersuchte Säure C₉H₈O₆ (Kristalle, F. 293°) u. von hydrolysiertem II mit KMnO₄ Aceton u. Oxalsäure. — *Chlorophorintetraacetat* (IIa), aus I in Pyridin mit Benzoylchlorid, aus A. Nadeln, F. 164,5—165,5°. — *Chlorophorintetramethyläther* (III), aus I in Methanol mit Methylsulfat u. KOH-Lsg., Nadeln aus Methanol, F. 76—77°; keine Rk. mit Maleinsäureanhydrid in Benzol. Oxydation von III a) ergab mit KMnO₄ in Aceton als Hauptprod. *2,4-Dimethoxybenzaldehyd*, neben einer Säure C₁₁H₁₂O₆, aus wss. Essigsäure Prismen, F. 284° (Sublimation); b) mit O₃ in Eisessig + Chromsäure in W. *2,4-Dimethoxybenzaldehyd* u. *2,4-Dimethoxybenzoesäure*. — *Hexahydrochlorophorintetramethyläther* (VI), C₂₂H₃₂(OCH₂)₄, durch Schütteln von III in Äthylacetat mit H₂ in Ggw. von Pd-CaCO₃-Katalysator; aus Methanol Nadeln, F. 49—49,5°. Adsorptionsspekt. s. Original. — *Dibromhexahydrochlorophorintetramethyläther*, C₂₂H₂₄O₄Br₂, durch Bromieren von VI in CCl₄; aus A. Prismen, F. 75°. — *Hexahydrochlorophorintetraacetat*, C₃₃H₄₄O₈, aus III sowie VI; aus A. feine Nadeln, F. 60—60,5°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3151—55. Dez. Pretoria, Forsch.-Labor., u. Kapstadt, Univ.) GROHN. 3900

F. E. King und M. F. Grundon, *Die Konstitution des Chlorophorins, eines Bestandteils des Iroko, des Nutzholzes der Chlorophora excelsa*. 1. Mitt. Extraktion des Holzmehles mit sd. Ae. ergibt 3—8% eines mit Toluol fällbaren, hellbraunen Pulvers, F. 157—159°, dem Vf. (Nature [London] 163. [1949.] 564) den Namen *Chlorophorin* (I) gegeben haben. I hat die Eigg. eines Phenols, ist lösl. in NaOH, unlösl. in NaHCO₃ u. weder aus alkal. Lsg. noch mit organ. Lösungsmitteln kristallin zu erhalten. Der phenol. Charakter geht aus der Bldg. von krist. *Tetraacetat* (II) u. krist. *Tetramethyläther* (III) hervor, deren Analyse den Formeln C₂₄H₂₈O₄ oder C₂₂H₃₀O₄ für I entspricht. In Ggw. von RANEY-Ni oder Pd-Kohle nimmt I 2 Mol. H₂ unter Bldg. von amorphem *Tetrahydrochlorophorin* (IV) auf, das ein krist. *Tetraacetat* (V) u. einen *Tetramethyläther* (VI) gibt, von denen letzterer auch durch katalyt. Hydrierung von III erhalten wurde. Das UV-Absorptionsspekt. von VI ist dem von Resorcinderiv. ähnlich. Aus der Zn-Staub-Dest. von I sublimiert Resorcin. Ozonolyse von III gab ein sirupöses Prod., das unter teilweisem Verharzen ein krist. Destillat ergab, das als *2,4-Dimethoxybenzaldehyd* erkannt wurde. Die Ozonisierung von VI führte zu 2 Carbonylprodd., von denen eine als *6-Methyl-2-heptanon* (VII) erkannt wurde. Die Oxydation von IV mit H₂O₂ in alkal. Lsg. ergab eine ungesätt. aliph. Säure C₁₁H₁₀O₂, bei deren Ozonisierung VII entstand. Von den beiden möglichen Strukturen 1 u. 2 der Oxydationsprodd.: 1. HO₂C·C(CH₃)₂:C(CH₃)₂·(CH₂)₃·CH(CH₃)₂, 2. HO₂C·CH₂·CH:C(CH₃)₂·(CH₂)₃·CH(CH₃)₂, schied 1. zugunsten von 2. aus, weil das UV-Absorptionsspekt. keine Konjugation anzeigte. Das bei der Oxydation von III mit KMnO₄ in Aceton entstehende Prod. läßt sich beim Verreiben mit Chlf. in 2 Komponenten zerlegen, von denen die eine *2,4-Dimethoxybenzoesäure*, die andere eine *Dicarbonensäure* C₁₁H₁₂O₆ (VIII), F. 286—287°, mit 2 Methoxygruppen in 1,3-Stellung ist. Beim Erhitzen von VIII in Chinolin mit einem Cu-Katalysator wurden 2 Monocarbonsäuren erhalten, von denen die eine als *3,5-Dimethoxy-4-methylbenzoesäure* erkannt, die andere als *2,6-Dimethoxyphenyl-essigsäure* vermutet wird, so daß VIII *4-Carboxy-2,6-dimethoxyphenyl-essigsäure* sein dürfte. Die —CH₂·COOH-Gruppe dieser Säure entsteht durch Oxydation einer β-Doppelbindung, weil die zweite Alternative, daß sie aus dem Substituenten stammt, der den zweiten Resorcinring bindet, durch das UV-Absorptionsspekt. des I ausgeschlossen



ist, das einen hohen Grad von Konjugation anzeigt, wie er für Stilbene charakterist. ist. Diese Absorptionsbanden verschwanden bei der Red. des I zu IV. Einen zweiten Beweis für die Natur der Bindung zwischen den beiden arom. Ringen sehen Vf. darin, daß aus dem Oxydationsprod. von IV *Bernsteinäure* isoliert wurde, die im Oxydationsprod. des I nicht gefunden wurde. Auf Grund dieser

Tatsachen schlagen Vff. für I die vorst. Strukturformel vor. Die Doppelbindung im C₅H₇-Rest kann jedoch noch nicht mit Sicherheit lokalisiert werden.

Versuche: *Chlorophorin* (I), C₂₄H₂₈O₄, durch wiederholtes kurzes Auskochen von Holzmehl oder -spänen mit Ae. u. Füllen mit Toluol; farblose Präpp. durch Schütteln der Äthylalkohollsg. mit Holzkohle; unlösl. in W., Chlf., CCl₄ u. PAe., lösl. in heißer Essigsäure, Bzl., Toluol, Ae., Methanol, Äthylacetat u. Pyridin; keine Farb-Rk. mit alkoh. FeCl₃. *Tetraacetat* (II), C₂₄H₂₄(OOCCH₃)₄, durch Erhitzen von I mit wasserfreiem Na-Acetat u. Essigsäureanhydrid, aus A. Nadeln, F. 133—134°. — *Chlorophorintetramethyläther* (III), durch Kochen von I mit CH₃J u. wasserfreiem K₂CO₃ in Aceton; aus A. schwachgelbe Prismen, F. 73—74°. — *Tetrahydrochlorophorin* (IV), durch Hydrieren von I in A. in Ggw. von RANEY-Ni, amorpher Nd. aus Bzl., F. 116—118°. *Tetraacetat* (V), durch Kochen von IV mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat; aus PAe. lange Nadeln, F. 53—55°. *Tetramethyläther* (VI), durch Kochen von IV mit CH₃J u. K₂CO₃ in Aceton; aus Methanol Nadeln, F. 52—53°. — Ozonisierung von III in Methylacetat mit ozonisiertem O₂, Verdampfen des Lösungsm., Aufnehmen in Ae., Kochen mit Essigsäure, W. u. Zn-Staub, nach Verdampfen des Ae. brauner Rückstand, dest. unter teilweisen Verharzen, aus wss. A. Nadeln, F. 65—67°, keine Depression mit *2,4-Dimethoxybenzaldehyd*. — Ozonisierung von VI in Methylacetat mit ozonisiertem O₂, Aufarbeitung wie vorst., ergab gelben Sirup, aus dem a) farbloses Öl (Kp.₇₆₀ 145—150°), *Semicarbazon* aus wss. A. glänzende Platten, F. 155—156°, ident. mit *6-Methyl-2-heptanonsemicarbazon*; u. b) ein gelbes Öl (Kp._{0,5} 175 bis 185°) dest., das ein *Oxim* (farblose Nadeln, F. 145—146°) u. ein *2,4-Dinitrophenylhydrazon* (aus A. gelboranges, mikrokrist. Pulver, F. 134—136°) ergab. — *3,7-Dimethylnonen-(2)-säure* (IX), durch Oxydation von IV mit H₂O₂ in wss. NaOH, Einengen, Ansäuern, Dampfdest. u. Extraktion des Destillates mit Ae. gelbes Öl, Kp.₁₀ 145—155° (Badtemp.); entfärbt in wss. Na₂CO₃-Br-Wasser, UV-Absorption in A., λ_{max} < 2220 Å; ε_{max} > 645. *Methylester*, Öl, Kp.₂₀ 125—135° (Badtemp.). Oxydieren von IX in Methylacetat mit ozonisiertem O₂, Verdampfen des Lösungsm., Schütteln des Rückstandes mit W., Alkalisieren mit NaHCO₃, ausgeäthertes Öl dest., *Semicarbazon* aus wss. Methanol, F. 155—156°, keine Depression mit *6-Methyl-2-heptanonsemicarbazon*. — Oxydieren von III mit KMnO₄ in Aceton, Zufügen von W., Sättigen mit SO₂, Ansäuern, Extrahieren mit Äther, Verdampfungsrückstand mit Chlf. verreiben, Säure, F. 253—260°, blieb zurück, aus wss. Methanol Prismen, F. 286—287°, vermutlich *4-Carboxy-2,6-dimethoxyphenyl-essigsäure*; VIII Dimethylester aus wss. A., F. 106—108°. In Chlf. gelöster Anteil aus wss. A. Nadeln, F. 107—108°, ident. mit *2,4-Dimethoxybenzoesäure*. Erhitzen von VIII mit Essigsäureanhydrid, Abdampfen u. Dest. ergab Sublimat, nach Erhitzen mit W. aus A. Nd., F. 209—212°, ident. mit *3,5-Dimethoxy-4-methylbenzoesäure*. Entsteht auch durch Erhitzen von VIII mit Cu-Pulver u. Chinolin, Zufügen von HCl, Ausäthern, Schütteln des Ätherextraktes mit NaHCO₃-Lsg., Ansäuern, Entfernen der unveränderten Dicarbonsäure durch Behandeln mit Chlf. u. Umkristallisieren aus wss. Alkohol. *Methylester*, Nadeln, F. 100—101°. — Oxydation von IV mit KMnO₄ in Aceton, Zufügen von W., Sättigen mit SO₂, Extrahieren mit Äther, Waschen mit NaHCO₃-Lsg., Ansäuern, Ausäthern, Abdampfrückstand mit Chlf. verreiben ergibt *Bernsteinsäure (Di-p-phenylphenacylester*, F. 210°). — Durch Oxydation von III mit KMnO₄ in Dioxan, Filtrieren, Behandeln mit SO₂, Filtrieren, Alkalischemachen, Dest. u. Setzen von wss. *2,4-Dinitrophenylhydrazinhydrochlorid* entsteht Nd. von *Aceton-2,4-dinitrophenylhydrazon*, Nadeln, F. 123 bis 124°. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3348—52. Dez. Oxford, Univ., u. Nottingham, Univ.)

GROHN. 3900

D₃. Makromolekulare Chemie.

R. S. Rivlin, *Der normale Spannungskoeffizient in Lösungen von Makromolekülen*. (Vgl. RIVLIN, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193. [1948.] 260.) Zur Berechnung des n. Spannungskoeff. in Lsgg. von Hochpolymeren wendet Vf. eine ähnliche Meth. an, wie sie KRAMERS (C. 1946. I. 721) zur Berechnung der Grundviscosität benutzte. (Trans. Faraday Soc. 45. 739—48. Aug. 1949. London, Davy Faraday Laboratory.)

LANTZSCH. 4000

G. Salomon, *Die durch Silbersalze induzierte Polymerisation*. Beschreibung der Eig. von Silbersalz-Olefin-Komplexen. Angaben über Löslichkeit von AgNO₃ in Mischungen von Cyclohexen mit W., Methanol, Nitromethan, Aceton, Nitrobenzol u. Dioxan. — Eine konz. Lsg. von AgNO₃ in Acrylnitril (I) polymerisiert schnell bei 0° nach einer Induktionsperiode. Die Rk. verläuft autokatalytisch. Verd. AgNO₃-Lsgg. polymerisieren nur bei höherer Temperatur. Durch Luft wird die Rk. nicht beeinflusst. *Chinon*, *Hydrochinon* u. *Trinitrobenzol* hemmen die Polymerisation. Das aus konz. AgNO₃-Lsg. gebildete Polymere ist ein Komplex aus Polyacrylnitril u. AgCO₃, der monomeres I eingeschlossen enthält. Es ist ein klares, elast. Gel. — Die durch AgClO₄ ausgelöste Polymerisation von I ver-

läuft nicht so heftig. — BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 u. TiCl_4 wirken bis zu 50° nicht polymerisierend auf I. — Auf Äthylenimin wirkt AgClO_4 stärker polymerisierend als AgNO_3 . — Styrol, Isopren u. Dimethylbutadien bilden gelbe Komplexverb. mit AgNO_3 , die keine ausgeprägte Neigung zur Polymerisation besitzen. — Styrol, α -Methylstyrol, Crotonaldehyd, Vinylacetat, Methacrylsäuremethylester u. Isopren werden durch AgClO_4 polymerisiert. Dimethylbutadien bildet mit AgClO_4 einen Komplex, aber kein Polymeres. — Zur Deutung der Resultate wird angenommen, daß Ag^+ ein Elektron an das Olefin abgibt unter Bldg. von Ag^{++} . Die Übertragungs-Rk. kann intermol. oder intramol. verlaufen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68. 903—14. Nov. 1949. Delft, Rubber-Stichting.) LANTZSCH. 4010

H. W. Melville und A. F. Bickel, Bestimmung von Geschwindigkeitskoeffizienten für Polymerisationsprozesse. Die Polymerisation von Acrylsäurebutylester. Unters. der durch Benzoylperoxyd katalysierten u. der Photopolymerisation von Acrylsäurebutylester (I) in Abwesenheit u. Ggw. von Inhibitoren bei 25 u. 35° . Best. der Keimbildungsgeschwindigkeit nach der Mol.-Gew.-Meth. u. durch Verwendung von Tetraphenylhydrazin als Inhibitor. Die Ergebnisse nach beiden Methoden stimmen gut überein. — Die üblichen Inhibitoren wie Benzochinon, Hydrochinon, Phenyl- β -naphthylamin u. p-Phenylendiamin wirken bei der Photopolymerisation von I beschleunigend. Best. der Lebensdauer der akt. Polymeren durch Polymerisation bei stetiger u. bei intermittierender Beleuchtung. Berechnung der Geschwindigkeitskoeffizienten u. Aktivierungsenergien für Kettenwachstum u. -abbruch. (Trans. Faraday Soc. 45. 1049—58. Nov. 1949. Birmingham, Univ., Chem. Dept.) LANTZSCH. 4010

Cheves Walling, Mischpolymerisation. 13. Mitt. Durchschnittsgeschwindigkeiten bei der Mischpolymerisation. Polare Einflüsse bei Kettenanregung und -abbruch. (12. vgl. C. 1949. II. 856.) Für die Mischpolymerisation zweier Monomere werden kinet. Ausdrücke für die Durchschnittspolymerisationsgeschwindigkeit abgeleitet, die übereinstimmen mit denen von MELVILLE, NOBLE u. WATSON (J. Polymer Sci. 2. [1947.] 229) u. die bei bekannter Keimbildungsgeschwindigkeit nur einen unbekanntem Parameter enthalten. — Bei den Systemen Styrol-Methacrylsäuremethylester, Styrol-Acrylsäuremethylester u. Styrol-Vinylacetat werden, unter Verwendung von 2-Azobisisobuttersäurenitril als konstante Radikalquelle, die Polymerisationsgeschwindigkeiten bestimmt, die in guter Übereinstimmung mit der Theorie stehen. — Bei den ersten beiden Paaren wird eine relativ schnelle gegenseitige Kettenabbruch-Rk. festgestellt, die auf polare Einflüsse bei der Radikalkupplungs-Rk. zurückgeführt wird. — Messungen der Geschwindigkeit der nicht katalysierten Mischpolymerisation von Styrol mit Methacrylsäuremethylester zeigen, daß die Keimbldg. eine bimol. Rk. ist, die ein Mol. von jedem Monomeren betrifft u. schneller verläuft als die bimol. Keimbldg. in jedem Monomeren allein. Es wird auf die Analogie zu DIELS-ALDER-Rkk. hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 1930—35. Juni 1949. Passaic, N. J., U. S. Rubber Comp., General Labor.) LANTZSCH. 4010

R. B. Whyte und H. W. Melville, Photosensibilisierung von Polymerisationsreaktionen. Die photosensibilisierte Polymerisation von Vinylacetat u. Methacrylsäure in wss. Lsgg. wurde kinet. untersucht. Als Sensibilisatoren dienten Fluorescein, Benzil, Rhodamin, Azobenzol, 2-tert.-Butylanthrachinon, Anthracen, Erythrosin A, Dijoddimethylfluorescein, Diacetyl u. Benzoin. Untersucht wurde der Einfl. der Konz. der Sensibilisatoren, der Monomeren, der Inhibitoren (Resorcin, Hydrochinon) sowie die Quantenausbeute. Die Beteiligung von Radikalen wird eingehend diskutiert. (J. Soc. Dyers Colourists 65. 703—08. Dez. 1949. Birmingham, Univ., Chem. Dep.) ZAHN. 4010

Anton Peterlin, Die akustische Doppelbrechung von makromolekularen Lösungen. Unter Zugrundelegung eines statist. Knäuels wird die Theorie der akust. Doppelbrechung von makromol. Lsgg. entwickelt. Die Größe der Doppelbrechung (= Differenz Δn der Brechungsindizes in der Schallrichtung u. senkrecht dazu) ist proportional \sqrt{J} (J = Intensität der Schallwelle), der Schallfrequenz ν u. der dynam. Doppelbrechung der Lösung. Bei Berücksichtigung der Relaxationserscheinungen erhält man aus der akust. Doppelbrechung die gleichen Daten für das gelöste Mol. wie aus der Strömungsdoppelbrechung. Vf. bestimmte für Polystyrol ($M = 70000$) in Bzl. für $J = 15 \text{ W/cm}^2$ u. $\nu = 1,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ Δn zu $6,8 \cdot 10^{-8}$ für eine Konz. c von $0,1 \text{ g/cm}^3$ ($\eta = 0,75$ Poisen) bzw. zu $3,5 \cdot 10^{-8}$ für $c = 0,05$ ($\eta = 0,15$). Diese Werte sind auch auf Grund der Theorie des Vf. aus der bekannten dynam. Doppelbrechung u. Relaxationszeit zu erwarten. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69. 14—21. Jan. 1950. Ljubljana/Jugoslawien, Univ., Inst. de Phys.) FUCHS. 4010

E. D. Kunst, Größe, Viscosität und Ausfällung von polymeren Molekülen in Lösung. Polystyrol (I), Mol.-Gew. $M = 1100000$, gelöst in Bzl., wurde durch Zusatz verschied. Mengen A. bzw. n-Hexan in mehrere Fraktionen zerlegt, entsprechend Polyisobutylene (II), $M = 190000$, gelöst in n-Hexan, durch Zusatz von Propanol. Von diesen Fraktionen wurden auf Grund der Messung der Lichtstreuung M u. der mittlere Abstand R

zwischen den Molekülden sowie die Viscositätszahl $[\eta]$ in verschied. Lösungsmitteln u. je bei 25 u. 60° bestimmt. Unter den einzelnen Bedingungen wurden so erhalten: $[\eta] \sim R^{2,5}$ (bei konstantem M) bzw. $\sim M^{0,76}$ (bei konstantem Lösungsm.) bzw. $\sim M^{-1/2}$ (bei konstantem R) für I entsprechend $[\eta] \sim R^{2,2}$ bzw. $M^{0,0}$ bzw. $M^{-0,2}$ für II. Für den Zusammenhang zwischen R u. der Größe A_2 der Reihenentw. $Hc/\tau = 1/M + A_2c + \dots$ (A_2 ist ein Maß dafür, wievielmals leichter sich ein gelöstes hochpolymeres Mol. an das Lösungsm. als an ein anderes gelöstes Mol. anlagert) wurde gefunden: R von I u. II steigt mit wachsendem A_2 an; während jedoch für I bei 25 u. 60° eine übereinstimmende Kurve erhalten wurde, liegt R von II bei 60° höher als bei 25°. Vf. schließt daraus, daß bei I der bei einer Rotation um die C-C-Bindung zu überwindende Potentialberg sehr steil ist, während bei II 2 Potentialschranken vorliegen, deren eine die Bldg. sehr stark verknäuelter u. deren andere die Bldg. gestreckter Formen verhindert. Bei I in Bzl. besteht Proportionalität zwischen R u. \sqrt{M} , bei II in Heptan + 20% Propanol erst dann, wenn R-Werte, die sich auf gleiches A_2 beziehen, betrachtet werden. Die aus der Abhängigkeit von Hc/τ von der Konz. c auf $c = 0$ extrapolierten $(Hc/\tau)_0$ -Werte liegen bei I um so tiefer, je mehr A. dem Lösungsm. Bzl. zugesetzt wurde, während die $(Hc/\tau)_0$ -Werte von I bei Zusatz von Hexan gleich groß sind. Bei A. ist diese Erscheinung durch die stärkere Adsorption des Bzl. durch die polymere Substanz bedingt, für das Verh. von Hexan kann keine Erklärung gegeben werden. (Reueuil Trav. chim. Pays-Bas 69. 125 bis 140. Jan. 1950.) FUCHS. 4010

Günther Porod, *Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Anordnung der kolloiden Teilchen in dichtgepackten Systemen*. 1. Mitt. *Das Lamellenpaket*. Im Anschluß an Betrachtungen von KRATKY (C. 1942. II. 2772) über den Aufbau der Cellulose aus Micellenpaketen wird die Röntgenstreuung eines speziellen Modells für die orientierte Cellulosefaser berechnet. Es zeigt sich, daß zwischen einer Kleinst- u. Kleinwinkelstreuung unterschieden werden muß, wobei nur die erstere bei der Cellulose gefunden wurde. Das Rechenergebnis führt zu dem Schluß, daß in Übereinstimmung mit KRATKY in dichtgepackten Systemen die Anordnung der Teilchen für das Streuverhalten maßgebend ist. Hinsichtlich der Anordnung resultiert eine Zweiteilung in paketartige u. gleichmäßig dichtgepackte Systeme. Es wird darauf hingewiesen, daß es sich bei ersteren um einen in der Natur weitverbreiteten Bautyp handelt. (Acta physica austriaca 3. 66—81. 1949.) LANTZSCH. 4050

M. L. Wolfrom und A. N. O'Neill, *Abbau von Glykogen zu Isomallose*. Das durch 9std. Hydrolyse von Kaninchenleberglykogen in 2% ig. Konz. mit 0,05N H_2SO_4 nach Neutralisation der Lsg. mit $BaCO_3$ u. Entfernung der überschüssigen Ionen durch Austauschharze beim Abdampfen des W. erhaltene feste Prod. wurde mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat acetyliert u. an Magnesol-Celit chromatographiert. In dem Ablauf ließ sich *Pentaacetyl- β -D-glucose* isolieren. Das Prod. der untersten Zone erwies sich als *D-Octaacetyl- β -D-mallose*, F. 158—160°; $[\alpha]_D^{25} + 62,5^\circ$ ($c = 1,1$ in Chlf.). Das Material der nächsthöheren Zone wurde noch einmal chromatographiert. Dabei konnte aus der untersten Zone *Octaacetyl- β -D-isomallose* isoliert werden, F. 144—145°; $[\alpha]_D^{26} 98^\circ$ ($c = 1,0$ in Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 3857. Nov. 1949. Columbus 10, O., Dep. of Chem.) MATSCHKE. 4050

Erich Treiber und Erwin Schauenstein, *Einfluß und Berücksichtigung der Tyndallstreuung bei der Bestimmung der konsumptiven Lichtabsorption. Messungen an Actomyosin, F- und G-Actin, Seidenfibroin und Gelatine*. Die gesamte Lichtschwächung in einem kolloid-dispersen Syst. wird hervorgerufen durch konstitutionell bedingte Absorption (Eigenabsorption, konsumptive Absorption) u. TYNDALL-Streuung (konservative Absorption). Zum Zwecke der Gehaltsbest. sowie Lagebest. von Chromophoren in makromol. Stoffen aus der gemessenen Extinktion ist die Trennung dieser beiden Anteile notwendig. Für die konservative Absorption sollte sich die RAYLEIGHsche Beziehung in der vereinfachten u. verallgemeinerten Form $\epsilon' = C \cdot \gamma \cdot \eta$ (ϵ' der auf Gewichtskonz. bezogene Extinktionsmodul, $\gamma' = 1/\lambda$) bei Vorliegen auch von Eigenabsorption anwenden lassen, wenn man den Einfl. des komplexen Brechungsindex vernachlässigt. Der „Wellenlängenexponent“ n ist von der Teilchengröße u. Teilchenform abhängig u. ergibt nur für kugelförmige Teilchen mit Größen $< \frac{1}{10}$ der Lichtwellenlänge auch empir. den RAYLEIGHschen Wert 4. Für größere u. länglich gestaltete Teilchen ist er kleiner u. ab genügend großer Wellenlänge von der Lichtfrequenz prakt. unabhängig. — An Modellsg. wird gezeigt, daß die konsumptiven u. die konservativen Extinktionskoeffizienten in Systemen von tyndallstreuenden, nichtabsorbierenden sowie nichtstreuenden, absorbierenden Teilchen (Stärke + Lithiumnitratlg.) sich additiv verhalten. Gleiches additives Verh. wird innerhalb der zugelassenen Genauigkeitsgrenze auch für den Fall von konsumptiver Eigenabsorption u. nach obiger Beziehung für das Bandengebiet extrapolierten TYNDALL-

Absorption beobachtet (Mastixsol gegen alkoh. Mastixlsg.). Für eine Reihe hochmol. Stoffe (*Seidenfibroin* in 8% ig. NaOH; *Gelatine-Lsg.*; *Stärke-Kleister*; *Seidenfibrin*; *Acetylcellulose* in 90% ig. A.; *Viscose* in 0,5nNaOH; *Actomyosin*; *F-Actin*; *G-Actin* u. *Mastix*) wird der Extinktionskoeff. ϵ' in einem doppelt logarithm. Diagramm gegen die Frequenz ν' aufgetragen. Die so in Gebieten fehlender Eigenabsorption erhaltenen Geraden lassen sich zwecks Best. der reinen Eigenabsorption extrapolieren, während Steigung (n) u. Höhe derselben vergleichende Betrachtungen über Teilchenform u. -größe zuläßt. (Z. Naturforsch., 4b. 252—57. Okt./Nov. 1949. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physik. Chem.) E. G. HOFFMANN. 4070

Hermann Römpp, Organische Chemie im Proberglas. 50.—54. Tsd. Stuttgart: Franckh. 1950. (204 S. m. 32 Abb. nach Zeichnungen v. Gerhard Jogger) 8°, DM 8,—.

F. R. Storrle, Organic Chemistry for Students of Engineering. London: J. M. Dent & Sons. 1949. (VIII + 88 S.) s. 2 d. 3.

W. A. Waters, The Chemistry of Free Radicals. 2nd ed. Oxford: United Press. 1949. (VIII + 295 S. m. 24 Abb. u. 21 Tab.) s. 20,—.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Fritz Lieben, *Neuere Beziehungen zwischen Chemie und Vererbungslehre. Einleitend Übersicht über Eigg. der Gene u. ihre mögliche Modifizierung durch Mutationen.* Es wird die Hypothese aufgestellt, daß für jedes Gen ein spezif. Enzym verantwortlich sei u. dieses wiederum für den Ablauf einer einzelnen chem. Reaktion. Wo durch Ausschaltung (Mutation) eines Gens der Ablauf gestört ist, muß eine Anomalie im Stoffwechsel auftreten. So wird z. B. für die spezif. Rk., die bei manchen Tierarten beim Albinismus das spezif. Gen ausschaltet, das Enzym Dopa-Oxydase angenommen; bei der erblichen Phenylketonurie fehlt die Enzymwrkg., durch die Phenylbrenztraubensäure zu ihrem p-Oxyderiv. oxydiert wird. Betreffs Bldg. des Augenpigments von Insekten wurde bei *Drosophila* gefunden, daß das braune Augenpigment aus Tryptophan über Kynurenin entsteht. Als weiteres Beispiel wird der Brotpilz *Neurospora* angeführt, der ca. 20 Aminosäuren, Purin, Pyrimidin, die Vitamine der B-Gruppe (außer Biotin) u. alle anderen Bausteine u. Enzyme zum Aufbau seines Mycels synthetisieren kann. Auf weitere Gebiete der biochem. Genetik im Pflanzen- u. Tierreich u. auf die Beziehung zwischen Genen u. im Organismus aufgebauten Antigenen in der Serologie wird hingewiesen. (Wiener Chemiker-Ztg. 51. 50—53. März 1950. New York City, Mount Sinai Hospital.)

HOHENADEL. 4101

W. Dittrich, H. Fass, G. Höhne und G. Schubert. *Die Wirkung schneller Elektronen eines 6 MeV-Betatron auf Eier von Drosophila melanogaster.* Die Eier der *Drosophila melanogaster* werden mit Elektronen von 3 MeV u. Röntgenstrahlen von 180 UV (HWS: 0,25 mm Cu) alternativ bestrahlt u. die Letalschädigungsraten bei verschied. Alter untersucht. Bei einem Alter von 3 Stdn. fallen die Schädigungskurven für beide Strahlungsarten zusammen, während nach 4std. Lebensdauer die Elektronen erheblich weniger wirksam sind als die Röntgenstrahlen. Bei beiden Strahlungen liegen Mehrtreffer-Rkk. vor, die Trefferzahl liegt bei den schnellen Elektronen über der für die Röntgenstrahlen. Die beobachteten Wirkungsunterschiede werden auf die unterschiedliche differentielle Ionisation beider Strahlenarten zurückgeführt. (Strahlentherapie 81. 223—32. 1950. Göttingen, Univ., Frauenklinik.) REUSSE. 4102

Ernst Zeder, *Fruchtschädigung durch Röntgenstrahlen.* Bei einer schwangeren Frau wurde in der Zeit zwischen dem 264. u. 279. Tage der Schwangerschaft eine Reihe von Bestrahlungen eines Mediastinaltumors vorgenommen. Das in der Entw. befindliche Kind wurde um 4 Wochen übertrag, war unterentwickelt u. kachektisch. Das Kind erkrankte an ausgedehnter Erythrodermie mit schwerer Dyspepsie. Exitus nach ca. 30 Tagen. Die Symptome werden als sicheres Zeichen einer Strahlenschädigung vor der Geburt angesehen. (Arch. Kinderheilkunde 137. 65—73. 1949. Dortmund, Städt. Krankenanst., Kinderklinik.) REUSSE. 4102

W. H. Oldendorf, *Punktförmige Schädigungen am Gehirn durch Bestrahlung mit Mikrowellen.* Durch äußere Anstrahlung der Kopfhaut mit elektromagnet. Strahlung von 12,2 cm Wellenlänge konnten bei Kaninchen Verletzungen der Großhirnrinde ohne operativen Eingriff am Schädelknochen erzeugt werden. Die Wrkg. wird als rein therm. betrachtet. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 432—34. Nov. 1949. Binghamton, N. Y., State Hospital.) REUSSE. 4102

Wilhelm Doerr und Elma Gräfin v. Lüttichau, *Über die Leistungsbreite des Reduktionsindicators 2.3.5-Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) in der Histologie.* Das in W. unlösl., gegen O₂ beständige TTC hat sich bes. bei Untersuchungen an menschlichen u. tier.

Gewebe mit lebhafter Stoffwechsel- oder vermehrter Wachstumstätigkeit bewährt. Unter bestimmten Bedingungen wurde es auch zur Erkennung bösartiger Tiertumoren u. in der experimentellen Unters. der Zellatmung *in vitro*, auch *in vivo*, angewandt, wobei es sich als Protoplasma- u. Fermentgift erwies. Eine Parallele zwischen der Stärke der Formazanbdg. u. der Zeitdauer zwischen Tod u. Obduktion wurde bei der histolog. Unters. zahlreicher menschlicher Organe u. an Tierverss. nicht festgestellt, so daß die TTC-Rk. für die forens. wichtige Todeszeitbest. nicht ohne weiteres geeignet erscheint. (Klin. Wschr. 27. 754. 15/11. 1949. Heidelberg, Univ., Pathol. Inst.) HOHNADDEL. 4150.

M. N. Meissel, N. A. Pomoschtschnikowa und Ju. M. Schawlowski, *Die Unterdrückung der Atmungsaktivität der Zelle bei selektiver Blockierung der Chondriosomen*. Neue direkte Indizien für die wesentliche Rolle der Chondriosomen in den Oxydationsfunktionen der Zelle werden durch selektive Blockierung des Chondriosomenapp. der Hefe *in vivo* mit dem Alkaloid *Berberin* gewonnen. Dieses konz. sich aus stark verd. Lsgg. innerhalb eines weiten p_H -Bereichs an den Chondriosomen, wie durch Lumineszenzanalyse nachgewiesen wird. Die mit *Saccharomyces Ludwigi* durchgeführten Verss. zeigen, daß die Blockierung der Chondriosomen mit Berberinsulfat dazu führt, daß die Zellen zwar noch n. vergären, aber erheblich schwächer O_2 absorbieren. Auch das Wachstum u. die Vermehrung der Zellen wird durch die Blockierung des Chondriosomenapp. weitgehend unterdrückt. Verss. mit dem weniger ausgeprägt lokalisierten *Eufllavin* ergeben eine fast gleichmäßige Unterdrückung der Atmungs- u. der Gärungsfunktion, was auf die diffuse Verteilung u. Bindung des Eufllavins an mehrere Bestandteile der Zelle zurückgeführt wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 1065—68. 21/2. 1950. Inst. für Mikrobiol. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

R. K. MÜLLEB. 4150

Wilhelm Heller, *Experimentelle Untersuchungen über den Lichtkrebs*. 1. Mitt. *Der Einfluß der Wellenlänge des Lichtes auf die Entstehung des Lichtkrebses bei der weißen Maus*. Mit Hilfe einer sogenannten KROMAYER-Lampe K 200 mit wassergekühltem Hg-Brenner wurden weiße Mäuse bestrahlt u. der Verlauf der Krebserzeugung auf der Haut untersucht. Die folgenden Resultate wurden erzielt: 1. Bestrahlungen mit UVA (4000 bis 3200 Å) bewirkten keinerlei Krebsentstehung. 2. Durch Bestrahlung mit dem mittelwelligen UVB (3340—2350 Å) wurden nach Verlauf von 6 Monaten seit Bestrahlungsbeginn in 100% der Fälle bösartige Geschwülste erzielt. 3. Anwendung des kurzwelligen UVC (2800—2380 Å) ergab entgegen bisherigen Annahmen in 10 von 11 Fällen bösartige Geschwülste. (Strahlentherapie 81. 387—410. 1950. Freiburg/Br., Univ., Hautklinik.)

REUSSE. 4160

Je. Je. Pogossjanz und O. N. Ssasonowa, *Über die Möglichkeiten der Übertragung des Milchdrüsenkrebs bei Mäusen bewirkenden Agens durch blutsaugende Insekten*. Vf. berichtet über vorläufige Ergebnisse zur Übertragung des Milchfaktors der von Milchdrüsenkrebs befallenen Mäuse durch *Ceratophyllus fasciatus* (I), *Cimes lectularius* (II), *Mäuselau* (III) u. Nadelstich. Als Blutgeber dienten erwachsene Weibchen der Linien C_3HA u. A, als Rezipienten 2—30 Tage alte Jungmäuse aus der für den Milchfaktor empfänglichen nichtkrebsbefallenen Linie C_{37} u. die Hybriden $C_{37}A$. Im Gegensatz zu der Behauptung von anderer Seite war bei Injektion von 0,1—0,2 cm^3 Blut (1:1 mit dest. W. verd.) bei 7 von 20 Tieren der morpholog. Test auf Ggw. hyperplast. Knoten an den Totalpräpp. der Milchdrüsen von 8—9 Monate alten Tieren positiv. Die Wirksamkeit der Milchfaktorübertragung kann nur gering sein, da der Spiegel des Milchfaktors im Blut niedriger als in der Milch, der Milchdrüse u. ihren Geschwülsten ist. Bei kreuzweisen Massenfütterungen von I an Donator u. Rezipient waren von 32 Totalpräpp. 6 positiv. In 4 Fällen traten die für den Milchfaktor charakterist. Knoten u. Verwachsungen auf. Die in 2 Fällen beobachteten Geschwülste erwiesen sich unter dem Mikroskop als Milchdrüsenkrebs. Eine Beziehung zwischen dem positiven Ergebnis u. dem Alter der Blutgeber, Herkunft u. Alter der Rezipienten, Abständen der Fütterungen u. Zahl der Fütterungen an demselben Rezipienten konnte nicht festgestellt werden. Bei der Übertragung durch III zeigten 2 von 12 Tieren hyperplast. Knoten. Wegen der fehlenden Schwestern- u. Mutterkontrolle ist dies Ergebnis unsicher. Bei den Verss. mit I waren alle 12 Rezipienten negativ. Der Einstich der mit Blut von C_3HA benetzten Nadel war bei 1 von 12 Tieren positiv. Sollte nach dem unsicheren Ergebnis eine Übertragung des Milchfaktors durch Nadelstich stattfinden, so wird sie vermutlich weniger intensiv als durch I erfolgen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 81—83. 1/11. 1949. Inst. für n. u. pathol. Morphologie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 4160

B. Harrow, *Laboratory manual of biochemistry*. 3rd ed. London: W. B. Saunders. 1950. (149 S. m. Abb.)

s. 11 d. o.

—, *Exposés Annuels de Biochimie Médicale*. 11. sér. 1vol. Paris: Masson & Cie. 1950. (272 S.)

E₂. Enzymologie. Gärung.

T. G. Halsall, E. L. Hirst, L. Hough und J. K. N. Jones, *Die Einwirkung von β -Amylase auf Amylopektin und Glykogen*. Die Einw. von roher β -Amylase aus Weizenmehl auf Wachs-Mais-Stärke, Wachs-Sorghum-Stärke u. Kaninchenleberglykogen, die sich in bezug auf die enzymat. Spaltung ähnlich verhalten, führt zu Grenzdextrinen, die alle ein niedrigeres Mol.-Gew. zeigen als die mit reiner krist. β -Amylase erhaltenen Produkte. Das Verhältnis von Endgliedern zu Mittelgliedern ist in beiden Fällen dasselbe (ca. 1:10). Bei der Spaltung werden 50% der Glucoseglieder des Ausgangsmaterials in Maltose übergeführt, so daß das Verhältnis der Endglieder zu den Mittelgliedern sich im Vgl. zu dem ursprünglichen Polysaccharid verdoppelt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3200—07. Dez. Bristol, Edinburgh, Manchester, Univ.) [MATSCHKE. 4210]

Je. M. Krepps, *Die Carboanhydrase im Nervensystem*. Für jede Tierart findet sich eine charakterist. Verteilung der *Carboanhydrase* (I) über das Zentralnervensystem. In verschied. Teilen des Gehirns einer u. derselben Tierart kann der I-Geh. bis um das 10fache variieren, unabhängig davon, ob es sich um die graue oder weiße Substanz handelt. Eine hohe Aktivität der I im Gehirn ist charakterist. für Tiere, bei denen auch das Blut an I reich ist (Mäuse, Ratten, Katzen unter den Warmblütern). Bei niederen Wirbeltieren ist das Stammhirn, bei höheren die Rinde der großen Hemisphären am reichsten an I. Bei Fischen, Vögeln u. Fledermäusen ist das hier bes. gut entwickelte Kleinhirn am reichsten an I. Die maximale Aktivität der I kommt den Gehirnteilen zu, die in funktioneller Hinsicht führend sind. Chron. Sauerstoffhunger oder plötzliche Asphyxie des Gehirns führt zu einer Erhöhung der I-Aktivität. I ist wahrscheinlich für die Aufrechterhaltung des n. Säure-Basen-Gleichgewichts im Hirngewebe von Bedeutung. (Физиологический Журнал СССР [J. Physiol. UdSSR] 36. 97—110. Jan./Febr. 1950. Physiol. Pawlow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR u. Pawlow-Inst. für Evolutionsphysiol. u. -pathol. der höheren Nerventätigkeit der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR.) RENTZ. 4210

John E. Snoko und Hans Neurath, *Die Wirkung der Temperatur auf die Esteraseaktivität von Chymotrypsin*. (Vgl. auch C. 1950. I. 1743.) Die Wrkg. der Temp. auf die Kinetik der Hydrolyse von Deriv. der *Methylhydrozimsäure* durch *Chymotrypsin*, die sich durch die Natur des α -Substituenten unterscheiden, wurde untersucht. Folgende Deriv. wurden verwendet: *Benzoyl-l-phenylalaninmethylester* u. die l- u. d-Oxy- u. die d, l-Chlor-substituierten Verbindungen. Ferner wurde die Hydrolyse des *Acetyl-l-tyrosin-äthylesters* (Acetamidderiv.) untersucht. Aus der Temperaturabhängigkeit von K_m wurde die Aktivierungsenergie, die freie Energie u. Entropie der Aktivierung bestimmt. Diese werden mit den strukturellen Eigg. der Substrate verglichen, u. zwar der Einfl. der elektro-negativen Eigg. der α -Substituenten auf die Stabilität des Substrates u. der Einfl. der Substituenten auf die Fähigkeit des Substrates, sich mit dem Enzym zu verbinden. Die Temperaturabhängigkeit der MICHAELIS-Konstanten K_m kann formal durch die VAN'T HOFF'sche Gleichung ausgedrückt werden. (J. biol. Chemistry 182. 577—84. Durham, N. C., Duke Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) SCHUCHABDT. 4210

R. Jaques, *Die Wirkung von Thioharnstoff und einiger seiner Derivate auf Phenoloxydase verschiedener Herkunft*. Die Kartoffel-Phenoloxydase (I) wird von Äthylthioharnstoff ebenso stark wie von Thioharnstoff gehemmt. Allylthioharnstoff inhibiert I stärker (ähnlich wie HCN). Am wirksamsten erweist sich 3,4-Dimethylphenylthioharnstoff (II), der I ca. 100000 mal stärker als Thioharnstoff u. ca. 100 mal stärker als HCN hemmt. — Die Melaminbdg. in *Mehlwurmphenolase*-Lsg. wird von diesen Verb. ebenfalls gehemmt. Die Hemmung dieses oxydativen Verärbungsvorganges verläuft für die verschied. Inhibitoren nicht parallel der hemmenden Wrkg. auf I. Benzylthioharnstoff ist relativ wirksamer. II übertrifft alle andere Verb., allerdings in geringerem Maße als bei I. (Helv. chim. Acta 33. 650—54. 2/5. 1950. Basel, Geigy A.G.)

SCHUCHABDT. 4210

R. Jaques, *Beziehungen zwischen der Toxizität einiger Thioharnstoffe für Ratten und ihrer Wirkung auf Phenoloxydase*. (Vgl. vorst. Ref.) Für Ratten ist α -Naphthylthioharnstoff die giftigste Thioharnstoffverbindung. Fast ebenso tox. ist 2,5-Dimethylphenylthioharnstoff. Dagegen ist der 3,4-Dimethylphenylthioharnstoff 10 mal weniger giftig. Bei den anderen untersuchten Thioharnstoffderiv. liegen die letalen Dosen wesentlich höher. Es besteht keine Parallelität zwischen Toxizität der Thioharnstoffderiv. u. ihrer Wrkg. auf die Kartoffel-Phenoloxydase. (Helv. chim. Acta 33. 655—58. 2/5. 1950.)

SCHUCHABDT. 4210

W. S. Wise und G. H. Twigg, *Die Bestimmung der Aktivität von Penicillinase*. *Penicillinase* (I) verwandelt Penicillin (II) in *Penicillosäure*, wobei eine COOH-Gruppe entsteht. Etwa 50 cm³ I-Lsg. mit 2—300 E II/cm³ werden bei 25±0,2° u. p_H 7,8, unter Durchleiten

CO₂-freier Luft zur besseren Durchmischung, mit einer bestimmten Menge I-Lsg. versetzt; durch Zusatz von 0,01nNaOH wird der p_H-Wert laufend konstant gehalten. Der Alkaliverbrauch in Abhängigkeit von der Zeit ist ein Maß für die I-Aktivität. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist der Gesamtmenge I proportional u. unabhängig von der II-Konz.; als Einheit wurde der Verbrauch an 0,01nNaOH in cm³/Min./1 cm³ I-Präp. bei 25° u. p_H-Optimum von 7,8 für I gewählt. Der Reinheitsgrad von I beeinflusste die Best. nicht; zu stark gepufferte I-Präp. wurden dialysiert. (Analyst 75. 106—09. Febr. 1950. Great Burgh, Epsom, Surrey, Distillers Comp. Ltd., Res. and Development Dep.)

K. MAIER, 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

L. D. Schturm, *Mikroskopische Untersuchung des Wassers erdölführender Schichten*. Zum Studium der Mikroflora der Schichtwässer wurde erstmalig die Meth. der Filtration durch bakterienundurchlässige Membranen aus Nitrocellulose angewandt u. die auf dem Filter gesammelten u. gefärbten Bakterien (andere Mikroorganismen wurden nicht festgestellt) unter dem Mikroskop beobachtet. Die große Zahl der in stratigraph. Horizonten verschied. geolog. Alters gefundenen Bakterien weist auf die wichtige Bedeutung mikrobiol. Prozesse in den Erdölbildungsstätten hin. Die H₂S-haltigen Schichtwässer sind charakterisiert durch das Vorhandensein dünner, langer, fadenförmiger Formen sowie durch Bakterien in Form von Vibrionen u. Spirillen, während die H₂S-freien Schichtwässer überwiegend kurze Zellen enthalten. (Микробиология [Mikrobiol.] 19. 32—43. Jan./Febr. 1950. Moskau, Mikrobiol. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

RENTZ, 4300

A. S. McFarlane, *Elektronenmikroskopie von Bakterien und Viren*. Vf. bespricht die bei der Elektronen-(E)-Mikroskopie auftretenden Artefakte u. Einzelheiten der enthüllten Morphologie verschied. pflanzlicher u. tier. Virusarten. Bakteriophagen, Bakterien u. deren Verh. gegenüber E-Strahlen werden beschrieben. — 12 Abbildungen. (Brit. med. J. 1949. II. 1247—50. 3/12. London, N. W., Nat. Inst. for Med. Res. — Naturwiss. Rdsch. 3. 250—56. Juni 1950.)

NECKEL, 4300

Dietrich von Denffer, *Die planktische Massenkultur pennater Grunddiatomeen*. Durch eine geeignete Kulturmeth. gelang es, die n. benthon. Diatomeenart *Nitzschia palea* (KÜTZ) freischwebend (plankt.) zu züchten u. dabei ihre physiol. u. ökolog. Merkmale zu bestimmen. Optimale Bedingungen sind: gute Belüftung, Temp. 35°, Belichtung mit ca. 10000 Lux Intensität, niedrige Nährsalzkonzentration. Direktes Sonnenlicht u. UV-Strahlung wirken tödlich. Die Zellteilung erfolgt n. nur bei Belichtung, nur bereits verfettete Zellen teilen sich auch im Dunkeln. Verfettung tritt bes. bei Behinderung der Zellteilung (z. B. durch Nährstoffzug) ein u. ist von starkem Absinken des p_H begleitet. Das Diatomeenfett hat Reservestoffcharakter. (Arch. Mikrobiol. 14. 159—202. 1949. Göttingen, Univ., Botan. Anst.)

HARTIG, 4310

Atturi I. Virtanen und Ulla Kokkola, *Der Einfluß der Stickstoff-Versorgung auf die Ausscheidung von Proteasen bei Gelatine verflüssigenden Bakterien. Pseudomonas fluorescens* wurde in einem synthet. Nährboden mit Glycerin als C-Quelle, anorgan. Salzen u. (NH₄)₂SO₄ (I) als N-Quelle gezüchtet. Der N-Geh. der Bakterien war abhängig vom I-Geh. der Nährlsg., u. zwar war er bei den I-Konz. am höchsten, die auch für das Wachstum optimal waren. Die Menge der sezernierten Protease war unabhängig vom I-Geh. der Nährlsg. u. steht damit auch in keinem Zusammenhang mit dem N-Geh. der Zellen. (Acta chem. scand. 4. 64—71. 1950. Helsinki, Fundat. for Chem. Res., Biochem. Inst.)

IRRGANG, 4310

H. Smith, *Der virulenzsteigernde Faktor des Mucins*. 1. Mitt. *Biologische Bestimmung der virulenzsteigernden Aktivität. Bact. typhosus* (Stamm: Ty₂) war gegen weiße Mäuse bei gleichzeitiger *Mucin*-(I)-Applikation erheblich virulenter. — Als „Standard-I“ wurde eine speziell bereitete Lsg. von „Granular *Mucin* 1701 W“ (WILSON LABOE., Chicago) verwendet. Die unbekannteren I-Proben wurden in ähnlicher Weise behandelt. Die Sterilisation erfolgte durch Erhitzen auf 60° (2/4 Stde.). Der Anteil der hitzeresistenten Organismen wurde durch Kulturverf. ermittelt. Pathogene Organismen wurden dabei nicht festgestellt. (Biochemic. J. 46. 352—56. März 1950. Porton, Wilts, Microbiol. Res. Dep.)

IRRGANG, 4310

H. Smith, *Der virulenzsteigernde Faktor des Mucins*. 2. Mitt. *Fraktionierungsversuche an Mucin aus Schweinemagen*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Fraktionierungsvers. aus der Magenschleimhaut vom Schwein wurde festgestellt, daß die virulenzsteigernde Wrkg. des *Mucins* einem einzigen Prinzip zugeschrieben werden muß; die volle Wrkg. wird jedoch nur erreicht, wenn gleichzeitig andere, an sich unwirksame Faktoren zugegen sind, welche das notwendige viscose Medium erzeugen. — Die rohe blutgruppen-(A- u. H-)akt. Sub-

stanz (A. + Ae.-Fällung) zeigte ebenfalls virulenzsteigernde Wrkg., die jedoch der Blutgruppenaktivität nicht proportional war. (Biochemic. J. 46. 356—63. März 1950.)

IRRGANG. 4310

H. G. Derx, *Selektive Bakteriolase durch Ascorbinsäure*. Eine Zugabe von 0,1% Ascorbinsäure (I) (als Na-Salz) zum Nähragar unterdrückte das Wachstum von *Termodacterium mobile* unter aeroben Bedingungen völlig. Die Hommwrgk. wird auf das bei der Autoxydation der I gebildete H₂O₂ zurückgeführt. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 52. 1086—92. Dez. 1949. Buitenzorg, Indonesien, Koninklijke Plantentuin, Treub Labor.)

IRRGANG. 4320

Agnes A. Nichols und Margery Hoyle, *Bakteriophagen zur Typisierung von Milchsäurestreptokokken*. 450 Stämme von Milchsäurestreptokokken (aus handelsüblichen Säureweckern bzw. aus saurer Milch) wurden auf die Erhaltung ihres Säuerungsvermögens bei verschied. Lagerung untersucht. In Lackmusmilch-CaCO₃ (zentrifugierte Milch, 0,5% CaCO₃, 1% Lackmuslg.) konnten die Kulturen ohne Verlust der Aktivität bei 1—5° gehalten werden. Bei der Vakuumtrocknung in verschied. Nährböden gingen nach einer Lagerzeit von ca. 2 Jahren von 450 Trockenkonserven nur 2 nicht mehr an. Die übrigen hatten ihr Säuerungsvermögen nicht verändert. — Zur Unterscheidung von *Streptococcus lactis* u. *Streptococcus cremoris* wurde die Hydrolyse von Arginin u. die Fähigkeit, bei 40° in Lackmusmilch zu wachsen, herangezogen. — Von Säureweckern, Milchprodd. u. aus Faeces von Schweinen, die mit Milchsäurestreptokokken gefüttert worden waren, wurden Milchsäurestreptokokkenphagen nach einer „Aufbaumeth.“ angereichert. — Es wurden 11 Phagentypen festgestellt, mit deren Hilfe eine Typisierung von Milchsäurestreptokokken durchgeführt werden konnte. — Durch intravenöse Injektion filtrierter Phagen am Kaninchen konnten Antiphagensera erhalten werden. (J. Dairy Res. 16. 167—208. Okt. 1949. Reading, Univ., Nat. Inst. for Res. in Dairying.)

IRRGANG. 4321

Jörg Jensen, *Formveränderungen von Milzbrandsporen als Grundlage einer „morphologischen Penicillinwerbestimmung“*. Milzbrandsporen zeigen nach einer Bebrütungszeit von 3 Stdn. in Bouillon in Ggw. von Penicillin (I) charakterist. morpholog. Veränderungen, die streng abhängig von der I-Konz. sind. Bei Konz. von 2,5 IE/cm³ u. darüber waren keine morpholog. Veränderungen zu beobachten. Bei I-Konz. von ca. 0,06 IE/cm³ bildeten sich Kugelformen aus. Konz. von 0,0075 IE/cm³ u. darunter ergaben n. Milzbrandstäbchen. — Bouillon mit verschied. Zusätzen, von verschied. p_H u. in verschied. Verdünnungen ergaben gleichartige Resultate. Serum war nicht verwendbar. Verd. Serum erbrachte die gleichen Resultate wie Bouillon. — Als Vorteile der Meth. werden geringer Materialverbrauch (0,5 cm³/Probe) u. Schnelligkeit des Verlaufes (3 Stdn.) angesehen; ferner spielen Unsterilität u. Trübung des Untersuchungsmaterials nur eine untergeordnete Rolle. — Sporen von mehreren I-resistenten Sporenbildnern zeigten auch unter hohen I-Konz. keine morpholog. Besonderheiten. — Die Streptomycinwrkg. gegen Milzbrandsporen ist eine völlig andere als die I-Wirkung. (Klin. Wschr. 27. 743—47. 15/11. 1949. Göttingen, Univ., Hygiene-Inst.)

IRRGANG. 4340

Etienne Bernard und B. Kreis, *Untersuchungen zur Frage der Streptomycinresistenz von Tuberkelbacillen mittels intracutaner Impfung von Meerschweinchen*. Die von GEBNEZ-RIEUX, SEVIN u. CHEFFET (vgl. Rev. de Tuberculose 13. [1949.] 326) angegebene Meth. der intracutanen Injektion am Meerschweinchen zur Best. der Streptomycinresistenz, wobei die Bldg. eines Tumors an der Impfstelle bei behandelten Tieren auf Resistenz schließen läßt, wurde einer Nachprüfung u. Erweiterung unterzogen. (Ann. Inst. Pasteur 77. 764—67. Dez. 1949. Hôpital Laënnec, Clinique de la Tuberculose.)

IRRGANG. 4340

Grant N. Smith und Cecilia S. Worrel, *Enzymatische Reduktion von Chloramphenicol (Chloromycetin)*. Bakterienkulturen mit wachstumshemmenden Konz. von Chloramphenicol (I) überwinden bei längerer Bebrütung den bakteriostat. Einfl. u. zeigen dann n. Wachstum. In Entw. befindliche, stark wachsende Kulturen oder Suspensionen gewaschener Zellen von *E. coli*, *P. vulgaris*, *B. subtilis* u. *B. mycoides*, welche I-empfindlich sind, reduzieren die Nitrophenylgruppe von I enzymat. zur Aminophenylgruppe unter Zerstörung der bakteriostat. Eigenschaft. Optimale Red. wurde mit *E. coli*-Zellen bei 37,5—40,0°, p_H 7,5 u. ca. 2 mg I/cm³ Lsg. erzielt. Das gebildete Arylamin wurde nach Enteiweißung der Lsgg. u. Diazotierung durch Kupplung mit N-(1-Naphthyl)-äthylen-diamindihydrochlorid u. colorimetr. Messung des entstandenen Farbstoffs bei 525 m μ bestimmt. Bei der Red. spielen wahrscheinlich Dehydrogenasen eine Rolle, wie Vers. mit *E. coli*-Suspensionen mit Formiat, Lactat, Succinat bzw. Glucose als Substrat zeigten. I dient hierbei als H-Acceptor. Cystein begünstigt die Red. ebenfalls; diese Wrkg. beruht wohl auf seinem aktivierenden Einfl. auf das die Amidinbldg. von I hydrolysierende Enzym. Die neben Dichloressigsäure hierbei entstehende freie Base wird doppelt so rasch wie I zum Amin reduziert. Eine Hydrogenase ist bei der enzymat. Red. nicht beteiligt,

da gasförmiger H₂ die Rk. nicht beschleunigt. (Arch. Biochemistry 24. 216—23. Nov. 1949. Detroit, Parke, Davis and Co.) K. MAIER. 4340

A. C. Thaysen, *Die stickstoffsammelnden anaeroben Bakterien*. Zusammenstellung der Arten (*Azotobacter*, *Clostridium* usw.) u. Theorien der Wirkungsweise N₂-sammelnder Anaerobier. (Ann. Inst. Pasteur 77. 355—60. Okt. 1949. Port of Spain, Trinité, Colonial Microbiol. Res. Inst.) IRRGANG. 4350

S. Ortel, *Über die Art-Konstanz von Typhus- und Paratyphusbakterien bei klinisch beobachteten Dauerausscheidern*. 76 Typhus- u. 38 Paratyphus B-Ausscheider, die sich in klin. Beobachtung befanden, wurden durch längere Zeit bakteriol. untersucht. Aus Stuhlproben wurden 29%, aus Urinproben 7,35% u. aus Duodenalsondierungen 47,2% positive Befunde erzielt. Die Ergebnisse sprachen für eine Artkonstanz der Typhusbakterien u. nicht für eine Umwandlung in *Paratyphus B-Schottmüller-Bakterien*, wie sie von RAETTIG angenommen wird. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1141—43. 3/11. 1949. Greifswald, Univ., Hyg.-Inst.) IRRGANG. 4350

W. I. Ljubimow, *Das Oxydations-Reduktions-Potential in Kulturen von Essigsäurebakterien*. Die Kulturen der Essigsäurebakterien (*Bact. xylinoides*, *Bact. vini acetati* u. *Bact. curvum*) wurden in kon. Kolben auf Hefewasser (0,5%) unter Zusatz von 4% A. bei freiem Zutritt des Luftsauerstoffs gezüchtet. Zwecks Feststellung des Redoxpotentials waren die Kolben mit 3 polarisierten Elektroden versehen. Das beobachtete scharfe Absinken des Potentials fällt zeitlich mit der Periode der energ. Vermehrung der Kulturen zusammen. In Vers. mit *Bact. xylinoides* wurde das Maximum des Absinkens (pH 7—8) während der Dehydrierung des A. unter Bldg. von Acetaldehyd u. Essigsäure erreicht. Die weitere Oxydation der Essigsäure erfolgte bei einem höheren Potential (pH 20—22). (Микробиология [Mikrobiol.] 19. 53—59. Jan./Febr. 1950. Moskau, Lomonossow-Univ., Inst. für Botanik.) |RENTZ. 4350

H. A. Spoebr, J. H. Smith, H. H. Straff, H. W. Milner and G. J. Hardin, *Fatty Acid Antibacterials from Plants*. Washington: Carnegie Institute of Washington. 1949. (67 S.) \$ 0,75.

S. A. Waksman, *Les antibiotiques*. Paris: Masson & Co. (108 S.) fr. 220,—.

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

Ss. W. Gorjunowa, *Die chemische Zusammensetzung der Algen*. Die Kohlenhydrate der Algen. Ausführlich besprochen werden die Mono- u. Polysaccharide u. die Gerüstsubstanzen. Die allein von STADNIKOW behauptete Ggw. von Lignin in den Zellwänden von Seealgen wird vom Vf. für die niederen Gruppen abgelehnt. — Literatur. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 28. 285—309. Sept./Okt. 1949. Moskau.)

LEBTAG. 4420

C. E. Danielsson, *Samenglobuline der Gramineen und Leguminosen*. Aus Roggen, Weizen, Hafer u. Mais wurden 2 gut definierte Globuline (I) (α - u. γ -) isoliert. Gerste enthält außerdem β - u. δ -I, während andere Gräser entweder nur γ - oder nur α -I besitzen. Die Sedimentationskonstanten sind für α -I 2,4—2,6 SVEDBERG-Einheiten (S), für β -I 6,2, für γ -I 8,1—8,5, für δ -I 12,0 S. Die γ -Komponente ist nur im Embryo, die α -Komponente in den übrigen Teilen vorhanden. Die Mol.-Gew. sind für α 29000, für γ 210000. Aus der Erbse sind 2 Globuline isoliert worden, die bereits bekannten *Vicilin* (Mol.-Gew. 186000, $s_{20} = 8,10$ S) u. *Legumin* (Mol.-Gew. 331000, $s_{20} = 12,64$ S). Außerdem werden die Samenglobuline aus 34 verschied. Leguminosen bestimmt. Bis auf wenige Ausnahmen (u. a. *Acacia*) kommen überall *Vicilin* u. *Legumin* vor. (Biochemic. J. 44. 387—400. 1949. Uppsala, Univ., Inst. of Phys. Chem.) MOEWUS. 4420

M. Pailer, *Die Biogenese der Alkaloide*. Übersicht über die heutigen Vorstellungen von der Biogenese der Alkaloide u. die bisher unter zellmöglichen Bedingungen durchgeführten Synthesen. (Wiener Chemiker-Ztg. 51. 23—29. Febr. 1950. Wien, Univ., II. Chem. Labor.) BOIT. 4420

Sh. A. Medwedew, *Physikalisch-chemischer Dimorphismus des Pollens der zweihäusigen Pflanzen und die damit verbundenen Fragen des Geschlechts*. Die Pollenkörner weisen Unterschiede in p_H u. Redoxpotential auf. Da die Gewebe der ♀-Pflanzen sich durch eine höhere Reduktionsfähigkeit (ein niedrigeres Redoxpotential) auszeichnen als die Gewebe der ♂-Pflanzen, wird gefolgert, daß die Mikrosporen, die niedrigeres Redoxpotential u. stärker saure Rk. zeigen, nach der Vereinigung von Sperma mit Eizelle eine weibliche Sexualisation bewirken, die mit höherem p_H u. Redoxpotential dagegen eine männliche. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 777—80. 1/10. 1949.) JACOB. 4450

I. N. Golubinski, *Birkensaft als Mittel zur Keimung von Pollenkörnern*. Birkensaft erwies sich als vorteilhafter zur Keimung der Pollenkörner als die üblichen Lsgg. von

Saccharose u. Glucose. Er kann durch Kochen haltbarer gemacht werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 773—75. 1/10. 1949.)

JACOB. 4455

Moirá P. McGonagle, *Die Wirkung verschiedener Faktoren auf die Bildung von Wurzelknöllchen an Erbsenpflanzen in steriler Kultur*. Der Nährsg., die nur anorgan. Salze enthält, wird Agar oder Quarzsand zugesetzt. Werden Samen der Felderbse, die mit Knöllchenbakterien infiziert sind, in völliger Dunkelheit zur Entw. gebracht, so entstehen Wurzelknöllchen, deren Zahl u. Größe geringer ist als bei Pflanzen, die am Licht wachsen. Werden 4% ig. Rohrzuckerlsgg. zugefügt, dann verringert sich die Zahl der Knöllchen, jedoch sind Größe u. Trockengewicht der Knöllchen erhöht. Sind Nitrate in der Nährsg., dann ist die Knöllchenzahl geringer, bes. dann, wenn zugleich Rohrzucker geboten wird. Aneurin u. Nicotinsäure haben keinen Einfl. auf die Knöllchenzahl. Auch am Licht wird durch Rohrzucker die Knöllchenzahl deutlich reduziert. Die im Dunkeln gewachsenen Knöllchen sind durch Hämoglobin rosa gefärbt. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Sect. B 63. 219—29. 1949. Glasgow, Univ., Botany Dep.)

MOEWUS. 4480

I. M. Poljakow, *Über einige Entwicklungsbedingungen der Pollen in den Geweben des Stempels*. Die Pollen ernähren sich z. T. aus ihren eigenen Vorratsstoffen, z. T. aus den Geweben des Stempels. Untersucht wurde bes. die Versorgung der Pollen von Cucurbita pepo u. Nicotiana tabacum mit verschied. Vitaminen. Dazu wurden Hefekulturen mit Auszügen aus den Stempelgeweben versetzt. Die Hefe reagierte empfindlich auf Veränderungen im Vitamingeh. der letzteren. Der Vitamingeh. dieser Gewebe nahm zu nach der Bestäubung, u. zwar auf Kosten der oberen Teile des Stempels, bes. der Narbe. Der Pollen begünstigt offenbar bei seiner Entw. die Ausscheidung von Vitaminen der B₁-Gruppe. Interessant war, daß selbststerile u. selbstbefruchtende Pflanzen sich bei Selbstbestäubung u. Fremdbestäubung verschied. verhalten. Selbstbefruchtende Pflanzen zeigen bei Selbstbestäubung u. Fremdbestäubung die gleiche Reaktion. Bei den selbststerilen Pflanzen bleibt die Rk. bei Selbstbestäubung größtenteils aus. Die Summe der Mono- u. Disaccharide in den Geweben des Stempels erhöht sich nach der Bestäubung auf annähernd das Doppelte. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 683—86. 11/12. 1949.)

JACOB. 4482

Franz Moewus, *Der Kressewurzeltest, ein neuer quantitativer Wuchsstofftest*. Es wird ein neuer quantitativer Test für pflanzliche Wuchsstoffe beschrieben. Testobjekte sind Wurzeln von keimenden Samen der Gartenkresse. Wichtig ist vor allem die sorgfältige Auslese der Testkeimlinge, deren Wurzeln eine Anfangslänge von 5 mm haben müssen. Gehören sie zur Klasse der „Schnellwacher“, dann wachsen sie bei 27° im Dunkeln durchschnittlich 1 mm pro Stde. weiter. Die Streuung der Zuwachswerte ist, wenn die Auslese richtig vorgenommen wurde, außerordentlich gering. Als Bezugsgröße für etwaige Wachstumshemmungen oder Wachstumsförderungen dient die Wasserkontrolle. β -Indolyllessigsäure (I) hemmt in Konz. von 1:10⁴ bis 1:10⁶ das Wurzelwachstum. Bei 1:10⁶ wachsen die Wurzeln wie bei der Wasserkontrolle. Zwischen 1:10¹⁰ bis 1:10¹² werden 10—15% ig. Wachstumsförderungen erhalten u. erst bei 1:10¹³ ist keine Wrkg. mehr feststellbar. Durchschnittliche Wachstumsunterschiede von 0,65 mm nach einer Versuchszeit von 17 Stdn. sind statist. gesichert. Man kann eine für längere Zeit gültige Standardkurve für die Wrkg. von I aufstellen. Abschließend werden die Vor- u. Nachteile anderer Wuchsstoffteste besprochen. (Biol. Zbl. 68. 118—40. 1949. Heidelberg, KWI für med. Forsch.)

MOEWUS. 4485

A. F. Flerow und Ss. K. Merdshanjan, *Der Einfluß der β -Indolyllessigsäure auf die Aufnahme von Nitraten durch die Wurzeln von Lathyrus sativus*. Zusatz von 1 mg β -Indolyllessigsäure zur Nährsg. erhöhte die Aufnahme von Nitraten um 63%, wenn die Keimblätter bei Ansetzen des Vers., u. um 48%, wenn die Keimblätter 30 Stdn. nach Beginn des Vers. entfernt wurden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 957—58. 11/4. 1950. Rostow a. Don, Molotow-Univ.)

JACOB. 4485

Hermann Weyland, Renate Weyland, Carl W. Cremer, Jakob Reinert und Hans-Ulrich Köcke, *Die Beeinflussung der Pflanze durch chemische Substanzen*. Die Verss. werden an jungen Zwiebelwurzeln, Farnprothallien, Blütenständen vom Schnittlauch u. dem Kreuzblütler Cardamine hirsuta angestellt. An Zwiebelwurzeln wird der Einfl. von verschied. Aminosäuren, Vitaminen, Penicillin, östrogenen Stoffen, Colchicin u. Heteroauxin auf den Ruhekern u. die Kernteilung untersucht. Aminosäuren u. Vitamine führen zu einer schnelleren Alterung der Zellkerne. Tryptophan bedingt Anschwellungen oberhalb der Wurzelspitze. Carcinogene u. östrogene Stoffe beschleunigen den Kernteilungsrhythmus, dann folgt eine Hemmung. Bemerkenswert ist, daß noch bei Verdünnungen von 1:10⁶ Effekte zu beobachten sind. An Farnprothallien sind vor allem die Geschlechtszellen am empfindlichsten. Die Verss. an Blütenständen ergeben, daß ausdifferenziertes Gewebe

wenig zu beeinflussen ist, während embryonales Gewebe (Samenanlagen) zu Grundgewebe „umgestimmt“ werden kann. An Cardamine werden Kernveränderungen sowie Morpholog. u. anatom. Veränderungen an Geweben u. Organen erhalten, die bis zur 3. Generation nachwirken u. von Vif. durch Veränderung des Erbgutes (plasm. Erbträger) erklärt werden. (Biol. Zbl. 68. 140—67. 1949. Köln, Univ., Botan. Inst., u. Elberfeld, Farbenfabriken Bayer.)

MOEWUS. 4495

Je. N. Koslowa, *Über das Eindringen organischer Insekticide in die Gewebe von Pflanzen*. Nachprüfung der Annahme, daß *Dichlordiphenyltrichloräthan* (I) u. *Hexachlorcyclohexan* (II) in das Pflanzengewebe eindringen u. dort fortbewegt werden können. Die Ggw. von I oder II im Blatt von Kohl bzw. Sommerweizen wurde mittels *Brevicoryne brassicae* L. u. *Phaodon cochlearia* festgestellt. Bei Zugabe von I u. II in Staubform zum Boden ist die Giftigkeit des Kohlblattes für beide Bioindikatoren ziemlich hoch u. steigt mit der Dosierung an. Als am wenigsten akt. gegen *Locusta migratoria* L. erwies sich der mit dem Boden vermischte II-Staub. In allen anderen Fällen war die II-Giftigkeit fast konstant u. ziemlich hoch, unabhängig davon, ob der Sommerweizen mit 5% ig. II bestäubt, mit der wss. Suspension oder dem wss. Extrakt von techn. II oder dessen γ -Isomeren begossen oder die abgeschnittene Kontrollpflanze in den wss. II-Extrakt gestellt wurde. Die Versuchsergebnisse berechtigen zur Annahme, daß die Menge des mit dem Aufstrom in die Pflanze eindringenden Insekticids für die Abtötung der Insekten genügt. (Доклады Всесоюзной ордена Ленина Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Ber. Allunions-landwirtsch. (Lenin-Orden) Lenin-Akad.] 15. 30—32. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Pflanzenschutz.)

LEBTAG. 4495

Kenneth V. Thimann and Jane Behne-Rogers, *The Use of Auxins in the Rooting of Woody Cuttings*. Petersham, Mass.; Harvard Forest. 1950. (344 S.) § 1, 10.

E₃. Tierchemie und -physiologie.

Joachim Vetter, *Über einige besondere Pigmentierungsbefunde an tierischen Sehnerven, ihren Eintrittsstellen in den Bulbus und angrenzenden Geweben*. Bei verschied. Säugetieren schwanken die Pigmentierungsverhältnisse im Bereich des *N. opticus* u. des bulbusnahen Orbitagewebes sehr stark. Das gesamte Chromatophorenpigment dieser Gewebe gehört dem perineuralen Syst. an. Es entsteht etwa gleichzeitig mit dem Pigment der Aderhaut u. steht nicht in Beziehung zu dem Pigmentblatt der Retina. Die Pigmentierungsverhältnisse beim Kamel, Wapiti u. bei der Streifenhyäne werden beschrieben. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 114. 214—18. 1949. Würzen.) K. MAIER. 4520

M. A. Gubernijew und I. G. Kowryew, *Über quantitative Veränderungen der Nucleinsäuren in Pankreas und Leber des Hundes bei Sekretion*. An 8—12 kg schweren Hunden unter Morphium-Ae.-Chlf.-Narkose wird die Sekretion des Pankreas durch Einführung von Sekretin aus dem Hundezwölffingerdarm in die Vena femoralis angeregt. Ein Teil des Pankreas wird vor dem Beginn des Vers. als Kontrolle entfernt. Die Menge der Nucleinsäuren ist im Gewebe der in Tätigkeit befindlichen Drüse vermehrt. Der Geh. an *Desoxyribonucleinsäure* (I) steigt um 18—74%, der an *Ribonucleinsäure* um 8—30% an. Die Sekretion der Galle wird durch Einführung von Rinder- bzw. Hundegalle selbst in die Vena femoralis gefördert. Auch hier kann während der Sekretion ein Anstieg der I um 15,4—133,3% festgestellt werden. Der Anstieg ist um so größer, je länger die Verss.: um 11% bei $\frac{1}{2}$ Stde., 133,3% bei 3 Stunden. Vif. vermuten eine Beteiligung der Nucleinsäuren bei der Bldg. des eiweißreichen Sekrets. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 889—91. 11/10. 1949. Moskau, Inst. für biol. u. med. Chemie der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR u. Staatl. Pädag. Lenin-Inst.) DU MANS. 4555

Paulette Chaix, Georges-André Morin und Jacques Jézéquel, *Beteiligung von Phosphaten an den Oxydationsreaktionen des Adrenalins*. Die Frage der Teilnahme von Phosphaten (II) in den damit gepufferten Lsgg. an der Oxydation von *Adrenalin* (I) wurde an Vgl.-Rkk. mit Bicarbonat (III) untersucht. Bei Oxydation von I mit mol. O₂, III-Puffer u. Cu-Katalysator wird CO₂ entwickelt. Der prim. gebildete Komplex enthält bei p_H 7,3 Cu : I = 1 : 2, seine Autoxydation verbraucht O₂ im Verhältnis 1 : 1 u. endigt mit der Bldg. von rotem *Adrenochrom* (IV). Mit II werden dagegen 3 O₂/I verbraucht; die Rk. geht über IV hinaus u. bleibt bei der Bldg. eines madeirabraunen Körpers stehen. Dies tritt auch ein, wenn eine bei IV zum Stillstand gekommene Rk. in Ggw. von III durch Zusatz von II weitergeht. Andererseits durchlaufen die nur mit II angesetzten Rkk. auch dieses rote Zwischenstadium. Dieselben Zwischenstufen u. Farb-Rkk. mit II bzw. III treten auch auf, wenn anstatt mit O₂ mit K₃Fe(CN)₆ oxydiert wird. Die typ. Beteiligung der Phosphate tritt erst durch Weiteroxydation von IV oder verwandten roten Derivv. zu braunen Reaktionsprodd. ein. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230. 790—91. 20/2. 1950.)

SCHULENBURG. 4561

Müller-Lenhartz und v. Wendt, *Das Jod in der Ernährung*. Die langjährige Erfahrung bei der Kropfbekämpfung auf den finn. Staatsgütern hat ergeben, daß schwach jodierte Mineralsalzgemische auf das Umrindern der Kühe, also auf die Fruchtbarkeit, günstig wirken. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 56. 314—15. 1/10. 1949. Helsingfors, Univ.)

WUNDEBLICH. 4562

H. J. Wespi-Eggenberger, *Die Prophylaxe des endemischen Kropfes*. Umfangreichs statist. Material mit Bericht über das Naturexperiment im Kanton Waadt. Die Vollsalzprophylaxe hat einen entscheidenden Rückgang des endem. Kropfes u. des Kretinismus gebracht. Durch tägliche zusätzliche Jodzutehr von 100—150 γ ist die niedrige Jodaufnahme des Kropfgebietes auf die optimale des kropffreien Gebietes zu erhöhen. Es wird darauf hingewiesen, daß das Kochsalz nicht nur den natürlichen Jodträger darstellt, sondern auch als Träger anderer anorgan. Salze, wie z. B. der Fluorsalze, zur Erhöhung der Cariesresistenz eine Rolle spielt. Mit einem Salz, das 5 mg Jodkali je kg enthielt, wurde Rückgang des Kropfes (Schulkinder) von 46 auf 29% u. (Salz mit 20 mg KJ/kg) von 52 auf 24% erzielt. An Ratten wurde nach Verfütterung einer sehr jodarmen Nahrung das Auftreten von Jodmangelkröpfen beobachtet. Verschied. Methoden zur Ermittlung des Jod- bzw. Thyroxinbedarfs bei Ratten werden mitgeteilt. Die Gefahr einer Jodschädigung besteht bei Anwendung der genannten Kochsalz-KJ-Gemische nicht. Als Kropfsursache kommt nach den Erfolgen der Jodprophylaxe entweder eine Mangelkrankheit in Betracht oder eine noch unbekannte Kropfinoxe, die durch Jod entgiftet wird. Nicht der exogene Jodmangel, sondern der dadurch bewirkte Schilddrüsenhormonmangel sollte im Mittelpunkt der Betrachtung stehen. Mit dieser „funktionellen Jodmangeltherapie“ dürfte eine durchaus befriedigende Erklärung des endem. Kropfes möglich sein. (Wiener klin. Wschr. 62. [N. F. 5.] 21—26. 13/1.; 40—44. 20/1. 1950. Aarau.)

RUBENOW. 4562

A. Lübke, *Weitere Prüfungen von Schweineschilddrüsen im Kaulquappenversuch*. Verss. mit *Rana esculenta*. Die Befunde ergänzen entsprechende Ergebnisse früherer Verss. (vgl. Tierärztl. Umschau 3. [1948.] 138), nach denen viel Koll. enthaltende Schweine- u. Ferkelschilddrüsen hormonal wirkungslos sind. Es wird angenommen, daß an Stelle von Thyroxin *Dijodyrosin* vorliegt. (Tierärztl. Umschau 5. 84—86. März 1950. Tübingen.)

LÜPNITZ. 4562

E. Grandjean, *Die Wirkung eines Herzextraktes auf die Arbeitshypertrophie von Rattenherzen*. Der *Recosen* genannte eiweißfreie Totalextrakt aus gesunden Tierherzen wurde in seiner Wrkg. auf arbeitsüberlastete Rattenherzen geprüft. Die frisch entnommenen bzw. getrockneten Herzen zeigen eine um 26—30% geringere Arbeitshypertrophie als diejenigen unbehandelte Ratten. (Schweiz. med. Wschr. 80. 203—05. 25/2. 1950. Lausanne, Univ., Physiol. Inst.)

LÜPNITZ. 4566

H. L. Küng, *Untersuchungen über eine Beeinflussung der Überlebensdauer isolierter Froschherzen mit einem Totalherzextrakt*. Die Wrkg. des aus frisch geschlachteten Tieren gewonnenen Totalherzextraktes (*Recosen*) wird in Reihenverss. auf die Überlebenszeit exstirpierter Froschherzen geprüft. Je 0,5 cm³ Extrakt wurde den Tieren an 4 Tagen intramuskulär injiziert. Die Überlebensdauer der Herzen von 25 behandelten Fröschen betrug im Durchschnitt ca. 76 Stdn. gegen ca. 23 Stdn. der unbehandelte Tiere. Außerdem gelang es, Herzen, die schon ca. 14 Stdn. die Aktion eingestellt hatten, durch Zusatz einiger Tropfen von isoton. u. dialysiertem Herzextrakt noch einmal bis zu 4,5 Stdn. zu reaktivieren. (Schweiz. med. Wschr. 80. 205—06. 25/2. 1950. Winterthur, Kantonsspital.)

LÜPNITZ. 4566

O. Roth, *Klinisch experimentelle Untersuchungen über die Herzwirkung des Herzextraktes Recosen*. Bericht über 10 Behandlungen mit *Recosen* bei Fällen, bei denen Digitalisbehandlung versagte. (Schweiz. med. Wschr. 80. 206—08. 25/2. 1950. Winterthur, Kantonsspital.)

LÜPNITZ. 4566

R. Suriyong und A. Vannotti, *Klinische Beobachtungen über die therapeutische Anwendung eines Herzextraktes*. Auswahlbericht über 28 Anwendungen des Mittels „*Recosen*“ u. Erörterung der Indikation. (Schweiz. med. Wschr. 80. 208—10. 25/2. 1950. Lausanne, Univ., Med. Poliklinik.)

LÜPNITZ. 4566

David Shemin, Irving M. London und D. Rittenberg, *Die Beziehung von Serin zur Porphyrinsynthese*. Wie früher bereits festgestellt wurde, dient Glycerin (I) zur Biosynthese von Protoporphyrin. Verfütterung von ¹⁵N-haltigem Acetylglycin (II) u. DL-Serin (III) an Ratten ergab Bldg. von ¹⁵N-haltigem Hämin. Hierbei wird III im Organismus rasch in I umgewandelt u. II nicht als solches, sondern nach vorheriger Hydrolyse zu I, wie Verss. mit Entenblut ergaben, verwertet. (J. biol. Chemistry 183. 767—69. April 1950. New York, Columbia Univ., Coll. of Phys. and Surg., Dep. of Biochem. and Med.)

K. MAIER. 4572

W. K. Mironowitsch, *Die Chloride des Blutes und Salzfusionen bei Toxikosen der Kinder*. Bei tox. Dyspepsien der Kinder wurde in 92% der Fälle eine Hypochlorämie gefunden. In den ersten Tagen der Krankheit ist der Geh. des Blutes an Chloriden noch relativ hoch u. sinkt maximal zum 8.—10. Tage ab, um nachher mit Besserung des Zustandes wieder anzusteigen. Spült man den Magen mit 2%ig. Sodaslg., so kommt es zu einer Herabsetzung des Chlorides des Blutes; Spülung mit RINGEB-Lsg. hingegen erhöht den Chloridgehalt. In schweren Fällen sind daher Magenspülungen mit RINGEB-Lsg. angebracht. Die Ausscheidung der Chloride mit dem Harn ist stark herabgesetzt bei gleichzeitiger Oligurie, auch wenn parenteral 5% Glucose-RINGEB-Lsg. verabreicht wird. Die Chloride verlassen den Organismus wahrscheinlich durch den Darm. Bei Hypochlorämie ist es deshalb zweckmäßig, RINGEB-Lsg. zu infundieren, bei erhöhtem Geh. an Chloriden hingegen (in den ersten Tagen der Krankheit) einfach Glucoselösung. (Педиатрия [Pädiatric] 1950. Nr. 1. 25—30. Jan./Febr. Leningrad, Päd.-Med. Inst., 2. Lehrst. für fakultative Pädiatrie.) RENTZ. 4572

Th. Asher und K. Kaemmerer, *Versuche zur Spermaphysiologie. (Unter besonderer Berücksichtigung des Peristons.)* Es werden die physiol. Eigg. von Sperma nach Verdünnung mit *Periston* (I) geprüft, wobei verschied. Arten der Konservierung durchgeführt wurden: hohlgeschliffener Objektträger, durchbohrte Glascapillare, Reagensglas von 0,6 bzw. 1,5 cm Durchmesser, Abschluß mit Paraffinum liquid. Verwendet wurden Ejakulatsperma vom Hund u. Sperma aus den Nebenhoden vom Schlachtbulle. I ist nicht schädlicher als andere Verdünnungsmittel (von Vorteil ist jedoch die Kontrolle des p_H -Wertes mit Hilfe von Na_2HPO_4). Es besitzt eine lebenverlängernde Wirkung. Von Bedeutung sind Viscosität, Temp. u. CO_2 -Geh. des Verdünnungsmediums. Biol. Teste wurden nicht durchgeführt. (Z. Tierzücht. Züchtungsbiol. 58. 351—64. März 1950. Bonn, Univ., Tierärztl. Inst.) LÜPNITZ. 4582

Th. Asher und K. Kaemmerer, *Reizversuche am Sperma*. Sperma aus Bullenhoden, der 12 Tage im Kühlschrank aufbewahrt worden war, wurde gereizt mit *Pervitin* (I), *Pantocain*, *Tutocain* (II), *p-Aminobenzoessäure*, *Prontosil*, *Tibatol*, *Ephedrin*. Diese Substanzen wurden jeweils dem Glucose-Phosphatverdünner zugesetzt. Sie üben auf Spermatozoen einen bewegungsauslösenden Reiz aus. Bes. wirken I u. II. Spermatozoen erleiden im Verlaufe der Aufbewahrung Veränderungen, so daß sich damit die optimale Wirkdosis der Reizmittel ändert. „Reiz- bzw. Wecklsgg.“ können zur Diagnostizierung von Nekropermie mit herangezogen werden. (Mh. prakt. Tierheilkunde [N. F.] 2. 5—14. 1950. Bonn, Univ., Tierärztl. Inst.) LÜPNITZ. 4582

E. I. McDougall, *Die Zusammensetzung des Fruchtwassers bei Schafen in verschiedenen Stadien der Trächtigkeit*. Das Material stammte von den Verss. von WALLACE (J. agric. Sci. 38. [1948.] 243) über die Entw. von Lämmern. 12 Proben von Allantois- u. Amnion-Fl. wurden vor allem auf deren Ionengeh. untersucht. Mit fortschreitender Entw. der Embryos nahm in der Allantois-Fl. die Menge an organ. Substanz, an Nichteisweiß-N, an K- u. Mg-Ionen zu, dagegen an Chlorid u. anorgan. P ab. Die Ca-Werte zeigten ein Maximum um die Mitte der Wachstumszeit. Die Amnion-Fl. blieb konstanter in ihrer Zus., sie unterschied sich von der ersteren durch geringeren Geh. an organ. Stoffen, N, Mg u. höheren Geh. an Na u. Chlorid. — Die Ergebnisse berechtigten zur Annahme, daß die Amnion-Fl. sich im DONNAN-Gleichgewicht mit dem mütterlichen Serum befindet, u. daß die Differenzen mit der Allantois-Fl. durch die Zwischenschaltung des Verdauungstraktes u. der Niere des Foetus zustandekommen. (Biochemie. J. 45. 397—400. 1949. Cambridge, Univ., Inst. of Animal Pathol.) ERXLIEBEN. 4582

U. J. Lewis, U. D. Register, H. T. Thompson und C. A. Elvehjem, *Verteilung von Vitamin B₁₂ in natürlichem Material*. Fischstäbe, die fl. Rückstände der Streptomycin-Herst., der Inhalt von Schaf-Rumen, Leber u. Nieren enthalten erhebliche Mengen, Muskelfleisch, Eier u. Milchprodukte weniger u. pflanzliches Material prakt. kein Vitamin B₁₂ (I). Die Best. erfolgte im Rattenvers. durch Vgl. mit reinem I. Der Rattenvers. scheint spezif. für I zu sein, da hierbei *Thymidin*, frischer Tomatensaft (Faktor TJJ), *Uracil*, *Adenin*, *Guanin*, *Rutin* u. *Hesperidin* nicht im gleichen Sinne wirksam sind. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 479—82. Nov. 1949. Madison, Univ. of Wisconsin, Coll. of Agricult.) EBBELE. 4587

R. J. Daniel, *Die Verteilung von Ascorbinsäure im sich entwickelnden Lachs. (Salmo salar L.)* Vf. untersuchte den Ascorbinsäure(I)-Geh. in verschied. Entwicklungsstadien des Lachses nach der Meth. von MAPSON (vgl. C. 1944. II. 127). 8 u. 14 Tage nach der Befruchtung fand sich I im Blastoderm, im Dotter u. im Dottersack, später nach Aufzehrung des Dotters war I nicht mehr nachweisbar. — Durch Behandlung von Schnitten mit angesäuertem $AgNO_3$ ließ sich I in Blastodermzellen im Periblast u. im Dotter erkennen (vgl. die Verteilung im Hühnerembryo; BARNETT u. BOURNE. J. Anatomy 75.

[1940—1941.] 251). — An Öltröpfchen im Dotter war die Ag-Abscheidung bes. stark; sie ist zurückzuführen auf die Anreicherung von I im Öl oder auf die Rk. von AgNO₃ mit dem Öl. (Biochemic. J. 45. 435—38. 1949. Liverpool, Univ., Dep. of Oceanography.)
ERXLEBEN. 4587

S. Y. P'an, H. B. van Dyke, H. Kaunitz und C. A. Slanetz, unter techn. Mitarbeit von Ruth Ellen Johnson und Elaine Mackenzie, *Wirkung von Vitamin E-Mangel auf den Gonadotrophingehalt des Hypophysenvorderlappens von Ratten*. Vff. bestimmten den Gonadotrophin(I)-Geh. von 315—469 Tage alten, mit einer Diät ohne Vitamin E (II) ernährten männlichen u. weiblichen Ratten, indem sie die Hypophysenvorderlappen dieser Ratten u. solcher, die *Tocopherolacetat* erhalten hatten, durch Gefriertrocknung präparierten u. eine Suspension dieser Präpp. Ratten injizierten, deren Hypophyse am 21. Lebenstago entfernt worden war. Die Testes der Ratten, die das Präp. von II-frei ernährten Ratten erhalten hatten, waren schwerer als die der Kontrolltiere. Die Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß der I-Geh. der Hypophysenvorderlappen bei älteren II-frei ernährten männlichen Ratten erhöht ist. Die Beziehungen zwischen diesem Befund u. den durch II-Mangel hervorgerufenen Änderungen in den Keimdrüsen werden diskutiert. (Proc. Soc. exp. Biol. 70. 523—26. Dez. 1949. Columbia Univ., Dep. of Pharmacol., Pathol. and Animal Care.)
ROHRLICH. 4587

W. Bolle, *Neue Ergebnisse der Herzloidsforschung*. Folgerungen aus Beobachtungen u. Verss., am Ort der Schweinefutterzubereitung (Herkunft u. Art der Kartoffeln, Wartung der Futtergeräte, Koch- u. Abkühlzeiten usw.). Beim Kreislaufkollaps wirken zusammen: Überangebot an Kohlenhydraten, Mangel an Vitaminen, fast völliges Fehlen von tier. Eiweiß im Futter. Höhepunkte der Todesfälle sind Anfang April u. September, also Zeiten, in denen intensive Kartoffelfütterung stattfindet. Es werden Vgl. mit der menschlichen Beri-Beri-Erkrankung gezogen. (Mh. prakt. Tierheilkunde [N. F.] 2. 75.—88. 1950. Berlin, Robert Koch-Inst., Abt. für Vet.-Med.)
LUPNITZ. 4589

H. Hill, *Fütterungsversuche mit Methylthiouracil*. Fütterungsverss. an wachsenden männlichen Meerschweinchen mit *Methylthiouracil* (I) ergaben geringere Freßlust, struppiges u. glanzloses Fell der I-Tiere. Gewichtsveränderungen gegenüber den Kontrolltieren waren deutlich. Der CO₂-Verbrauch wurde durch die I-Dosis (0,05 g täglich) während der Beobachtungszeit von 14 Wochen wenig gesenkt. An 2 junge weibliche Tiere wurden 4 Wochen lang täglich 2,0 g I u. ebenso lange täglich 1,0 g I verfüttert. Die Gewichtsabnahme während der Versuchsdauer wurde durch beschleunigten Gewichtsanstieg nach Beendigung der I-Fütterung ausgeglichen. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 56. 385—89. 15/12. 1949. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Physiol. Inst.)
HOHENSEE. 4589

W. Wöhlbier und A. Orth, unter Mitwirkung von W. Huß, W. Oelschläger und R. Zimmermann, *Die Wirkung von Methylthiouracil bei der Mast von erwachsenen Hammeln*. Die Beifütterung von *Methylthiouracil* zwecks Herabsetzung des Grundumsatzes bewirkte bei Hammeln zwar eine Steigerung in der Gewichtszunahme bis zu 37%, jedoch stellten sich als Folge von Stoffwechselstörungen ernsthafte Beschwerden ein. (Landw. Forschung 1. 184—89. 1950. Hohenheim, Inst. für Tierernährung.)
RABIUS. 4589

Wilfrid Sheldon, *Coeliacie: Beziehung zwischen Kohlenhydraternahrung und Fettresorption*. Bei einer Gruppe von 15 Kindern war die Einschränkung der Kohlenhydrate in der Nahrung von Zunahme der Fettresorption von durchschnittlich 15% begleitet. Kohlenhydratfreie Ernährung befähigt die Kinder, Fettzufuhr zu ertragen u. führt zu Gewichtszunahme u. zur Verbesserung der Stühle. Eine 4tägige Periode zum Fettausgleich bei gestörter Fettresorption ist zu kurz; obgleich diesen Unterss. 12tägige Perioden zugrundeliegen, dürften 8 Tage ausreichend sein. (Arch. Disease Childhood 24. 81—87. Juni 1949.)
BALZER. 4596

Wilfrid Sheldon und Antoinette MacMahon, *Untersuchungen über die Coeliacie: Fettresorption*. Unter Anknüpfung an frühere Verss. (Brit. med. J. 1948. II. 594; vgl. vorst. Ref.) wird gezeigt, daß eine dextrinreiche Diät die Fettresorption bei coeliaciekranken Kindern in ähnlicher Art beeinträchtigt wie eine stärkereiche Diät. Bei Kindern mit pankreat. Fibrosis wird dieser Einfl. nicht sichtbar. An Hand von Kurven (Chymoliron curve; Ermittlung der Zahl der Fetttröpfchen im Serum) läßt sich folgern, daß die beeinträchtigte Fettaufnahme nicht mit Störungen des Lipasesyst. im Verdauungsstrakt verknüpft ist, sondern im wesentlichen auf mangelhafter Resorption des im Darm feinst emulgierten Fettes beruht. (Arch. Disease Childhood 24. 245—49. Dez. 1949. London. Hosp. for Sick Children, Gerat Ormond Street.)
TAUFEL. 4596

A. Ja. Mogilewski, *Die Gase des Blutes bei hypertonen Krankheiten*. Vf. überprüft die Auffassung, daß bei Hypertonie der Gasstoffwechsel zwischen Blut u. Gewebe gestört ist. Er hat daher bei 44 Hypertonikern im zweiten Erkrankungsstadium den Geh. des

Blutes an verschied. Gasen untersucht. Während der Ruhe war der O₂-Geh. des arteriellen Blutes häufig vermindert (18—20 Vol.-%). Im Venenblut traf man meistens eine Hypoxämie. Vf. betrachtet das als Zeichen einer starken Intensität des Stoffwechsels u. der Anhäufung von Oxydationsprodukten. In manchen Fällen konnte die Hypoxämie erst nach einer phys. Belastungsprobe erkannt werden. Die Störung des Gasstoffwechsels bei Hypertonikern wird auf die funktionelle Insuffizienz der hämato-parenchymatösen Barriere zurückgeführt. Es wird vermutet, daß die O₂-Therapie bei Hypertonie erfolgreich sein kann. (Терапевтический Архив [Therap. Arch.] 22. Nr. 1. 52—56. Jan./Febr. 1950. Ukrain. Inst. für klin. Med., Abt. für funktionelle Diagnostik.) DU MANS. 4596

H. N. Green and H. B. Stoner, Biological actions of the Adenine Nucleotides. H. K. Lewis. 1950. (XVI + 222 S.) s. 25.—

William T. Salter, Chemical developments in thyroldology. Springfield, Ill.; C. C. Thomas. 1950. (95 S. m. Abb.) § 2.—

E_g. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Justus Lehmann und Rosemarie Vorschütz, *Über die biologische Wirksamkeit des Impulsschalles als Beitrag zum therapeutischen Wirkungsmechanismus der Ultraschallwellen.* Der Impulsschall (Frequenz 1000 kHz) wurde durch Anlegen einer negativen Spannung von ca. 70 V an das Gitter der Trennstufe erzeugt. Pro Sek. wurden stets 60 Schallimpulse abgegeben. Das Verhältnis der Zeitdauer von Schallimpuls zu der der Schallpause betrug 1:1 bzw. 1:5 bzw. 1:9 (die längste Impulsdauer betrug also $\frac{1}{120}$ Sek. bei dem Verhältnis 1:1). Die Verss., die am Schwanz der weißen Maus ausgeführt wurden, zeigen, daß für das Zustandekommen der biol. Rkk. in Form von Hyperämie im wesentlichen die durch Schallabsorption bedingte Temperatursteigerung im Gewebe maßgebend ist. Bei Zunahme des Impuls-Pausen-Verhältnisses nahm die biol. Wrkg. ab. Während der kurzen Schallstöße erfolgte nur eine geringe Temperatursteigerung im Gewebe, die sich in den Schallpausen zum Teil ausgleichen konnte. Daß es sich nicht um eine Erholung von mechan. Wirkungen in den Pausen handelt, konnte durch Verss. bei höheren Temp. gezeigt werden. Aus den Verss. folgt weiter, daß ein Gleichschallgerät einem Impulsapp. mit gleicher Leistung während der Impulse therapeut. überlegen ist. Impulsgeräte anderer Leistung sind therapeut. etwa ebenso wirksam, wie sie in der Lage sind, die Gewebestemp. zu steigern. (Strahlentherapie 81. 639—48. 1950. Frankfurt/M., Univ., Med. Klinik.) FUCHS. 4604

Herbert Brettschneider, *Studien zur biologischen Wirkung des Ultraschalls auf die lebende Zelle.* 2. Mitt. *Die Beeinflussung und Reaktionsweise der Nierenepithelien und des intertubulären Gewebes.* (1. vgl. C. 1950. II. 193.) Die Verss. wurden mit 175 kHz u. 2 bis 6 W/cm² ausgeführt. Die mkr. Unters. der beschallten Zellen zeigt, daß der Zellkern empfindlicher gegen Ultraschallwellen ist als das Plasma. Bei steigender Dosierung findet eine Chromatinverlagerung an die Kernperipherie statt, später verläßt der geschädigte Kern die Zelle. Kernfrakturen sind selten. Ferner findet eine Quellung der ganzen Zelle infolge von Kreislaufstörungen statt. Stäbchensaum u. Bürstenbesatz sind sehr widerstandsfähig u. werden erst bei 6 W/cm² zerstört. Bei 6 W/cm² wird die ganze Zelle zerrissen. Die Faserhülle des Kanälchens ist stabiler als ihr Epithelbesatz, bei geringeren Intensitäten quillt sie. Die ultraschallempfindlichen Teile des Nephrons sind Hauptstück (Quellungen) u. Mittelstück (Zelldegeneration). Die Schädigung eines Teilgebietes des Nierenkanälchens hat keine Degeneration des Gesamtnephrons zur Folge. Bei leichten Zellschäden findet eine vollständige Regeneration statt, stärker geschädigte Zellen werden aus dem Verband ausgestoßen. Normale Mitosen sind selten. 90 Tage nach der Beschallung der Nieren von Mäusen zeigten sich Spätschädigungen. Die Epithelzellen treten nach einem Knospungsvorgang in die Kanälchenlichtung über u. zeigen histolog. äußerst interessante Verss. einer Zellteilung (teils amitot., teils mitot.). Der Regenerationsvers. durch eine überstürzte, aber unvollständige Mitose führt zu einem völligen Zerfall der Teilungsprodukte. (Strahlentherapie 81. 623—38. 1950. Münster, Univ., Anatom. Inst.) FUCHS. 4604

Heinz Drescher und Harald Mohr, *Über den Ultraschall in der Gynäkologie.* Zur Prüfung der Frage morpholog. Veränderungen des Keimdrüsenorgans wurden 11 Frauen vor der aus verschied. Gründen notwendigen Radikaloperation mit wechselnden Intensitäten beschallt (800 kHz). Die Ovarien wurden nach der Operation histolog. untersucht, wobei sich außer einer auffallenden Hyperämie keine sonstigen Veränderungen zeigten. Trotzdem wird vor einer Beschallung der Ovarien gewarnt, da die Möglichkeit einer Keim-schädigung noch ganz offen ist. Bei der Mastitis puerperalis ist die Beschallung der Ultra-schwellenbehandlung unterlegen, bei Adnexitis u. Parametritis konnten durch Beschallung Erfolge erzielt werden. (Strahlentherapie 81. 659—63. 1950. Tübingen, Univ., Frauenklinik.) FUCHS. 4604

Wilhelm Bunse und Robert Müller, *Behandlung des Asthma bronchiale mit Ultraschall*. Die Behandlung von Asthma bronchiale mit Ultraschall ergab in 72 Fällen: Wesentliche Besserung bei 14% der Fälle, leichte Besserung bei 67% u. keine Besserung bei 19%. Dauerheilungen konnten in keinem Falle beobachtet werden. (Aerztl. Wschr. 4. 651—53. 15/11. 1949. Würzburg, Univ., Med. Poliklinik.) FUCHS. 4604

A. Adam, *Erste Versuche mit Ultraschallbehandlung im Kindesalter*. (Mschr. Kinderheilkunde 97. 391—93. 1949. Erlangen, Univ.-Kinderklinik.) AL. HEUSNER. 4604

Kenneth P. McConnell und Betty J. Cooper, *Verteilung des Selen in Serumprotein und Roten Blutzellen nach subcutaner Injektion von Natriumselenat, das radioaktives Selen enthält*. Hunden wurde das radioakt. Salz 3mal subcutan injiziert, wobei Pausen von 24 Std. eingeschaltet wurden. Vor der erneuten Injektion wurde der übliche Blutstatus gemacht. Messungen der Radioaktivität wurden mit dem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr durchgeführt am Gesamtblut, Plasma u. Erythrocyten. Die Bindung des Selen an die roten Blutkörper erfolgt nicht im Knochenmark; die Aktivität nahm im Durchschnitt um 79% zu, im Plasma erfolgte eine Erhöhung um 22%. Im Gesamtblut befanden sich 2,0—3,9% des zugeführten Selen. An den Proteinen ist Se verhältnismäßig fest gebunden. Enthalten ist es in nahezu gleicher Menge in Albumin, Globulin, Euglobulin, Pseudoglobulin, Hämoglobulin, Globin u. Hämin (in diesem mehr als im Globin). (J. biol. Chemistry 183. 459—66. April 1950. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Radiation Biol.) LÜPNITZ. 4606

Herbert A. Sober, Franklin Hollander und Eva K. Sober, *Die Toxizität von Eugenol: Bestimmung der LD₅₀ an Ratten*. Eugenol ist ein Mucilagomum mit desquamativer Wrkg. auf Schleimhäute u. findet zur Unters. der Sekretions- u. Zellverhältnisse des Magens Anwendung. Bei oraler Gabe wurde die DL₅₀ mit 1,8 cm³ (1,93 g) kg an Ratten bestimmt. Der Tod erfolgte unter zunehmenden Lähmungserscheinungen im Koma. Pathol.-anatom. wurden größere Flüssigkeitsansammlungen in den Därmen gefunden. Allg. Vasomotorenkollaps führte zum Tode. Antidotvers. waren ohne Erfolg. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 73. 148—51. Jan. 1950. New York City, Mount Sinai Hosp.) HOHENSEE. 4608

Kurt Nitsch, *Experimentelle, vergleichende und klinische Untersuchungen zur Amidopyrinwirkung, unter besonderer Berücksichtigung zentraler und vegetativer Reaktionen*. Diskussion der pharmakol. Wrkg. u. prakt. u. theoret. Unters. zur klin. Anwendung des Amidopyrins (I). Die verschied. Störungen u. Krankheitsbilder bei I-Injektionen werden besprochen. Das Verhalten allerg. Krankheiten unter I wird untersucht u. die Rheumafrage ausführlich besprochen. Der Einfl. des Injektionstempos wird klargestellt u. auf die alleinige oder fast alleinige zentrale Wrkg. von I hingewiesen. (Z. Kinderheilkunde 67. 366—422. 1949. Göttingen, Univ., Kinderklinik.) KUNZMANN. 4608

N. Simon und I. Pastinszky, *Über die Lichtschutzwirkung der Antihistaminstoffe*. Es wurde die erythemhindernde Eig. von Antistin, Pyrribenzamin, Antergan (I), Neoantergan, Phenergan u. R. G. 960 in 5% ig. Lsgg. geprüft. Mit Ausnahme von I weisen die Stoffe eine gute Schutzwrg. gegen UV-Bestrahlung bis zu zwei Erythemdosen auf. Als Kontrollen dienten die Lichtschutzmittel Ultraseptyl-Na (20%) u. Deseptyl-Lsg. (10%), sowie eine 5% ig. p-Aminosalicylsäurelsg., die sich ebenfalls als wirksam erwies. Die Frage, ob die Lichtschutzwrg. rein physikal. oder biol. zu erklären ist, wurde durch Vers. mit Uviolglas, Quarzbehältern sowie mittels Iontophorese dahin geklärt, daß sie auf physikal. Phänomenen beruht (Absorption mit Refraktion des Lichtes). Innerlich gegebene Antihistaminica üben keine Erythemschutzwrg. aus. (Wiener klin. Wschr. 62. [N. F. 5.] 48—49. 20/1. 1950. Debrecen, Ungarn, Univ., Klinik für Haut- u. Geschlechtskrankh.) RUBENOW. 4608

Bernard Halpern und Derek Wood, *Klärung der antitoxischen Wirkung eines synthetischen Antihistamins gegenüber Histamin durch Nebennierenektomie*. Die Wirkungsweise von synthet. Antihistaminen (I), hier Phenergan, auf die Histamin(II)-Vergiftung der Maus wurde geklärt durch Feststellung des Eintl. der Nebennierenektomie (NNE) auf die Giftwrkg. von II. Während bei der n. Maus 50 mg/20 g II intraperitoneal eine Mortalität von ca. 50% verursachen, tritt dieselbe Wrkg. bei NNE-Tieren schon mit 0,5 mg/20 g ein. NNE bzw. das Fehlen der NN-Hormone verändern die Capillarpermeabilität u. würde so den Einfl. auf die Capillarpermeabilität wirkender Gifte wie II verstärken. I, NNE-Tieren vor der II-Applikation verabreicht, steigern in einer Dosis von 0,4 mg/20 g die letale II-Dosis wieder auf 50 mg/20 g, d. h. auf die bei der n. Maus gefundene Menge. Die antagonist. Wrkg. von I kommt also durch Beeinflussung der Capillarpermeabilität zustande. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230. 138—40. 2/1. 1950.) SCHULENBURG. 4608

Emil von Skramlik, *Über die Heilwirkung des „Indianischen Liniments“*. Die Wirkungsweise des sogenannten „Indian. Liniments“ wurde unter physiol. Bedingungen in

patholog. Fällen geprüft. Der Extrakt aus der *Seloa glutinosa* ist anscheinend der wirksame Bestandteil des Liniments, das neben *Isopropylalkohol* u. *Campher Terpentiniöl* enthält. Die behandelten Hautstellen werden stärker durchblutet, vermutlich durch starke Erweiterung der Capillaren. Wiederholte Behandlung führt zu reflektor. Gefäßberweiterung. Günstige Heilwirkungen werden bei allen rheumat. u. entzündlichen Prozessen erzielt: Furunkulose, Paronychien. Die Heilkraft des Liniments beruht vermutlich auf einem in dem Pflanzenextrakt enthaltenen Alkaloid. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1386—90. 29/12. 1949. Jena, Univ., Physiol. Inst.) BRAUKMANN. 4610

W. Degenring, *Anästhesiebehandlung in der Praxis*. 2. Mitt. *Die Reflexzonen-Anästhesie*. (I. vgl. C. 1950. I. 2376.) Vf. berichtet an Hand einiger Beispiele über ein Anästhesieheilverf., bei dem zum erkrankten Organ zugehörige Reflexzonen anästhesiert werden. (Med. Klin. 45. 237—38. 24/2. 1950.) IRRGANG. 4614

Frank Howarth, *Studien mit einem radioaktiven Spinalanästheticum*. Das Schicksal eines intralumbal zugeführten Lokalanästheticums wurde mit radioakt. ^{82}Br enthaltendem *Dibromprocain* (I) untersucht. Es verschwand sehr schnell aus dem Liquor u. erschien im Harn ohne wesentliche Erhöhung des Blutspiegels. Nach Injektion in den Liquor war I auch in der Medulla spinalis nachweisbar, aber nur die Spinalwurzeln zeigten neben Leber u. Niere die Fähigkeit zur Speicherung des I. Der Abtransport von I aus dem Liquor erfolgte bei der Katze hauptsächlich auf dem Blutwege. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 4. 333—47. Dez. 1949. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacol. and Anatomy.) ORTEL. 4614

Hellmut Gerstenberger und Heinz Thiele, *Knochenmarkveränderungen bei Lues und nach Salvarsanbehandlung. Zugleich ein Beitrag zur allergischen Genese der Entstehung von Blutkrankheiten*. Knochenmarkschädigungen auf allerg. Grundlage bei mit *Salvarsan* behandelter Lues wird als erwiesen u. Fokalinfektion als wahrscheinlich angesehen. Krankheitsbild beruht auf *Neosalvarsan*-Schädigung allerg. Natur. (Z. klin. Med. 146. 368—82. 1950. Leipzig, Univ., Hautklinik u. Med. Poliklinik.) KUNZMANN. 4619

Wolfram Kurth, *Über eine Schweißsekretionsstörung nach Salvarsanbehandlung bei Lues*. Diskussion eines Falles von zentral bedingter Schweißsekretionsstörung, die mit *Salvarsan*-Dermatitis verbunden war. Behandlung mit Belichtung u. Besonnung; *Salvarsan* muß als Ursache der zentralen Schweißregulationsstörung angesehen werden. (Arch. Dermatologie Syphilis 190. 25—48. 1950. Wiesbaden.) KUNZMANN. 4619

Fr. Wirth, *Über gehäufte Granulopenien besonders nach Sulfonamiden*. Bericht über 17 Fälle von Granulopenien (Agranulocytosen), die nach Sulfonamidgaben, evtl. mit anderen Medikamenten kombiniert, aufgetreten waren. Sterblichkeit ca. 50%. Behandlung mit Bluttransfusionen, Leberpräpp., *Vitamin C*, *Nucleotrat*, *Nebennierenrinde*, *Nicotinsäureamid* u. hohen Dosen *Penicillin*. Vf. schließt sich der Ansicht einer allerg. Ätiologie der Granulopenie nach Medikamenten an. Die Erkrankungen seien stets nach verzerrten Dosen von *Sulfonamiden*, *Salvarsan*, *Sedormid* u. a. oder nach wiederholten „Stößen“, nie nach einmaliger hoher oder langfristiger ununterbrochener Applikation aufgetreten, was für eine Sensibilisierung mit nachfolgender Anaphylaxie spreche. (Dtsch. med. Rdsch. 3. 951—53. 15/10. 1949. Hamburg-Langenhorn, Allg. Krankenhaus.) WESSEL. 4619

M. E. Florey, *Die Antibiotica in der Urologie*. Zusammenfassung der wichtigsten Punkte, die bei der klin. Anwendung von Antibiotica zu beachten sind. Als wichtigste u. erfolgreichste Antibiotica werden *Penicillin*, *Gramicidin*, *Bacitracin*, *Streptomycin*, *Aerosporin*, *Polymyxin*, *Aureomycin* u. *Chloromycetin* genannt. Unter besonderer Berücksichtigung der Urinalinfektionen werden ihre Anwendungsgebiete, tox. Effekte u. anzuwendenden Mengen besprochen. An Hand von Tabellen wird die unterschiedliche Wirksamkeit einiger Heilmittel auf verschied. Erreger der Wundflora dargestellt. (Brit. J. Urol. 21. 296—301. Dez. 1949. Oxford, Sir William Dunn School of Pathol.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

J. Lange, *Über die Klinik der Endocarditis lenta und ihre Beeinflussbarkeit durch Penicillin und Sulfonamide*. Übersicht über klin. Symptomatologie, bakteriolog. Befunde u. Therapie der Endocarditis lenta. In eigenen Unterss. stellte Vf. fest, daß *Prontosil*, *Tibatin* u. *Eleudron* sich als völlig unwirksam erwiesen, während *Supronal* (I) in ganz wenigen Fällen die sept. Erscheinungen vorübergehend beeinflussen konnte. Demgegenüber bedeutet die Anwendung von *Penicillin* (II) einen bedeutenden Fortschritt. Nur in 2 von 22 Fällen wurde ein prim. Versagen beobachtet, jedoch hängt der Erfolg in hohem Maße von der frühzeitigen Anwendung des Heilmittels ab. Während eine II-Überempfindlichkeit nur selten auftritt, wurde häufig eine Resistenzsteigerung der Erreger gegen II festgestellt, was bei der Behandlung von Recidiven berücksichtigt werden muß. Eine kombinierte Behandlung mit I u. II erscheint in Fällen, die auf II gut ansprechen, nicht angebracht

obwohl eine gewisse synergist. Wrkg. von I u. II als erwiesen erscheint. (Dtsch. Arch. klin. Med. 197. 115—38. 1950. Bonn. Univ., Med. Klinik.)

HILDEGARD BAGANZ. 4619

Paul Teng, Florence S. Levin und Frank L. Meleney, *Verteilung von Bacitracin im Körper*. Norma. e Kaninchen, 2—4 kg schwer, erhielten je kg 3000 Einheiten Bacitracin (I) in 3—5 cm³ physiol. NaCl-Lsg. in die Ohrvene injiziert. Nach 2—3 Stdn. wurden die Tiere in Narkose entblutet u. in Organen, Geweben u. Körper-Fil. der I-Geh. mittels der Zylinder-Platten-Meth. an *Micrococcus flavus* bestimmt. I war im ganzen Organismus verteilt: Urin, Niere, Blut, Galle, Lunge, Knochenmark, Haut, Dickdarm, Pankreas, Herzmuskel, Skelettmuskulatur, Leber, Milz, Dünndarm, Cerebrospinal-Fl. u. Gehirn (absteigende Konz.). Durch Aleuronat (5%)-Stärke(3%)-Injektionen (10 cm³) erzeugte Pleura- u. Peritonealexsudate enthielten nach den gleichen I-Dosen, die 24 Stdn. später intravenös gegeben wurden, I-Konz. ähnlich wie Blut. Bei 3 klin. Fällen von Ascites wurden 1 bis 6 Stdn. nach einer intramuskulären Injektion von 49000 Einheiten I in der Ascites-Fl. 0,0018—0,128 Einheiten/cm³ festgestellt. Die Meningen passiert I nur bei Entzündungsprozessen in meßbaren Mengen. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 244—47. Okt. 1949. New York City, Columbia Univ., Dep. of Surgery, Labor. for Bacteriol. Res.)

K. MATER. 4619

Klaus Reuter, *Kann man Turpintol intravenös anwenden?* An Hand eines durch Umfrage erzielten Zahlenmaterials über Komplikationen u. Recidive nach Gonorrhöebehandlung mit *Turpintol* intravenös statt intramuskulär wird die Gefährlichkeit u. das subjektiv Unerfreuliche dieser Meth. aufgedeckt u. das Präp. für die ambulante Behandlung abgelehnt. (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 450—52. 15/12. 1949. Sächs. Landeszentrale zur Bekämpfung der Geschlechtskrankh.)

LAUBSCHAT. 4619

W. H. Haub, H. Kreuziger und H. Asteroth, *Über die Wirkung von Dibenaminhydrochlorid bei Hypertonikern*. *Dibenaminhydrochlorid* (N.N-Dibenzyl-β-chloräthylaminhydrochlorid) („DBA“) (GIVAUDAN-DELAWANNA INC., New York 18, N. Y.) steht chem. dem Stickstofflost („Nitrogen-Mustard“ = Alkyldi- u. -tri-β-chloräthylamin) nahe. DBA senkt sympathicolyt. den Blutdruck, mehr den systol. als den diastol., weshalb oft mit der Blutdrucksenkung u. Amplitudenverkleinerung die Kollapsgefahr heraufbeschworen wird. Vff. nehmen an, daß DBA im Organismus schnell hydrolyt. zu N.N-Dibenzylaminoäthanol umgewandelt wird, welches nicht mehr sympathicolyt. wirkt, wohl aber zentralnervöse Störungen (Delirien, Konvulsionen) verursachen kann u. damit für die tox. Erscheinungen verantwortlich ist. Die therapeut. Dosis liegt nahe der tox., per os verursacht DBA oft Nausea, Erbrechen, Durchfälle, paravenös schwere Nekrosen u. Phlegmonen, intravenös Thrombosen, weshalb es nur als Dauertropfinfusion über mindestens 1 Stde. gegeben werden kann. Als wesentlicher Vorteil gegenüber seitherigen Mitteln wird die Senkung des Blutdrucks jeder Genese angesehen. (Dtsch. med. Wschr. 74. 1470 bis 1473. 2/12. 1949. Frankfurt/M., Univ., Med. Klinik.)

WESSEL. 4623

K. W. Brückel, *Zur Frage einer Chemotherapie typhöser Erkrankungen*. Bei 25 mit Nitroacridinlarbstoffen (Rulenol, Gardan, 3582 Hoechst = 2,3-Dimethoxy-6-nitro-9-[γ-diäthylamino-β-oxypopylamino]-acridindihydrochlorid) (I) behandelten typhösen Erkrankungen wird eine gewisse chemotherapeut. Wrkg. im Frühstadium angenommen. Die wegen der Reizerscheinungen zuerst gewählte Dosierungsart (10 mal 0,4 in Abständen von 6 Stdn.) ist wahrscheinlich zu kurz bemessen u. zu Beginn zu niedrig. Unter Zugabe von Malzextrakt konnte die Applikation des jetzt dunn darmlösl. Präp. I über 1 bis 2 Wochen ausgedehnt werden. (Z. klin. Med. 146. 356—67. 1950. Frankfurt/M., Univ., Med. Klinik.)

KUNZMANN. 4628

Ch. Ch. Wladoss, I. I. Jurowskaja, Je. W. Schamsechina und B. P. Schwedski, *Behandlung der chronischen Leukosen mit Urethan*. Vff. behandelten 32 chron. Myelosen u. 9 Lymphadenosen mit Urethan (I). Dosierung: Je nach Stärke der Leukocytose mit 2—6 g/Tag beginnend u. alle 2—3 Tage um 1 g steigend. Die Empfindlichkeit verschied. Kranker gegenüber I ist unterschiedlich. Das Blutbild muß daher dauernd überwacht werden. Verlust des Appetits war bei I-Behandlung die Regel, manchmal traten Übelkeit u. Durchfälle auf. Bei Myelosen gelang es regelmäßig, in kurzer Zeit eine Remission zu erreichen, die solchen nach Röntgentherapie nicht nachstand. Bei chron. Lymphadenose war die Wrkg. weniger ausgeprägt. Auch stark anäm. Patienten vertrugen I gut. Komplikationen wie Milzfibrose u. Aplasie des Knochenmarks traten nicht auf. Eine Gewöhnung an I tritt nicht ein. Am wirksamsten erweist es sich bei frischen, noch nicht vorbehandelten Kranken. Die Wirkungsdauer des Präp. schwankt zwischen 6 Wochen u. 5 Monaten. Vff. nehmen Hemmung der Mitose in unreifen Zellen der myeloischen Reihe u. Stimulierung der Elemente der erythroplast. Reihe an. (Терапевтический Архив [Therap. Arch.] 21. Nr. 6. 78—85. Nov./Dez. 1949. Zentralinst. für Hämatologie u. Bluttransfusion des Gesundheitsministeriums der UdSSR.)

DU MANS. 4628

H. N. MacFarland, *Schwermetallvergiftungen; weitere Erfahrungen in der Anwendung von „BAL“*. Die Beobachtung, daß Monothiole in gewissem Ausmaß die Toxizität von As-Verbb. für Bakterien aufzuheben vermögen, wurde zum Anlaß, derartige Verbb. auf ihre antidot. Wrkg. bei Schwermetallvergiftungen zu prüfen. Während sich Monothiole, wie *Cystein* u. *Glutathion*, als wenig wirksam erwiesen, wurde festgestellt, daß — zunächst im Hinblick auf die Entgiftung von *Lewisit* (β -Chlorvinylchlorarsin) — gewisse Proteine, im allg. alle die Verbb. eine antidot. Wrkg. enthalten, die zwei Thiogruppen enthalten. Dies deshalb, weil ein Mol. As-Deriv. mit 2 Thiogruppen reagiert u. die Wrkg. eine weitaus bessere ist, wenn diese beiden Thiogruppen einem Mol. angehören. Das mit dieser Zielsetzung entwickelte *2.3-Dimercaptopropanol* (*British Anti-Lewisite* = *BAL*) zeigte eine deutliche, therapeut. durchaus verwertbare Wrkg. gegenüber Vergiftungen mit As-, Hg-, Cd-, Au-, Sb-, Bi-, Cu-, Ni- u. Sn-Verbindungen. Die Wrkg. bei Cr-, Tl- u. Th-Vergiftungen ist noch nicht ausreichend erforscht. Bei Pb-, U-, Ag- Co-, Se- u. Fe-Vergiftungen ist *BAL* ausgesprochen kontraindiziert. *BAL* wird ohne Kumulation u. offenbar in wenig veränderter Form durch den Harn rasch ausgeschieden. Die Anwendung erfolgt parenteral in Form einer intramuskulär zu applizierenden Erdnußöl-Benzylbenzoat-Lsg. oder für äußerliche Anwendung in Salbenform. Nebenerscheinungen bei parenteraler Applikation können durch gleichzeitige Verabreichung von *Ephedrinsulfat* ausgeschlossen werden. (Chem. Trade J. chem. Engr. 126. 695—96. 24/3. 1950.) LAUBSCHAT. 4650

Hans Köfler, *Beitrag zur Klinik und Therapie der akuten Quecksilberoxycyanidvergiftung*. Es wird der Verlauf einer bes. schweren Vergiftung berichtet, die durch zwei rüttlich genommene Quecksilberoxycyanidtabletten (je 0,5 g) hervorgerufen wurde. Die therapeut. Maßnahmen haben sich auf die Entgiftung des bereits resorbierten Giftes (chem. Bindung u. Ausscheidung) u. auf die möglichst frühzeitige Regeneration, bes. des nekrot. Nierenparenchyms, zu richten. Entgiftungsmittel: Schwefelverbindungen, wie Natriumthiosulfat u. Strontiumthioacetat, ferner Rongalit u. neuerdings *BAL*, das in der angloamerikan. Literatur bzgl. der Schwermetallvergiftungen steigende Beachtung findet. Auf die Bedeutung der regenerationsfördernden Behandlung (bes. gehäufte Aderlässe u. Transfusionen) wird hingewiesen. In dem beschriebenen Fall scheint dadurch die Heilung erzielt worden zu sein, um so mehr, als Entgiftungsmittel aus äußeren Gründen nicht angewendet werden konnten. (Wiener klin. Wschr. 62. [N. F. 5.] 50—52. 20/1. 1950.) RUBENOW. 4650

A. B. Anderson, *Die Wirkung von Dimercaprol (BAL) bei der Bleivergiftung von Mäusen*. Mäuse mit niedriger Ca-Diät wurden mit *Pb-Acetat* (1 mg Pb pro Tag) gefüttert, das durch ^{210}Pb (Radium D) markiert war; einigen Tieren wurden täglich 50 mg/kg *BAL* gespritzt. Der Pb-Geh. der 10—14 Tage lang mit beiden Stoffen behandelten Tiere betrug 0,48 mg Pb/100 g Maus, während die Tiere ohne *BAL*-Behandlung 1 mg Pb/100 Maus enthielten. Setzte die Dithiolbehandlung erst nach der Pb-Fütterung ein, so war 1 bis 2 Wochen später kein Einfl. auf den Pb-Geh. der Tiere feststellbar. Die *BAL*-Behandlung bei chron. Pb-Vergiftung scheint nach diesen Verss. also zwecklos zu sein. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 4. 348—50. Dez. 1949. London, St. Marys Hosp., Med. School.) OETTEL. 4650

K. R. Adam, M. Ginsburg und M. Weatherall, *Dimercaprol (BAL) und Parathyroidea-wirkung auf die subakute Verteilung von Blei (Acetat) bei Kaninchen*. Kaninchen wurde einmal *Bleiacetat* (2 mg Pb/kg), das mit ^{210}Pb (Radium D, jeweils 2—3 Mikrocurie) markiert war, gespritzt. 50% des injizierten Pb wurden in 21 Tagen, vor allem durch die Faeces, ausgeschieden. Die Knochen enthielten nach 21 Tagen noch 25% des injizierten Pb. Durch *BAL* u. Parathyroideaextrakt wurde die Pb-Ausscheidung nur vorübergehend beschleunigt, die Verteilung u. Ablagerung im Organismus wurde nicht beeinflusst. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 4. 351—58. Dez. 1949. Edinburgh, Univ., Dep. of Pharmacol.) OETTEL. 4650

R. W. E. Watts, *Tetrachlorkohlenstoffvergiftung*. Bei einem 59jährigen Manne kam es nach Genuß von ca. 50 g Tetrachlorkohlenstoff zu schweren Leibscherzen u. kurz darauf zu Bewußtlosigkeit. 10 Tage später entwickelten sich ein cardial bedingtes Ödem u. Anzeichen einer Nierenschädigung; Leberschädigung war nicht nachweisbar. Der Patient genas innerhalb von drei Wochen. (Lancet 258. 66—67. 14/1. 1950. London.) OELSSNER. 4650

Marcel-J. Dalle, *Aspects Actuels de L'Anesthesiologie*. Paris: Masson & Cie. 1950. fr. 1650.—

F. L. Meloney, *Clinical aspects and treatment of surgical infections*. London: W. B. Saunders. 1949. (840 S. m. Abb.) s. 60.—

R. J. Minnitt, *Gas and air analgesia*. 4th ed. London: Baillière. 1949. (86 S.) s. 5.—

F. Pharmazie. Desinfektion.

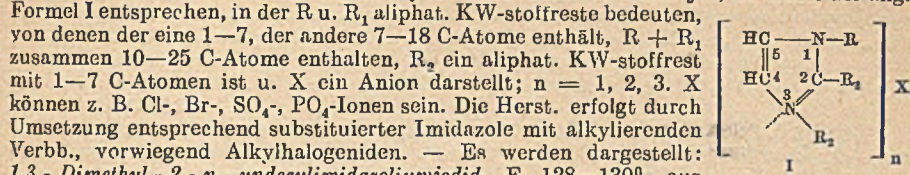
J. W. Fairbairn, *Die Wirkstoffe der Anthracenderivate enthaltenden pflanzlichen Purgativa*. 1. Mitt. *Glykoside und Aglucone*. Vgl. zwischen biol. u. chem. Best. verschied. Anthrachinonderiv. enthaltenden Drogen. Bei Senneschlötchen zeigt die biol. Best., daß vorsichtige Hydrolyse die purgative Aktivität nur wenig beeinflußt, daß aber stärkere Hydrolyse u. damit möglicherweise auch Oxydation zu einem starken Wirkungsverlust führt. Entsprechende Verss. mit reinem Glykosid Sennosid A zeigen, daß das (red.) Aglucon ca. $\frac{1}{3}$ der Aktivität des Glykosides zeigt, das oxydierte Aglucon aber keine Wrkg. mehr hat, während die chem. Best. (colorimetr., BOENTRÄGER-Rk.) bei allen gleiche Werte angibt. Bei Senneschoten zeigen Verss. mit einem Trockenextrakt, daß die biol. Wrkg. im Verhältnis 6,8:1 steht, der Glykosidgeh. im Verhältnis 8,3:1 u. die chem. Best. der Gesamtanthrachinone 1,1:1. Beim Rhabarber liegt ein großer Teil der Anthrachinonderiv. schon von Natur als freies Aglucon vor. Diese freien Anthrachinone wurden mit Ae. extrahiert u. die derartig extrahierte Droge im Verhältnis zur natürlichen Droge bestimmt. Im Tiervers. wurde die Wirksamkeit der natürlichen Droge = 100 gesetzt, die der extrahierten war im Mittel = 99; der chem. bestimmte Geh. an Gesamtanthrachinonen war bei der natürlichen Droge 30,5 mg/g (auf Emodin berechnet), bei der extrahierten 7,2 mg/g. Ähnliche Verhältnisse fanden sich bei einem Extrakt aus Cascara Sagrada-Rinde. Verss. an Mäusen zeigten, daß 5 mg Emodin, Chrysophanol sowie Rhein keine laxierende Wrkg. aufwiesen. Aloe-Emodinanthranol ist 9mal so wirksam wie Aloe-Emodin, die Gesamtglykoside der Senneschoten sind 11mal so wirksam wie Aloe-Emodinanthranol u. 100mal so wirksam wie Aloe-Emodin. Da das (red.) Aglucon des Sennosids A $\frac{1}{3}$ mal so wirksam ist wie das Glykosid, ist es also noch weitaus wirksamer als Aloe-Emodinanthranol. Vf. stützt die Theorie, daß die Zucker das Aglucon vor der Oxydation im Körper schützen, mit Verss. an reinen Sennaglykosiden. Die Glykoside, mit 1n NaOH u. H₂O₂ erwärmt, werden nicht oxydiert, die Aglucone dagegen sofort. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 683—92. Okt. 1949.)
SCHMERSAHL. 4782

F. Wokes und Chloe Klitzkin, *Protein in Malzpräparaten*. Der Gesamt-N-Geh. in Malzextrakten liegt etwa zwischen 0,2 u. 1,2%, im Durchschnitt bei 0,64%. Bei gemalzener Gerste, wie auch bei Malzextrakt wurde beobachtet, daß niedrige Diastasewerte mit niedrigem N-Geh. parallel liefen. Von dem Gesamt-N des Malzextraktes sind etwa nur 12—44% wahrer Protein-N, während der größte Teil in Abbauprodukten des Proteins, hauptsächlich beim Malzen u. Brauen entstanden, zu finden ist. Der Geh. an „kaum lösl.“ N in Malzextrakten liegt zwischen 1,8 u. 10% u. sollte so niedrig wie irgend möglich gehalten werden. Aneurin u. Nicotinsäure können Malzextrakten mittels Weizen- u. Sojamehl zugefügt werden. Ein Zusatz von Lactoflavin ist ebenfalls erforderlich. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 903—14. Dez. 1949. King's Langley, Herts, Ovaleine Res. Laborr.)
SCHMERSAHL. 4790

Viktor Häusser, *Die Verwendung von Isopropylalkohol für pharmazeutische Zwecke*. Ein Verbot zur Verwendung von Isopropylalkohol (I) besteht nicht für pharmazeut. Zwecke, jedoch ist Ersatz von A. durch I verboten. Verwendung von I für Lebensmittel ist verboten, für kosmet. Zwecke ist I zulässig. Auf Grund pharmakol. Literatur stellt Vf. fest, daß I keine stärkere tox. Wrkg. zeigt als Alkohol. (Pharmaz. Ind. 12. 86—87. April 1950. Dortmund.)
SCHMERSAHL. 4806

—, *Gebräuchliche Arzneifertigpräparate*. 1. Mitt. *Thyreostatica-Schildrüsenhemmungsstoffe*. *Agontan* (KNOLL AG., Ludwigshafen): Dijodtyrosin mit 0,2% Novocain. Ampullen zu 2 u. 5 cm³. Anwendung bei Hyperthyreosen. — *Bathyran* (SOLVAT-CHEMIE, München): Tabletten zu 0,2 g 2-Thiobarbitursäure. — *Capacin* (KNOLL AG., Ludwigshafen): Tabletten zu 0,003 g 3-Fluor-4-oxypheyllessigsäure. — *Dijodtyrosin Degewop* (DEGEWOP, Berlin): Tabletten zu 0,1 g 1-3,5-Dijod-4-oxypheylalanin. — *Dijodtyrosin comp. Ifah* (IFAH, Hamburg): Tabletten mit 0,1 g Dijodtyrosin u. 0,01 g Dibromtyrosin. — *Dijodtyrosin Roche* (F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., Grenzach): Tabletten zu 0,1 g 1-3,4-Dijod-4-oxypheylalanin. — *Jodgorgon* (CHEM. FABRIK PROMONTA, Hamburg): Tabletten zu 0,05 g Dijodtyrosin. — *Prothyrysat* (YSATFABRIK BÜRGER, Werningerode): Enthält organ. Fluorverbb. (0,5 mg/m³), 10 mg/cm³ Phenyläthylbarbitursäure, Belladonnysat, Secalysat, Valeriana Digitalysat u. Cannabysat. — *Rodagen* (E. BOEHDEN, Berlin): Tabletten zu 2 g oder Pulver. Trockenrückstand der Milch von schilddrüsenlosen Tieren. — *Solovitren* (CHEM. FABRIK PROMONTA, Hamburg): Präp. aus Tierblut mit antithyroiden Stoffen, Ampullen u. Granulat. — *Strumocord-Serum* (E. BOEHDEN & Co., Berlin): Serum von thyreoidektomierten Ziegen. Ampullen zu 10 cm³. — *Thiocil* (PHARMAZELL, Raubling): 4-Methylthiouracil, Tabletten zu 0,1 u. 0,025 g. (Med. Mschr. 4. 51—52. Jan. 1950.)
HOTZEL. 4808

Eli Lilly & Co., übert. von: Horace A. Schonle, Indianapolis, und Edwin R. Shepard, Beech Grove, Ind., V. St. A., Herstellung von Imidazoliumverbindungen, die meist der allg. Formel I entsprechen, in der R u. R₁ aliphat. KW-stoffreste bedeuten, von denen der eine 1—7, der andere 7—18 C-Atome enthält, R + R₁ zusammen 10—25 C-Atome enthalten, R₂ ein aliphat. KW-stoffrest mit 1—7 C-Atomen ist u. X ein Anion darstellt; n = 1, 2, 3. X können z. B. Cl⁻, Br⁻, SO₄⁻, PO₄⁻-Ionen sein. Die Herst. erfolgt durch Umsetzung entsprechend substituierter Imidazole mit alkylierenden Verbb., vorwiegend Alkylhalogeniden. — Es werden dargestellt:



1.3-Dimethyl-2-n-undecylimidazoliumjodid, F. 128—130°, aus 1-Methyl-2-n-undecylimidazol (II) u. Methyljodid; 1-Methyl-2-n-undecyl-3-methylimidazoliumchlorid, F. 133—134°, aus II u. Methyllychlorid; 1.3-Dimethyl-2-n-nonylimidazoliumjodid, F. 127—128°; 1-Methyl-2-n-nonyl-3-äthylimidazoliumjodid, F. 82°; 1-Methyl-2-n-nonyl-3-allylimidazoliumbromid, F. 97—98°; 1-Methyl-2-n-undecyl-3-amyylimidazoliumjodid; 1-n-Decyl-2-methyl-3-äthylimidazoliumbromid; 1-n-Decyl-2.3-dimethylimidazoliumbromid, F. 85°; 1-n-Decyl-2.3-dimethylimidazoliumjodid, F. 109°; 1-n-Decyl-2-methyl-3-methylimidazoliumchlorid, F. 110—111°; 1-n-Tetradecyl-2.3-dimethylimidazoliumjodid, F. 109°; 1-n-Octadecyl-2.3-dimethylimidazoliumjodid; 1.3-Dimethyl-2-n-heptadecylimidazoliumjodid; 1-Methyl-2-n-undecyl-3-benzylimidazoliumbromid, F. 187°, aus Benzylbromid u. II; 1-Methyl-2-n-undecyl-3-(4'-nitrobenzyl)-imidazoliumchlorid; 1-Methyl-2-n-nonyl-3-benzylimidazoliumbromid, F. 193—195°; 1-n-Decyl-2-methyl-3-benzylimidazoliumbromid, F. 88°; 1-n-Decyl-2-methyl-3-benzylimidazoliumchlorid, F. 114°; 1-n-Decyl-2-methyl-3-benzylimidazoliumjodid, F. 87°; 1-n-Decyl-2-methyl-3-(4'-chlorbenzyl)-imidazoliumchlorid, F. 127°; 1-Methyl-2-n-heptyl-3-(2'-4'-dichlorbenzyl)-imidazoliumchlorid, F. 110°; 1-Methyl-2-n-heptyl-3-benzylimidazoliumbromid, F. 187°; 1-n-Tetradecyl-2-methyl-3-benzylimidazoliumbromid, F. 104°; 1-n-Amyl-2-n-undecyl-3-benzylimidazoliumbromid, F. 117°; 1-n-Heptyl-2-methyl-3-benzylimidazoliumchlorid, F. 142°; 1-n-Octadecyl-2-methyl-3-benzylimidazoliumchlorid; 1-Methyl-2-n-heptadecyl-3-benzylimidazoliumbromid. — Geht man von 4.5-Dihydroimidazolen aus, so erhält man: 1-Methyl-2-n-undecyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid; 1-n-Amyl-2-n-undecyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid; 1-n-Amyl-2-n-undecyl-3-(2'-chlorbenzyl)-4.5-dihydroimidazoliumbromid; 1-n-Decyl-2-methyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid; 1-n-Tetradecyl-2-methyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid, F. 80°; 1-n-Octadecyl-2-methyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid, F. 90—92°; 1-Methyl-2-n-heptyl-3-(2'-chlorbenzyl)-4.5-dihydroimidazoliumbromid, F. 104 bis 105°; 1-n-Octyl-2-methyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid, F. 56—57°; 1-n-Heptyl-2-methyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid; 1-Methyl-2-n-nonyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid; 1-Methyl-2-n-heptadecyl-3-benzyl-4.5-dihydroimidazoliumbromid; 1.3-Dimethyl-2-n-undecyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid, F. 120—122°; 1-n-Amyl-2-n-undecyl-3-methyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid; 1.3-Dimethyl-2-n-nonyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid, F. 50—51°; 1-Methyl-2-n-nonyl-3-methyl-4.5-dihydroimidazoliumchlorid; 1-n-Decyl-2.3-dimethyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid, F. 103—104°; 1-n-Decyl-2-n-amylyl-3-methyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid; 1-n-Dodecyl-2.3-dimethyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid; 1-n-Tetradecyl-2.3-dimethyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid, F. 120—121°; 1-n-Octadecyl-2.3-dimethyl-4.5-dihydroimidazoliumjodid. — Sämtliche Verfahrensprod. besitzen bakterio-stat. Eigg., weshalb einige von ihnen therapeut. wichtig sind. (A. PP. 2 493 318—2 493 322 vom 14/7. 1945 bzw. 19/7. 1946, ausg. 3/1. 1950.)

BRÖSAMLE 4807

Soc. Générale d'Applications Thérapeutiques „ThérapiX“, übert. von: Yvonne Garreau, Paris, Frankreich, Herstellung von Jodderivaten des 2-Aminothiazols. Man setzt JCl (I) mit einem 2-Aminothiazol in Ggw. einer Säure un, in welcher letzteres leicht lösl. ist. — Aus 2-Amino-4-methylthiazolhydrochlorid in salzsaurer Lsg. u. I wird 2-Amino-4-methyl-5-jodthiazolhydrochlorid, F. 160°, gewonnen. Freie Base, F. 114°. Weiter werden dargestellt: 2-Amino-5(4)-jodthiazol, F. 112°, 2-Amino-5-jodthiazolcarbonsäure-(4), F. 220°, 2-Acetylamino-4(5)-jodthiazol, F. 230°, 2-Acetylamino-4-methyl-5-jodthiazol, F. 220°, 2-Acetylamino-5-jodthiazolcarbonsäure-(4), F. 310°. — Die Verfahrensprod. besitzen narkot. Wrkg. u. können daher als Anästhetica Verwendung finden. (A. P. 2 493 399 vom 6/5. 1947, ausg. 3/1. 1950. F. Prior. 25/3. 1944.)

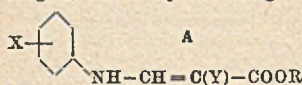
BRÖSAMLE 4807

Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, N. J., übert. von: John Lee, Essex Fells, und Leo Berger, Nutley, N. J., V. St. A., 1-Alkyl-4-cyclohexyl-4-acyloxy-piperidine erhält man durch Hydrieren der entsprechenden 1-Alkyl-4-phenyl-4-oxypiperidine u. anschließende Acylierung. — 1-Butyl-4-cyclohexyl-4-oxypiperidin, F. 96—98°, wird z. B. durch Hydrierung des entsprechenden 4-Phenylhydrochlorids in A. in Ggw. eines Pt-Katalysators bei 85° u. einem Druck von 1100 lbs hergestellt. Durch Acylierung entstehen: das 1-Butyl-4-cyclohexyl-4-acyloxy-piperidinhydrochlorid, F. 229—230°, die entsprechend. 4-Propion-oxyperb., F. 224—225°, u. die entsprechende 4-Butyroxyperb., F. 202,5° (Zers.) — Weiter

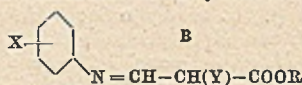
werden dargestellt: *1-Methyl-4-cyclohexyl-4-oxypiperidinhydrochlorid*, F. 203—205°; *1-Methyl-4-cyclohexyl-4-propionoxypiperidinhydrochlorid*, F. 212—214°, *1-Isopropyl-4-cyclohexyl-4-oxypiperidinhydrochlorid*, F. 232—234°, die entsprechende *4-Propionoxypiperidin*, F. 220—221°, das *1,3-Dimethyl-4-cyclohexyl-4-oxypiperidinhydrochlorid*, F. 243—244°, u. das entsprechende *4-Propionoxypiperidin*, F. 206°. Die acylierten Prodd. besitzen analget. u. spasmolyt. Eigenschaften. (A. P. 2 498 434 vom 8/7. 1946, ausg. 21/2. 1950.)

BRÖSAMLE. 4807

Charles C. Price, Royston M. Roberts und Harry F. Herbrandson, V. St. A., *Herstellung von 4-Oxychinolinverbindungen*, die am arom. Kern mindestens einen Substituenten tragen, durch Cyclisierung von substituierten Acrylsäureestern A u. isomeren Anilinen B,



A



B

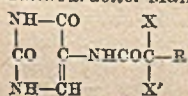
wobei R = Alkyl oder Arylalkyl; Y = CN, COOR oder CONHR' u. R' = Alkyl oder Aryl. Ist der substituierte Phenylaminorest so beschaffen, daß er, wie im Falle des *m*-Chloranilinomethylenmalonsäureesters, theoret. unter Bldg. von 2 isomeren Prodd. reagieren kann, so besteht das Prod. vorwiegend aus in 7-Stellung substituiertem 4-Oxychinolin, während das in 5-Stellung substituierte 4-Oxychinolin meist nur in sehr geringen Mengen auftritt. Der in die 3-Stellung wandernde Rest Y kann leicht decarboxyliert werden. Die Ausgangsstoffe werden z. B. durch Kondensation eines kernsubstituierten Anilins mit einem Alkoxy-methylenmalonsäureester oder Alkoxy-methylen-cyanoessigsäureester oder, falls Y = CO-NHR', durch Kondensation eines solchen Anilins mit Orthoameisensäureester zum entsprechenden Diarylformamidin u. dann Umsetzung mit Malonester gewonnen. — Der Ringschluß erfolgt durch Erhitzen, vorzugsweise in einem hochsd., inerten Lösungsm., wie Diphenyläther, u. unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol. — Z. B. gibt man das aus äquimol. Mengen *m*-Chloranilin u. *Äthoxymethylenmalonsäurediäthylester* erhaltliche Anilin in geschmolzenem Zustand langsam zu der 3—4fachen Gewichtsmenge Diphenyläther bei 245—250°, hält die M. 1 Stde. bei dieser Temp. u. isoliert *3-Carboäthoxy-4-oxy-7-chlorchinolin*, F. 296—298°; Hydrolyse zur freien Säure, dann Decarboxylierung zu *4-Oxy-7-chlorchinolin*. Hieraus mit POCl₃ *4,7-Dichlorchinolin*, F. 85—86°. — Anilin aus *m*-Trifluormethylanilin u. *Äthoxymethylenmalonester* gibt *4-Oxy-7-trifluormethylchinolin*, F. 268 bis 270°, dann *4-Chlor-7-trifluormethylchinolin*, F. 71—72°. — Analog mit *m*-Floranilin *4-Oxy-*, dann *4-Chlor-7-fluorchinolin*, F. 64—69°, u. das *5-Fluorisomere*. — Aus *3-Amino-5-chloranisol* *4-Oxy-5-methoxy-7-chlorchinolin*, F. 240—250°, dann *4,7-Dichlor-5-methoxychinolin*, F. 134°. — Aus *p*-Anisidin *4-Oxy-6-methoxychinolin*. — Aus *2-Chlor-4-aminoanisol* *4-Oxy-6-methoxy-7-chlorchinolin*, F. 241—243°, u. *4,7-Dichlor-6-methoxychinolin*, F. 162°. — Aus *Äthoxymethylen-cyanoessigsäurediäthylester* u. *m*-Chloranilin *2-Cyano-3-(m-chloranilino)-acrylsäurediäthylester*, F. 126,5—127,5°. Ringschluß zu *3-Cyano-4-oxy-7-chlorchinolin*, F. 360—370°; Hydrolyse zu *4-Oxy-7-chlorchinolin-3-carbonsäure*, F. 270—272°; Decarboxylierung zu *4-Oxy-7-chlorchinolin*. — Aus *m*-Chloranilin u. *Orthoameisensäurediäthylester N,N'-Di-(m-chlorphenyl)-formamidin*, F. 116—117°, dann mit *Malonsäureester* *α-Carboäthoxy-β-(m-chloranilino)-acrylsäure-m-chloranilid*, F. 113—114°; Ringschluß zu *4-Oxy-7-chlorchinolin-3-carbonsäure-m-chloranilid*, F. 320—322°; hieraus *4-Oxy-7-chlorchinolin-3-carbonsäure*, dann *4-Oxy-7-chlorchinolin*. — Aus *p,p*-Diaminodiphenyläther *Di-[4-oxychinolyt-(6)]-äther*. — Aus *o,o'*-Diaminodiphenyldisulfid *4-Oxy-8-mercaptochinolin*. — Aus *o*-Acetylaminoanilin *4-Oxy-8-acetylaminochinolin*. — Aus *3,4-Methylenedioxyanilin* *4-Oxy-5,6-methylenedioxychinolin*. — Aus *2-Carboäthoxy-4,5-dimethoxyanilin* *4-Oxy-5,6-dimethoxy-8-carbäthoxychinolin*. — Zwischenprodd. für Malariamittel. (F. P. 950 883 vom 25/6. 1946, ausg. 10/10. 1949. A. Prior. 4/6. 1945.)

DONLE. 4807

Ralph L. Evans, Bay Shore, N. Y., übert. von: Fred Linsker, New York, N. Y., V. St. A. *Di-N-oxyde von Aminogruppen enthaltenden Acridinen und Chinolinen*. Durch Behandeln mit 3%ige wss. H₂O₂ erhält man aus *2-Methoxy-6-chlor-9-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-acridin* das entsprechende *Di-N-oxyd*, F. 120° (Zers.); *Dihydrochlorid*, F. 184 bis 186° (Zers.). Analog *6-Methoxy-8-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-chinolindi-N-oxyd*, *Dihydrochlorid*, F. 115—120° (Zers.); *Pikrat*, F. 65—70°; *Chloroplatinat*, F. 185 bis 190°; *Methylenedisalicat*, F. 53—57°. — *Therapeut. Verwendung*. (A. P. 2 500 131 vom 27/6. 1945, ausg. 7/3. 1950.)

BRÖSAMLE. 4807

Burroughs Wellcome & Co. (USA), Inc., New York, N. Y., übert. von: George H. Hittings, Tuckahore, N. Y., und Randall L. Thompson, Richmond, Va., V. St. A., *5-Acylaminouracile*. Man erhält diese neuen Verbb. durch Acylierung von 5-Aminouracil, z. B. mit Chlor-, Dichlor- oder Fluoressigsäure. Die Verfahrensprodd. besitzen die nebenst. allg. Formel I, in welcher X ein F-, Cl- oder Br-Atom, X' ein H-Atom ist oder die Bedeutung von X hat, u. R eine Alkylgruppe mit 1—4 C-Atomen oder H ist. Es werden dargestellt: *5-(Chloracet-*



amino-uracil, 5-(α -Chlorpropionylamino)-uracil, F. 305° (Zers.), 5-(Dichloracetylamino)-uracil, 5-(Fluoracetylamino)-uracil, 5-(α -Chlorbutyrylamino)-uracil u. 5-(Dibromacetylamino)-uracil. Die Verfahrensprodd. verhindern Wachstum u. Vermehrung gewisser Bakterien, z. B. des *Lactobacillus casei*, u. mancher Virusformen, z. B. des *Vaccinevirus*. (A. P. 2 494 125 vom 28/8. 1946, ausg. 10/1. 1950.) BRÜSAMLE. 4807

L. M. Parks, P. J. Jannke and L. E. Harris, *Inorganic Chemistry in Pharmacy*. Philadelphia and London: J. B. Lippincott Co. 1949. (208 S.) s. 45,—

T. De War, *A textbook of forensic pharmacy*. 2nd ed. London: E. Arnold. 1950. (XVI + 260 S.) s. 15,—

G. Analyse. Laboratorium.

H. Flaschka, *Über die Angabe der Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen*. Vf. schlägt zur weiteren Ausdruckskürzung vor, die Angabe der Grenzkonz. D als Zehnerpotenz mit negativem Exponenten durch diesen selbst (positiv), bezeichnet als p_D (oder d) oder anschaulicher durch $G = a/b$, was 1 : a mit b Nullen (z. B. 15/3 entspricht 1 : 15000) bedeuten soll, zu ersetzen. (*Analytica chim. Acta* [Amsterdam] 3. 629—31. Dez. 1949. Graz.) BLUMRICH. 5002

P. Ja. Ssemenow, *Verfahren zum Verschmelzen von Röhren aus Gläsern verschiedener Zusammensetzung*. Infolge der verschied. Ausdehnungskoeffizienten der Gläser Nr. 23 ($3\alpha = 86 - 93 \cdot 10^{-7}$), Nr. 46 u. 3 S-5 ($3\alpha = 46 - 50 \cdot 10^{-7}$) ist ihre direkte Verschmelzung im Labor. unmöglich. Nach dem Vorschlag des Vf. wird ein 20 mm weites Rohr Nr. 46 mit einem eingelegten 12 mm weiten Rohr Nr. 23 in der heißen Flamme verschmolzen u. auf 1—1,5 mm ausgezogen. Damit werden die 10—15 mm-Rohre verschmolzen. — Die Schmelzstellen werden auf 450—475° erhitzt u. einige Stdn. auf Zimmertemp. abgekühlt. Bis zu 30 mm weite Rohre lassen sich schlechter verschmelzen u. bekommen infolge der Spannungen Risse. Eine Entglasung von Nr. 23 ist zu vermeiden, da hierbei die Festigkeit absinkt. (*Заводская Лаборатория* [Betriebs-Lab.] 16. 253. Febr. 1950.)

LEBTAG. 5006

B. G. Ssasonow, *Anordnung für das Kurnakow-Pyrometer ohne pyrometrische Verkleidung*. Durch Unterbringung der Pyrometertrommel mit dem Photopapier in einem lichtundurchlässigen Kasten entfällt die Dunkelkammer für die Aufstellung des automat. KURNAKOW-Pyrometers. Die 3—4 mm breite u. 20 cm lange Schlitzvorr. aus 2 parallelen Platten schützt das Photopapier vor dem Tageslicht. Die innen schwarzmattierten Platten müssen in ihrer Richtung genau der Bewegung der Lichtstrahlen bei bewegten Galvanometerspiegeln entsprechen. (*Заводская Лаборатория* [Betriebs-Lab.] 16. 247. Febr. 1950. Inst. für Metallphysik der Ural-Zweigstelle der Akad. der Wiss.)

LEBTAG. 5016

B. A. Geller, *Kontaktmanometer zur automatischen Vakuumregulierung*. Beschreibung von 4 einfachen Ausführungen von Kontaktmanometern zur automat. Vakuumregulierung für den Gebrauch im Labor. u. Betrieb. (*Заводская Лаборатория* [Betriebs-Lab.] 16. 246. Febr. 1950. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.)

LEBTAG. 5016

F. M. Penning und K. Nienhuis, *Bauart und Anwendung einer neuen Ausführung des Philips-Vakuummeters*. Bei der neuen Ausführung des Vakuummeters ist die Anode in zylindr. Form angeordnet. Ihr stehen an den Stirnseiten 2 parallele Kathodenplatten gegenüber. Diese Anordnung erweitert den Meßbereich um mehr als eine Zehnerpotenz, so daß Drucke über 10^{-7} Torr noch geschätzt werden können. Weiter eignet sich dieses Manometer zur Feststellung von etwaigen Undichtigkeiten einer Apparatur. An mehreren Beispielen wird gezeigt, in welcher Weise diese Undichtigkeitsuche prakt. durchgeführt werden kann, z. B. auch im abgeschmolzenen Zustand bei einer Senderöhre. (*Philips' techn. Rdsch.* 11. 116—23. Okt. 1949.)

EBERT. 5026

N. I. Stogni, *Ersatz der Verzinnung in Kondensatoren von Destillationskolben*. Vf. schlägt vor, statt der Verzinnung den Destillationskolben mit einer Sulfidschicht zu versehen. Das Cu-Rohr wird zweimal mit konz. HNO_3 u. wiederholt mit W. gewaschen u. nach je 12 Min. H_2S -Hindurchleiten in beiden Richtungen nochmals mit W. gewaschen u. an den Destillierapp. angeschlossen. Schon die ersten Portionen des dest. W. sind völlig Cu-frei. (*Заводская Лаборатория* [Betriebs-Lab.] 16. 256. Febr. 1950.)

LEBTAG. 5038

R. S. Higginbotham, *Ein Kegel- und Plattenviscosimeter*. Bei dem zur Aufnahme der Fließkurven anomaler Fl. gebauten Kegel- u. Plattenviscosimeter füllt die Fl. den Zwischenraum zwischen einer sehr schwach kon. verlaufenden Kreisscheibe u. einer darunter befindlichen rotierenden Kreisscheibe mit weitgehend variabler Drehzahl. Die Verdrillung der kon. Platte wird mittels einer vom Vf. früher beschriebenen Quadrantenwaage gemessen. Man benutzt das Gerät bei Raumtemp. u. es wird gezeigt, daß bei der gewählten Dimensionierung die Temperaturerhöhung in den nichtnewtonschen Fl.

während der kurzen Meßdauer von ca. 1 Min. sehr gering ist. Das leicht zu füllende u. zu reinigende Gerät ist bes. für die Messung bei Schergeschwindigkeiten von 10000 sec^{-1} u. darüber geeignet. (J. sci. Instruments 27. 139—41. Mai 1950. Didsbury, Manchester, Brit. Cotton Industry Res. Assoc.) HENTSCHEL 5040

Je. A. Drujan-Rempel und Ss. A. Babuschkin, Magnetische Stoßvorrichtung zur direkten Bestimmung von Sauerstoff in Kohle. Für die direkte O-Best. in organ. Substanzen u. Kohle mittels eines festen Reduktionsmittels wird zur Fortbewegung des Analysenschiffchens in die Heißzone des Quarzrohres ein Hufeisenmagnet verwendet. Die Stoßvorr. besteht aus einer Quarzscheibe von fast demselben Durchmesser wie der Innendurchmesser des Zersetzungsrohres. In der luftdichten Erweiterung befindet sich ein 9 mm weiter Stab aus Weicheisen. Diese Vorr. kann auch für andere organ. Analysen, z. B. für die S-Best. in Kohle, verwendet werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 238. Febr. 1950. Östl. wiss. Forschungsinst. für Kohlechemie.) LEBTAG 5048

George W. Watt und C. W. Keenan, Ein erprobter Apparat zur Untersuchung von Reaktionen in flüssigem Ammoniak. Abb. u. Beschreibung eines App. zur Durchführung von Rkk. beim Kp. des fl. NH_3 . Dieser ermöglicht Titrationen von Metallverb. des NH_3 u. erlaubt Filtrationen u. Umkristallisationen. Eine Lsg. von K in fl. NH_3 red. AgBr zu elementarem Ag. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3833—35. Nov. 1949.) ENSSLIN 5048

I. M. Kolthoff, Physikochemische Prinzipien in der analytischen Forschung. Überblick über eigene Arbeiten u. die allg. analyt. Entw. auf Grund der Säure-Basen-Theorien (u. a. BRØNSTED, LEWIS) mit besonderem Hinweis auf nichtwiss. Lsgg. u. der elektrometr. Verf. (Potential-, Konduktio-, Amperometrie u. Polarographie). Vf. bespricht ferner die analyt. Verwertung der Alterung von Ndd. bei verschied. Temp., von Unterschieden in Reaktionsgeschwindigkeiten u. von „induzierten“ oder Kettenreaktionen. (Chem. Engng. News 27. 835—39. 21/3. 1949. Minneapolis 14, Minn., Univ., Inst. of Technol.) ELUMRICH 5050

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

Robert Delavault und Ruth Irish, Anwendung von Dithizon in wässriger ammoniakalischer Lösung. Die günstigsten Arbeitsbedingungen zur Extraktion sehr verd. Metallsalz-, bes. Cu-Lsgg., mit Dithizon werden im einzelnen aufgeführt. Die wichtigsten Feststellungen sind: Das ammoniakal. Dithizonreagens muß unmittelbar vor seiner Anwendung bereitet werden. Die Extraktion von $0,06 \text{ } \mu\text{/cm}^3$ Cu mit 20 mg/Liter Dithizon dauert 45 Minuten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1079—81. 21/11. 1949.) WESLY 5100

R. Ss. Okss und D. I. Kosstin, Bestimmung kleiner Mengen von gelbem Phosphor in rotem. Vf. untersuchten die beiden Methoden zur Best. des gelben Phosphors im roten: 1. die gewichtsanalyt.: Extraktion des gelben Phosphors aus dem roten mit CS_2 , Oxydieren des Auszuges mit Brom-Salpetersäure u. Fällen des Phosphations u. Best. als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. 2. Die Tropfmeth.: Der rote P wird mit Bzl. behandelt. Der Benzolauszug wird auf ein mit 1% ig. AgNO_3 -Lsg. getränktes Filtrierpapier getropft. Dabei erhält man einen mehr oder weniger intensiv gefärbten Fleck, je nach Menge des gelben Phosphors. Für die gewichtsanalyt. Best. erhielten Vf. bessere Resultate u. kleinere Unterschiede zwischen beiden Methoden bei Anwendung von gereinigtem u. getrocknetem CS_2 u. bei wiederholter Fällung des Phosphations. Zur Kontrolle wurden beide Methoden mit einer von ihnen ausgearbeiteten photocolorimetr. Meth. verglichen. Das Prinzip dieser Meth. besteht darin, daß roter P mit 10 g Bzl. extrahiert wird. Der Auszug wird im Scheidetrichter mit $0,02 \text{ n KMnO}_4$ -Lsg. u. H_2SO_4 ($10 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ konz. auf 1 Liter der KMnO_4 -Lsg.) oxydiert. Die wss. Lsg. wird abgelassen u. diese Operation wiederholt. Die wss. Lsg. wird gekocht, bis alles MnO_2 abgeschieden ist, filtriert u. auf 100 cm^3 aufgefüllt. 25 cm^3 der Lsg. fügt man in einen 50 cm^3 -Kolben, fügt 3 cm^3 5% ig. schwefelsaures Ammoniummolybdat, 2 cm^3 20% ig. Natriumsulfit u. 2 cm^3 0,5% ig. Hydrochinonlg. hinzu. Nach 1 Sdc. mißt man die Färbung im Photocolorimeter u. entnimmt aus einer Kurve den Geh. an gelbem Phosphor. Vf. stellen abschließend fest: Die gewichtsanalyt. Meth. gibt beim Extrahieren mit CS_2 zu hohe Resultate. Beim Extrahieren mit Bzl. stimmen die Tropfmeth. u. die photocolorimetr. gut überein. Bei Extraktion mit Bzl. erhält man bessere Resultate als mit CS_2 . (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 269—72. März 1950. Tschernoretschensk, Chem. Werk.) STEINBERG 5110

N. Ja. Chlopin, N. A. Rafalowitsch und K. P. Priwalowa, Polarographische Methode zur Bestimmung von Phosphation. Die indirekte polarograph. Best. von PO_4^{3-} erfolgt durch dessen Fällung mit $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (I) oder $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (II) u. durch polarograph. Ermittlung ihres Überschusses. In Ggw. von NH_4NO_3 verläuft die Fällung mit I vollständig, wenn man ca. 2 ml Phosphat mit 5 ml 40% ig. NH_4NO_3 u. 0,5 ml HNO_3 (2:3) versetzt, auf

dem Wasserbad auf 35—40° erhitzt, 0,5 ml I zusetzt u. 15 Min. schüttelt. Nach Auffüllung auf 50 ml mit 40% ig. NH_4NO_3 unter Zufügung von 1,5 ml HNO_3 (2 : 3) wird 18—20 Stdn. stehen gelassen. Bei reinen Salzen erhält man nach 5 Min. Umschütteln auch bei geringer Phosphatkonz. befriedigende Ergebnisse. Bei Stahlanalysen genügen 25 Min. noch nicht. Bei der Fällung mit II ist Cl' durch Eindampfen mit HNO_3 zu entfernen. Nach Zugabe von 0,5 ml 1nHNO_3 wird auf dem Wasserbad erwärmt, 1 ml II (0,6 g/ml Bi^{3+}) zugegeben, erneut 2—3 Min. erwärmt, die erkaltete Lsg. mit 1nHNO_3 auf 10 ml aufgefüllt u. zentrifugiert. Durch eine Teilmenge der klaren Lsg. wird 10 Min. H_2 durchgeleitet u. nach Zugabe von 2 Tropfen 1% ig. Gelatinelsg. bei 0 bis -2 V polarographiert. Ggw. von O_2 senkt den Diffusionsstrom. Bei der Phosphatfällung mit II in Leitungswasser mit u. ohne Phosphatzugabe, Abwasser u. Harn sind die Phosphatwerte infolge der Bi-Neigung zur Bldg. schwerlös. bas. Salze zu hoch. Bessere Erlebnisse liefert die Fällung mit I. Erdalkalien, Fe, Cu, Al u. Mn stören in nicht zu großer Konz. nicht. Größere Mengen As u. Si sind vorher zu entfernen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1305—07. Nov. 1949. Molotow, Pharm. Inst. u. Gebietslabor. für Sanitätswesen u. Hygiene.)

LEBTAG. 5110

Robert Haul und Gerda Uhlen, *Bestimmung von Aziden durch Fällungstitration mit Adsorptionsindikatoren*. Eine maßanalyt. Best. von Alkali-aziden mit AgNO_3 unter Benutzung von Adsorptionsindikatoren, entsprechend derjenigen der Halogenide nach FAJANS, ist im Tageslicht u. bei Verwendung von Fluorescein-Na nur nach Zugabe geringer Mengen *Dextrin* als Schutzkolloid durchführbar. Allgemeiner anwendbar ist die Titration in filtriertem UV mit Trypaflavin oder Rhodamin (B oder G) ohne Schutzkolloid in 0,01—0,2 n. Lsgg., wobei ein gewisser Einfl. der Farbstoffmenge in stark verd. Lsg. zu berücksichtigen ist; auch reines (nicht techn.) *Bleiazid* läßt sich nach dieser Meth. quantitativ bestimmen. (Z. analyt. Chem. 129. 21—26. 1949. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

HENTSCHHEL. 5110

Gerald C. Whitnack und Clifford J. Holford, *Wasserbestimmung in Stickstofftetroxyd*. Geschlossene Glasampullen mit 0,5—1 g techn. N_2O_4 werden in einem tiefgekühlten Gefäß durch ein magnet. ausgelöstes Fallgewicht zertrümmert. Aus einem durchgeleiteten Strom von trockenem N_2 wird das N_2O_4 größtenteils an 280° heißem Na_2CO_3 als NaNO_3 u. NaNO_2 u. darauf restlos an 600° heißem Cu entfernt. Das W. der Probe wird schließlich in 2 gewogenen Röhrchen, die mit wasserfreiem CaSO_4 beschickt sind, absorbiert u. das Abgas durch Diphenylamin in H_2SO_4 auf Nitrosfreiheit kontrolliert. — Vorschrift für Probenahme, Wägung, Aufbau u. Behandlung des App. usw. — Bei 0,5% W. ist der mittlere Fehler 0,006% absolut. (Analytic. Chem. 21. 801—04. Juli 1949. Inyokern, Calif., U. S. Ordnance Test Stat.)

BLUMRICH. 5110

Ferd. Jos. Lauer, *Quantitative Bestimmung von freien Alkalimetallen in Organosolen, insbesondere die Natriumbestimmung in Ätherosolen*. Es wird ein Verf. zur quantitativen Best. von Na-Metallkolloiden in Diäthyläthersolen angegeben. In einer beschriebenen App. (Abb.) wird das Na-Ätherosol (1—2 cm^3 mit einem Geh. von 10—20 mg Na) im Vakuum abgedampft u. der durch Zugabe von W. (2 cm^3) zum koll. Na-Rückstand entstandene H_2 volumetr. gemessen. Aus den für einen Na-Geh. von 10—20 mg u. von 20—40 mg wiedergegebenen Eichkurven wird der zu jeder H_2 -Menge gehörige Na-Geh. ermittelt. Fehlergrenze: 3% bei einem Geh. von 10—20 mg Na, 3,5% bei 20—40 mg Na. Für einen Geh. von <10 mg Na u. von >40 mg Na ändern sich die Eichkurven u. erhöhen sich die Fehlergrenzen. In ähnlicher Weise wie für Na läßt sich eine quantitative Best. anderer Alkalimetalle in Ae. oder anderen Dispersionsmitteln durchführen. (Kolloid-Z. 114. 104—05. Aug. 1949. Poppenhausen, Inst. für Kolloidkunde u. Med.-Biol. Labor.)

K. F. MÜLLER. 5110

b) Organische Verbindungen.

W. Allan Moore, Robert C. Kroner und C. C. Ruchhoff, *Dichromatrückflußmethode zur Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs. Wirksamkeit bei der Oxydation organischer Verbindungen*. Es wird eine Meth. der nassen Verbrennung organ. Verb. beschrieben, bei der die in W. gelöste oder suspendierte organ. Substanz (50 cm^3) mit 25,0 cm^3 0,2500n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. u. 75 cm^3 konz. H_2SO_4 2 Stdn. am Rückfluß gekocht u. der Überschuß an Dichromat mit 0,2500n $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ -Lsg. u. o-Phenanthrolin als Indicator zurücktitriert wird. Die Anwendung dieser Meth. ist begrenzt; KW-stoffe u. geradkettige Säuren u. Alkohole werden kaum angegriffen, verzweigte Säuren u. Alkohole werden vollständig oxydiert, ebenso Zucker u. phenol. Verbindungen. Ausführliche Tabellen der Analyse von ca. 30 Verb.; zum Teil Vgl. mit den durch Oxydation mit HJO_3 erhaltenen Werten. (Analytic. Chem. 21. 953—57. Aug. 1949. Cincinnati, O., U. S. Public Health Service.)

FRETZDORFF. 5350

B. E. Geller, *Zur Methodik der quantitativen Chlorbestimmung in hochmolekularen Substanzen*. Vf. schlägt folgende Meth. vor: in einem 50 cm³ fassenden Stahltiegel mit aufschraubbarem Deckel schüttet man 3 g chem. reines KOH, darüber die Einwaage (ca. 0,1—0,2 g) des zu untersuchenden Stoffes. Hierauf 3 g Na-Perborat u. 0,75 g KNO₃. Der Inhalt des Tiegels wird zunächst vorsichtig auf der elektr. Platte ca. 1 Stde. lang u. darauf im Muffelofen ca. 1½ Stde. lang bei 400—600° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt in dest. H₂O gelöst, filtriert u. auf 250 cm³ aufgefüllt. 10 cm³ der Lsg. werden in einem ERLENMEYER-Kolben mit 2 Tropfen Phenolphthalein versetzt, mit 20%ig. H₂SO₄ neutralisiert u. nach Zugabe von 3 Tropfen 25%ig. KCrO₄-Lsg. mit 0,01n AgNO₃-Lsg. titriert. Das Ende der Titration wird an dem Farbumschlag der Suspension erkannt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 266—68. März 1950. Zweigstelle des Allunions-wiss. Forschungsinst. für Kunststofffaser.) STEINBERG. 5352

W. A. Pennington, *Wasserbestimmung in Freon 12*. Für Spezialunterss. wurde die Best. von W. in Kältemitteln, bes. in Freon 12 (CCl₂F₂), durch Wägen des aus vergastem Proben von 300 g an P₂O₅ gebundenen W. auf eine Genauigkeit von 1:1 Million bei Gehh. bis 35:1 Million verfeinert. Drei bei der Absorption hintereinandergeschaltete NESBITT-Fläschchen werden jeweils nach Durchspülen mit trockener Luft einzeln gewogen, wobei das 3. Fläschchen als Tara dient. Von der Gewichtszunahme des 1. Fläschchens, das schon alles W. aufnimmt, wird die des 2. abgezogen, um kleine Änderungen der Waage u. des 3. Fläschchens zu kompensieren. Einigen anderen Fehlern wird durch Kontrollen an Standards, Reinigungen, Vortrocknung usw. entgegengewirkt. Die Proben müssen als homogene Fl. entnommen u. wegen Fraktionierungserscheinungen vollständig vergast werden. — Analysendauer: 18—24 Stunden. (Analytic. Chem. 21. 766—69. Juli 1949. Syracuse, N. Y., Carrier Corp.) BLUMRICH. 5400

R. W. Martin, *Schnellbestimmung von Olefinen*. Das Prinzip der beschriebenen Meth. beruht auf der Rk. von Äthylendoppelbindungen mit Mercuriacetat in methanol. Lösung. Bei dieser Rk. bildet sich ein Methoxymercuriacetat der entsprechenden ungesätt. Verb. u. es wird pro Doppelbindung ein Mol Essigsäure frei. Gibt man zu dem Reaktionsgemisch nun NaCl-Lsg., um das Hg als HgCl₂ auszufällen, läßt sich die freigewordene Essigsäure direkt mit Alkali u. Phenolphthalein als Indicator titrieren. Diese Meth. ist für die Best. von *Allylkohol* u. einige seiner Ester u. Äther, *Crotylkohol*, einige *Vinyläther* u. *Vinylcarbazol* anwendbar, dagegen reagieren nicht oder nur ungenügend mit Mercuriacetat Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Itaconsäure- u. Maleinsäureester, Acrylonitril u. Vinylpyridin. Ergebnisse der Unterss. an Styrol, Divinylbenzol, Äthylvinylbenzol, Methacrylat u. -methacrylat, Allyl-, β-Chlorallyl-, Crotylkohol, Divinyläther, Diallyläther, Diäthylmaleat- u. -itaconat, Diallylphthalat, Vinylacetat u. -benzoat, 2-Vinylpyridin, N-Vinylcarbazol u. Acrylonitril sind tabellar. aufgeführt. Die Genauigkeit der Meth. beträgt ca. 0,5%. (Analytic. Chem. 21. 921—22. Aug. 1949. Pittsfield, Mass., General Electric Comp.) FRETZDORFF. 5400

F. Buscarons, J. L. Marín und J. Claver, *Makro- und Semimikrountersuchung auf Alkohole in Gegenwart anderer Lösungsmittel mittels des Vanadium-Oxychinolin-Komplexes*. Vf. berichten über Unterss. zur Feststellung der Spezifität u. der Erfassungsgrenze der Rk. der *Alkohole* mit dem *Vanadium-Oxychinolin-Komplex* (vgl. Analyt. chim. Acta [Amsterdam] 3. [1949.] 310). Die Rk. ist mit dem Auftreten eines roten Farbtons verbunden. Bei Anwendung der beschriebenen Analysentechnik stört Ggw. von W. nicht. Die Rk. spricht nicht auf phenol. u. enol. OH an. In Mischung mit organ. Lösungsmitteln (A) sind noch 1,5—2,5% Alkohole nachweisbar, in Mischung mit W. (B) noch 2,5—5,0%. In beiden Fällen liegt die Erfassungsgrenze bei 0,0075 cm³ Alkohol. Im Fall A werden 3 cm³ des zu untersuchenden Lösungsm. mit 0,5—1,0 cm³ sehr verd. *Ammoniumvanadat*-Lsg. u. bis zur völligen Fällung des Vanadats mit 2,5%ig. Lsg. von *Oxychinolin* in 6%ig. wss. *Essigsäure* versetzt. Das Vol. der zugesetzten wss. Lsgg. muß hierbei geringer als das Vol. des untersuchten Lösungsm. sein. Rotfärbung in der überstehenden klaren Lsg. zeigt den Geh. an Alkoholen an. Im Fall B muß zur Erreichung ähnlicher Verhältnisse wie im Fall A der zu untersuchenden wss. Lsg. eine entsprechende Menge organ. Lösungsmittel, z. B. Bzn. oder Trichloräthylen, zugesetzt werden. Bei Ausführung als Semimikroanalyse wird mit ca. 0,5 cm³ Lösungsm. in beiden Fällen in analoger Weise verfahren. Die Testverss. wurden mit *Methanol*, *Athanol*, *Isopropanol*, *Butanol* u. *Amylalkohol* ausgeführt. (Analyt. chim. Acta [Amsterdam] 3. 417—21. Juli 1949. Barcelona, Univ., Labor. für analyt. Chemie.) G. GÜNTHER. 5400

J. G. Maltby und G. R. Primavesi, *Die Bestimmung von Aldehyden, Ketonen und Acetalen mittels der Hydroxylaminchlorhydratmethode*. Für die Ausführung der altbekanntesten Best. von Carbonylgruppen durch Titration der bei der Oximldg. mit NH₂OH·HCl freierwerdenen HCl werden erprobte Vorschriften (alkoh. Reagens + Bromphenolblau) ge-

geben, die Varianten für nicht neutrale Proben, langsam reagierende CO-Verbb., nur heiß spaltbare Acetale usw. vorsehen. (Analyst 74. 498—502. Sept. 1949. Epsom, Surrey, Distillers Co. Ltd., Res. and Developm. Dep.) BLUMRICH. 5400

M. B. Neiman, T. A. Petuchowskaja, A. W. Rjabow und Je. M. Schejanowa, *Elektroreduktion von Bromessigsäure und Bromoform an der Quecksilbertropfelektrode*. Unter Verwendung einer näher beschriebenen Hg-Mehrstrahlelektrode erfolgte die polarograph. Best. der in W. gelösten Monobromessigsäure (I) u. des in 50% ig. A. gelösten Bromoforms (II). Als Anode diente die Vergleichselektrode $1nH_2SO_4/Hg_2SO_4/Hg$ mit dem Potential 0,43 V gegen die gesätt. Kalomelektrode. Es wird als erwiesen angesehen, daß bei der polarograph. Best. von I die Red. nach $CH_2BrCOOH + H^+ + 2e^- = CH_2COOH + Br^-$ verläuft, bei II je nach dem Potential nach $CHBr_3 + H^+ + 2e^- = CH_2Br_2 + Br^-$ oder nach $CHBr_3 + 2H^+ + 2e^- = CH_3Br + 2Br^-$. Bei negativerem Potential als $-1,7$ V ist die völlige II-Red. zu Methan zu erwarten. Die Versuchsergebnisse beweisen die Möglichkeit der polarograph. Best. halogenhaltiger u. leicht zu halogenisierender Verbindungen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1277 bis 1280. Nov. 1949. Gorki, Univ., Inst. für Chemie.) LEBTAG. 5400

L. V. Eggleston und H. A. Krebs, *Optische Drehung der komplexen Molybdat-d-isocitronensäure*. (Vgl. Biochemic. J. 38. [1944.] 426.) Vff. bestimmten die opt. Drehung von Lsgg., die den Isocitrat-Citrat-Molybdatkomplex enthielten, unter verschied. Bedingungen (Konz., Lösungsm.). $[\alpha]_D$ nahm ab mit steigender Temp. u. mit steigender Konz. an *Isocitronensäure*, wodurch eine polarimetr. Best. derselben ermöglicht wird. (Biochemic. J. 45. 578—79. 1949. Sheffield, Univ., Dep. of Biochem., Medic. Res. Council Unit f. Res. in Cell Metabolism.) ERXLEBEN. 5400

M. B. Neiman, L. I. Kusnetzow, I. B. Rabinowitsch und A. W. Rjabow, *Polarographische Bestimmung der Pikrinsäure*. Im pH-Bereich 1,7—11,7 wird die Red. von Pikrinsäure (I) polarograph. untersucht. Die I-Moll. werden an der Hg-Oberfläche durch 3 Nitrogruppen adsorbiert, die je nach den Bedingungen gleichzeitig zu Aminogruppen red. werden. Die I-Elektrored. an der Hg-Tropfelektrode ist irreversibel. In saurer Lsg. bilden die der Red. der Nitrogruppen entsprechenden 3 Wellen eine große Welle. In alkal. Lsg. treten im Polarogramm 3 einzelne Wellen auf. Im sauren Gebiet ist das Potential der großen Halbwelle vom pH der Lsg. abhängig u. von der I-Konz. unabhängig. Bei $pH < 4$ entspricht der Red. der 3 Nitrogruppen eine scharfe polarograph. Welle. Die quantitative I-Best. ist in der Pufferlsg. mit $pH \geq 4$ bei der I-Konz. $1 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-4}$ Mol./Liter vorzunehmen. Die I-Best. im Gemisch mit Phenol kann in saurer Pufferlsg. in 5—10 Min. mit der Genauigkeit 1—2% erfolgen. Ein 9facher Phenolüberschuß stört nicht. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1280—84. Nov. 1949. Gorki, Univ., Inst. für Chem.) LEBTAG. 5400

I. A. Korschunow, S. B. Kusnetzowa, L. N. Ssasanowa und A. Ss. Kirillowa, *Polarographische Bestimmung von aromatischen Aldehyden und Ketonen*. Die Red. von Acetophenon (I), Benzophenon (II), *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (III), Benzaldehyd (IV) u. Zimtaldehyd (V) an der Hg-Tropfelektrode wird in Ggw. von Acetat- u. Phosphatpufferlsg. im pH-Bereich 2—10 untersucht. Bei I, II, III u. IV gibt es in saurer Lsg. nur eine, bei pH 3—6 zwei Diffusionswellen, deren eine bei pH-Anstieg fällt u. deren zweite ansteigt. Oberhalb pH 6 besitzt das Polarogramm 1 Diffusionswelle. V besitzt bei allen pH-Werten eine 3. Diffusionswelle. Die Halbwellenpotentialänderung beträgt 0,01—0,08 V bei einer pH-Änderung von 3—4. Die Stärke der Diffusionsströme der 1. u. 2. Welle ist verschieden. Bei I, II, IV u. V liegt der Wert für die 1. Welle unterhalb, bei III oberhalb des Wertes für die 2. Welle. Die Stromstärke bleibt in saurer, neutraler u. alkal. Lsg. konstant. Oberhalb pH 10 sinkt der Strom zeitlich etwas ab. Die quantitative Best. kann in der Lsg. von Säuren, Neutralsalzen u. verd. Alkalien erfolgen. Die saure Lsg. ist bes. vorteilhaft für die Best. von I, II, III, IV u. V in Ggw. von Fettsäurealdehyden, da letztere hier keine Reduktionsströme liefern. In 0,1—1,0n HCl liefern I—V Diffusionsströme bei denselben Potentialen wie in den Pufferlösungen. Wegen der schweren Löslichkeit in W. sind solche Lsgg. in A. zu verwenden, daß in der polarographierten Lsg. die Konz. 20—25% beträgt. Vff. empfiehlt folgende Arbeitsweise: Von der in A. gelösten Einwaage (1—10 mMol./Liter) wird ein bestimmtes Vol. (2—4 ml) in das Elektrolysegefäß gebracht, das ein bestimmtes Vol. (5—10 ml) 0,5—1,0n HCl enthält. Nach Umrühren erfolgt die polarograph. Best. unter Verwendung von Eichkurven. Liegt die Konz. von I—V unter 1 mMol./Liter, wird zur Entfernung des gelösten O_2 durch die HCl-Lsg. H_2 durchgeblasen u. die Best. in H_2 -Atmosphäre durchgeführt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 144—46. Febr. 1950. Gorki, Univ.) LEBTAG. 5400

Robert R. Hampton und J. E. Newell, *Infrarotspektroskopische Bestimmung von Ester-carbonyl*. Von 19 niedrigmol. Estern (I) (*Isomyl-, Athylphenylacetat; Propylproprionat,*

Athylbutyrat, - α -brombutyrat, -trichloracetat, -palmitat, -cinnamat; Methylacrylat, -methacrylat; 2-Athylhexylacrylat; Diallylfumarat, -maleat; Dibutyloxalat, -phthalat; Diäthyladipat [I]; Butyl-, Benzylbenzoat; Methylsalicylat; Polymethylmethacrylat [II]; Poly-pentamethylenpimelat) wurde die Frequenz u. Intensität der CO-Absorption gemessen (12 A PERKIN-ELMER Spektrometer mit CaF_2 - bzw. NaCl -Prisma). Einfache aliph. I absorbieren nahe 1740 cm^{-1} , ihr mol. Extinktionskoeff. liegt zwischen 537 u. 610. Bei anderer Molekülstruktur können die Werte stark schwanken, so daß für quantitative Arbeiten die Art der I einigermaßen bekannt sein muß. I bekannter Zus. können mit einer Genauigkeit von 2% u. besser bestimmt werden. Bei unbekanntem I können Fehler in Höhe von 50% auftreten. Für I u. II sind Kurven für die quantitative Best. angegeben. Alle I waren prakt. frei von Alkoholen u. Säuren. Amide oder Seifen beeinflussen die Meth. nicht, Aldehyde, Ketone oder freie Carbonsäuren können stören. (Analytic. Chem. 21. 914—16. Aug. 1949. Passaic, N. J., United States Rubber Co.) FREE. 5400

I. A. Korschunow, L. N. Ssasanowa, M. K. Sechtschennikowa und O. P. Malkowa, *Polarographische Bestimmung von Phthalimid, Isatin, Dioxindol und Indigocarmin*. Phthalimid (I), Isatin (II), Dioxindol (III) u. Indigocarmin (IV) werden an der Hg-Tropf-elektrode red. u. liefern Diffusionsströme bei beliebigen p_{H} -Werten. In saurer Lsg. sind Form u. Größe der Diffusionswellen konstant, in neutraler u. bes. alkal. Lsg. werden sie bei I, II u. III infolge chem. Rkk. in der wss. Lsg. zeitlich verändert. I wird hydratisiert u. geht bei $15\text{--}30^\circ$ bei $p_{\text{H}} > 5$ in Amidophthalsäure u. ihre Salze über. Die quantitative polarograph. I-Best. hat in der Pufferlsg. $p_{\text{H}} < 5$ oder in $0,1\text{--}1\text{ n HCl}$ zu erfolgen. Das Potential der Halbwelle $E_{1/2}$ beträgt bei 25° in $0,2\text{ n HCl}$ gegen die gesätt. Kalomel-elektrode $-0,7\text{ V}$. In der Lsg. $p_{\text{H}} < 4$ verläuft die II-Red. unter Bldg. einer Diffusionswelle. Beim $p_{\text{H}} > 4$ sinkt sie zeitlich ab unter gleichzeitiger Bldg. einer 2. u. 3. Welle, bedingt durch die Bldg. von isatinsäurem Salz. Bei $p_{\text{H}} 2,64$ u. $11,7$ ist $E_{1/2} = -0,28$ bzw. $-1,45\text{ V}$. In $0,1\text{--}1,0\text{ n Alkalislg.}$ tritt nur eine Welle mit $E_{1/2} = -1,45\text{ V}$ auf. Oberhalb $p_{\text{H}} 4$ treten infolge der III-Umwandlungen neue Diffusionswellen auf. Die quantitative Best. bei $p_{\text{H}} 4,0\text{--}11,0$ ist erschwert. II u. III können in saurer u. alkal. Lsg. bestimmt werden. Bei Verwendung einer Lsg. vom $p_{\text{H}} > 12,0$ verlaufen die Rkk. von III so rasch, daß nur I Welle mit $E_{1/2} = -1,46\text{ V}$ entsteht. In der Pufferlsg. $p_{\text{H}} 2,64$ ist $E_{1/2} = -0,29\text{ V}$. IV wird im p_{H} -Bereich $1,5\text{--}11,0$ nicht verändert. Der Diffusionsstrom erleidet keine zeitliche Veränderung. Ein Knick in der Lsg. $p_{\text{H}} > 5,0$ ist ein Hinweis auf die 2stufige Red. mit nahen $E_{1/2}$ -Werten. $E_{1/2}$ ist stark abhängig von der IV-Konzentration. Die nicht näher untersuchte anod. Oxydationswelle stört die quantitative IV-Best. nicht. Die bestimmbar. Konz. betragen bei I $0,5\text{--}5$, bei II u. III in saurer Lsg. $0,5\text{--}4$, in alkal. Lsg. 8 u. bei IV $1\text{--}30\text{ mMol/Liter}$. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1287—90. Nov. 1949. Gorki, Univ., Inst. für Chem.) LEBTAG. 5400

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Norbert Hamar, *Kaliumbestimmung kleiner Plasamengen nach der Hoffmanschen Methode*. Das von HOFFMAN (J. biol. Chemistry 120. [1937.] 57) entwickelte Verf. wird durch entsprechende Abänderung zur K-Best. in Plasma geeignet gemacht, u. zwar unter gleichzeitiger Verwendung des PULFRICH-Photometers. Die erhaltenen Werte stimmen gut mit den bisher nach anderen Methoden erhaltenen überein. (Arbeitsphysiologie 14. 45—48. 1949. Dortmund, Kaiser Wilhelm-Inst. für Arbeitsphysiol., u. Budapest, Peter-Pazmány-Univ., Physiol. Inst.) FIEDLER. 5728

Gunther Lehmann und Hans Ferdinand Michaelis, *Adrenalin und Arbeit*. 7. Mitt. Die fluorimetrische Adrenalinbestimmung im Blutplasma. (Methodische Ergänzungen.) Die von den Vff. entwickelte Meth. (Arbeitsphysiologie 12. [1942.] 52) wird in apparativer Hinsicht vorteilhaft ergänzt. Weiter wird gezeigt, daß der zu berücksichtigende Faktor bei der Adrenalin (I)-Best. in Serum u. anderen fibrinogenfreien Lsgg. von $5,3$ für Plasma u. Gewebepressäfte durch den Faktor $10,3$ ersetzt werden muß. Werden die zuletzt genannten Fl. jedoch verd., so sinkt der Faktor wieder allmählich auf $5,3$, so daß bei Verdünnungen Vorsicht geboten ist. — Die früher von den Vff. angegebenen I-Werte sind, um als Absolutwerte eingesetzt werden zu können, mit dem Faktor $1,94$ zu multiplizieren. (Arbeitsphysiologie 14. 9—14. 1949. Dortmund, Kaiser-Wilhelm-Inst. für Arbeitsphysiol.) FIEDLER. 5728

Gunther Lehmann und Hansjörg Kinzius, *Die fluorimetrische Adrenalinbestimmung im Blutplasma*. (Nachtrag zur Methodik.) (Vgl. vorst. Ref.) Spülung der von den Vff. bei der Adrenalin (I)-Best. verwendeten Küvetten mit Ae. ist wegen der gegebenenfalls auftretenden Blaufluoreszenz unzweckmäßig. Spülung der Küvetten mit W. u. A. nach jeder Messung ist vorteilhafter; dann mit NaOH spülen u. bis zur nächsten Messung unter NaOH aufbewahren. Die gründliche Reinigung wird durch Auskochen mit einer

mit HNO₃ angesäuerten NaNO₂-Lsg. vorgenommen. Die bei der 3. Messung gelegentlich ungleichmäßigen I-Werte werden vermieden, wenn der für diese Messung benötigten 125 γ -I-Lsg. 3,5—5,5% einer 40% ig. Formalinlsg. zugesetzt werden. Diese Lsg. muß vor Gebrauch 30 Min. stehen u. wird nach weiteren 2 Stdn. unbrauchbar. (Arbeitsphysiologie 14. 14—15. 1949. Dortmund.) FIEDLER. 5728

Joseph C. Robinson, *Eine einfache Methode zur Bestimmung von Serumkupfer*. In zwei kleine Reagensgläser (13 \times 100 mm) mit Glasstopfen gibt man genau je 1 cm³ Serum, 0,2 cm³ gesätt. Na-Phosphatlsg. u. 0,04 cm³ 10—12% ig. Ammoniak u. mischt. Zu dem Inhalt eines Röhrchens fügt man nun 0,2 cm³ Na-Diäthylthiocarbamatlsg. (2%, wss.) u. läßt 1 Stde. stehen. Das 2. Röhrchen läuft als Blindbest. mit. Anschließend werden beide Röhrchen 15 Min. mit genau 3 cm³ Isoamylalkohol geschüttelt u. gekühlt, bis sich im W. beginnen Eiskristalle zu bilden. Nach 10 Min. Zentrifugieren wird die überstehende Isoamylalkohollsg. abpipettiert u. ihre opt. D. bei 440 μ gemessen. Aus einer Eichkurve u. einer angegebenen Formel läßt sich der Cu-Geh. in γ -% berechnen. Mit Hilfe dieser Meth. ermittelt Vf. bei Männern einen durchschnittlichen Cu-Geh. von 92 γ -% u. für Frauen einen durchschnittlichen Geh. von 104 γ -%. (J. biol. Chemistry 179. 1103—09. Juli 1949. Chicago, Army Medic. Nutrition Labor., Dep. of the Army.) FRETZDORFF. 5728

Lawrence M. Marshall, James M. Orten und Arthur H. Smith, *Die Bestimmung der Fumarsäure in tierischen Geweben durch Verteilungschromatographie*. Durch Eluierung des an Silicagel adsorbierten Materials mit verschied. Amylalkohol/Chloroform- u. Butanol/Chloroform-Gemischen läßt sich eine gute Trennung der Fumarsäure (I) von anderen organ. Säuren, wie Bernsteinsäure, Maleinsäure, Citronensäure, Milchsäure u. Oxalsäure, erreichen, deren Menge durch Titration mit Alkali in dem in einzelne Fraktionen aufgeteilten Eluat bestimmt wird. Kleine dem zu untersuchenden biol. Material beigefügte Mengen I werden mit Hilfe dieser Meth. in befriedigendem Maße wieder gefunden. Es werden verschied. Gewebe n. Ratten auf ihren Geh. an I untersucht. Dabei zeigt sich, daß ihre Konz. im Hirn am größten ist, dann folgen Niere u. Leber. Der niedrigste I-Geh. wurde im Blut beobachtet. (J. biol. Chemistry 179. 1127—39. Juli 1949. Detroit, Wayne Univ., Coll. of Med., Dep. of Physiol. Chem.) FRETZDORFF. 5756

M. Jean, *Précis d'analyse chimique des aciers et des fontes*. (Chemical analysis of steels and cast irons.) Paris: Dunod. 1949. (XXII + 542 S.).

Mark von Stackelberg, *Polarographische Arbeitsmethoden*. Berlin: de Gruyter. 1950. (478 S. m. 113 Textabb.) = Arbeitsmethoden d. modernen Naturwissenschaften. DM 28,—.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

W. L. Badger und R. A. Lindsay, *Verdampfen*. Literaturübersicht 1948—1949. — 36 Zitate. (Ind. Engng. Chem. 42. 45—47. Jan. 1950. Midland, Mich., Dow Chemical Co.) GERHARD GÜNTHER. 5864

J. A. May, *Das Minimumrückflußverhältnis für die Destillation von Mehrstoffgemischen*. In einer früheren Arbeit (MAYFIELD u. MAY, Petrol. Refiner 25. [1946.] 141) wurde beschrieben, daß das benötigte Minimumrückflußverh. zur vollständigen dest. Trennung von idealen Mehrstoffgemischen, die keine leichteren Komponenten als die Leichte u. keine schwereren Komponenten als die Schwere enthalten, gleich ist dem üblichen Minimumrückflußverh. für die bin. Gemische, in die das Originalgemisch aufgeteilt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird diese Meth. auf den allg. Fall der vollständigen Trennung von Mehrstoffgemischen erweitert. Die Berechnungsweise gilt für den Fall konstanter mol. Überlaufes u. konstanter relativer Flüchtigkeit u. ist auf alle Arten der Trennung anwendbar mit Ausnahme solcher mit verteilten Schlüsselkomponenten. Bes. einfach gestaltet sich die Meth. für die Fälle, in denen das Eingangsprod. aus einem gesättigten Dampf oder einer gesättigten Fl. besteht. Die Genauigkeit der Meth. wird durch den Vgl. ihrer Ergebnisse mit solchen der üblichen „Boden u. Boden“-Berechnungsweise geprüft. Ihre Anwendung wird an Hand von Beispiel u. Diagrammen erläutert. (Ind. Engng. Chem. 41. 2775—82. Dez. 1949. Freeport, Tex., Dow Chemical Co.) NOWOTNY. 5864

A. J. V. Underwood, *Die fraktionierte Destillation von Vielstoffgemischen*. Die Anzahl der Übertragungseinheiten. Es werden Gleichungen zur Berechnung der notwendigen Übertragungseinheiten (HTU) für die fraktionierte Dest. von Vielstoffgemischen entwickelt, wobei konstanter mol. Überlauf u. konstante relative Flüchtigkeit vorausgesetzt werden. Die Berechnungsweise gilt auch für den Fall partiellen Rückflusses u. wird an Hand von Beispielen erläutert. (Ind. Engng. Chem. 41. 2844—47. Dez. 1949. London SW 1, 83 Victoriastreet.) NOWOTNY. 5864

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Harold M. Day, Cos Cob, Conn., V. St. A., *Als Kationenaustauscher verwendbares Kunstharz*. Man kondensiert gleichzeitig 4,4'-Dioxydiphenylsulfon (I), CH₂O (II) u. Na₂SO₃ (III) bei Temp. von 125—150°, kühlt ab u. granuliert. Das Mol-Verhältnis von II zu I soll 4:1 bis 10:1 u. von I zu III 1:1 betragen. Beispiel: 125 (Teile) I, 202,5 II (37% ig.) u. 63 III werden zunächst auf 100° u. dann auf 150° erhitzt. (A. P. 2 497 054 vom 4/9. 1946, ausg. 7/2. 1950.) FABEL. 5829

Adolf Boesch, Wien, Oesterreich, *Elektrodialytische Ausscheidung von Salzen und Säuren aus Lösungen*, dad. gek., daß die zu behandelnde Lsg. in mehrere, durch Diaphragmen begrenzte Behandlungszellen eingebracht wird, wobei diese Zellen voneinander durch Spülwasserzellen getrennt, sowie der ganze Zellensatz endständig durch Elektroden enthaltende Zellen begrenzt wird u. der Spülwasserstrom so bemessen wird, daß kein wesentlicher Ionenübertritt von einer Behandlungszelle zur anderen stattfindet, sondern die austretenden Ionen in den benachbarten bzw. dazwischenliegenden Spülzellen mit dem Spülwasserstrom entfernt werden. (Oe. P. 165 033 vom 6/12. 1948, ausg. 10/1. 1950.) F. MÜLLER. 5861

Baker & Co., Inc., Newark, N. J., übert. von: Edgar F. Rosenblatt, East Orange, und Louis Pollen, Unionville, N. J., V. St. A., *Platinkatalysator*. Ein bes. in W. lösl., z. B. aus MgSO₄ bestehender Träger wird mit der Lsg. einer Pt-Verb. in organ. Lösungsmittel mit Kp. < 250°, bes. aus der Gruppe der Öle u. Fette, beschichtet. Durch Erhitzen wird dann das Lösungsm. entfernt u. das Pt als Metall auf den Träger niedergeschlagen. (Can. P. 462 984 vom 22/6. 1944, ausg. 7/2. 1950.) B. SCHMIDT. 5897

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Vincent F. Mistretta, Fanwood, N. J., V. St. A., *Katalysator*. Eine Mischung aus ZnO u. (1—)6% (bezogen auf ZnO) Bi₂O₃ in Mengen von 3—6 Teilen auf 100 Teile eines Trägers aus metall. Fe (Gußeisen oder nichtrostendem Stahl) aufgebracht, verbunden mit ihm durch Fe-Oxyde. (Can. P. 464 088 vom 9/8. 1945, ausg. 28/3. 1950. A. Prior. 28/12. 1944.) SCHREINER. 5897

Texaco Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: George Hugh Keating, V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren für die katalytische Umwandlung von Kohlenwasserstoffen*, welche größtenteils aus Silicagel bestehen u. daneben eine kleinere Menge Tonerdegel enthalten. In einer wss. Lsg. werden zunächst die Hydrate des Si- u. Al-Gels ausgefällt. In dieses Gemisch werden 30—60% Weizenmehl, berechnet auf das Trockengewicht an Katalysatorgel, eingerührt, u. dabei entsteht eine plast. M., welche abgepreßt, getrocknet u. gebrannt wird, um das Mehl aus dem Gel zu entfernen. (Can. P. 463 738 vom 27/12. 1944, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 11/2. 1944.) F. MÜLLER. 5897

Othmar Unzeltig, Chemisch-technische Rezepte für Gewerbetreibende, Fabrikanten, Heimarbeiter usw. Wien: Hartleben. 1949. (XI + 184 S.) 8° = Chemisch-techn. Bibliothek. Bd. 423. S 15,—.

—, Der Chemiefacharbeiter. (Bearb. v. Fachleuten d. Wissenschaft u. Praxis.) Fachrechnen. T. 1. (Unterstufe.) (116 S.) DM 3,30. Chemisch-prakt. Übungen Anorganisch. T. 1. (136 S.) DM 4,—. Übungsblätter. (106 S.) DM 5,70. Leipzig: Fachbuchverlag. 1949.

III. Elektrotechnik.

Westinghouse Electric Corp., V. St. A., übert. von: Earl L. Schulman und George S. Reeder, *Herstellung biegsamer Glimmermassen*. Als Bindemittel für die Glimmerplättchen dient Fichtenteer (I), der aus dem rohen Handelsprod. durch 3—8std. Erhitzen auf 200—250° erhalten wird, wobei er ca. 1/3 seines Gewichtes an flüchtigen Ölen verliert. Das Prod. ist dauernd biegsam, in Ölen, wie Transformatorölen, unlösl. u. wird in Lsgg. in A., Aceton, Toluol oder Xylol zum Imprägnieren des Glimmers angewandt. Man kann auch Unterlagen, wie Papier, Gewebe, Glasfasern, Asbest, mit Glimmer u. I überziehen zur Herst. von Isoliermaterial wie Isolierbändern. Zur Härtung kann man bis zu 10% (des I) Alkydharze zugeben. (F. P. 956 928 vom 6/12. 1947, ausg. 8/2. 1950. A. Prior. 7/12. 1946.) PANKOW. 5977

Anaconda Wire & Cable Co., Del., übert. von: Latimer F. Hickernell, Irvington, N. Y., V. St. A., *Elektrisches Hochleistungskabel*. Die Metalladern sind mit einer rußhaltigen Papierschicht, einer ölprägnierten Papierisolierung u. einer in ihrer Längs- u. Querrichtung leitenden Schicht umkleidet, die aus einer Metallfolie besteht, die ihrerseits durch ein rußhaltiges Klebmittel mit einer rußhaltigen Papierschicht verbunden ist. (A. P. 2 498 494 vom 22/6. 1945, ausg. 21/2. 1950.) KESSEL. 5979

„Watt“ Glühlampen- und Elektrizitäts-Akt.-Ges., Wien, Oesterreich, *Elektrischer Widerstand*. Schicht- u. auch Vollwiderstände mit in härtbarem Kunstharz eingebettetem Leiter, z. B. Metallpulver, oder Halbleiter, bes. Widerstände mit 5 bis > 10 Meg-Ω, werden durch Zusatz von einem Metall-, bes. Al-Salz einer Naphten-, bes. der Chinasäure oder Gemischen davon, zur Kunstharzmasse feuchtigkeitsfest u. somit konstant gemacht.

Vorteilhaft ist Ggw. von Holzöl in Kunstharz. — Es werden z. B. 12000 g gelöstes Bakelitlackharz (A-Harz), das 15—30% Holzöl enthält, mit 5—15% einer 5%ig. Lsg. von Al-Naphthenat in gleichen Teilen A. u. Bzl. gemischt, 6000 cm³ dieses Gemisches mit 80 g Glanzkohle u. 25 g Graphit vermahlen u. das Prod. auf eine tragende Schicht gesprüht oder gestrichen. (Oe. P. 165 803 vom 20/12. 1946, ausg. 25/4. 1950. D. Prior. 1/7. 1943.)

B. SCHMIDT. 5981

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Wien, Oesterr. (Erfinder: Karl Kocourek, Wien), *Preßstoffkörper* mit erhöhtem elektr. Oberflächenwiderstand, bes. *Preßstoffkommutator*. Man verwendet eine mit einem Füllstoff entsprechenden elektr. Widerstands, bes. *Glimmermehl*, versetzte M.; beim Pressen lagern sich die Glimmerplättchen mit ihren Flachseiten parallel zur Oberfläche unter einer dünnen Preßhaut. Diese Preßhaut wird an jenen Oberflächenstellen entfernt, an denen ein erhöhter Oberflächenwiderstand gewünscht wird. (Oe. P. 165 206 vom 2/10. 1945, ausg. 10/2. 1950.)

PANKOW. 5981

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Can., übert. von: George S. Evans, East Orange, N. J., V. St. A., *Kathodenüberzug*. Auf das Grundmetall (bes. Ni-Co- u. Ferrotitan-Legierungen) wird eine Schicht Erdalkali- (bes. Ba-) Carbonat aufgebracht u. während 20 Sek. von 500 auf 1100° aufgeheizt, bevor eine merkliche Zers. des Carbonats eintritt. Der aufgeschmolzene Überzug haftet fest auf dem Grundmetall. — Abbildungen. (Can. P. 462 211 vom 11/2. 1942, ausg. 3/1. 1950. A. Prior. 14/3. 1941.)

SCHREINER. 5989

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Adriaan Jacobus van Hoorn, London, England, *Innenbelag für Kathodenstrahlröhren*. Zur Herst. des üblichen leitenden Graphitbelags auf der Innenfläche von Kathodenstrahlröhren dient eine Suspension von Graphit in einem wasserlösl. organ. Bindemittel, die (außer Ammoniak als Stabilisator) einen Zusatz von Alkali- oder Erdalkalioxyden erhält, um hierdurch bei der Herst. des Fluoreszenzschirmes durch Neutralisation des für die fluoreszierenden Schirmsubstanzen verwendeten sauren Klebstoffes zu verhindern, daß fluoreszierende Substanzeilchen auf dem Graphitbelag haften bleiben. (A.P. 2496901 vom 14/7. 1944, ausg. 7/2. 1950. E. Prior. 6/7. 1943.)

KESSEL. 5989

Hartford National Bank & Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Bernardus Octavianus Maria Gall, Eindhoven, Holland, *Indirekte geheizte Oxydkathode*. Der Raum zwischen der Innenwandung eines Metallzylinders (z. B. aus Ni, ca. 8 mm Durchmesser, ca. 0,5 mm Wandstärke) u. einem axial verlaufenden Heizdraht (z. B. aus Ni, ca. 1 mm dick) enthält eine dichtgepackte Mischung von Erdalkalioxyden (z. B. BaO u. SrO). Das Ganze wird durch Hämmern, Walzen oder Ziehen auf die gewünschten Abmessungen gebracht. Beim Betrieb wird an den axialen Heizdraht der so gewonnenen Kathode eine Heizspannung u. an den Metallzylinder eine negative Spannung gelegt, so daß an der Innenwandung des Metallzylinders durch Elektrolyse Erdalkalimetall entsteht, das an die Außenfläche des Metallzylinders diffundiert. (A. P. 2 495 580 vom 11/3. 1946, ausg. 24/1. 1950. Holl. Prior. 15/10. 1941.)

KESSEL. 5989

Sylvania Electric Products Inc., Salem, übert. von: Francis T. O'Hearn, Lowell, Mass., V. St. A., *Elektrische Gasentladungslampe*. Eine Röhre aus im wesentlichen eisenfreiem Borosilicatglas mit Edelgas- u. Quecksilberdampfzuführung enthält Oxydkathodenwendeln, mit deren Enden dünne, in geringem Abstand parallel zu den Wendeln verlaufende Zr-Drähte verbunden sind. Diese Hilfelektroden verringern, auch bei tiefen Temp., die Bldg. einer UV-undurchlässigen Schicht auf der Innenwand der Röhre. (A. P. 2 496 065 vom 16/1. 1948, ausg. 31/1. 1950.)

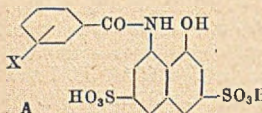
KESSEL. 5980

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Vakuumdichtes Schließen von Gefäßen*, bes. von elektr. Entladungsröhren, Glühlampen oder dgl., bei denen die zu verbindenden Teile der Wandung vorzugsweise aus Pb- oder Kalkglas bestehen, dad. gek., daß das Verschmelzen mit einer Glasur erfolgt, die vorzugsweise aus 65 (Gew.-%) PbO, 12,6 SiO₂ u. 22,4 B₂O₃ besteht. Die Glasur wird an der Verbindungsstelle mindestens eines der Gefäßteile als dünne ca. 0,2 mm starke Schicht in Form eines Pulvers oder einer Suspension aufgebracht u. danach während einer kurzen Zeit von 2—3 Min. auf höchstens 580° erhitzt, so daß die Glasurschicht eine schwammartige Struktur beibehält. (Oe. P. 165 435 vom 29/9. 1947, ausg. 25/2. 1950. Holl. Prior. 20/5. 1942.)

F. MÜLLER. 5989

Radio Corp. of America, New York, N. Y., übert. von: Harold G. Greig, Princeton, N. J., V. St. A., *Elektrolytisches Registrierungsverfahren*. In einem elektrolyt. Registrierverf. zur Erzeugung farbiger Aufzeichnungen auf einem bewegten Träger, wird derselbe mit

einer alkal. Lsg. behandelt, die als wesentliche Bestandteile 0,02—0,036 (g Mol. pro 1 Liter Lsg.) Benzidin-3,3'-disulfosäure (I), sowie Alkalinitrit, wie zur Tetraazotierung von I erforderlich ist, einen neutralen Elektrolyten, z. B. NaCl, 0,0292—0,05 eines Diacetoacetylalkylenpolyamins, z. B. Diacetoacetyläthylendiamin, als Kupplungskomponente, 0,0094—0,02 einer Verb. der Form A (X = H, Acylamino, Alkoxy, Alkyl, Halogen oder Aryloxy) u. gegebenenfalls ein aliphath. Thioamid zur Vertiefung der Farbe sowie ein Benetzungsmittel enthält. (Can. P. 462 395 vom 3/7. 1946, ausg. 10/1. 1950. A. Prior. 3/12. 1945.)



ASMUS. 5991

Leslie Harold Paddle, St. Paul's Cray, Kent, England, *Magnetkernmaterial*, bestehend aus gepulvertem, magnet. Metall u. einer Per-Verb., bes. einem (Alkali- oder Erdalkali-) Permanganat, u. gegebenenfalls Silicaten. (Can. P. 462 180 vom 28/10. 1941, ausg. 3/1. 1950. E. Prior. 13/11. 1940.)

SCHREINER. 5993

A. Levasseur, *L'électrochimie et l'électrometallurgie*. Tome I. Electrolysc. (VI + 186 S. m. 48 Fig.) fr. 480,—. Tome II. Fourns électriques. (IV + 204 S. m. 129 Fig.) fr. 540,—. Paris: Dunod. 1950.

IV. Wasser. Abwasser.

G. M. Kagan und K. W. Modin, *Methode der wirksamen Wasserbehandlung für Industriekessel*. Für Lokomobile u. andere fahrbare Dampferzeuger wird das von GOLUBZOW u. BURKOW vorgeschlagene Verf. der Wasserenthärtung durch Vorbehandlung des Speisewassers bei 175—200° bei großer bleibender Härte unter gleichzeitiger Verwendung von Enthärtungsmitteln, empfohlen. Nach diesem wird das Speisewasser gemeinsam mit einem Teil des Kesselwassers innerhalb des Kessels in einem besonderen Raum behandelt, aus dem der gebildete Schlamm nach dem Absetzen period. abgelassen wird. Als beste Meth. wird die Verwendung von fahrbaren thermochem. Wasserreinigern bezeichnet, die aus *Sulfkohlefiltern u. therm. Innenkesselreaktoren* bestehen. (Энергетический Бюллетень [Energet. Bull.] 1949. Nr. 11. 5—10. Nov.)

FÖRSTER. 6020

M. A. Styrikowitsch und J. A. Kasakowa, *Über den Mechanismus der Salzablagerungen auf Heizflächen bei intensiver Dampfbildung*. Die Verss. wurden bei gewöhnlichem Druck sowie bei 32 u. 59,5 at an einem Pt-Draht (0,15 mm) sowie einem nichtrostenden Stahlrohr (1,5 mm), die elektr. erhitzt wurden, durchgeführt. Als Salzlg. wurde Na₂SO₄ (Konz. 1000—8000—20000—100000 mg/Liter gesätt.) u. gesätt. Gipslg. angewandt. Die Wärmebelastung betrug bis 500000—600000, in einzelnen Verss. bis 2000000 kcal/m² Stunde. — Es ergab sich, daß auch bei den enormen zugeführten Wärmemengen bei allen Konz. u. 1—30—60 at keine Salzabscheidung erfolgte. Sie erfolgte jedoch sofort auch bei geringer Wärmezufuhr aus fast gesätt. Lsgg.; die Temp. des Drahtes stieg bei 0,02 mm Salzschicht um 5—6°, am Ende des Vers. bei 0,35 mm dicker Schicht auf 300° (statt 118°). Die Ausscheidung leichtlös. Salze in Hochdruckkesseln ist daher nicht durch hoch intensive Dampfbldg. bei hoher Wärmezufuhr, sondern durch hydrodynam. Defekte zu erklären. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 851—54. 11/10. 1949.)

V. WILPERT. 6020

Urbain J. Thuau, *Die Reinigung der Ge. bereiabweässer mit Chlorkalk*. Zur Reinigung der vornehmlich aus dem Faß anfallenden Na₂S- oder NaHS-haltigen Äscherrestbrühen wird Chlorkalk vorgeschlagen, der die Sulfide zers. u. S ausfällt, der antisept. wirkt u. die in der Brühe enthaltene organ. Substanz oxydiert. (Rev. techn. Ind. Cuir 42. 1—4. 15/1. 1950.)

GIERTH. 6042

C. C. Porter und Fred W. Bishop, *Reinigung von Papierfabriksabwässern in biochemischen Oxydationsteichen*. Das durch die Herst. von Kraftstoff neben Holzschliff u. Druckpapier infolge der Vorflutverhältnisse (langandauernde Austrocknung des Bachablaufes) erschwerte Problem der Abwasserreinigung wurde durch Anlage zweier dem Gelände angepaßter Stauteiche für je 13 Tage Aufenthaltszeit befriedigend gelöst. Einschließlich des ca. 15 km langen Ablaufes hinter dem zweiten Stauteich wurde bis zum Einlauf in den Vorfluter eine ca. 70%ig. Verminderung der O₂-Zehrung von 230 auf 30—40 mg/Liter erzielt. Es wird angenommen, daß die Ggw. von Holzzucker u. Holzmehl den unter völliger Sulfatred. erfolgenden natürlichen Abbau der Lignate, bes. in der heißen u. trockenen Sommerzeit beschleunigt. Die Anhäufung der im ersten Stauteich erst absetzenden, später aufschwimmenden Feststoffe wurde durch Einschaltung eines in den Wintermonaten gereinigten Absetzteiches für 16 Stdn. Aufenthaltszeit vor dem ersten Stauteich verhindert. (Ind. Engng. Chem. 42. 102—06. Jan. 1950. Lufkin. Tex.)

MANZ. 6042

K. A. Murray und P. R. Krige, *Studien zur Klärschlammzeretzung*. 1. Mitt. Die Natur der aus den Proben durch Zentrifugieren gewonnenen Flüssigkeit in Abhängigkeit von der

Reifepisode. VII. führten Vers. zur Feststellung der chem. Umsetzungen in städt. Klärschlamm bei 21—23° aus. Die Versuchstechnik wird ausführlich beschrieben. Die analyt. Unters. betrafen die Best. von organ. C, totalem N, Gesamtfeststoffe, flüchtige Feststoffe, pH-Wert, flüchtige Säuren, Fettsubstanzen u. Sauerstoffverbrauch in der nach Zentrifugieren überstehenden klaren Flüssigkeit. Die Ergebnisse werden in zahlreichen Tabellen u. Diagrammen wiedergegeben u. ausführlich diskutiert. Die Hauptveränderungen gehen in 14 Tagen vor sich. (South African ind. Chemist 3. 205—15. Nov. 1949. Germiston, S. A., Municipal Laborr.) G. GÜNTHER. 6042

T. A. Krjukowa, Vereinfachte polarographische Methode zur Bestimmung von organischen oberflächenaktiven Substanzen in Wasser. 4. Mitt. (3. vgl. Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14. [1948.] 767.) Die früher beschriebene Meth. zur Best. geringer Mengen gelöster organ. oberflächenakt. Stoffe nach der Bremsung der Tangentialbewegungen der Hg-Oberfläche erfordert eine lange Durchleitung von H₂. Die Verwendung des im W. gelösten O₂ statt der Hg-Ionen zur Bldg. des Maximumstroms 2. Art vereinfacht die Meth. u. setzt die Dauer der Best. auf 10—20 Min. herab. Infolge der O₂-Red. bei genügend positivem Potential macht sich bei Verwendung des Maximumstroms 2. Art die Adsorption fast aller oberflächenakt. Stoffe gut bemerkbar. In ihrer Ggw. tritt auf der Kurve i/E ein Knick auf, dessen Lage im Potentialgebiet vom adsorbierenden Stoff abhängig ist u. der mit steigender Konz. ausgeprägter wird. Der Grad der Verunreinigung des W. wird in relativen Einheiten ausgedrückt, welche die gesamte Oberflächenaktivität der gelösten organ. Stoffe darstellen. Bei unbekannter Natur der Verunreinigung ist die gesamte Kurve i/E aufzunehmen. Stoffe geringer Oberflächenaktivität bewirken eine geringe Bremsung selbst bei hoher Konz. u. ihre Best. nach vorliegender Meth. ist unzuverlässig. Die meisten oberflächenakt. Verunreinigungen des W. werden nicht bei jedem Potential der polarograph. Kurve adsorbiert. Nach der bei —1,7 V gemessenen Stromstärke wird der Diffusionsstrom berechnet. Werden die Stoffe bei jedem Potential adsorbiert (Gelatine, Cellulose, Stärke), so ist zur Best. des Maximumstroms die 2. Kurve bei völliger Unterdrückung der Bewegung aufzunehmen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 134—42. Febr. 1950. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

LEBTAG. 6054

A. W. Jewlanowa, Über die Anwendung verschiedener p_H-Bestimmungsmethoden bei der Analyse von industriellen Abwässern. Über 50 industrielle Abwässer, darunter die von Leder-, Textil-, Sulfitalkohol-, Papier- u. Sulfitecellulosefabriken, Erdölraffinerien, galvan. Werken, wurden elektrometr. mit Glas-, H₂, Sb- u. Chinhydronelektrode u. colorimetr. nach der Meth. der organ. Farbstoffe mit Isoamylalkohol untersucht. Als Standard wurden die p_H-Werte mit der Glaselektrode angenommen. Im Bereich p_H 0—10 ist die p_H-Best. mittels Glaselektrode sehr genau, weniger gut bei p_H 10—13. Die p_H-Werte der Pufferlsgg. oder Säuren werden durch Zugaben von Oxydations- u. Reduktionsmitteln, Metallsalzen u. oberflächenakt. Stoffen nicht verändert. Auf Grund der p_H-Messungen werden für die verschied. Abwässer innerhalb einer Fabrikation u. die Abwässer der verschied. Industriezweige die besten p_H-Bestimmungsmethoden angegeben. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1371—74. Nov. 1949.)

LEBTAG. 6068

V. Anorganische Industrie.

R. L. Murray, Die Chloralkaliindustrie in den Vereinigten Staaten. Übersicht. Während in Europa hauptsächlich nach dem Amalgamverf. gearbeitet wird, hat sich in den USA hauptsächlich das Diaphragmenverf. neben dem Amalgamverf. entwickelt. (Ind. Engng. Chem. 41. 2155—64. Okt. 1949. Niagara Falls, N. Y., Hooker Electrochemical Corp.) OTTMANN. 6124

H. W. Thorp und **W. C. Gilpin**, Das Seewasser-Magnesia-Verfahren. Die Abhängigkeit der Gewinnung von Magnesia (I) aus Seewasser (II) mit durchschnittlich 0,5% lösl. Mg-Salzen u. 3,5% Gesamtsalzgeh. von den örtlich vorhandenen Rohstoffen läßt nicht ein bestimmtes Verf. als das absol. beste erscheinen. Das in Hartlepool benutzte wird als das an der Nordostküste Englands infolge des reichlichen Vork. von mehr oder weniger reinem Kalkstein oder dolomit. Kalkstein geeignete beschrieben. Die zugrunde liegenden Rkk. der Calcinierung des Rohmaterials u. der Fällung beim Zusammenbringen des II mit der Suspension der Basen muß unter den näher angegebenen Bedingungen ausgeführt werden, damit die Fällung sich schnell absetzt, Kalk u. II im bestimmten Verhältnis zusammenkommen, der Kalk vollständig ausgenutzt wird u. möglichst wenig Fremdstoffe (Ca-Carbonat, -Borat u. -Sulfat) in den Nd. gelangen. Man erzeugt in Hartlepool Periklaskristalle mit durchschnittlich 92,43% I. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 557—60. Dez. 1949.)

METZENER. 6130

F. M. Reynolds, Gallium- und Germaniumgewinnung aus Flugstaub von Rauchgasen. Flugstaub der Rauchgase der Gaswerke enthält bisweilen Ga u. Ge bis zu 1,5%. — Der

Flugstaub wird mit NaOH verschmolzen. Nach dem Zerkleinern wird die Schmelze mit kochendem W. behandelt, Ga u. Ge gehen als Na-Germanat u. Na-Gallat in Lösung. Durch Ansäuern der Lsg. mit HCl, bis NaOH = 0,2n, werden die hauptsächlichsten Verunreinigungen Al u. SiO₂ gefällt. Durch weiteres Ansäuern des Filtrats auf pH 5 können Ga u. Ge als Hydroxyde fraktioniert gefällt werden. Die weitere Reinigung des Ga erfolgt am besten elektrolytisch. Das Ge wird nach der Ga-Fällung im Filtrat als Sulfid oder Mg-Germanat gefällt. Aus der salzsauren Lsg. wird dann GeCl₄ abdestilliert. — Ga eignet sich zur Füllung von Quarzthermometern (F. 29,8°, Kp. ~2000°); als Metall u. in Legierungen für Feueralarmsysteme; als Ersatz für Hg in UV-Lampen. Ge wird hauptsächlich wegen seiner elektr. Eig. in Radargeräten verwendet. Sein hoher elektr. Widerstand ermöglicht Herst. von Filmwiderständen durch therm. Zers. von GeH₄. Ge-Au-Legierungen mit 12% Ge (F. 356°) eignen sich als Lötmetalle für Gold. Diese Legierung dehnt sich, wie Germanium, beim Erstarren aus. (Chem. Prod. chem. News [N. S.] 13. 152—53. März 1950. Teddington, Chem. Res. Labor.) ROTH. 6140

Patents Ltd., übers. von: **John Godolphin Bennett, Charles Desmond Greares, George Corderly Phillipotts, London, Marcello Pirani, William Julianus Kramers und David Blythe Foster, Kingston-on-Thames, England, Herstellung von Formkörpern aus Kohle.** Man verwendet fein zerkleinerte bituminöse Kohle mit einem Geh. an flüchtigen Bestandteilen von 13—30% im Gemisch mit Stoffen, die beim Erhitzen der unter Druck verformten Mischung auf wenigstens 550° ein Aufblähen verhindern, wie S, J oder andere Halogene, Halogenwasserstoffe, NH₃. Gasförmige Stoffe dieser Art werden während des Erhitzens um die Formkörper herumgeleitet. — Z. B. werden 98 (Teile) Kohle mit einem Geh. an flüchtigen Bestandteilen von 24% u. einem Aschegeh. von 8% zerkleinert, mit 2 Jod gemischt, zu Barren verformt, gepreßt u. bei 800° gebrannt. Oder entsprechende Barren ohne Jod werden in einer NH₃-Atmosphäre gebrannt. (A. P. 2 493 383 vom 17/12. 1945, ausg. 3/1. 1950. E. Prior. 22/12. 1944.) FABEL. 6109

Canadian Westinghouse Co., Ltd., Hamilton, Ontario, Can., übers. von: **John E. White, Bloomfield, N. J., V. St. A., Entgasen von zur Verwendung in Vakuumgefäßen bestimmtem Graphit.** Der Graphit wird bei 1800—2000° unter Vakuum entgast, nach Abkühlen auf ca. 200° mit einem Schutzgas (z. B. H₂) behandelt, in den Behälter seiner späteren Verwendung gebracht u. dort durch Erhitzen auf über 200°, aber unter 1800°, nochmals unter Vakuum entgast. — Abbildungen geeigneter Vorrichtungen. (Can. P. 463 411 vom 1/3. 1946, ausg. 28/2. 1950.) SCHREINER. 6109

Basic Refractories, Inc., Cleveland, O., übers. von: **Robert A. Schoenlaub, Tiffin, O., V. St. A., Abtrennen des MgCO₃ vom CaCO₃ aus dolomitischen Mineralien.** Calciniertes Dolomit wird angeschlämmt u. mit CO₂ behandelt, so daß sich CaCO₃ u. allmählich wachsende Kristalle von MgCO₃ bilden. Haben letztere eine Größe erreicht, die eine mechan. Trennung erlaubt, wird die Anschlammung verd. u. nach Zugabe eines Sammlers (z. B. Na-Naphthenat) durch Flotieren getrennt in MgCO₃-Konzentrat u. CaCO₃-haltigen Rückstand. (Can. P. 462 344 vom 10/5. 1945, ausg. 10/1. 1950.) SCHREINER. 6131

Norton Co., Worcester, Mass., übers. von: **Raymond R. Ridgway, Niagara Falls, N. Y., V. St. A., Kristallines Aluminiumoxyd.** Höchstens 2% Verunreinigungen enthaltendes Al₂O₃-Pulver wird innig gemischt mit einer feinpulvrigen Na-Verb. (0,2—0,6%, berechnet als Na₂O, bezogen auf das Al₂O₃) u. unter Aufrechterhaltung der gleichmäßigen Verteilung der Na-Verb. geschmolzen u. überhitzt. Die Schmelze wird dann in ein kaltes, hoch- u. dickwandiges, metallenes Gefäß, das viel Wärme aufnehmen u. abstrahlen kann, gegossen. Beim Abkühlen krist. dann das Al₂O₃ von den Wänden aus nach innen, dabei entstehen durch die verdampfenden Na-Verbb. porenartige Gänge in der Kristallmasse, die ein Zusammenbacken der wachsenden Al₂O₃-Kristalle weitgehend verhindern oder zumindest erschweren. — Abbildung. (Can. P. 463 699 vom 16/3. 1945, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 8/5. 1944.) SCHREINER. 6135

Aluminium Co. of America, Pittsburgh, Pa., übers. von: **August Henry Riesmeyer, Collinsville, Ill., V. St. A., Reinigen von gefällttem Aluminiumhydroxyd.** Verunreinigende Na-Verbb. werden entfernt durch Auslaugen mit einer Lsg., die mindestens je 2,5 (zusammen 5—40) Gewichts-% HF u. einer Säure, die das Doppelsalz Na-Al-Fluorid zu lösen fähig ist, enthält. (Can. P. 462 193 vom 24/11. 1944, ausg. 3/1. 1950. A. Prior. 17/2. 1944.) SCHREINER. 6135

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

M. Moore, Oxydations- und Reduktionserscheinungen bei Gläsern verschiedener Zusammensetzung. Die zum Färben verwendeten Metalloxyde in Glasschmelzen verhalten sich meist analog wie deren Salze in warmer Lösung. Sie treten oftmals in verschied.

Wertigkeitsstufen auf, was verschied. Färbung oder Farbtonung zur Folge hat. In der Glasschmelze liegt SiO_2 in Tetraederform vor, in die sich CaO , MgO oder PbO brückenförmig einbaut ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Pb}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). Erscheint Na^+ oder K^+ in der Struktur, so bricht die Kette ab ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ u. $\text{Na}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). In Abhängigkeit von der Temp. (je höher desto mehr) sind die Alkaliverbb. ionisiert ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ u. Na^+), Na^+ u. K^+ bewirken die Red. der mehrwertigen, färbenden Metalloxyde ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}^+ = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{FeO}$), wobei es auch zur Bldg. von Fe_3O_4 kommt. Das FeO wird analog den obigen Oxyden in die Struktur eingebaut ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). Auf Grund verschied. Größe u. Gewichts von K^+ u. Na^+ kommt dem Na eine größere Aktivität (Reduktionsfähigkeit) zu, so daß in Abhängigkeit von Alkaligeh., Verhältnis Na u. K u. Schmelztemp., bei gleichbleibender Menge färbenden Oxyds, verschied. Farben resultieren. Vf. führt Versuchsreihen mit Mn, Cr, Cu u. Fe als färbendem Agens durch u. ersetzt gewichtsprozentual oder mol. das Na_2O eines $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glasses durch K_2O oder B_2O_3 u. folgert, daß das Oxydations-Reduktions-Gleichgewicht (Farbe) der Glasschmelze von deren Zus. weitgehend bestimmt wird. (J. Soc. Glass Technol. 33, 267—75. Okt. 1949.)

ANIKA. 6174

G. M. Bartenew, *Untersuchung der Glashärtung*. Die Unters. wurde an Scheiben von 100×120 mm u. 6—27 mm Dicke durchgeführt. Das untersuchte Glas hatte die Zus.: 71,3 (%) SiO_2 , 0,5 Al_2O_3 , 7,9 CaO , 3,0 MgO , 15,2 Na_2O , 1,5 K_2O , 0,4 SO_3 , 0,2 As_2O_3 . Es werden die Formel für die Verteilung der inneren Spannungen des unter n. Bedingungen gehärteten Glases u. die Härtungskurven für verschied. Scheibendicken angegeben. Weiter wurde der Charakter der Verlagerung des Transformationspunktes in Abhängigkeit von der Schnelligkeit der Abkühlung u. Erhitzung bestimmt. Der relative Wärmeabgabekoeff. wurde zu 0,49 cm^{-1} ermittelt. Der Verglasungspunkt stieg mit Verninderung der Scheibendicke von 26,46 auf 2,06 mm von 540 auf 564°. Für eine Scheibendicke von 16,81 mm wurde die Brauchbarkeit der angewandten Formel für die Errechnung der inneren Spannungen nachgewiesen. Die aufgestellte Theorie trifft für Härtetemp. zu, die etwas oberhalb des Transformationspunktes liegen, gilt also unter den üblichen Härtungsbedingungen. (Журнал Технической Физики [J. techn. Physik] 19. 1423—33. Dez. 1949.)

FÖRSTER. 6180

R. W. Douglas und J. O. Isard, *Die Reaktion von Wasser und Schwefeldioxyd an Glasoberflächen*. Es werden Versuchsreihen zur Ermittlung der Rkk. des W. u. SO_2 mit der Oberfläche eines $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glasses in Abhängigkeit von der Temp. u. Zeit durchgeführt u. als Funktion der Wurzel aus der Zeit (ein spezif. Moment von Diffusions-Rkk.) ermittelt. In Abhängigkeit von der Temp. (20—100°) diffundiert Na^+ aus dem Glas u. wird gegen H^+ aus dem W. ausgetauscht (hydriertes Glas). Durch Leitfähigkeitsmessung wird die Rk. quantitativ bestimmt. Bei der Behandlung der Glasoberfläche mit an Wasserdampf gesätt. SO_2 wird die Rk. mit der Glaswand bei höheren Temp. gering, da die gebildete Schicht hydrierten Glases sich verdichtet u. Wanderung der Na^+ weitgehend behindert wird. Getrocknetes SO_2 zeigt bis 600° bedeutend geringere Rk., die auch der Funktion der Wurzel aus der Zeit genügt. Es diffundieren dabei Na^+ u. O^{--} aus der Glasoberfläche. Glas, das bei 500° mit SO_2 behandelt war, zeigte geringe Auslaugfähigkeit. (J. Soc. Glass Technol. 33, 289—330. Okt. 1949.)

ANIKA. 6200

Hans J. Karmaus, *Metallüberzüge auf keramischen Körpern und Verbinden von keramischen Gegenständen untereinander oder mit Metall oder mit Glas*. Patentbericht 1/1. 1943 bis 8/5. 1945 auf den Gebieten der Metallüberzüge auf keram. Körpern u. des Verbindens von keram. Gegenständen untereinander oder mit Metall oder mit Glas. (Sprechsaal Keram., Glas, Email 83, 141—45. 20/4. 1950.)

FAHLENBRACH. 6206

Werner Engelhardt, *Der Kohlenstoff als Fehlerquelle beim Emaillieren*. Beim Aufschmelzen von Email auf Eisen, Gußeisen u. Stahl kann Kohlenstoff zu einer fehlerhaften Glasur führen, indem es in der oxydierenden Ofenatmosphäre zu CO u. CO_2 -Bldg. kommt, die dann, wenn sie sich bis in die Erstarrungsperiode des Emails erstreckt, zu blasen- u. pockenartigen Unebenheiten in der Glasur führt (ENGELHARDT u. KNOLL, C. 1950. I. 1519). Der Kohlenstoff im Emailversatz — organ. Verunreinigungen — wird durch Oxydationsmittel schnell oxydiert. Kohlenstoff auf der Rohware, durch verwendetes Zieh fett bedingt, wird durch Abbrennen vor dem Beizen in salzsäurehaltiger Atmosphäre u. nachheriges mechan. Reinigen vom Zunder entfernt. Schlacke u. Einschlüsse auf Walzmaterial werden durch doppeltes Dekapieren beseitigt (EISENKOLB, C. 1949. I. 1031). Der im Eisen als prim. Graphit vorhandene Kohlenstoff wirkt ebenfalls schädlich. Durch richtige Zus. der Rohmasse u. zweckmäßiges Schmelzen ist seine Bldg. zu verhindern. Korngrenzenzementit soll in kugelförmiger Form vorliegen, was durch geeignete Glühbehandlung der Rohware erreicht wird. Mikrohill ist durch Behandlung mit Sandstrahlgebläse vor der Emailschmelze zu entfernen. (Metalloberfläche, Ausg. A 3, 141—45. Juli 1949.)

ANIKA. 6212

Werner Engelhardt, *Der Kohlenstoff als Fehlerquelle beim Emaillieren*. Zuschriften u. Stellungnahme des Vf. zu der vorst. referierten Arbeit. (Metalloberfläche Ausg. A 4. 79. Mai 1950.) HABEL. 6212

Richard Aldinger, *Emailtechnische Berechnungen*. An 3 Emailrezepten wird numer. die Berechnung des nach dem Schmelzen im Email verbleibenden u. des in den Abbrand gehenden Anteils sowie des Ausdehnungskoeff. erläutert. (Glashütte 76. 72—75. 15/11. 1949.) HENTSCHEL. 6212

P. P. Alimowa, *Pyrophyllit als Rohstoff zur Herstellung von feuerfesten Steinen für Glaswannen*. Vf. untersucht speziell zwei Typen von Pyrophyllit (I) eines Vork. in Weißrußland. Bei dem einen Typ kommt die chem. Zus. nahe dem der idealen Formel $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, beim anderen Typ ist ein Überschuß von 17,6 Gewichts-% SiO_2 vorhanden. Aus diesen beiden Pyrophyllittypen wurden nach Zugabe von Ton im Gewichtsverhältnis 80 : 20 (I zu Ton) u. bestimmten Feuchtigkeitsgeh. Proben bei 1360, 1410 u. 1450° gebrannt u. auf ihre Korrosionsbeständigkeit gegen Glasschmelzen geprüft. Es zeigt sich, daß die auf diese Weise erhaltenen feuerfesten Materialien sehr geeignet zur Herst. der Böden u. Seitenwände von Glaswannen sind. Zugleich erwies sich, daß ein Vorbrennen von I bei 1380° überflüssig ist, da hierdurch keine Verbesserung seiner Eig. erreicht wird. (Стекло и Керамика [Glas u. Keramik] 6. Nr. 12. 15. Dez. 1949.) KORDES. 6218

L. D. Demidowa und W. W. Gontscharow, *Über „aktive Oxyde“ im totgebrannten Magnesit*. Schon oft wurde die Ansicht vertreten, daß die Hydratation von totgebranntem Magnesit durch die Anwesenheit von akt. MgO u. CaO verursacht wird. Hierbei werden unter akt. MgO u. CaO solche Körner dieser Oxyde verstanden, die die Fähigkeit haben, sich in Pulverform mit W. zu verbinden. Im Gegensatz zum Rohrzucker bildet Glucose mit MgO in W. lösl. Verbindungen. Vff. prüften daher durch besondere Lösungsverf. an CaO, MgO u. gebranntem Magnesit die Möglichkeit, vermittels Extraktion der Oxyde mit Glucoselsg. bei verschied. Temp. den Anteil an „akt.“ MgO bzw. CaO, d. h. an hydrationsfähigen Oxyden, zu bestimmen. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß ebenso wie die Extraktion mit Rohrzuckerlsg. auch die mit Glucoselsg. hierfür nicht geeignet ist, da hierbei keine eindeutigen Zusammenhänge mit der Hydrationsfähigkeit gefunden werden. Daher sind Vff. der Auffassung, daß der Ansicht über das Vorhandensein „akt.“ Oxyde im totgebrannten Magnesit die konkrete Begründung fehlt. (Огнеупоры [Feuerfeste Mater.] 15. 66—69. Febr. 1950.) KORDES. 6218

O. Ja. Berg, *Über die Festigkeit und Plastizität von Beton*. Bei Beanspruchung von Beton auf transversalen Zug tritt Bldg. mkr. wahrnehmbarer Risse (Mikrorisse) schon lange vor der Zerreißung auf, u. zwar sind bei Prismen Risse von $10\ \mu$ Weite u. 10—20 mm Länge schon bei 55—60% der Zerreißfestigkeit festzustellen, wobei die relative Querverformung des Betons im Mittel $1 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Bei zunehmender Beanspruchung entwickeln sich diese Mikrorisse bis zur endlichen Zerreißung. Die in der Literatur verbreitete Annahme einer Volumenvergrößerung des Betons bei Kompression (bei $\nu = \text{POISSONsche Zahl} > 0,5$) ist falsch. Bei zylindr. Proben mit Armierung werden Mikrorisse von 4—5 μ Weite u. einigen mm Länge bei 37,5% der Zerreißfestigkeit beobachtet, ohne Armierung bei 65—70% der Zerreißfestigkeit. Eine Verbesserung der Verformungseigg. u. der Festigkeit von Betonkonstruktionen kann durch Armierung mit quergezogenen dünnen Metalleinlagen erreicht werden, die die Entw. der Mikrorisse verhindern. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 617—20. 1/2. 1950.) R. K. MÜLLER. 6224

G. I. Mankowski und A. A. Linewski, *Die Anwendung von Ton-Zement-Lösungen beim Niederbringen von Schächten in rißhaltigen wasserführenden Gesteinen*. Ton-Zementlsgg. haben gegenüber reinen Zementlsgg. beim „Tamponieren“ im Schachtbau den Vorteil, daß sie weniger zerfließen u. infolge ihrer höheren Zähigkeit erhebliche Mengen Sand als Beimischung vertragen. In einer Tabelle werden für verschied. Ton-Zement-Sand-Gemische Vergleichszahlen der Abbindezeiten u. Festigkeitswerte gegenüber Zement-Sand-Gemischen mitgeteilt, ferner werden für verschied. Formen der Bodenrissigkeit geeignete Gemische angegeben, wobei in bestimmten Fällen, außer den genannten Komponenten, noch CaCl_2 bzw. Wasserglas zugesetzt wird. (Горный Журнал [Berg-J.] 1949. Nr. 8. 14—15. Aug.) R. K. MÜLLER. 6228

A. I. Krupkin, *Photocolorimetrische Bestimmung von Natrium in einigen Gläsern und Silicaten*. Die Meth. der photocolorimetr. Na-Best. in Gläsern u. einigen anderen Silicaten beruht auf der Fällung als *Natriumzinkuranylacetat*, das in braunrotes Kaliumuranylferrocyanid übergeführt wird. Das Maximum der Absorption liegt bei 400—420 $m\mu$. Die Colorimetrierung erfolgt mit dem doppelstarken Lichtfilter SS-8. Die Färbung ist innerhalb 45—65 Min. beständig. Fällmittel u. alle während der Analyse entstehenden Lsgg. sind lichtempfindlich. Nach Zugabe des Fällmittels bleibt die Lsg. über Nacht stehen.

Salze von K, Mg, Ca, Ba, Al u. Pb (5:1) u. deren Mischungen stören nicht. Die Abweichung der Na-Werte von den gravimetr. übersteigt nicht 0,27%. Die Dauer der Best. beträgt $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{6}$ der gravimetr. Bestimmung. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 31—34. Jan. 1950. Staatl. opt. Inst.) LEVTAQ. 6242

Louis Chassevent, Etude des variations de volume des plâtres pendant et après leur prise. Paris: Centre d'études et de recherches de l'Industrie des liants hydrauliques. 1949. (55 S. m. 22 Fig.)

C. Zwikker and C. W. Kosten, Sound Absorbing Materials. Amsterdam and New York: Elsevier Publ. Co.; London: Cleaver-Hume Press, 1949. (IX + 174 S.) s. 22 d. 6.

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

J. Reinhold, Über den günstigen Zeitpunkt der Dämpfung von Komposten. Vorss. haben ergeben, daß Komposte nicht schon in halbzers. Zustande, sondern erst kurz vor der Verwendung gedämpft werden sollen, wobei jedoch mit einer gewissen P_2O_5 -Festlegung zu rechnen ist. Es empfiehlt sich ein Zusatz von 100 g P_2O_5 je m^3 = 560 g Superphosphat. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 47. (92.) 89—107. 1949. Pillnitz/Elbe, Forschungsstelle für Bodenbearbeitung.) GRIMME. 6294

Willy Mayer, Neuere Ergebnisse der Forschung über die Bedeutung der Spurenelemente in den Vereinigten Staaten von Amerika. Krit. Besprechung einschlägiger amerikan. Arbeiten mit besonderer Berücksichtigung von As, Cu, Mn, Pb, Hg, Mo, Tl, Se u. Zn. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 47. (92.) 197—205. 1949. Berlin-Lichterfelde.) GRIMME. 6296

R. v. Höszlin und F. Penningsfeld, Salzkonzentrationsschäden in einem Gefäßversuch in ihrer Abhängigkeit von Düngung und Bodenart. Die Verss. wurden ausgeführt auf Sand, Lehm u. Niedermoor mit Kopsalat, Tomate, Buschbohne u. Endivie, als Düngemittel dienten Leunasalpeter, Rhenaniaphosphat, K_2SO_4 u. 40er Kalisalz. Die in langjährigen Dauerverss. festgestellten Salzkonzentrationsschäden wurden durch zu hohen Salzgeh. des Bodens verursacht. Salzbestimmungen zeigten, daß Leunasalpeter bei weitem am stärksten konzentrationserhöhend u. dadurch schädigend wirkt, während K_2SO_4 u. Rhenaniaphosphat nur gering schädigen. Karotten u. Kopsalat erwiesen sich bes. empfindlich gegen übermäßigen Salzgehalt. Die Mikroorganismen des Bodens werden durch die Salzmenge nicht beeinflußt. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 47. (92.) 145—61. 1949. Weihenstephan, Inst. für Bodenkunde u. Pflanzenernähr.) GRIMME. 6304

E. Kniekmann, Beitrag zur Kultivierung stark saurer Mineralböden. Bericht über dreijährige Gefäßverss. mit einem stark sauren, bisher forstlich genutzten Buntsandsteinboden. Nach entsprechender Kalkung u. bei Einsatz aller Nährstoffe ließen sich n. Ernten erzielen. Fehlen der Phosphatdüngung wirkte stärker ertragsdrückend als mangelnde N-Zufuhr. Als Kalkdünger bewährten sich Hochofenschlacken von 39 u. 50% Basengehalt. Sie wurden auch nicht von reinem Kalk übertroffen. Die Boden-Rk. der nicht mit NPK gedüngten Gefäße erreichte bei reinem CaO bereits im zweiten Jahre die vorausberechnete Stufe, bei Schlacken ist eine starke Vorratsgabe angebracht. Reines $CaCO_3$ bewirkte in der ersten Zeit eine merkliche P_2O_5 -Versickerung. Die Aufnahme von SiO_2 aus den Schlacken erreichte eine beträchtliche Höhe u. stieg bei Gefäßen ohne NPK bis auf 7% SiO_2 im Stroh. Mit steigenden P_2O_5 -Gaben verringerte sich die SiO_2 -Aufnahme, teils nur mehr als die Hälfte. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 47. (92.) 53—68. 1949. Hohenrode, Landw. Vers.- u. Forschungsanstalt.) GRIMME. 6308

Ss. Ss. Jarussow, Kalkung bei Grasfeldfruchtfolgen. Die Kalkung ist eine wichtige Voraussetzung für den Erfolg der Einführung des Grasfeldsyst. in die Landwirtschaft. Durch Erhöhung der Erträge an Klee gras wird die Bodenstruktur verbessert u. dadurch der Ertrag der übrigen Pflanzen der Fruchtfolge erhöht. Bei gleichzeitiger Anwendung von Mineräldüngern wird die ertragsteigernde Wrkg. des Kalkes noch erhöht. Es hat sich gezeigt, daß bereits Gaben von 2—3 t/ha auf Lehmboden u. 1—2 t/ha auf Sandboden wirksam sind. Die Anwendung der Kalkung erfolgt am besten zu den Pflanzen, in welche das Klee grasgemenge als Untersaat eingesät wird. Man kann auch evtl. noch niedrigere Kalkgaben direkt bei der Aussaat der mehrjährigen Gräser anwenden. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 8. Nr. 2. 46—61. Febr. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Düngemittel, Agrotechnik u. Agrobodenkunde.) JACOB. 6308

E. Rauterberg, Einfluß steigender Stickstoff-, Phosphorsäure- und Kaligaben auf die Entwicklung und den Ertrag von Bohnen (*Phaseolus vulgaris*) und die Bedeutung des Nährstoffverhältnisses. Bei Bohnen wurde die Keimung durch höhere N-Gaben zunächst etwas verzögert, bei der weiteren Entw. traten jedoch keine Schädigungen durch Blutmehl auf. Bei mittlerer NPK-Gabe traten auf einzelnen Blättern punktförmige braune

Flecken auf, bei erhöhter N- u. K_2O -Gabe entwickelten sich kräftige Pflanzen ohne Blattschädigungen, erhöhte P_2O_5 -Gaben erhöhten die Blattschädigungen. Erniedrigung von N u. K_2O zeitigte wiederum die Schädigung, Erniedrigung von P_2O_5 setzte sie herab. Für das Auftreten der braunen Flecken auf den Blättern ist also in erster Linie das Verhältnis von N, P, K untereinander maßgebend. Geht man von einer mittleren Nährstoffgabe (3 g N, 1,5 g P_2O_5 , 0,75 g K_2O) aus, so erhöht höhere N-Gabe den Gesamtertrag, verringert jedoch den prozentigen Hülsenanteil. Bei erhöhter P_2O_5 -Gabe liegen die Verhältnisse umgekehrt. K_2O -Erhöhung wirkt generell ertragssteigernd. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenchemie 47. (92.) 167—79. 1949. Berlin, Inst. für Pflanzenernährung, Bodenchemie u. Bodenbiologie der Univ.) GRIMME. 6308

A. P. Resnikowa, *Der Einfluß von Bor auf die Samenproduktivität von Lupine.* Die Behandlung der Samen mit einer Boraxlsg. (2,6 g Borax je dz Saatgut), wie auch die Düngung des Bodens (3 kg Borax je ha) gibt auf mittelpodsoligen Böden eine starke Erhöhung des Ertrages. Bei der Behandlung des Saatgutes wirkt B nicht nur als Nährstoff, sondern auch als Antisepticum. Diese Anwendung der B-Dünger ermöglicht eine Einsparung an Borax u. vereinfacht die Durchführung der B-Düngung. Bor beschleunigt die Entw. der generativen Organe u. die Reife der Samen der Lupine. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 8. Nr. 2. 94—95. Febr. 1950.) JACOB. 6308

A. Je. Ssemenow, *Eine komplexe Methode der Bekämpfung der Kohlmotte und Kohlflyge durch Bestäuben mit Hexachloran.* Die Zeit von dem Aussetzen der Pflanzen in den Boden bis zur Entw. des Kohlkopfes ist am günstigsten zur Bekämpfung der Kohlmotte u. Kohlflyge. Man nimmt eine 2—3 malige Bestäubung mit Hexachloranstaub vor. (Доклады Всесоюзной ордена Ленина Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Ber. Allunions-landwirtsch. (Lenin-Orden) Lenin-Akad. 15. Nr. 2. 39—42. 1950. Inst. für Polar-Ackerbau u. Viehzucht.] JACOB. 6312

Ss. T. Schtschennikow und K. N. Kusnetzow, *DDT bei Bekämpfung der Ektoparasiten des Geflügels.* 1—2% ig. DDT-Staub ist gegen die Gefiederparasiten der Hühner u. Puten unwirksam. Erst 5—10% ig. Staub erweist sich ausgezeichnet wirksam. 0,5 bis 1 g 10% ig. Staub genügen zur Entwesung eines Huhnes. 2—3 g für eine Pute. Bei dieser Dosierung ist DDT für das Geflügel unschädlich. Schwere befallene Vögel müssen mehrfach in 3wöchigen Intervallen behandelt werden. Der Staub besteht aus 1—10 Gewichtsteilen DDT, 70—79 Talkum u. bis zu 20 Kreide. Gegen Bettwanzen, die in den Hühnerställen sehr häufig sind, ist DDT-Emulsion (4 Teile DDT, 20 Petroleum, 80 W. u. $\frac{1}{2}$ —1 Seife) hochwirksam. (Ветеринария [Tierheilkunde] 26. Nr. 4. 24—26. Sept./Okt. 1949. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Geflügelzucht.) DU MANS. 6312

I. Kotschergin, *Die Anwendung des Präparates DDT im Kampf gegen die Rinderbremse.* Eine 1—2 malige, nicht zu intensive Einreibung einer 7% ig. öligen Emulsion von DDT in die Haut der Rinder ist von guter Wirkung. (Ветеринария [Tierheilkunde] 27. Nr. 2. 35. Febr. 1950. Kolomna, Vet.-bakt. Labor.) RENTZ. 6312

W. Baden und H. Segeberg, *Die Probenahme und Volumengewichtsbestimmung von Moorböden.* Beschreibung eines geeigneten Zylinderbohrgeräts. (Landw. Forschung 1. 147—62. 1950. Bremen, Staatl. Moorversuchstation.) RABIUS. 6324

A. T. Sen, B. C. Deb und S. K. Bose, *Kaliumstatus und Verfügbarkeit von nicht-austauschbarem Kalium in einigen indischen roten und Lateritböden.* Austauschbares K wurde durch Ausziehen mit 0,5 n. Essigsäure, citronensäurelös. K durch 24std. Ausschütteln mit 1% Citronensäure u. salzsäurelös. K durch 6std. Erhitzen mit konz. HCl ermittelt. K wurde nach einer volumetr. Cobaltinitrit-Meth. bestimmt. Ferner wurde der Einfl. wiederholter Extraktionen sowie von Düngemitteln auf die K-Werte untersucht. Resultate: Die Menge des austauschbaren K in den untersuchten Böden betrug im Mittel nur ca. 8,55 mg/100 g Boden. Citronensäurelös. K erreichte ca. 6,45 mg/100 g, salzsäurelös. K ca. 240 mg/100 g Boden. Bei 4 aufeinanderfolgenden Extraktionen mit Citronensäure überschritt die extrahierte K-Menge bei weitem die Menge des austauschbaren K, so daß die Citronensäure auch nichtaustauschbares K in Lsg. bringen dürfte. Behandlung mit Dünger, bes. mit K, erhöht die austauschbare u. citronensäurelös. K-Menge. (Soil Sci. 68. 291—303. Okt. 1949. Dacca, Univ.) SCHEIFELE. 6324

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, *Schädlingsbekämpfungsmittel.* Die Kondensationsprodd. von a) aliphat. Aldehyden oder Ketonen, die 2 oder mehr Halogenatome, aber keine (für das DDT charakterist.) Trihalogenmethylgruppe enthalten, mit b) halogenierten aromat. KW-stoffen, die gegebenenfalls noch andere Substituenten (z. B. Nitro-, Acyl-, Hydroxyl-, Alcoxyl-, Aralcoxyl-, Aryloxyl-Gruppen) enthalten, sind (wie DDT) wirksame Mittel gegen die verschiedensten tier. Parasiten (z. B. Blattläuse, Reb-läuse, Kornkäfer, Fliegen, Milben usw.), ohne die damit in Berührung kommenden Pflanzen

zu schädigen. Diese Kondensationsprodd. enthalten 2 arom. Radikale im Mol. (aber keine Trihalogenmethylgruppe) u. sind je nach den Ausgangsstoffen fest oder ölig. Sie lassen sich als Puder (wenn genügend flüchtig) oder Lsg. (z. B. in Alkoholen oder Erdöl-KW-stoffen) oder Emulsion (z. B. in W.) a anwenden. Als Beispiele für a) sind genannt: 1.2-Dichlor-, 1.1.2-(oder 1.2.2)-Trichlor-, 1-Chlor-1.2-dibrom-, 1-Äthyl-1-chlor-2-n-propyl-2-chlor-, 1-Isopropyl-1-chlor-2-isobutyl-2-chlor-, 1-Äthyl-1-chlor-2-methyl-2-chlor-, 1-n-Hexyl-1-chlor-2-n-heptyl-2-chlorpropylaldehyd, 2.3-Dichlor-n-butylaldehyd, die entsprechenden Acetale, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachloracetone, für b) sind genannt: Chlor-, 1.2-(oder 1.3)-Dichlor-, 1.2.4-(oder 1.2.3)-Trichlorbenzol, 2-Chlortoluol, 2-Chlor-1.4-xylo!, 4-Chlor-phenylmethylsulfid, 4-Chlorphenol, 2-Chlorphenolmethyl-, 2-Chlordiphenyläther. (F. P. 956 156 vom 3/2. 1944, ausg. 25/1. 1950. D. Prior. 6/2. 1943.) SCHREINER. 6313

Monsanto Chemical Co. (Erfinder: Herbert J. Krase), V. St. A., *Insekticide gegen Pflanzenschädlinge*. Tetraalkylpyrophosphate $R_4P_2O_7$ (R = aliph. Radikal mit 1 bis 18 C, z. B. Methyl, Äthyl, (Iso)-Propyl, (Iso)-Amyl, Hexyl, Octyl, Capryl, Decyl, Lauryl, Myristyl, Cetyl, Stearyl) werden, mit festen (z. B. S, Talk, Bentonit, Holzmehl, Stärke, Ruß) oder fl. (bes. organ. Lösungsm.) Trägern verd., als Pulver, Lsg. oder (z. B. Wasser-Xylo!)-Emulsion angewendet. Bes. werden wasserfreie Lsgg. von 1 Gewichtsteil Tetra-äthyl-(oder -propyl- oder -butyl)-pyrophosphat in 500 Gewichtsteilen Xylo empfohlen, durch die die meisten Pflanzenschädlinge (z. B. Fliegen, Motten, Milben, Käfer, Spinnen, Blattläuse usw.) zu 100% (bei 1:1000 nur wenige Prozent unter 100) vernichtet werden. Selbst Verdünnungen bis zu 1:80000 töten noch bis zu 80%. Andere Insekticide (z. B. Nicotin, DDT) können beigemischt werden. (F. P. 955 991 vom 25/11. 1947, ausg. 23/1. 1950. A. Prior. 5/12. 1946.) SCHREINER. 6313

Leopold Heldman, Deutschland, *Vernichtung von Insekten samt Eiern und Brut sowie von warmblütigen Schädlingen, wie Ratten und Mäusen, in geschlossenen Räumen* mittels HCl, gegebenenfalls zusammen mit CO_2 . Diese Gase werden durch Rk. zweier geeigneter Stoffe (z. B. $NaCl + H_2SO_4$) entwickelt. Jeder dieser Stoffe befindet sich in einem geeigneten Behälter, von denen der eine verkehrt auf (u. halb in) den anderen gestülpt wird, so daß sich sein Inhalt automat. in den anderen (unteren) Behälter allmählich entleert. Die entwickelten Gase entweichen durch einen ringförmigen Spalt zwischen beiden Behältern. Nach genügend langer Einw. der Gase auf die Schädlinge werden die Räume gelüftet u. wieder geschlossen. Zurückgebliebene Säurereste werden durch NH_3 -Gas neutralisiert. Danach etwa verbleibender unangenehmer (NH_3)-Geruch wird durch Verdampfen von A. beseitigt. Um die Schädlinge (bes. Insekten) aus ihren Schlupfwinkeln aufzustöbern u. dadurch der Wrkg. der Gase intensiver auszusetzen, empfiehlt es sich, vor der Entw. der Gase CH_3O oder/u. Trichloräthan (vorteilhafterweise mit 2 bis 5% p-Dichlorbenzol versetzt) in den zu behandelnden Räumen zu versprühen oder zu verdampfen. — Abb. geeigneter Vorrichtungen. (F. P. 956 230 vom 11/5. 1944, ausg. 26/1. 1950. D. Prior. 8/2. u. 15/6. 1943.) SCHREINER. 6313

Li Schmitt, 50 Jahre Kalkstickstoff. Darmstadt: Justus-von-Liebig-Verl. 1949. (46 S.) 8° = Landwirtsch. Lehrh. H. 2. DM 1,50.

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

H. Klemm, *Der Gefügetypus des Eisen-Kohlenstoff-Systems*. Nach einem Überblick über die Charakteristica des metastabilen u. stabilen Gefüges werden die Gefügearten u. der Erstarrungsverlauf behandelt. Besprochen werden die Einförmigkeit (deren Wrkg. auf die Gefügeausbildung), die Härtung u. das Härtungsgefüge. (Arch. Metallkunde 3. 265—71. Aug. 1949.) HABEL. 6408

J. Trotter und D. McLean, *Elektronenmikroskopische Untersuchung an gehärtetem und angelassenem Stahl*. Das Elektronenmikroskop wurde zur Unters. der Gefügeänderungen von gehärtetem Stahl mit ca. 0,6% C beim Anlassen verwendet. Die Ergebnisse wurden mit denen der üblichen lichtmkr. Prüfungen verglichen. Dabei wurden jeweils neue Proben für jede Anlaßtemp. verwendet u. jede Prüferie wurde mit drei verschied. Ätzmitteln behandelt, die aus 1. alkoh. HNO_3 , 2. äther. Pikrinsäure u. 3. anod. Ätzung in Chromsäure bestanden. Das Elektronenmikroskop gab eine 5—10fach größere Auflösung als ein Lichtmikroskop u. schien fast alle durch die Ätzung entwickelten Einzelheiten aufzulösen. Die untersuchten Gefüge zeigen, daß Keime von angereichertem C-Geh. (100 bis 400 Atome im Durchmesser) sich bei ca. 200° zusammenschließen, wo eine Ausscheidung von dünnen Plättchen (1000 Atome im Durchmesser) sich zu bilden beginnt. Sie werden durch verlängerte Teichen bei 350° ersetzt. Die Teichen werden bei 550° runder u. wachsen bei noch höheren Temp. beträchtlich. Bei 450—700° wird Zementit durch Röntgenunters. gefunden. Die Ferritkorngröße scheint durch die Feinheit der Martensit-

körner bestimmt zu werden, in welche sich jedes Austenitkorn aufspaltet. Eine von 700° luftgekühlte Probe enthielt längs jeder Korngrenze einen Film, der wahrscheinlich aus Zementit bestand. (J. Iron Steel Inst. 163. 9—13. Sept. 1949. Teddington, Middlesex, Nat. Physical Labor.) HOCHSTEIN. 6408

W. Betteridge, *Röntgenmikroskopische Untersuchung von Metallen*. VI. beschreibt die Technik der röntgenmkr. Unters. zur Feststellung der Verteilung der verschied. Elemente in Legierungen. Je größer die Differenz zwischen den linearen Absorptionskoeffizienten der Komponenten ist, d. h. je stärker die Ordnungszahlen differieren, um so stärker ist der Kontrast auf der Platte. Es wurden untersucht *Stähle* mit 8,5% Ni — keine Seigerung des Ni nach der Verarbeitung —, mit 3% Ni, 1,5% Cr, 0,5% Mo u. 0,5% Mn — Ni keine Seigerung, Mo u. Cr seigern in diffusen Bändern, Mn stark in ausgeprägten Fäden — u. ein Gußstahl der gleichen Zus. — das gleiche Bild nach der Verarbeitung, nach dem Homogenisierungsglühen bei 1250° sind die Seigerungen des Mo u. Cr stark zurückgegangen, die des Mn blieb genau so ausgeprägt. (Metal Ind. [London] 76. 5—8. 6/1. 1950.) HILGERS. 6410

W. J. Williams, *Der Einfluß niedriger Prozentgehalte von bestimmten Elementen auf das Mikrogefüge von reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen und Gußeisen*. Untersucht wird der Einfl. geringer Prozentgehh. von S, O₂, Si u. Mn auf das mkr. Gefüge von reinen Fe-C-Legierungen. Auf Grund der Ergebnisse werden die Verss. auf die Unters. des Einfl. von Al- u. O₂-Zusätzen zu Gußeisen ausgedehnt. Die Al-Zusätze änderten die Form der MnS-Einschlüsse im Gußeisen u. in den reinen Fe-C-Mn-S-Legierungen. Eine Vakuumschmelze u. Impfung mit Ferrosilicium erzeugt die gleiche Wirkung. Eine hinsichtlich der Zeit herabmindernde Wrkg. der Inokulation wurde mit der Änderung der Form der MnS-Einschlüsse beobachtet. Keine Überhitzung beeinflusste die Form der MnS-Einschlüsse. u. die Abkühlungseigg. des Gußeisens. Beschrieben werden Verss. über eine synthet. Herst. von Gußeisen aus reinen Werkstoffen u. über den Einfl. von S-Zusätzen zu reinen Fe-C-Si-Legierungen. Hierbei wird festgestellt, daß S u. O₂ ähnliche Wirkungen auf den Vorgang der Erstarrung von reinen Fe-C-Legierungen ausüben. Die Wirkungen der Inokulation u. Überhitzung sind wahrscheinlich durch O₂ verursacht. O₂ in Gußeisen beeinflusst die Form der MnS-Einschlüsse. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 164. 407—22. April 1950. British Cast Iron Res. Assoc.) HOCHSTEIN. 6410

Georges Delbert und Michel Ravery, *Beitrag zur Untersuchung des Einflusses des Kleingefüges auf die Warmfestigkeit von Stahl*. An einem Stahl mit 0,12(%) C, 0,16 Si, 0,7 Mn, 0,6 Cr, 0,65 Mo, 0,03 Al, — 0,01 Ti, 0,02 P u. 0,01 S werden nach Best. der Festigkeitseigg. in der Kälte zur Erzielung von verschied. Kleingefügen isotherm. Wärmebehandlungen vorgenommen. Nach die Wärmebehandlungen liegen in den verschied. Stahlproben folgende Gefüge vor: Ferrit-Perlit, Ferrit-Bainit, Ferrit-Sorbit, Sorbit-Bainit, Bainit-Ferrit u. Bainit-Sorbit-Ferrit. Es wird die Dauerstandfestigkeit der verschied. Stahlproben bei Temp. von 450—575° in Kurzzeitverss. von 25—35 Stdn. Dauer u. bei den gleichen Temp. in Langzeitverss. von 1000 Stdn. Dauer ermittelt u. die erhaltenen Werte mit den verschied. Gefügearten in Zusammenhang gebracht. Hierbei zeigte sich, daß die Kriechgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temp. für die einzelnen Gefügearten verschieden waren. (Rev. Metallurg. 47. 215—34. März 1950.)

HOCHSTEIN. 6410

L. Ward, *Die magnetischen Sättigungsintensitäten und Curie-Punkte einiger handelsüblicher Dauermagnetlegierungen*. Es wird eine App. beschrieben, mit der die magnet. Eigg. bei höheren Temp. bis zum CURIE-Punkt gemessen werden. Untersucht werden Al-Ni-Co-Legierungen, Co-, W- u. Cr-Magnetstähle. Die Alnico-Legierungen bestehen bis zum CURIE-Punkt aus einer reversiblen Phase. Die Co-Stähle bestehen aus einer Mischung von Austenit u. α -Eisen, beim Erwärmen nimmt zwischen 600 u. 630° die Magnetisierung durch Umwandlung des Austenits zu. Ähnliche Verhältnisse bestehen auch bei den Cr- u. W-Magnetstählen. Bei Hochleistungsmagnetstählen scheint nach gewöhnlicher Wärmebehandlung immer eine geringe Menge von unmagnet. Austenit vorhanden zu sein. (Metallurgia [Manchester] 41. 3—7. Nov. 1949. Sheffield, B. S. A. Group Res. Centre.)

STEIN. 6410

Otto Fleischer, *Die Anwendung meßtechnischer Verfahren der Materialprüfung in der Gebirgsdruckforschung*. Nach einer Beschreibung der Meßverf. u. -geräte für die Gesteinsprüfung werden Korrekturwerte für Gesteinsschichten u. Gebirgsdruckmessungen behandelt. — Schrifttumsangaben. (Bergbau-Archiv 10. 128—54. 1949. Freiberg, Sachsen.)

WÜRZ. 6480

A. V. Brancker, J. Stringer und L. H. W. Savage, *Erhaltung der Blockwärme. Zeitstudien vom Gießen bis zum Walzen*. Auf drei Hüttenwerken werden Zeitstudien über den Weg der Warmblöcke vom Abziehen bis zum Walzen ausgeführt, um Verbesserungsvorschläge zur Verminderung unnötiger Zeitverluste bes. während des Gießens u. der

Beschickung in den Tiefofen machen zu können. Es werden für die einzelnen Werke Vorschläge gemacht u. in einem Falle geschätzt, daß der Tiefofendurchsatz um 18% gesteigert werden kann. (J. Iron Steel Inst. 164. 67—84. Jan. 1950.) HOCHSTEIN. 6480

A. Searby, Spallthermoelemente. Es werden Temperaturmessungen von fl. Stahl mit den nackten Schenkelnenden von Pt-PtRh-Elementen in Öfen ausgeführt u. hierbei festgestellt, daß diese Thermolemente ohne geeignete Schutzrohre für fl. Stahl nicht geeignet sind, da ihre Auflösungsgeschwindigkeit zu schnell u. ihre Verunreinigung zu stark ist, um rasche Ablesungen vornehmen zu können. (J. Iron Steel Inst. 164. 36. Jan. 1950. Sheffield, Millspangh Ltd.) HOCHSTEIN. 6480

O. Vaupel, Zerstörungsfreie Prüfung von Schwefelverbindungen (Stand 1949). Überblick. Behandelt werden Röntgen- u. Gamma-Aufnahmen, Röntgendurchleuchtung u. -mikrographie, Magnetpulverprüfung, Ultraschallprüfung (Durchstrahlungs- u. Reflexionsmeth.). — Schrifttumsangaben. (Schweißen u. Schneiden 2. 147—54. Juni 1950. Berlin-Dahlem.) HABEL. 6484

—, *Das Schmieren bei der spanlosen Formgebung.* In der Praxis haben sich feste u. fl. Schmiermittel für die verschied. Anforderungen beim Ziehen u. Pressen durchgesetzt. Talg, Lanolin, Seifen, Graphit vermindern die Ziehkraft merklich. Stahlziehen erfolgt deshalb mit Graphit in Talg oder Öl oder mit Trockengraphit, Messingziehen mit Graphit in Talg oder mit einer sodahaltigen Seife u. Al-Ziehen mit Graphit in Öl. Die anschließende Reinigung wird u. a. bes. günstig mit Trichloräthylen ausgeführt. (Metalloberfläche 3. Ausg. B. 1. 90. Sept. 1949.) KLEFFNER. 6490

A. Durer, Phosphatierung als Hilfsmittel bei der spanlosen Formung von Eisen und Stahl. Die bei der Phosphatierung entstehende Kristallhaut bewirkt eine Erniedrigung der Reibungskräfte u. damit eine Verringerung der bei der Verformung entstehenden Spannungen. An Stelle von KW-stoff-Schmiermitteln können wss. Lsgg. von Seifen treten. Die Schichten bestehen aus $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ der rhomb. Modifikation. Dicke 0,5—20 μ . Bei der Kaltverformung wird die Phosphatschicht zu kleinen Partikeln zerkümmert, die unter dem hohen Druck zu einem zusammenhängenden Film zusammenfritten. Kapillarität der Phosphatschicht spielt bei Verwendung von Schmiermitteln eine geringe Rolle. Seifenlsgg. setzen sich mit der Schicht unter Bldg. von Zn-Seifen um, die den Schmierfilm bilden. Phosphatschichten sind bei Ziehoperationen aller Art von Vorteil, nur beim Blechwalzen u. Tiefziehen sind Erfolge nur bedingt zu erzielen. (Arch. Eisenhüttenwes. 20. 305—12. Sept./Okt. 1949. Frankfurt/M., Metallges. A.-G., Metall-Labor.) MARKHOFF. 6490

R. C. Stockton, Die Bedeutung des Härteverfahrens. Zur Erzeugung einer gleichmäßigen Härte müssen alle Faktoren von Temp., Zeit, Form u. Oberfläche berücksichtigt werden. Besprochen wird die Wrkg. der verschied. Abschreckmittel sowie Härteeinrichtungen. (Metallurgia [Manchester] 41. 321—26. April 1950. Sheffield, Tool and Die Heat Treatment Co., Ltd.) STEIN. 6492

Werner Köster, Zur Frage der Kinetik der Aushärtung. Vf. gibt zunächst einen Überblick über die Entw. der Anschauungen von den der Aushärtung zugrundeliegenden Vorgängen u. zeigt durch Unters. an einer Al-Ag-Legierung (38% Ag) den Widerspruch auf, der zwischen der zur Dispersitätstheorie zurückgekehrten, röntgenograph. unterbauten Ansicht u. der vom kinet. Standpunkt aus vorgetragenen Auffassung besteht. An Al-Legierungen mit Cu- oder Ag-Zusätzen zeigt die mit verschied. Verf. bestimmte Kinetik des Vorganges, daß 2 voneinander abweichende, atomist. Rkk. sich nacheinander u. nebeneinander abspielen, ohne sich nennenswert zu beeinflussen, u. zwar treten bei tieferen Temp. einige wenige benachbarte Atome der gelösten Atomart innerhalb des ursprünglichen Mischkristalles zusammen; bei höheren Temp. ist eine stärkere lokale Anreicherung der Atome möglich. (Z. Metallkunde 41. 71—75. März 1950. Stuttgart, Max-Planck-Inst. für Metallforschung.) HILGERS. 6492

K. Boeckhaus, Betriebsanleitung für das autogene Oberflächenhärten. Behandelt wurden u. a. die Verfahrensmaßnahmen u. die Werkstoffe. Geeignet sind Stähle mit 0,35 bis 0,7(%) C, die auch noch 0,6—1,6 Mn, 0,2—1,5 Si, 0,2—1,75 Cr, 0,3—2,5 Ni u. 0,15 bis 0,3 Mo, einzeln oder zu mehreren, enthalten können. Auch Grauguß mit mindestens 0,5 gebundenem C u. schwarzer Temperguß sind geeignet. (Schweißen u. Schneiden 2. 73—78. April 1950. Düsseldorf.) HABEL. 6492

Otto Gengenbach, Grundlagen und Anwendung der induktiven Erwärmung. Überblick. (Werkstatt u. Betrieb 82. 430—34. Dez. 1949. Sindelfingen.) HABEL. 6492

Hans Bühler, Induktive Oberflächenhärtung. Bericht über die deutsche Entw. 1939 bis 1946. — Schrifttumsangaben. (Werkstatt u. Betrieb 83. 26. Jan. 1950.) HABEL. 6492

Karl-Friedrich Mewes, *Verwendung von Propan an Stelle von Acetylen zum Schneiden und Schweißen*. Vt. ist zum Teil auf Grund von Schrifttumsangaben der Ansicht, daß Propan beim Schweißen wegen der größeren Breitenwirkg. der Flamme unvorteilhaft ist; beim Schneiden mit Sauerstoff ist es an sich gut brauchbar, doch ist die Wirtschaftlichkeit nur bei kleinen Blechdicken u. Leichtmetallen gegeben. (Stahl u. Eisen 70. 381—82. 27/4. 1950.) HABELL 6502

Karl-Friedrich Mewes, *Verwendung von Propan an Stelle von Acetylen zum Schneiden und Schweißen*. Berichtigung bzgl. der Umrechnung von Maßeinheiten in der vorst. referierten Arbeit. (Stahl u. Eisen 70. 570. 22/6. 1950.) HABELL 6502

Wilhelm Lohmann, *Fortschritte in der Schweißtechnik in den Jahren 1948/49*. Überblick mit umfassenden in- u. ausländ. Schrifttumsangaben. (Stahl u. Eisen 70. 465—71. 25/5.; 515—18. 8/6. 1950.) HABELL 6506

V. Thürnau, *Bedeutung und Entwicklung der schweißtechnischen Industrie seit 1945*. Überblick. (Schweißen u. Schneiden 2. 115—18. Juni 1950. Frankfurt/M.) HABELL 6506

Fr. Hoch, *Die Gleich- und Wechselstromschweißung im Wandel der Zeit*. Überblick. Erörtert werden u. a. die physikal. u. schweißtechn. Grundlagen der Gleich- u. Wechselstromschweißung. Es wird darauf hingewiesen, daß es neuerdings möglich ist, auch Blankdraht (Nacktdraht) mit Wechselstrom unter Verwendung eines hochfrequenten Hilfsstromes zu verschweißen. (Schweißen u. Schneiden 2. 102—07. Mai 1950. Erlangen.) HABELL 6506

Friedrich Bischof, *Einfluß der Kaltverformung auf die Scherfestigkeit von Punktschweißungen*. Durch Kaltverformung nehmen Festigkeit u. Härte zu, Dehnung u. Zähigkeit ab, während die Änderung der physikal. Eigg., wie elektr. Widerstand u. Wärmeleitfähigkeit, nicht eindeutig klar ist. Wegen der Zunahme der Zugfestigkeit war anzunehmen, daß die Scherfestigkeit von Punktschweißungen ebenfalls in gleicher Weise von der Kaltverformung beeinflußt würde. Es ergab sich, daß die Scherfestigkeit mit dem Grade der Kaltverformung erheblich ansteigt u. hohe Werte erreichen kann. Die Kaltverformung von Thomasstahlblechen *St 37* wurde mittels der Keilzugprobe vorgenommen, wobei Zonen gleicher Verformung miteinander verschweißt wurden. (Technik 5. 132—33. März 1950. Dortmund.) HABELL 6506

A. J. Elliot und W. I. Pumphrey, *Einige Anomalien in der Schweißbarkeit von hochfesten Stählen*. Auf Grund von 60 Schweißunterss. an Walzblechen von 16 verschied. Abgüssen aus Stahl mit 0,25—0,34(%) C, 0,13—0,34 Si, 0,52—0,84 Mn, 0,014—0,045 S, 0,013—0,043 P, 0,02—0,95 Ni, 1,20—1,61 Cr u. 0,31—0,41 Mo sowie von 3 Stählen mit 0,3 C, 0,19 Si, 0,44 Mn, 3,32 Ni, 1,62 Cr, 0,54 Mo, mit 0,28 C, 0,17 Si, 0,52 Mn, 0,046 S, 0,035 P, 1,00 Ni, 1,5 Cr, 0,38 Mo u. mit 0,28 C, 0,14 Si, 1,03 Mn, 0,035 S, 0,012 P, 0,63 Ni, 0,8 Cr u. 0,26 Mo wird gezeigt, daß zwischen den einzelnen Stählen von ähnlicher chem. Zus., die jedoch in verschied. Öfen verschmolzen waren, Unterschiede in der Schweißbarkeit bestehen. Hierbei scheinen bes. die bas. Elektroofenstähle den bas. Martinofenstählen überlegen zu sein. Die meisten anomalen Ergebnisse, welche bei der Betrachtung der Schweißbarkeit von ähnlichen Stählen mit unterschiedlichem C-Geh. auftreten, können entfernt werden, wenn die Stähle in verschied. Gruppen je nach ihrem Ofenursprung unterteilt werden. Aus den Unterss. wird geschlossen, daß die Unterschiede in der Schweißbarkeit auf Unterschiede in den Neigungen der Stähle, unstabilen Austenit für eine kurze Zeit bei oder nahe bei Raumtemp. zurückzubehalten, wobei die Rißbildg. auf die nachfolgende Zers. dieses Austenits u. das Anwachsen dieses Fehlers auf die Höhe des zurückbehaltenen Austenits zurückgeführt wird. Ein noch nicht bestimmter Korngrenzenbestandteil wurde in den durch das Schweißen hervorgerufenen hitzebeeinflussten Zonen, die dem Endverlauf des geschweißten Stahls benachbart sind, gefunden. Die Anwesenheit dieses Bestandteils scheint in grober Annäherung direkt mit der Schweißbarkeit der Stähle in Beziehung zu stehen. Es wird angeregt, diesen Bestandteil zu bestimmen u. den Grund für sein Auftreten zu ermitteln. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 163. 369—77. Dez. 1949. Birmingham, Univ.) HOCHSTEIN 6506

R. Kottisch, *Die Auftragschweißung bei Reparatur und Neuansfertigung von Werkzeugen*. Allg. Überblick; behandelt werden Aufschweißwerkstoffe auf Schnellstahl- u. Schnittstahlbasis, Aufschweißwerkstoffe für Warmarbeitswerkzeuge, für hohe Verschleißbeanspruchung auch bei hohen Arbeitstemp. sowie mit Hartmetall kombinierte Auftragstoffe, ferner die bei der Auftragschweißung zu beachtenden Maßnahmen (Werkstatt u. Betrieb 82. 425—29. Dez. 1949. Frankfurt/M.-Süd, Elradux-Werk.) MEYER-WILDHAGEN 6506

Walter Vogel, London, England, *Aufbereitung von Schüttgut nach der Wichte mittels eines feinkörnigen Trennmediums*, das in Schichten mit von unten nach oben steigender

Relativgeschwindigkeit gegenüber der Unterlage durch eine Rinne geleitet wird, die stärker geneigt ist, als es dem größten natürlichen Böschungswinkel des Trennmediums entspricht. Diesem wird am unteren Ende der Rinne eine Bewegung erteilt, die Geschwindigkeitsunterschiede zwischen den verschied. Schichten des Trennmediums bewirkt, indem dieses z. B. beim Verlassen der Rinne in geschlossenem Strom bogenförmig umgelenkt wird, so daß die von der Bogenmitte entferntesten Schichten in der Zeiteinheit einen größeren Weg zurücklegen als die näherliegenden Schichten. Als Trennmedium wird vorzugsweise ein magnet. beeinflussbarer Stoff (z. B. Magnetit sand, feine Eisenschrottkörner oder Ferrosilicium) benutzt, der laufend in Teilströmen über einen Magnetscheider geleitet u. gereinigt wird. — Zeichnungen. (Schwz. P. 260 794 vom 11/9. 1946, ausg. 1/8. 1949.) WÜBZ. 6361

Hartford National Bank and Trust Co., Hartford, Conn., V. St. A., übert. von: Jan Jacobus Went, Eindhoven, Holland, *Legierung zum Verschmelzen mit Glas*. Die Legierung mit niedriger Ausdehnung besteht aus Fe mit 17,5(%) Co, 0,25—5 Cu, 26,5—29,6Ni u. ca. 0,5 Mn. Die Legierung hat einen Ausdehnungskoeff. von $20 \cdot 10^{-7}$ bis $70 \cdot 10^{-7}$. Eine Fe-Legierung mit 17,5 Co, 1 Cu, 26,5 Ni u. 0,5 Mn besitzt einen Ausdehnungskoeff. von ca. $35 \cdot 10^{-7}$. — Diagramm. (A. P. 2 491 787 vom 6/12. 1947, ausg. 20/12. 1949. Holl. Prior. 7/9. 1946.) HABBEL 6411

Alloy Research Corp., Baltimore, Md., V. St. A., *Austenitischer Chrom-Nickel-Stahl* enthält 0,01—0,15(%) C, 12—22 Cr, 10—21 Ni, 2—4 Cu, 0,1—2 Mn, 2—4 Mo, 0,2—1,1Nb, 0,15—0,75 Ti u. Rest Fe. Bevorzugte Zus.: 0,1 C, 17 Cr, 13 Ni, 3 Cu, 1—1,5 Mn, 3 Mo, 0,4 Nb, 0,25 Ti u. Rest Fe. Vorzugsweise sollen Cu, Nb u. Ti (wenigstens teilweise) als feinverteilte Ausscheidungen vorliegen. — Geeignet zur Verwendung bei hohen Temp. u. gleichzeitigem Korrosionsangriff. (Schwz. P. 265 895 vom 3/12. 1946, ausg. 1/4. 1950. A. Priorr. 1/2. u. 23/5. 1946.) HABBEL 6411

William L. Forster, Rochester, Pa., V. St. A., *Stahllegierungen* bestehen aus ca. 1,4—1,75(%) C, 12—15 Cr, 3—4,5 Ni, 1,5—2,5 Cu, 0,6—1,2 Mo, 0,2—0,7 V, < 1 Si, 0,1—0,5 Mn u. Rest Fe. Bevorzugte Zus.: 1,5 C, 13 Cr, 3,8 Ni, 1,6 Cu, 0,8 Mo, 0,35 V, 0,6 Si u. 0,2 Mn. — Verschleißfest bei hohen Temp.; geeignet für Lochdorne für nahtlose Rohre. (A. P. 2 499 306 vom 31/7. 1948, ausg. 28/2. 1950.) HABBEL 6411

Metallwerk Plansee Gesellschaft m. b. H., Reutte, Tirol, Oesterreich, *Herstellung eines Sinterwerkstoffes* für hochbeanspruchte, bes. verschleißfeste Maschinen- u. Geräteeile, z. B. für Nocken, Ventilsitze, Führungsschienen, Werkzeuglehnen, kleine Zahnräder für Feuerzeuge. Fe-haltiges Pulver wird mit mindestens einem Carbide der 4., 5. u. 6. Gruppe des period. Syst. der Elemente vermischt u. die höchstens 45% (beispielsweise 20—25%) Carbide enthaltende Mischung gepreßt, gesintert u. nach der Sinterung gehärtet. Die Eig. des so hergestellten Werkstoffes können hinsichtlich seiner Härte u. Aushärtbarkeit verbessert werden, wenn einem Fe-Pulver bis zu 1,5% Graphit u./oder entsprechende Mengen pulverförmigen Gußeisens oder Roheisens zugesetzt werden. Die Eig. des Werkstoffes können ferner durch Zusätze von Ni, Co, Cr, Mo, W, Mn u./oder V in Mengen bis zu 40% verbessert werden. (Schwz. P. 262 026 vom 31/5. 1947, ausg. 1/9. 1949. Oe. Prior. 10/9. 1946.) HABBEL 6475

Davide Primavesi, Lugano, Schweiz, *Herstellung von Metallcarbiden* aus reduzierbaren Metallverb. u. Aufkohlen der erhaltenen Metalle, bei dem die reduzierbaren Metallverb., z. B. TiO_2 , WO_3 oder Cr_2O_3 , mit einem Reduktionsmittel, wie Graphit, u. einem Bindemittel, wie Teer, zu einer Elektrode verformt, als Anode in einen Elektrolytstromkreis geschaltet u. in einem als Elektrolyt dienenden Salzbade aus z. B. 60(%) $BaCl_2$ u. 40 NaCl oder 50 NaCl u. 50 Na_2CO_3 so hoch erhitzt (600—1000°) werden, daß Red. stattfindet. Durch zweckmäßige Wahl der Temp. u. des C-Geh. können die an der Anode gebildeten Reaktionsgase genügend hohen CO-Geh. erhalten, um an der Kathode die carbidbildenden Metalle aufzukohlen. Als reduzierbare Metallverb. können auch Sulfide oder Carbonate, als Salzbad können Halogenide, Cyanide, Borate oder Phosphate eines oder mehrerer Alkali- oder Erdalkalimetalle verwendet werden. (Schwz. P. 265 899 vom 14/12. 1946, ausg. 16/3. 1950.) MEYER-WILDIAGEN. 6477

Moritz Niessner, Wien, *Identifizierung von legierten und unlegierten Stählen*. Das zu untersuchende Stahlstück wird als Elektrode eines galvan. Elementes eingeschaltet u. die Spannung des Elementes festgestellt. Die Feststellung der gesuchten Stahlsorte kann auch unter aufeinanderfolgender Anwendung verschied. galvan. Elemente durch gruppenweise Auswahl mit Hilfe der Spannungsbest. der Elemente erfolgen. Gegenelektroden u. Elektrolyten können zur Schrottsortenbest. empir. ermittelt werden. Als Gegenelektroden werden vorzugsweise Cu, W, Ni u. Mg verwendet, es können für diesen Zweck aber z. B. auch Fe, C, Pt, Cr u. Al dienen. Als Elektrolyt sind bes. Lsgg. von NH_4NO_3 ,

HNO_3 , $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$, $\text{KCl} + \text{FeCl}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{FeCl}_3$ geeignet. Der Zusatz von FeCl_3 ist vorteilhaft, da festgestellt wurde, daß dadurch die Abstände der Spannungswerte der Schrottsorten vergrößert werden. Ein zweckmäßiges Gerät wird beschrieben. — Es wird zerstückungsfrei gearbeitet; die Schrotteile sind unmittelbar nach den Schrottsorten unterscheidbar. (Oe. P. 162 561 vom 26/9. 1945, ausg. 10/3. 1949. D. Prior. 26/8. 1944.)

HABEL. 6481

Ernst Hanhart-Säuberli, Diessenhofen, Thurgau, Schweiz, *Aufbereiten von Eisen-spänen und Alteisen*. Die Späne u. das Alteisen werden in einem Feuer zur Schmelze gebracht, wobei die Feuerung aus einem aus Holzplatten gebildeten Dach mit darunter aufgeschichteten, leicht brennbaren Abfällen besteht; das Schmelzgut wird bei Glüh-hitze mittels Werkzeugen derart verarbeitet, daß die Schmelzmasse in kompakte Metallstücke zerteilt wird; diese werden rasch zum Abkühlen gebracht. — Durch den Schmelzvorgang ist das Vol. der Späne auf etwa ein Zehntel des ursprünglichen Umfangs geschwunden, so daß die einzelnen Stücke nach dem Erkalten leicht verladen werden können. (Schwz. P. 262 335 vom 3/12. 1948, ausg. 16/9. 1949.)

HABEL. 6411

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Paul M. Leininger**, Grand Island, N. Y., V. St. A., *Aufkohlen von Stahlgegenständen*. Der Gegenstand wird in ein Salzbad getaucht, welches besteht aus mindestens einem Alkalichlorid, 2—15% feinverteilter, im Bad dispergierter Kohle, 1—20% einer Sauerstoffverb. des B oder Si, die in dem Bad lösl. sind, vorzugsweise Boroxyd (B_2O_3), u. mindestens 5% Alkalicarbonat. Die Temp. des Bades beträgt 15000—18000° F (815—980° C). Beispielsweise besteht das Bad aus einer Mischung aus gleichen Teilen Na_2CO_3 u. KCl , 2—15% feinverteilter Kohle u. 1—20% B_2O_3 . (A. P. 2 492 803 vom 23/3. 1946, ausg. 27/12. 1949.)

HABEL. 6493

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Paul M. Leininger**, Grand Island, N. Y., V. St. A., *Aufkohlungsbad* besteht aus 40—70(%) NaCN , 15 bis 50 NaCl , 3—13 Na_2CO_3 , 0,5—3 C u. einem Betrag einer sauerstoffhaltigen B-Verb., der 5 bis 15 B_2O_3 entspricht. Beispiel: 70 NaCN , 15 NaCl , 4 Na_2CO_3 , 1 Graphit u. 10 B_2O_3 . (A. P. 2 492 805 vom 26/12. 1946, ausg. 27/12. 1949.)

HABEL. 6493

Akt.-Ges. Brown, Boveri u. Cie., Baden, übert. von: **Adolf Meyer**, Künsnacht, Schweiz, *Elektrisches Widerstands-Schweißverfahren*. Zwischen die Stoßflächen wird eine dünne Schicht eines niedrigschm. „Kontaktmetalls“ (z. B. Cu) gelegt, oder die Stoßzelle wird mit einem dünnen Draht dieses Kontaktmetalls umwunden. In der ersten Schweißphase wird bei niedrigem Druck u. geringer Stromstärke das Kontaktmetall geschmolzen; dieses fließt zwischen die Stoßflächen, vermittelt deren satten elektr. u. therm. Kontakt u. verhindert den Luftzutritt im weiteren Verlauf des Schweißvorganges. Sodann werden Schweißdruck u. Stromstärke schlagartig stark erhöht u. das Kontaktmetall wird im Verlauf des eigentlichen Schweißvorganges herausgequetscht. (A. P. 2 487 462 vom 8/2. 1949, ausg. 8/11. 1949, Schwz. Prior. 4/1. 1946.)

KESSEL. 6507

Libbey-Owens-Ford Glass Co., Toledo, O., übert. von: **William H. Colbert** und **Arthur R. Weinreich**, Brackenridge, und **Williard L. Morgan**, Haverford, Pa., V. St. A., *Erzeugen eines Überzugs einer Metallverbindung durch Glimmentladung*. Der zu überziehende Gegenstand, z. B. aus Metall, Glas, Porzellan, wird in eine Vakuumkammer gebracht u. durch therm. Verdampfung eines Metalls, wie Al, das auf einem W-Draht verdampft wird, mit einer Metallschicht überzogen. Dann wird unter Reduzierung des Gasdrucks O_2 in die Kammer geleitet, u. eine Glimmentladung eingeleitet. Dabei oxydiert sich die Metallschicht. Schließlich wird wieder ein höheres Vakuum in der Kammer erzeugt u. auf die Oxydschicht eine Metallschicht, z. B. aus Ag, aufgedampft. Man erhält eine festhaftende, spiegelnde Metallschicht. — Abbildungen. (A. P. 2 501 563 vom 20/2. 1946, ausg. 21/3. 1950.)

MARKHOFF. 6517

Institute of British Foundrymen, Atlas of defects in castings. Manchester: Institute of British Foundrymen. 1949. (75 S.).

Clarence T. Marek, Fundamentals in the productions and design of castings. New York: Wiley. 1950. (392 S. m. Abb. u. Diagr.) s 4.—

A. H. Sanders, Electroplating. Scranton, Pa.: Internatl. Textbk. Co. 1950. (125 S. m. Abb. u. Diagr.) s 2,75.

IX. Organische Industrie.

Jean Benoit, *Die Produkte der organischen Synthesechemie. Die Entwicklung der letzten 10 Jahre*. Kurze Beschreibung des BERGIUS- u. des FISCHER-TROPSCH-Verf. zur Erzeugung von KW-stoffen sowie der großtechn. Weiterverarbeitung der Prodd. dieser Verff. unter Einschluß der Chemie der Äthylenhomologen, des Acetylens, des Formaldehyds, des Phenols u. der Kunst- u. Faserstoffe. (Ind. chimique 36. 237—49. Nov. 1949.)

G. GÜNTHER. 6600

Ja. T. Eiduss, *Neue Formen der Kohlenwasserstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff*. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der KW-stoffsynth. aus CO u. H₂ in den letzten 10 Jahren seit dem letzten Bericht (C. 1939. II. 359). Es werden die neuen Versuchsdaten u. kurz die Katalysatorherst. zur CO-H₂-Synth. u. anderen Prozessen behandelt. Es werden besprochen: 1. die Rolle der einzelnen Komponenten der verschied. Katalysatoren der CO-H₂-Synth.; 2. die Fällung der Co-Ni-Kontakte; 3. Fe-Katalysatoren; 4. Ru-Katalysatoren; 5. techn. Co-Katalysator; 6. Synth. in fl. Phase; 7. die Abnahme der Katalysatoraktivität; 8. Isosynth.; 9. Synth. der Aromaten; 10. Synol-Verf.; 11. Oxosynth. u. 12. Hydrokondensation von CO, H₂ u. Olefinen (drucklos). — 121 Literaturzitate. (Успехи Химии [Fortschr. Chem.] 19. 32—58. Jan./Febr. 1950. Moskau.) v. FÜNER. 6600

R. E. Conary, L. W. Devaney, L. E. Ruidisch, R. F. McCleary und K. L. Kreuz, *Thiophen aus Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxyd*. Es wurde gefunden, daß man Thiophen aus KW-stoffen u. SO₂ bei Anwendung von Katalysatoren, wie Molybdänoxyd-, Chromoxyd-, Vanadinoxid-Tonerde u. akt. Kieselsäure bei einem Temperaturbereich von rund 580—600° herstellen kann. Die Ausbeuten sind am höchsten bei geradkettigen KW-stoffen mit 4 C-Atomen, bes. Olefinen. Werden KW-stoffe, die mehr als 4 C-Atome in gerader Kette enthalten, verwendet, so werden Alkylthiophene u. Thiophen selbst gebildet. (Ind. Engng. Chem. 42. 467—71. März 1950. Beacon, N. Y., Texas Co.)

DIETL. 6600

K. Kappeller, *Alginsäure und Verwendung der Alginat*. Alginsäure (aus Sectang) zählt zu den Polysacchariden, hat pektinähnliche Faserstruktur (Mol.-Gew. ca. 15 000) u. bindet ca. das 200—300fache ihres Eigengewichts an Wasser. Die Eigg. der Alginat u. ihre Verwendbarkeit werden beschrieben. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 7—8. Jan. 1950.)

LIEBNER. 6600

Pure Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: **Donald C. Bond und Nelson B. Russell**, V. St. A., *Herstellung von Isoparaffinkohlenwasserstoffen aus Olefinen*, wie Äthylen, u. einem Halogenwasserstoff, wie HCl, im Verhältnis von 1,0 zu 0,15—0,5 Volumenteilen. Die Umsetzung findet bei 250—350° F in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTSchen Katalysators statt. (Can. P. 462 895 vom 25/3. 1944, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 23/4. 1943.) F. MÜLLER. 510

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: **Franklin S. Chance jr.**, Wilmington, Del., V. St. A., *Reinigung von Äthylen*. Um Äthylen von Acetylen zu reinigen, läßt man es bei Temp. von 30—150°, vorzugsweise bei 70—110°, eine Dispersion von metall. Na in einem fl. KW-stoff, bes. Tetrahydronaphthalin, passieren. Um Schaumbldg. zu verhindern, setzt man dem KW-stoff eine ausreichende Menge Anthracen zu. (A. P. 2 497 296 vom 18/4. 1946, ausg. 14/2. 1950.)

BRÖSAMLE. 520

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **James Burgin**, V. St. A., *Katalytische Isomerisierung von isomerisierbaren Olefinkohlenwasserstoffen* unter Verwendung eines Tonerdekatalysators, welcher durch partielle Dehydratation von Al(OH)₃ gewonnen u. mit einem geringen Zusatz von B₂O₃ versehen ist. Damit wird z. B. *Butylen u. Amylen* isomerisiert. (Can. P. 464 348 vom 22/3. 1944, ausg. 11/4. 1950. A. Prior. 26/3. 1943.)

F. MÜLLER. 520

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: **Rupert C. Morris und Theodore W. Evans**, V. St. A., *Trennung von Butadien aus einem Gemisch von C₄-Kohlenwasserstoffen*, welches neben Butadien β -Butylen u. gesätt. C₄-KW-stoffen enthält, durch extractive Dest. des Gemisches in Ggw. eines hochsd. polaren Lösungsmittels. Dabei gehen als erste Fraktion die gesätt. KW-stoffe über; der verbleibende Rest enthält Butadien, β -Butylen u. Lösungsmittel. Letzteres wird abgetrennt u. danach wird in Ggw. eines hochsd. nicht polaren Lösungsm. destilliert. Das Butadien geht dabei über u. β -Butylen bleibt in dem Lösungsmittel. — Zeichnung. (Can. P. 465 186 vom 9/3. 1943, ausg. 16/5. 1950. A. Prior. 10/3. 1942.)

F. MÜLLER. 520

Distillers Co. Ltd., Eugen Gottfried Galitzenstein und Cyril Woolf, England, *Herstellung von Acetylenalkoholen*. *Acetylen (I)* wird unter fast wasserfreien Bedingungen in Ggw. einer Alkaliverb. eines prim. oder sek. gesätt. Alkohols, der nur 1 O-Atom enthält u. bei n. Temp. in W. nicht völlig lösl. ist, mit einem Keton umgesetzt. Geeignete Alkohole, deren Wasserlöslichkeit weniger als 15 Gew.-% betragen soll, sind z. B. sek. Butylalkohol, Isoamylalkohol, Cyclohexanol u. n. Butylalkohol. Die Rk. wird bei —15 bis +10° in Anwesenheit einer inerten organ. Fl. vorgenommen, deren Kp. bei n. Druck mindestens um 50° höher als derjenige des als Alkaliverb. vorliegenden Alkohols ist (Cymol, n. Butylal, Diäthylanilin, Diisopropylbenzol, Äthylen- u. Polyalkylenglykoldialkyläther). — Z. B. führt man innerhalb 4 Stdn. 2,57 kg 42,5% ig. wss. KOH von oben in eine Fraktionierkolonne ein, die mit einem ein bei 60 mm Hg unter Rückfluß sd. Gc-

misch von 8 (Liter) Amylalkohol (II) u. 9 Diäthylenglykoläthylbutyläther enthaltenden Gefäß verbunden ist. Es bildet sich K-Amylat u. ein azeotrop. Gemisch aus W. u. II dest. ab. Überschüssiger II wird bei vermindertem Druck entfernt. In die Lsg. von K-Amylat in Diäthylenglykoläthylbutyläther leitet man in $1\frac{3}{4}$ Stdn. 180 Liter I u. unter gleichzeitiger Zugabe von 858 g Aceton (III) in weiteren $3\frac{1}{2}$ Stdn. 122 Liter I bei 0° ein. Nun fügt man 1,76 Liter W. zu, hebt die ölige Schicht ab, wäscht die wss. Schicht mit II, vereinigt die Extrakte zu dem Öl, neutralisiert mit verd. H_2SO_4 , gibt 10 Vol.-% Bzl. zu, vertreibt durch Erwärmen I u. durch azeotrop. Dest. W. u. isoliert schließlich 3-Methylbutylen-1-ol-(3). Das Kondensationsmittel wird aus dem Rückstand wiedergewonnen u. von neuem verwendet. — An Stelle von III kann man Methyläthyl-, Methylpropyl-, Diäthyl-, Methylamyl-, Diisopropylketon u. Cyclohexanon verwenden. (F. P. 950 894 vom 13/6. 1947, ausg. 10/10. 1949. E. Priorr. 23/10. 1944 u. 11/10. 1945.) DONLE. 560

Pennsylvania Salt Mfg. Co., übert. von: Charles I. Parrish, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Isomerisieren von Alkylenoxyden zu den entsprechenden aliphatischen Aldehyden* in fl. Medium in Ggw. von Cl_2 , Br_2 oder J_2 . — Dabei entsteht aus Äthylenoxyd Acetaldehyd, aus Propylenoxyd Propionaldehyd u. aus Isobutylenoxyd der Isobutyraldehyd. (Can. P. 465 177 vom 14/4. 1945, ausg. 16/5. 1950. A. Prior. 20/4. 1944.) F. MÜLLER. 660

Clark Bros. Co., Inc., übert. von: Fredlee M. McNall, Olean, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Formaldehyd durch Oxydation von Methan* oder methanhaltigen Gasen mit konz. H_2SO_4 als O_2 -abgebendes Mittel in Ggw. von Co, Fe, Ni, Cu, Ag, Ce oder Gemischen davon bei Temp. oberhalb 200° bis höchstens 600° in Abwesenheit wesentlicher Mengen eines O_2 -haltigen Materials u. unter Vermeidung der Bldg. von Kohlenoxyden. (Can. P. 465 130 vom 20/7. 1945, ausg. 16/5. 1950. A. Prior. 9/8. 1944.) F. MÜLLER. 660

Distillers Co. Ltd., Alec Elee, Herbert Muggleton Stanley und Karl Heinrich Walter Tuereck, England, *Kontinuierliche Oxydation von Aldehyden und Ketonen in flüssiger Phase durch molekularen O_2* . Man leitet eine aldehyd- oder ketonhaltige Fl. durch ein geschlossenes Reaktionsgefäß, bringt ein O_2 -führendes Gas derart ein, daß sich eine Emulsion des Gases, die während des Durchganges durch das Gefäß bestehen bleibt, in der Fl. bildet, u. leitet die Emulsion dann in einen Separator. Die Fl. wird mit solcher Geschwindigkeit durch die Vorr. gepumpt, daß an der Eintrittsstelle des Gases ein Gegendruck entsteht, der höher als der an dieser Stelle herrschende hydrostat. Druck u. mindestens um 1 at höher als der bei dem Zusammenbruch der Emulsion bestehende Druck ist. Das die Vorr. verlassende Gas soll mindestens 2 Vol.-% freien O_2 enthalten. Der Reaktionsbehälter besteht z. B. aus einem langen Rohr von geringem Durchmesser (5 cm). Das Verf. verhindert, obwohl es bei erhöhtem Druck arbeitet, Explosionsgefahr. — Beispiele für die Oxydation von Acetaldehyd (2,8% in Essigsäure) bei Ggw. von Co- u. Cu-Acetat zu Essigsäure(anhydrid), u. von Methylpropylketon zu einem Gemisch von Ameisen- u. Propionsäure. (F. P. 950 895 vom 13/6. 1947, ausg. 10/10. 1949. E. Priorr. 8/12. 1944, 15/11. 1945 u. 3/1. 1946.) DONLE. 810

B. F. Goodrich Co. und Frederick E. Kung, V. St. A., *Herstellung α , β -ungesättigter Monocarbonsäuren*. Ein polymeres β -Lacton einer Monocarbonsäure, die mindestens ein H-Atom am α -C-Atom trägt u. als Substituenten nur inerte KW-stoffreste aufweist, wird bis zur Zersetzungstemp. erhitzt u. liefert dabei eine α , β -ungesätt. Monocarbonsäure. Man geht von einem Lacton der nebenst., allg. Formel ($R = H$, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl) aus, polymerisiert es unter der Einw. von Hitze, Druck, aktin. Licht, Katalysatoren (K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K-Acetat, KOH, NaCN, NH_3 , Pyridin, Chinolin, Trimethyl-, Triäthanolamin, FRIEDEL-CRAFTS-Verbb.) zu einer viscosen bis festen M. (Mol.-Gew. 500—2000) u. unterwirft diese, vorzugsweise bei vermindertem Druck, einer pyrolyt. Spaltung. Das Verf. läßt sich auch einstufig durchführen. Zahlreiche Ausgangsstoffe sind genannt. — Z. B. gibt man zu 20 g Hydracrylsäurelacton 0,1 g K_2CO_3 u. erhitzt unter Wasserkühlung auf ca. 130°. Die nach $\frac{1}{2}$ Stde. gewonnene halbsteife M. wird bei 8—10 mm Hg bis 150—175° erhitzt. Das dabei übergehende Destillat besteht zu 95% aus Acrylsäure. — Aus β -Oxybuttersäurelacton Crotonsäure; aus β -Oxyisovaleriansäurelacton β , β -Dimethylacrylsäure; aus α -Methylhydracrylsäurelacton α -Methylacrylsäure; aus β -Phenylhydracrylsäurelacton Zimtsäure, usw. (F. P. 950 977 vom 4/8. 1947, ausg. 12/10. 1949. A. Prior. 31/7. 1941.)

DONLE. 810

Dominion Rubber Co. Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: Philip Timothy Paul und Lyndon Blaine Tewksbury jr., Naugatuck, Conn., V. St. A., *Reinigung von Dithiobisarylaminen*. Das durch Einw. von prim. Arylamin (Anilin) auf S entstehende, noch unverändert gebliebene Ausgangsstoffe neben dem gebildeten Dithiobisarylamin (I) enthaltende Prod. wird mit einer wss. Lsg. von Alkalisulfit (1 Mol. pro Mol. unverändert gebliebenem S) behandelt, wobei eine ölige (II) u. eine wss. Schicht gebildet werden. II wird

abgetrennt u. daraus I mit einer wss., nicht oxydierenden Mineralsäure (HCl) extrahiert. (Can. P. 462 497 vom 1/8. 1945, ausg. 17/1. 1950.) GANZLIN. 1040

Imperial Chemical Industries Ltd., Gerard Dunstan Buckley und Neil Hunter Ray, England, *Herstellung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte.* Ein prim., arom. Amin, in dem mindestens zwei der o- u. p-Stellungen unbesetzt sind, u. CO werden oberhalb 150°, bes. bei 200–300°, u. bei mehr als 1000 at (2000–4000 at) in Ggw. eines mineral-sauren Katalysators miteinander umgesetzt. An Aminen eignen sich Anilin (I), o-, p-Toluidin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, Benzidin, p-Chlor-, p-Bromanilin, Anthranil-säureäthylester, p,p'-Diaminodiphenylmethan, ihre N-Formylderiv. u. Gemische usw. HNO₃, H₃PO₄, HCl, HF, H₂SO₄, Anilinhydrochlorid usw. werden als Katalysatoren verwendet. Das Verf. kann diskontinuierlich u. kontinuierlich durchgeführt werden. — CO scheint sich zunächst mit der NH₂-Gruppe zum N-Formylderiv. umzusetzen; dieses reagiert dann mit 1 oder mehr Mol. Amin weiter u. bildet unter mol. Umlagerung ein Mol., in dem 2 oder mehr arom. Reste in o- oder p-Stellung zur NH₂-Gruppe über —CHOH-Gruppen miteinander verbunden sind. Mit zunehmender Reaktionstemp. steigt das Mol.-Gew. der Produkte. Sie enthalten im allg. 3–6 Moll. der ursprünglichen Amine. Durch Drucksteigerung lassen sich die —CHOH-Gruppen in —CH₂-Gruppen überführen. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen viscose Fl. oder harte, feste Stoffe von höherem F., meist als Gemisch. Dieses kann durch Extraktion mit Mineral-säuren von verschied. Konz. fraktioniert werden; dabei verbleibt ein hoch mol. Rückstand, dessen NH₂-Gruppen überwiegend formyliert sind. Viele Verb. entsprechen dem Typ H₂N—R—CHOH—R'(NH₂)—CHOH—R''—NH₂, woin R, R' u. R'' ident. oder schied., arom. Reste sind. Die säurelös. Anteile sind Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen u. Kunstharzen. — Z. B. gibt man in einen Rührautoklaven aus rost-freiem Stahl 200 (Teile) I u. 1 HCl (D. 1,16), verdrängt die Luft durch CO, erhitzt auf 0°, hält den Druck bei ca. 3000 at, kühlt nach 15 Stdn. u. bläst den Druck ab. Brauner, fester Stoff vom Mol.-Gew. 400, zu 90% in n/10-HCl löslich. — Weitere Bei-spiele. (F. P. 950 689 vom 31/7. 1947, ausg. 4/10. 1949. E. Prior 31/7. 1946.) DONLE 2430

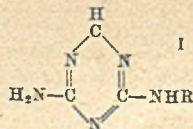
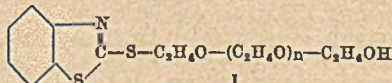
R. T. Vanderbilt Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: **Lester A. Brooks,** Fairfield, Conn., V. St. A., *Herstellung von 2-Mercapto-5-chlorbenzothiazol.* Nach einem bekannten Verf. setzt man 2,5-Dichlornitrobenzol mit H₂S u. CS₂ in einer wss. Lsg. von NaHS um. Die Verbesserung besteht nun darin, daß man in das wss. Reaktionsmedium ein Gasgemisch einführt, das aus H₂S besteht, das bei 35–40° mit CS₂ gesätt. wurde. Das Reak-tionsgemisch wird dann auf 15–25° abgekühlt, mit W. verd. (zur Abscheidung nicht umgesetzt 2,5-Dichloranilins) u. filtriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Ansäuern 2-Mercapto-5-chlorbenzothiazol, F. 201–202°. Man kann dem ursprünglichen Reaktions-gemisch schon elementaren S zufügen u. zwar 1/8–1/3 des Gewichts des angewandten Dichlornitrobenzols. (A. PP. 2 499 627 u. 2 499 628 vom 28/2. bzw. 23/4. 1947, ausg. 7/3. 1950.) BRÖSAMLE 3142

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Earl W. Gluesenkamp,** Center-ville, O., V. St. A., *Polyglykole der Formel I, worin n zwischen 3 u. 28 liegt, werden her-gestellt durch Hinzufügen von Äthylenoxyd (II)*

(gasförmig oder fl.) zu geschmolzenem 2-Mer-captobenzthiazol, wobei mindestens 5 Mol u. nicht mehr als 31 Mol II angewandt werden. Die Rk. erfolgt zweckmäßig in Ggw. einer geringen Menge Alkali, z. B. NaOH, u. bei Temp. um 200°. In den Beispielen werden Polyglykole mit n = 7, 8, 18 u. 28 dargestellt. — Die Prodd. finden z. B. als Verzögerungsmittel beim Beizen von Gegenständen aus Eisen oder Stahl mit Säure Verwendung. (A. P. 2 498 617 vom 2/7. 1947, ausg. 21/2. 1950.) BRÖSAMLE 3142

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: **Robert Harris Cooper,** Nitro, W. Va., V. St. A., *Herstellung von Kondensationsprodukten aus Mercaptanen und primären Aminen.* In wss. Lsg. läßt man auf 1 Mol eines Mercaptans, bes. auf Mercaptoarylthiazole, wie Mercaptobenzthiazol, u. mindestens 3 Mol eines prim. Amins, das stärker ist als Ammo-niak, bes. Cyclohexylamin, eine Hypochloritlg., bes. Na-Hypochloritlg., einwirken. (Can. P. 462 522 vom 28/6. 1947, ausg. 17/1. 1950. A. Prior. 26/7. 1940.) GANZLIN. 3142

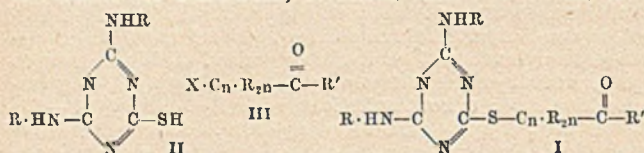
American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Jack Theo Thurston** und **Donald William Kaiser,** Riverside, Conn., V. St. A., *Azoquanamine der Formel I, in der R ein arylenazoaromat. Rest, ist, sind von Bedeutung für die Herst. von Kunstharzen mit Aldehyden, bes. Formaldehyd. — Man stellt z. B. zunächst aus p-Nitroanilin u. Dicyandiamid das p-Nitrophenyl-biguamid, F. 133°, her, führt dieses mit Methylformiat in das 4-N-(p-Nitrophenyl)-formoguanamin, F. 325° (Zers.), über, red. die NO₂-Gruppe zur NH₂-Gruppe, diazotiert diese u. koppelt sie mit dem*



4-Oxydiphenyl zu 4-N-Phenyl-4'-azo-3''-(4''-oxydiphenyl)-formoguanamin, F. 143°. — Kuppelt man mit Salicylsäure, so erhält man das 4-N-4'-Azophenyl-3''-(6''-oxybenzoesäure)-formoguanamin, F. 304°. (A. P. 2 493 703 vom 20/5. 1947, ausg. 3/1. 1950.)

BRÖSAMLE 3303

Canadian General Electric Co. Ltd., Toronto, Canada, übert. von: Gaetano F. D'Alelio und James W. Underwood, Pittsfield, Mass., V. St. A., Herstellung von Derivaten des



Triazins von der allg. Formel I. Mercaptotriazine der allg. Formel II werden mit Halogenketonen der allg. Formel III in Ggw. von Alkalihydroxyd umgesetzt. — R bedeutet H oder einwertige KW-stoff- oder Halogen-KW-stoffreste, R' Aryl- oder Halogenarylstoffe u. n = 1 oder 2. (Can. P. 464 299 vom 4/7. 1943, ausg. 11/4. 1950.)

GANZLIN 3303

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, Herstellung von 7-Dehydrosterinen und ihren Estersalzen, bes. von 7-Dehydrocholesterin, aus den Monoestern von 7-Oxysterinen, welche in 3-Stellung verestert sind, durch Kochen mit einer Lsg. eines Halogenids oder Oxyhalogenids einer Mineralsäure in einem tert. Amin. — Ein Gemisch aus 50 mg POCl₃, 2 cm³ Dimethylanilin, 1 cm³ Kollidin u. 50 mg 7-α-Oxycholesterin-3-benzoesäureester (I) wird in einer Stickstoffatmosphäre 5 Min. gekocht. Nach Zusatz von 15 cm³ einer 3% ig. alkoh. Kalilauge wird in einer N₂-Atmosphäre ½ Stde. gekocht. Dabei entsteht das 7-Dehydrocholesterin. — 40 mg I, 41 mg SO₂Cl₂, 3 cm³ Dimethylanilin u. 1 cm³ Kollidin werden im N₂-Strom 5 Min. gekocht. Dabei entsteht wie vorher beschrieben 7-Dehydrocholesterin. (F. P. 956 646 vom 3/6. 1947, ausg. 3/2. 1950. Holl. Prior. 5/6. 1946.)

F. MÜLLER 3700

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, Herstellung von 7-Oxysterinen und ihren Estersalzen, bes. von 7-Oxycholesterin aus den Monoestern von 7-Halogensterinen, welche in 3-Stellung verestert sind, durch Behandlung mit einer mineral. Base, z. B. mit alkoh. Lauge, wobei neben dem Austausch des Halogens durch Hydroxyl gleichzeitig eine Verseifung des Esters stattfindet. — Man kann auch ausgehen von dem Estersalz des 7-Oxysterins u. behandelt dieses mit einer Lsg. eines Halogenids oder Oxyhalogenids einer Mineralsäure in einem tert. Amin. — 488 mg des Cholesterinbenzoesäureesters werden mit 180 mg Brombernsteinsäureimid in 10 cm³ sd. CCl₄ behandelt. Dabei entsteht der Monobenzoessäureester des 7-Bromcholesterins. Dieses wird mit alkoh. KOH 2 Stdn. stehen gelassen. Es bildet sich das 7-Oxycholesterin. — Vgl. F. P. 956 646; vorst. Referat. (F. P. 956 647 vom 5/6. 1947, ausg. 3/2. 1950. Holl. Prior. 7/6. 1946.)

F. MÜLLER 3700

X. Färberei. Organische Farbstoffe.

P. Ss. Balaschew, Über die Beständigkeit des Rongalits. Ergänzend zu den Unters. von T. I. KUNIN (vgl. C. 1949. II. 1236) über das Verh. von 30- u. 60% ig. Lsgg. des Rongalits wurde die Beständigkeit von Rongalitlsgg. geringer Konz. (1 g/Liter) bei Temp. von 60—100° untersucht. Das Kondensationsprod. von Anilin u. Rongalit, das nach anderen Autoren eine größere Zersetzungsgeschwindigkeit besitzen soll, erwies sich bei der Red. von Küpenfarbstoffen als 5 mal weniger wirksam als reines Rongalit. Die Zugabe von Anthrachinon zur Rongalitlsg. fördert die Zers. des Rongalits, bes. wenn es in red. Zustand als Anthrahydrochinon zugesetzt wird. Silbersalz (Na-Salz der Anthrachinonsulfonsäure) zers. Rongalit 10 mal intensiver als Anthrachinon. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 10. Nr. 2. 35—36. Febr. 1950.)

SOMMER 7006

Hch. Lint, Aus der Praxis der Strumpffärberei. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 2287.) (Melliand Textilber. 31. 273—78. April 1950.)

P. ECKERT 7020

Allan G. Tyler, Das Färben erschwerter Seide. Prakt. Hinweise u. Arbeitsvorschriften für den Färber. Behandelt werden das Färben erschwerter Seide mit Blauholz sowie die für diese Färbungen verlangten Echtheitseigg., ferner das Färben mit Anizarin- u. Soledonfarbstoffen. Eingegangen wird weiterhin auf das Erschweren der Seide mit vegetabil. u. mineral. Stoffen während des Schwarzfärbens u. auf das Färben blauschwarzer Töne. (Dyer, Text. Printer, Bleacher 101. 543—44. 20/5.; 601—02. 3/6. 1949.)

P. ECKERT 7020

—, Die Färbeeigenschaften von Nylon. 1. Mitt. Warum verwendet man saure Wollfarbstoffe? Der Vgl. der Kettenmoll. von Wolle u. Nylon zeigt, daß in beiden NH₂- u. NH-CO-Gruppen vorkommen, so daß die endständigen Amino- u. die intermediären Amidgruppen des Nylon ebenso wie bei Wolle die Anionen der Säurefarbstoffe binden

können. Bei pH 2 ist die aufgenommene Farbstoffmenge der Zahl der endständigen NH₂-Gruppen äquivalent, im saureren Gebiet sind die Amidogruppen an der erhöhten Farbstoffaufnahme beteiligt. Die chem. Bindung des gleichen Farbstoffs scheint mit Nylon stärker als mit Wolle zu sein, obwohl in der Wolle 16mal mehr reaktionfähige bas. Stellen vorkommen. (Text. Mercury Argus 121. 1198—1200. 30/12. 1949.) SOMMER. 7020

—, *Farbeeigenschaften von Nylon. 2. Mitt. Erfahrungen mit Acetatseidefarbstoffen.* (1. vgl. vorst. Ref.) Ausführliche Zusammenstellung der färber. Eigg. von Nylon im Vgl. mit Acetatseide ergibt, daß Nylon als proteinähnliche Substanz nicht nur wie Wolle Säurefarbstoffe aufnimmt, sondern auch in organ. Lösungsmitteln, m-Kresol u. Ameisensäure, lösl. u. sich wie ein organ. Lösungsm. verhaltend ebenso wie Acetatseide Acetatseidefarbstoffe vom Dispersol- u. Duranolyt in der Faser löst. Färbegeschwindigkeit, Aufziehen u. Sättigungsgrad werden diskutiert, Echtheitseigg. u. Schattierungsänderung bei künstlichem Licht besprochen u. festgestellt, daß Nylon weniger aufnahmefähig ist. Deshalb werden neue Farbstofftypen ausgearbeitet, mit Atomgruppen, die die Faser zum Schwellen bringen u. dadurch den Eintritt größerer Farbstoffmengen erleichtern sollen. (Text. Mercury Argus 122. 14—17. 6/1. 1950.) SCHLAGER. 7020

R. Thornton, *Mechanisierter Filmdruck.* Nach einleitenden Ausführungen über den Blockdruck geht Vf. auf den Filmdruck u. den Rouleauxdruck ein u. behandelt dann den mechanisierten Filmdruck (rotierende Filmmuster). (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 102. 747. 30/12. 1949.) P. E KERT. 7022

—, *Allgemeine Betrachtungen zum Färben von Leder mit Azofarbstoffen.* (Rev. techn. Ind. Cuir 42. 71. April 1950.) GIERH. 7024

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Louis I. Fidell, Bound Brook, N. J., V. St. A., *Färben von Nylon.* Das Gut wird während oder nach dem Färben mit Gerbsäure u. darauf in einem, ein Eisensalz enthaltenden Bade behandelt. (Can. P. 462 806 vom 4/1. 1945, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 11/10. 1944.) HOPPE. 7021

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung echter Färbungen* mittels Estern aus Azofarbstoffen, die die Atomgruppierung X—R₁—N=N—R₂—Y enthalten (R₁ = arom. Kern; X = o-ständige COOH- oder OH-Gruppe; R₂ = Rest einer arom., offenkettigen oder heterocycl. Kupplungskomponente; Y = o-ständige OH-Gruppe), u. solchen Acylierungsmitteln, die einen löslichmachenden Substituenten enthalten, dad. gek., daß man im Einbadverf. ohne verseifende Mittel mit Lsgg. färbt, die ein Cr-abgebendes Mittel, bes. Alkalichromat u. ein pufferndes NH₄-Salz enthalten. Das Verf. gestattet die Verwendung an sich unlösl. Farbstoffe nach der Einbadchromierungsmeth. u. ist außer für tier. bzw. N-haltige Fasern auch für Mischgewebe, z. B. aus Wolle (W) u. regenerierte Cellulose geeignet. Die Färbungen sind von vorzüglicher Walkeinheit. — In ein Färbebad, das in 4000 (Teilen) W. 2 des mit Benzoylchloridsulfonsäure veresterten Farbstoffs 1-Aminobenzol-2-carbonsäure → 2-Oxynaphthalin, 2,5 (NH₄)₂SO₄, 2,5 Na₂CrO₄, u. 10 Na₂SO₄ enthält, geht man mit 100 W bei 60° ein, bringt nach 30 Min. zum Kochen, kocht $\frac{3}{4}$ Std. u. nach Zusatz von 0,5—1% Essigsäure 1 Stunde. Die W ist echt braunrot gefärbt. — Weitere Beispiele. (Oe. P. 163 420 vom 23/1. 1947, ausg. 11/7. 1949. Schwz. Prior. 6/10. 1944 u. 14/8. 1945.) HOPPE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Esterartige Azofarbstoffderivate*, die zum Färben tier. Fasern nach dem Verf. des Oe. P. 163 420 (vorst. Ref.) bes. geeignet sind. Aus diazotierten o-Aminophenolen oder -naphtholen u. in o-Stellung zu einer OH-Gruppe kuppelnden Komponenten erhaltene o,o'-Dioxymonoazofarbstoffe, die, falls sie keine NO₂-Gruppe haben, mindestens zwei Halogenatome enthalten, werden mit solchen organ. Acylierungsmitteln behandelt, die neben der Acylierung bewirkenden Gruppe mindestens einen Substituenten enthalten, der, gegebenenfalls nach geeigneter Umwandlung, eine Säuregruppe darstellt, z. B. Benzoylchloridsulfonsäure, *Benzoessäure-3-sulfochlorid* (I) oder -3,5-disulfochlorid, Sulfoessigsäurechlorid, 4-Chlormethylbenzoylchlorid. — Die Beispiele beschreiben die Herst. der Acylierungsprodd. folgender Farbstoffe mit I in Ggw. von Pyridin (Angabe des Farbtons auf Wolle nach dem Einbadchromierungsverf.): 1-Oxy-2-amino-4-chlorbenzol → 1-Oxy-5,8-dichlornaphthalin (II), rotstichig blau, 1-Oxy-2-amino-4,6-dichlorbenzol → II, rein blau, 1-Oxy-2-amino-5-nitrobenzol → 2-Oxynaphthalin (III), schwarz, 1-Oxy-2-amino-4-nitrobenzol → III, braun, 1-Oxy-2-amino-4-chlor-6-nitrobenzol → III, rotstichig blau. — Tabellar. Zusammenstellung weiterer Acylierungsprodd. ähnlicher Farbstoffe. (Oe. P. 165 042 vom 24/1. 1947, ausg. 10/1. 1950. Schwz. Prior. 6/10. 1944 u. 22/8. 1945.) HOPPE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung echter Färbungen.* Zu Schwed. P. 124 808; C. 1950. I. 620 ist nachzutragen: Das Verf. unterscheidet sich von dem des Oe. P. 163 420 (zweitvorst. Ref.) nur dadurch, daß die im Oe. P. 163 181 (nachst. Ref.) beschriebenen

Acylderiv. von o,o'-Dioxymonoazofarbstoffen verwendet werden, die eine einzige SO₃H-Gruppe, aber nicht in den Acylresten, enthalten. (Oe. P. 168 215 vom 17/2. 1947, ausg. 26/6. 1950. Schwz. Priorr. 27/2. 1946 u. 24/1. 1947.) HOPPE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz. *Monoazofarbstoffe*. Man behandelt o,o'-Dioxymonoazofarbstoffe, die eine einzige SO₃H-Gruppe enthalten, mit organ. Acylierungsmitteln. Die Prodd. haben die im Schwed. P. 124 808; C 1950. I. 620 angegebene allg. Zusammensetzung. Sie eignen sich zum Färben tier. Fasern, wie Leder, Seide u. bes. Wolle (W) u. zeichnen sich gegenüber Farbstoffen ähnlicher Zus., z. B. den entsprechenden nicht acylierten, durch verbesserte Alkali- u./oder Lichtechtheit aus. Ferner werden durch die Acylierung lösl. Farbstoffe, die an sich zum Färben nach dem Einbadchromierungsverf. ungeeignet sind, in hierfür geeignete Derivv. übergeführt. — Die Beispiele beschreiben die Herst. folgender Acylierungsprodd. in Ggw. von Pyridin (Angabe des Farbtons auf W sauer): Aus Benzoylchlorid u. 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (I) → 1- oder 2-Oxynaphthalin, rotbraun, 1-Amino-2-oxyl-6-nitronaphthalin-4-sulfonsäure (II) → 2-Oxynaphthalin, dunkelbraun, 5-Nitro-6-chlor-2-aminophenol → 1-Oxynaphthalin-5-sulfonsäure (III), braunstichig bordeaux, 4-Nitro-2-aminophenol → III, violettbraun, I → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (IV), rotorange, 4-Nitro-6-chlor-2-aminophenol → 1-(4'-Sulfoxyphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, braunrot, 4-Nitro-2-aminophenol-6-sulfonsäure (V) → IV, rot, 4-Chlor-2-aminophenol-6-sulfonsäure (VI) → 2,4-Dioxychinolin, gelbbraun, I → 1-(2'-Chlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon, braunorange, VI → IV, gelborange, II → IV, rotbraun, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure-6-carbonsäure → IV, rotstichig gelb, 4-Chlor-2-aminophenol → 2-Oxynaphthalin-6-sulfonsäure, violett; aus Butyrylchlorid u. I → IV, rotorange; aus p-Nitrobenzoylchlorid u. V → IV, rot. (Oe. P. 163 181 vom 17/2. 1947, ausg. 25/5. 1949. Schwz. Priorr. 27/2. 1946 u. 24/1. 1947.) HOPPE. 7053

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von esterartigen Derivaten aus o,o'-Dioxymonoazofarbstoffen* u. organ. Acylierungsmitteln (A), dad. gek., daß man die Acylierung in wss. alkal. Medium durchführt. Hierbei kommen bes. diejenigen Farbstoffe in Betracht, die eine einzige SO₃H-Gruppe enthalten, u. als A solche, die außer der die Acylierung bewirkenden Gruppe keine löslichmachende Gruppe enthalten (vgl. hierzu Oe. P. 163 181 [vorst. Ref.]). — Man verrührt z. B. 23,3 (Teile) des Farbstoffs 1-Amino-2-oxynaphthalin-4-sulfonsäure (I) → 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon (II) als feuchte Paste mit 30 Na₂CO₃-Lsg. 18% ig, tropft bei 20—30° 11 Benzoylchlorid (III) zu, verd. mit 100 W. u. filtriert. Orangefarbenes Pulver, färbt Wolle (W) nach dem Einbadchromierungsverf. (e) blautstichig rot. — Nach weiteren Beispielen werden folgende Farbstoffe mit III analog verestert (Angabe des Farbtons auf W e): 1-Amino-2-oxyl-6-nitronaphthalin-4-sulfonsäure → II, rot, I → 1- oder 2-Oxynaphthalin, blau bzw. marineblau, I → 4-Methyl-1-oxynaphthalin, blau, 1-Oxy-2-aminobenzol-4-sulfonsäure (IV) → II, orange, IV → 5,8-Dichlor-1-oxynaphthalin, rotstichig blau. — 2 Färbebeispiele. (Oe. P. 165 298 vom 3/3. 1948, ausg. 10/2. 1950. Schwz. Priorr. 11/4. 1947 u. 20/2. 1948.) HOPPE. 7053

XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

J. F. Bogtstra, *Ist es möglich, die Lebensdauer von Rostschutzfarben durch Prüfung dünner Filme zu ermitteln?* Für den Korrosionsschutz ist die Filmdicke des Überzugs von großer Bedeutung. Da zwischen Filmdicke u. Schutzwirkg. eine enge Beziehung besteht, muß es möglich sein, die Schutzwirkg. von antikorrosiven Anstrichfarben auf der Grundlage von Verss. zu beurteilen, die an dünnen Filmen ausgeführt werden, u. dann die Resultate auf n. Filmdicken zu extrapolieren. (Métaux et Corros. 24. 157—62. 1949.) SCHEFFELE. 7106

A. E. Lain, *Heiß zu versprühende Celluloselacke. Ausgleichende Viscosität und filmbildende Eigenschaften*. Heiße Lsgg. von Cellulosenitrat in höher sd. Lösungsmitteln, wie Butylacetat u. Butylalkohol, lassen sich sehr gut versprühen, wobei sie einen dickeren Film bilden als gewöhnliche Celluloselacke. Hochsd. Lösungsmittel, wie Cellosolve, Äthylacetat, Methylcyclohexanon, verzögern das Eintrocknen des Films zu sehr. Die Viscosität heißer Lsgg. ist gering, steigt aber mit sinkender Temp. stark an. Eine Degradation der Cellulose findet bei der höheren Temp. (ca. 80°) nicht statt. (Chem. Age 62. 431—32. 25/3. 1950.) GRAU. 7116

Zinc Products Ltd., Johannesburg, übert. von: George Banasz, Northern Rhodesia, Südafrikanische Union, *Herstellung von Zinkoxyd* durch Überleiten eines oxydierenden Gases über eine Schmelze aus (unreinem) Zn oder Zn-Legierungen u. Aufrechterhalten des fl. Zustandes der Schmelze durch die freiwerdende Verbrennungswärme des Zn. In die u. aus der (auf ca. 10° unterhalb des Kp. des Zn gehaltenen) Schmelze tauchen bewegliche Vorrichtungsteile (z. B. rotierende, senkrechte Scheiben mit durch Riffelung

oder ähnliche Gestaltung vergrößerter Oberfläche), die aus einem Material bestehen, an denen das geschmolzene Zn leichter haftet als an Sn oder Pb, u. nicht so tief eintauchen, daß die Oberfläche der am Boden der Schmelze sich ansammelnden Schicht von Verunreinigungen erreicht würde. Das an der Oberfläche dieser beweglichen Teile als Film haftende, geschmolzene Zn verdampft in dem (infolge der dort stattfindenden Verbrennung heißeren) Gasraum über der Schmelze u. wird durch das durch diesen Raum geleitete oxydierende Gas zu ZnO verbrannt. — Abbildungen. (Can. P. 462 418 vom 18/3. 1947, ausg. 10/1. 1950.)
SCHREINER. 7091

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Donald Bernard Killian, Newark, N. J., V. St. A., *Thioindigo-Pigmentfarbstoff*. Pigmente mit erhöhter Deckkraft bei Verwendung als Lithographiedruckfarbe erhält man, wenn man die nach A. P. 916 029 u. 916 030 bekannte Herst. von *substituierten 2.2'-Bisthionaphthenindigo*-Arten (I) in Ggw. von Alkyl-, Aryl- oder Terpenmercaptanen (II) oder den entsprechenden Disulfiden ausführt. Als Ausgangsstoffe werden z. B. verwendet: 4-Chlor-, 3,4-Dichlor-, 2-Methyl-4-chlor-, 2-Methyl-3-chlor-, 2,3-Dimethylchlor-, 2,4,5-Trichlor-, 2-Methyl-4-brom- u. 2-Methyl-4-nitrophenylthioglykolsäure, als II kommen z. B. in Frage: n-Butyl-II, n-Amyl-II, n-Octyl-II, n-Dodecyl-II, Pinen-II, 3,4-Dimethylphenyl-II, 2,4-Dimethylphenyl-II, 2-, 3- u. 4-Mercaptobenzoesäure. — Man gibt z. B. zu 315 Chlorsulfonsäure bei 0—5° n-Dodecyl-II, gelöst in 80 CCl₄ von 5°, u. dann innerhalb von 30—40 Min. in 10 Portionen 100 2-Methyl-4-chlorphenyl-I, wobei die Temp. stets auf 5—8° gehalten wird. Dann wird noch einige Stdn. bei 17—20° gerührt, bis kein HCl- u. SO₂-Gas mehr entweicht. Kastanienbrauner Farbstoff, 5,5'-Dichlor-7,7'-dimethyl-2,2'-bisthionaphthenindigo. (A. P. 2 493 072 vom 7/3. 1947, ausg. 3/1. 1950.)
KALIX. 7091

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, übert. von: Harvey H. Hoehn, Hockessin, Del., V. St. A., *Überzugsmassen*, bestehend aus 1—99 (Teilen) Wachs u. 99—1 eines polymeren Polyketons, das durch Polymerisieren von Äthylen mit CO im Mol-Verhältnis 150:1 bis 5:1 hergestellt wird. Die Massen dienen zum Überziehen von Papier, Holz, Metall, Glas, Textilien u. plast. Massen. (A. P. 2 495 285 vom 25/3. 1949, ausg. 24/1. 1950.)
FABEL. 7107

Joseph L. Switzer, Cleveland Heights, und Robert C. Switzer, South Euclid, O., V. St. A., *Tageslicht-Fluoreszenzschichten* von hoher Brillanz u. Leuchtkraft werden hergestellt aus Farbstoffen, die in verd. Lsg. Tageslicht-Fluoreszenz aufweisen, u. festen Teilchen eines transparenten thermoplast. Kunstharzes als Träger für die Fluoreszenzleuchtstoffe. Die maximale Farbstoffmenge liegt dabei zwischen 0,025 g (je cm³ Träger-substanz) für Gelbgrün u. 0,015 g für Rot, wobei das Farbstoffgewicht für jeden Spektralbereich den Betrag von ca. 0,5 mg/cm² nicht übersteigt. Die Schicht wird mit glatter Außenhaut auf diffus reflektierendem Grund aufgetragen. (A. P. 2 498 592 vom 30/1. 1945, ausg. 21/2. 1950.)
KESSEL. 7107

William M. Jack, Toronto, Ontario, Canada, *Reinigungs- und Poliermittel für Möbel*. Zus. in %: 16—18 (17) helles Neutralöl, 18—20 (19) klarer Weinessig, 2—3 (2,5) konz. NH₄OH, 9—10 (9,5) Terpentin, 2—3 (2) Castille-Seife, 0,1—0,2 (0,1) Citronellöl, 0,05 bis 0,07 (0,05) SbCl₅, 45,73—52,85 (49,85) Wasser. Zur Herst. zunächst Neutralöl u. NH₄OH mischen u. stehen lassen, danach Seife in heißem Weinessig lösen, erst dann alle Bestandteile unter gutem Rühren vereinigen. (Can. P. 462 775 vom 14/2. 1948, ausg. 31/1. 1950.)
SCHREINER. 7119

XI b. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

Joh. F. Ehlers, *Sollen die Kunststoffe zu Polyplasten werden?* Diskussion über die Bezeichnung „Polyplaste“ nebst Änderungsvorschlägen. (Dtsch. Chemiker-Z. 2. 191—93. Mai/Juni 1950. Berlin-Charlottenburg, Techn. Univ.)
NOUVEL. 7170

J. Gauthier, *Einige neue Anwendungen der technischen Röntgenuntersuchung zur Prüfung von Phenoplasten, Thermoplasten und Kautschuk*. Die Anwendung der Röntgenunters. zur Best. der Homogenität von Phenolharzpreßpulvern, zur Identifizierung von Preßpulvern, zur Qualitätskontrolle von Preßkörpern großer Abmessungen, zur Unters. des Fließvorganges beim Spritzen u. Pressen, zur Prüfung von imprägnierten Hölzern u. von Schichtstoffen, zur Best. der Homogenität von Kautschukmischungen usw. wird beschrieben. (Ind. chim. belge 14. 205—10. 1949. Soc. La Bakélite, Bezons.)
SCHNELL. 7216

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, übert. von: Edward C. Shokal, Lynwood N. Whitehill und Carl W. Schroeder, *Polymerisationsverfahren*. Man polymerisiert ungesätt. organ. Verbb. in Ggw. von wenigstens 2 verschied. organ. Peroxyden als Katalysatoren, deren maximale katalyt. Wirkg. bei (um ca. 25°) verschied. Temp. liegt. Als eine Gruppe Katalysatoren dienen solche, die im Mol. keine tert. direkt an den Peroxyd-

rest gebundene Alkylgruppe enthalten, z. B. Benzoyl-, Acetyl-, Acetylbenzoyl- oder Lauroylperoxyd. Als andere Gruppe verwendet man organ. Peroxyde, die wenigstens 1 tert. C-Atom an dem Peroxyd aufweisen, z. B. tert. Butyl- (I) oder Amylhydroperoxyd, Di-tert.-butyl- (II), -tert.-amylperoxyd (III), Dimethyl-2-pentyl-2- oder -3-pentyl-3-peroxyd, Di-(äthyl-2-butyl-2)-peroxyd, Di-(halogen-1-äthyl-2-propyl-2)-peroxyd, Di-(phenyl-1-methyl-1-propyl-1)- oder Di-(phenyl-1-methyl-2-propyl-2)-peroxyd, α,α -Dimethyl- α -oxydiäthylperoxyd, 2-Methyl-2-oxy-4.4-di-tert.-butylperoxypropant, 2,2-Di-(tert.-butylperoxy)-peroxypropant, Di-(tert.-butyl)-sek.-butylidenperoxyd, tert.-Butylacetyl- oder -benzoylperoxyd. Die Herstellungsverf. für die genannten Peroxyde werden kurz angegeben. Für die meisten Polymerisationsverf. verwendet man mindestens ca. 0,1 Gew.-% jeden Katalysators, ihre Menge kann 10% in einzelnen Fällen übersteigen. Als polymerisierbare Verb. werden die bekannten Vinyl- u. Acrylverb., Glykol- u. Glycerinester der Acryl-, Methacryl-, Chloracryl- Croton- u. Zimtsäure, die Ester folgender Alkohole: Allyl-, Methallyl-, Äthallyl-, Chlorallylalkohol, Buten-(1)-ol-1, -2 oder -3, Penten-(1)-ol-3, Hexen-(1)-ol-3, 3-Methylbuten-(1)-ol-3, 3-Methylpenten-(1)-ol-3, 2-Methylbuten-(1)-ol-3, 2-Methylpenten-(1)-ol-3, 2,3-Dimethylbuten-(1)-ol-3, Hepten-(1)-ol-3, 4-Methylhexen-(1)-ol-3, 5-Methylhexen-(1)-ol-3, 4,4'-Dimethylpenten-(1)-ol-3, 3-Phenyl-, -tolyl-, -xylylpropen-(1)-ol-3, 4-Phenylbuten-(1)-ol-3, 3-Naphthylpropen-(1)-ol-3, 4-Chlorbuten-(1)-ol-3, Pentadien-(1.4)-ol-3, Hexen-(1)-in-(5)-ol-3, 2-Methylpenten-(1)-in-(4)-ol-3, 2,5-Dimethylhexadien-(1.5)-ol-4, Crotyl-, Tiglylalkohol, 3-Chlorbuten-(2)-ol-1, Zimtalkohol, Hexadien-(2.4)-ol-1, -(2.5)-ol-1, Butadien-(2.3)-ol-1, Hexadien-(3.5)-ol-2, 3,7-Dimethyloctadien-(2.7)-ol-1, Cyclopenten-(1)- oder -(2)-ol-1, Cyclohexen-(1)- oder -(2)-ol-1, Isopropenol, Propen-(1)-ol-1, Propargylalkohol, Pentin-(3)-ol-2, 2-Methylhexin-(3)-ol-2 mit ein- u. mehrbas., gesätt. u. ungesätt. Säuren, z. B. auch der Formel $\text{HOOC}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_2\cdot\text{COOH}$, Sulfonyldiglykol-, -dihydracryl-, -dimilchsäure, Gemischtester wie Vinylallyladipat, ferner Diolefine wie Butadien genannt. Man erhitzt *Diallylphthalat* mit 0,1 Gew.-% einer Handelsmischung aus 60—65% I, 5—20% II u. 15—35% tert.-Butanol auf 200°. Der erhaltene Sirup wird mit 0,5% Benzoylperoxyd u. 0,5% III in der Form je 15 Min. bei 115 u. 150° zu einem festen Körper polymerisiert. Solche Polyester sind unschmelzbar u. unlösl. u. eignen sich zur Herst. von Platten, Stäben, Röhren, für Schichtkörper, Imprägnierungen u. Überzüge. (F. P. 955 354 vom 4/8. 1947, ausg. 11/1. 1950. A. Prior. 9/1. 1945.)

PANKOW. 7173

Pittsburgh Plate Glass Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: **William Richard Dial**, Akron, O., und **Charles Webster Gould**, Wilmington, Del., V. St. A., *Verformen von Harzen*. Polymerisierbare, mehrfach ungesätt. Ester, welche mindestens 2 Gruppen im Mol. enthalten, die von der Veresterung mit einem einwertigen Alkohol herrühren, welcher eine ungesätt. Bindung am zweiten C-Atom von der OH-Gruppe in einer aliphat. unverzweigten Kette enthält, bes. *Diallylphthalat*, werden zu klaren Platten verarbeitet. Man erhitzt die fl. Mischung des Esters mit einem organ. Peroxydkatalysator bis zur Bldg. eines festen Gels in einer zur Herst. von Platten geeigneten Form u. beendet die Polymerisation des Esters durch weitere Einw. von Wärme unter gleichzeitiger Anwendung eines gleichförmigen oder period. gesteigerten (bei Vermeidung einer Zerquetschung des Gels) Druckes quer zur Platte, um eine Kontraktion derselben parallel zur Ebene der Formplatten zu verhindern. Nach beendeter Polymerisation läßt man die Platte durch Öffnen der Form schrumpfen. (Can. P. 462 532 vom 26/7. 1944, ausg. 17/1. 1950.)

ASMUS. 7173

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, und **Imperial Chemical Industries Ltd.**, London, übert. von: **William Elliot Frew Gates**, Welwyn Garden City, Hertfordshire, England, *Gefärbte synthetische Harze*. Eine ungesätt. Verb., wie Methylmethacrylat, Styrol, Vinylacetat oder Acrylnitril, wird mit einem organ. Farbstoff, einem Polymerisationskatalysator, wie Benzoin, Diacetyl oder Cyclohexandiol, unter Ausschluß von Peroxyden polymerisiert. (Can. P. 463 868 vom 8/2. 1945, ausg. 21/3. 1950.)

KISTENMACHER. 7173

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: **Robert M. Thomas**, **Donald C. Field** und **Harold C. Reynolds jr.**, V. St. A., *Katalytische Polymerisation von Olefinkohlenwasserstoffen* bei tiefer Temp., z. B. bei -10 bis -150°, unter Verwendung eines FRIEDEL-CRAFTSschen Katalysators, welcher in einem Methyl- oder Äthylhalogenid gelöst ist. Die Katalysatorlsg. wird hergestellt durch Zusammengeben der Komponenten bei Temp. oberhalb -23° u. durch Köhlen der Lsg. auf ca. -78°, worauf sie über ein festes Alkali in Form einer Mischung von Alkalioxyden u. -hydroxyden geleitet wird. (Can. P. 463 727 vom 26/11. 1942, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 22/8. 1940.)

F. MÜLLEB. 7173

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: **David W. Young**, Roselle, N. J., V. St. A., *Polymerisieren von Olefinkohlenwasserstoffen* mit 3—14 C-Atomen, bes.

von Isoolefinen mit 4—7 C-Atomen, mit einem Katalysator in Form eines Doppelsalzes eines nach FRIEDEL-CRAFTS katalyt. wirksamen Metallhalogenids u. eines ebensolchen Metalloxyhalogenids, z. B. von Al-Bromid u. Aluminylbromid oder von Al-Bromid u. Titanlychlorid. Die Polymerisation findet bei 0 bis -160° statt. (Can. P. 463 728 vom 20/8. 1943, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 1/1. 1943.) F. MÜLLER. 7173

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: David W. Young, Roselle, und Norman M. Elmore, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Flüssiger Katalysator für die Tieftemperaturpolymerisation von Kohlenwasserstoffen*, bestehend aus einer Lsg. von Al-Bromochlorid (I) in gesätt. aliph. KW-stoffen mit 3—4 C-Atomen. Die Verb. I enthält Brom u. Chlor im Verhältnis 2:1 bis 5:1. Genannt sind z. B. $AlBr_2Cl$ u. $AlBr_3 \cdot AlBr_2Cl$. (Can. P. 463 729 vom 15/9. 1943, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 15/5. 1943.) F. MÜLLER. 7173

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: George E. Serniuk, Roselle, N. J., V. St. A., *Emulsionspolymerisation von konjugierten Diolefinen*, auch zusammen mit anderen polymerisierbaren Verbb., wie Acrylnitril, oder dem Ester einer ungesätt. Säure in Ggw. eines oberflächenakt. Stoffes, einem O abgebenden Polymerisationskatalysator, einem S enthaltenden Polymerisationsmodifikator u. geringen Mengen eines gesätt. wasserlös. S-freien organ. Amins mit 2—6 C-Atomen, 1 N u. einer Ionisationskonstante von $1,6 \cdot 10^{-3}$ bis $2,44 \cdot 10^{-6}$, z. B. Morpholin. (Can. P. 464 223 vom 20/6. 1945, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 30/12. 1944.) PANKOW. 7173

Canadian Industries Ltd., Montreal, Canada, und E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: William E. Hanford und Robert M. Joyce, V. St. A., *Herstellung von Umsetzungsprodukten aus mehreren Moll. eines polymerisierbaren monoolefin. KW-stoffes, wie Äthylen, mit einer gesätt. halogenisierten Carbonsäure mit 2—4 C-Atomen oder ihren Anhydriden oder Estern*. Die Umsetzung findet bei $60-150^{\circ}$ unter Druck unter der Einw. eines Peroxydpolymerisationskatalysators statt. (Can. P. 462 857 vom 27/4. 1943, ausg. 31/1. 1950.) F. MÜLLER. 7173

Polaroid Corp., Cambridge, Mass., übert. von: Mark Hyman jr. und Cutler De Long West, Cambridge, Mass., V. St. A., *Lichtpolarisator aus einer Platte aus einer mol. orientierten linearen Polyvinylverb. (I) wie Polyvinylalkohol, -acetal u. -ketal*. Die Platte enthält einen doppelbrechenden Komplex aus I u. J u. an wenigstens einer Oberfläche eine Schicht aus einem wärme- u. feuchtigkeitsfesten Polyvinylorthoborat mit außen hohem u. nach innen abnehmendem B-Gehalt. (Can. P. 462 892 vom 24/12. 1945, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 8/2. 1945.) PANKOW. 7173

Kodak-Pathé, Frankreich, Seine, übert. von: C. C. Unruh und W. O. Kenyon, *Herstellung von Mischpolymerisaten aus Isopropenylacetat und einem oder mehreren Vinylestern gesättigter Monocarbonsäuren*, wie Vinylacetat, -propionat, -butyrat, -benzoat, -chloracetat, auch in Lsg. oder wss. Emulsion. Die Mischpolymerisate sind in vielen organ. Lösungsmitteln lösl. u. können auf Filme verarbeitet werden. Man kann die Mischpolymerisate mit Alkali verseifen u. dann mit Aldehyden acetalisieren. Man heizt z. B. eine Mischung aus 100 g Isopropenylacetat, 86 g Vinylacetat u. 0,186 g Benzoylperoxyd 69 Tage auf 50° unter N, löst in Aceton u. fällt in heißes W., wobei ein hartes Polymeres anfällt, von dem man 50 g in 450 g Methanol bei 30° löst u. bei 40° tropfenweise 5 cm^3 Methanol mit 0,25 g NaOH versetzt; nach 2 Stdn. löst man noch 12 Stdn. bei $20-25^{\circ}$ stehen, dampft auf die Hälfte ein u. fällt in heißes W. u. dann aus methanol. Lsg. in Aceton. Das Prod. enthält 2,5 Gew.-% Acetylgruppen. Man löst 8 g des Verseifungsprod. in 152 cm^3 Eiswasser, gibt 5 g CH_3CHO u. $2,5 \text{ cm}^3$ konz. HCl zu u. läßt unter Kühlung 12 Stdn. stehen. Das erhaltene Gel wird aus methanol. Lsg. in W. gefällt. Auch die Filme aus diesen Acetalen sind widerstandsfähig. (F. P. 955 269 vom 24/1. 1947, ausg. 9/1. 1950. A. Prior. 23/12. 1943.) PANKOW. 7173

International Standard Electric Corp. und Bernard H. Kress, V. St. A., *Polymerisation von Styrol* erfolgt in Ggw. von 0,5—5 Gew.-% eines Polyesters aus einem mindestens dreiwertigen Alkohol mit Zimt- oder Furfuraerylsäure. Genannt sind: Glycerintrizimtsäureester, F. $80-82^{\circ}$; Glycerintrifurfuraerylsäureester, F. ca. 70° ; Erythrit- u. Pentarythrittri- u. -terazimtsäureester u. -furfuraerylsäureester; Adonit- u. Arabittri-, tetra- u. -pentazimtsäureester u. -furfuraerylsäureester; Mannit- u. Sorbittri-, tetra-, penta- u. -hexazimtsäureester u. -furfuraerylsäureester u. Mischester der beiden Säuren mit diesen Alkoholen. — Beispiele für die Veresterung sowie für die Polymerisation. — Das Prod. hat gute elektr. Eigg. u. wird bes. im Hochfrequenzgebiet verwendet. (F. P. 950 758 vom 1/8. 1947, ausg. 6/10. 1949. A. Prior. 15/2. 1946.) DONLE. 7173

Distillers Co. Ltd., Godfrey Paul Armstrong, Robert Roy Smith und Johann Josef Peter Staudinger, England, *Polymerisation von Styrol, seinen Gemischen und Substitutionsprodukten*. Als Katalysatoren werden Alkyl- oder α -Arylalkylester von organ. Persäuren, z. B. Perbenzoesäure-tert.-butylester, -(dimethylphenyl)-methylester, -(methylidiphenyl)-

methylester, Peressigsäure-tert.-butylester, -(dimethylphenyl)-methylester, Peranissäure-tert.-butylester, gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen der üblichen Katalysatoren, verwendet. Die Rk. erfolgt im allg. in fl. Phase bei 90–180°. — Beispiele für die Polymerisation von Styrol u. 1,3-Dimethyl-4-vinylbenzol. (F. P. 950 904 vom 25/6. 1947, ausg. 11/10. 1949. E. Priorr. 12/7. 1946 u. 12/6. 1947.) DONLE. 7173

Cie. Française Thomson-Houston, Paris, Frankreich, und Gaetano F. d'Alelio, V. St. A., Herstellung von löslichen, schmelzbaren und hitzehärtbaren Polymeren und Copolymeren von Divinylbenzol (I). Man löst I, gegebenenfalls zusammen mit einer ungesätt., copolymerisierbaren Verb. (Styrol, Acrylsäureäthylester usw.) in einem Dialkylbenzol, das pro Alkylgruppe mindestens 2 C-Atome enthält, polymerisiert in der Hitze bei Ggw. eines Inhibitors u. eines Katalysators (Perverb., AlCl₃ usw.), bricht ab, bevor ein Nd. entsteht, gießt die M. in eine organ. Fällungs-Fl. u. isoliert das Polymere. Die Inhibitoren haben die allg. Zus. $H_2C=C-\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ Y \end{matrix}$, wobei R für H oder CH₃ u. Y für CR'₂OR', CR'₂X,

CR'₂OCOR' oder CR'O stehen (R' ist H, Alkyl oder Aryl, u. X Halogen), u. sind in großer Anzahl genannt. — Z. B. erhitzt man 60 (Teile) I (260 einer 23%ig. Lsg. in Diäthylbenzol) mit 60 Allylchlorid u. 0,3 Benzoylperoxyd 4 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß, gießt die viscose Lsg. in Methanol u. isoliert das Polymere, das bei 140° schmilzt. — Weitere Beispiele. (F. P. 950 680 vom 30/6. 1947, ausg. 4/10. 1949. A. Prior. 23/6. 1942.) DONLE. 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., V. St. A., und Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Canada, übert. von: Max Theodore Goebel, Rocky River, O., V. St. A., Sulfoniertes Polymerisat. Es besteht aus einem sulfonierten Mischpolymerisat aus Styrol u. Maleinsäureanhydrid, in dem die meisten Sulfonsäuregruppen an dem Styrolring sitzen. (Can. P. 464 164 vom 26/10. 1944, ausg. 4/4. 1950.) PANKOW. 7173

American Cyanamid Co. und Edward Lewis Kropa, V. St. A., Herstellung harzartiger Massen. Ein durch Veresterung einer α,β -ungesätt. Säure mit einem mehrwertigen Alkohol erhaltliches Harz wird mit mehreren, vorzugsweise fl. Verb., die die Gruppe $H_2C=C<$ aufweisen, in Ggw. eines Katalysators u. gegebenenfalls eines Inhibitors copolymerisiert. Das Harz kann durch Monoalkohole, Monocarbonsäuren, gesätt., aliphat. oder durch aromat. Polycarbonsäuren modifiziert sein. Füllmittel u. dgl. können in üblicher Weise zugesetzt werden. Die nicht völlig auspolymerisierten Prodd. eignen sich bes. für Spritzguß. — Z. B. löst man monomeren Methacrylsäuremethylester in monomerem Vinylacetat derart, daß die Lsg. je 50% der beiden Bestandteile enthält. Dann vermergt man sie mit Diäthylglykol-Maleinsäure-Harz im Verhältnis 3:7 u. polymerisiert mit 0,2% Benzoylperoxyd bei 44° zu einer klaren, harten, farblosen Masse. — Viele weitere Beispiele. (F. P. 950 743 vom 1/8. 1947, ausg. 5/10. 1949. A. Prior. 30/12. 1938.)

DONLE. 7173

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Franklin A. Bent und Elbert A. Peterson, Berkeley, Calif., V. St. A., Herstellung von Tallölharzen. Man erhitzt einen polymeren Carbonsäureester eines β,γ -ungesätt. Alkohols, wie Allylalkohol, mit Tallöl auf 100–300°. (Can. P. 463 224 vom 21/8. 1944, ausg. 14/2. 1950. A. Prior. 23/10. 1943.)

PANKOW. 7177

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Ralph K. Iler, Cleveland, Heights, O., V. St. A., Herstellung flüssiger Alkylsilicone. Man hydrolysiert ein Monoalkyl- (z. B. Monobutyl)-trichlorsilan, indem man seine Lsg. in Ae. auf Eis gießt, trennt die entstandene äther. Silanollsg. ab, verdampft den Ae. u. behandelt das Silanol bei 20–30° im Hochvakuum, wodurch sich ein Silicon bildet. (A. P. 2 499 865 vom 11/10. 1947, ausg. 7/3. 1950.)

FABEL. 7189

Corning Glass Works, Corning, N. Y., übert. von: Rob Roy McGregor und Earl Leathen Warrick, V. St. A., Kondensation von Organosilicolverbindungen, deren KW-stoffreste an Silicium gebunden ist, u. in welchen weniger als drei KW-stoffreste enthalten sind, durch Behandlung mit BF₃ bei erhöhter Temperatur. — Methyltrioxyasilan wird in Ggw. von Oxalsäure hydrolysiert, u. nach dem Auswaschen der Säure wird das Methylsiliconhydrolyseprod. in Ggw. von BF₃ entwässert. (Can. P. 462 841 vom 1/11. 1943, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 5/10. 1942.)

F. MÜLLER. 7189

Corning Glass Works, Corning, N. Y., New York, übert. von: Rob Roy McGregor und Earl Leathen Warrick, V. St. A., Herstellung von polymeren Organosiliciumverbindungen. Man geht aus den polymeren Dimethylsiliconen, welche man z. B. durch Hydrolyse von Dimethyldiäthoxysilan erhält, u. behandelt diese mit 1–5 Gew.-% B₂O₃ unter polymerisierenden Bedingungen bei 100–250°, bis die Polymerisation eine Erhöhung der Viscosität bewirkt hat. Gegebenenfalls wird die Polymerisation bis zur Bldg. von kautschukartigen Prodd. durchgeführt. (Can. P. 462 842 vom 22/1. 1944, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 30/3. 1943.)

F. MÜLLER. 7189

Corning Glass Works, Corning, New York, N. Y., übert. von: Earl Leathen Warrick, V. St. A., *Herstellung von Organosiloxanen* durch partielle Kondensation von Methylsiloxan mit Trimethyläthoxysilan in Ggw. von Wasser. — Dimethyläthoxysilan wird mit überschüssigem W. in Ggw. von H₂SO₄ behandelt u. dabei hydrolysiert. Nach dem Abdestillieren der unterhalb 100° sd. Anteile wird Trimethyläthoxysilan zugegeben u. 1 Stde. bei 100° erhitzt. Man erhält ein Methylsiliconmischpolymerisat. (Can. P. 462843 vom 27/12. 1945, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 14/2. 1945.) F. MÜLLER. 7189

Dow Corning Corp., übert. von: Arthur J. Barry und John W. Gilkey, Midland, Mich., V. St. A., *Athylmethylpolysiloxane* von der Formel [C₂H₅(CH₃)SiO]_n, in der n eine ganze Zahl > 2 bedeutet. Bei n = 3–6 sind die Verb. noch destillierbar. Herst. durch Hydrolyse u. Polykondensation von Verb. des Typs CH₃(C₂H₅)SiX₂, wobei X Halogen oder eine Alkoxygruppe bedeutet. Z. B. werden 2400 (Teile) W. mit dem gleichen Vol. Ae. gemischt u. 1236 C₂H₅(CH₃)SiCl₂ langsam unter Rühren zugesetzt. Temp. < 20°. (A. P. 2 495 363 vom 31/7. 1948, ausg. 24/1. 1950.) FABEL. 7189

Cie. Française Thomson-Houston, Paris, Frankreich, James Narsden und Robert O. Sauer, V. St. A., *Herstellung von Organopolysiloxanen*. Man hydrolysiert Halogensilane (auch ihre Gemische), indem man sie mit einem KW-stoff oder einem asymm. Methylketon verd. u. die Lsgg. unterhalb 60°, vorzugsweise unterhalb 30°, jedoch ohne Eiskühlung, in W. gießt, das gegebenenfalls mit einem in W. nur teilweise lösl. Alkohol (n-Butyl-, Isobutyl-, n-Amyl-, sek.-Amyl-, tert.-Amylalkohol, Fuselöl, n-Hexanol, Methylisobutylcarbinol, Butyl-2-äthylcarbinol, Methylamylcarbinol usw.) vermengt ist. An Ketonen eignen sich Butanon, Pentanon-(2), Hexanon-(2), Methylisopropylketon; auch Äther mit mindestens 8 C-Atomen, z. B. Butyläther, sind brauchbare Lösungsmittel. — Die Prodd. zeichnen sich durch gutes Isoliervermögen u. beträchtliche Wärmebeständigkeit aus. — Z. B. löst man 150 g eines Gemisches von Halogensilanen, das 56,5 (Mol.-%) Dimethyldichlorsilan, 29 Methyltrichlorsilan u. 14,5 SiCl₄ enthält, in 100 g Toluol, rührt die Lsg. in 7 Min. in ein Gemisch, das durch Verrühren von 300 g Eis, 100 g W. u. 100 g n-Butanol erhalten wurde, rührt die M., deren Temp. auf 52° ansteigt, 5 Min. weiter, läßt absitzen, wäscht die obere Schicht dreimal mit je 100 cm³ W., filtriert u. gewinnt 189,5 g einer Lsg. von Silicon in Toluol, die keine Gelbdg. aufweist u. lange haltbar ist. Durch wiederholtes Eintauchen eines Glasgewebes in die Lsg. u. Erhitzen auf 200° erhält man eine hitzehärtbare Folie. — Weitere Beispiele. (F. P. 950 681 vom 30/7. 1947, ausg. 4/10. 1949. A. Prior. 21/8. 1942.) DONLE. 7189

Frank Joseph Sowa, V. St. A., *Herstellung von Organo-Si-Copolymeren*. Mindestens 2 verschied. Organo-Si-Verb. werden miteinander oder eine Organo-Si-Verb. wird mit einer Si-freien organ. Verb. unter Rückfluß bei Ggw. von W. kondensiert, wobei mindestens eine der Komponenten ungesätt. ist. Die Organo-Si-Verb. kann zunächst hydrolysiert u. dann mit einer anderen Verb. umgesetzt werden. Unter ungesätt. Verb. werden solche mit doppelter oder dreifacher Bindung oder mit dreiwertigem N-Atom verstanden. — 1 Mol. Allylalkohol (II) u. 1 Mol. Monoamyltrichlorsilan (I) werden 3 Stdn. unter Rückfluß auf 150° erhitzt u. das entstehende viscos. Öl bei 200° zu einem festen Harz polymerisiert. — Weitere Beispiele für die Copolymerisation von 1/2 Mol. Butadien u. 1 Mol. Triäthylmonochlorsilan in Ggw. von 1 Mol. bei 300° im Autoklaven; von 40,3 g Harnstoff u. 78,6 g I; von je 1 Mol. Ricinusöl u. Monoamyltriäthoxysilan bei 100° am Rückfluß; von je 1 Mol. Methallyltrimethoxysilan (III) u. Toluol bei 100° im Autoklaven zu einer fadenziehenden M.; von wss. Äthylcelluloseemulsion mit Dicrotonyldichlorsilan; von äquimol. Mengen Phenol u. Dibutenyldichlorsilan; von II u. III, usw. — Verwendung als Zusätze zu Schmiermitteln, für die Herst. von Fasern, Filmen, Schläuchen, zum Überziehen von Textilien, Papier, Leder, als Bindemittel für Pigmente usw. in Tinten u. Druckpasten, als Klebmittel, elektr. Isoliermittel, Kautschukersatzstoffe, Antioxydantien usw. (F. P. 950 853 vom 2/8. 1947, ausg. 10/10. 1949. A. Prior. 29/5. 1940.) DONLE. 7189

Westinghouse Electric Corp., V. St. A., übert. von: Leo Joseph Berberich und Droille E. Anderson, *Plastizieren von Polysiloxanen*, die beträchtliche Mengen von Phenylgruppen enthalten, durch Zusatz von 1–50 Gew.-% eines hydrierten Terphenyls (I). Man verwendet z. B. ein niedrig polymeres Phenylmethyl- oder Phenyläthylpolysiloxan mit 25 Gew.-% I (in Petroleum vom Kp. 135–147° gelöst) zum Imprägnieren von Glasfasern u. -gewebe, das vorher mit pflanzlichen Ölen oder Stärke geschmiert u. nach vorbereiteter Imprägnierung zur Entfernung des Schmiermittels u. Verharzung des Polysiloxans auf höhere Temp. geheizt wird (300–320°); Asbestgewebe, Glimmerplättchen, können ebenso imprägniert werden. Man erhält Isolierbänder, die sich zur Isolierung von Leitern in Dynamos eignen. Man kann aus den fl. Polysiloxan-I-Mischungen auch durch Gießen u. 2std. Heizen bei 200° gehärtete Platten herstellen. Man behandelt Glasgewebe

z. B. mit 10 (Gew.-%) einer Mischung aus 75% Phenylmethylpolysiloxan u. 25 I u. dann mit einer Mischung aus 75 eines Phenylmethylpolysiloxans mit dem Verhältnis R/Si = 1,5 (R = gleiche Zahl Phenyl- u. Methylgruppen) u. 25 I. (F. P. 954 975 vom 30/10. 1947, ausg. 4/1. 1950. A. Prior. 30/10. 1946.) PANKOW. 7189

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

W. Kopaczewski, *Physikalisch-chemische Untersuchung des Latex von Euphorbia dendroides*. Beschreibung der Pflanze u. Unters. ihres Milchsafte. Dieser enthält u. a. nur 2,8% Kautschuk-KW-stoff, koaguliert durch Erschütterung, ist gegen Chemikalien aber ziemlich beständig. (Rev. gén. Caoutchouc 27. 215—16. April 1950.) OVERBECK. 7222

N. C. H. Humphreys und W. C. Wake, *Struktur des vulkanisierten Latex*. Unters. von Filmen aus vulkanisiertem Latex des Handels, von getrocknetem frisch vulkanisiertem Latex u. nach dem Trocknen vulkanisiertem Latex. Feststellung der Zugfestigkeit, Dehnung, Best. des gebundenen S u. der Farbe des vulkanisierten Latex. (I. R. I. Trans. 25. 334—45. Febr. 1950.) FRANZ. 7226

C. M. Blow und R. I. Wood, *Mastizieren und Mischen von Naturkautschuk in sauerstofffreier Atmosphäre*. Rohkautschuk wird beim Mastizieren in Abwesenheit von O₂ weniger abgebaut als in Ggw. von Luft. Die Verss. wurden in der Kälte, bei 100° u. 142° durchgeführt; der Grad des Abbaus wurde an einem MONNEY-Viscosimeter gemessen. Mercaptobenzthiazol u. o.o'-Dibenzamidodiphenylsulfid sind nur in Ggw. von O₂ wirksam. Die physikal. Eigg. der Vulkanisate aus den in N₂- u. O₂-Atmosphäre hergestellten Kautschukmischungen werden verglichen. Ferner wurden Mischungen, die Benzthiazylsulfid, Mercaptobenzthiazol, Diphenylguanidin, N-Cyclohexyl-2-benzthiazolsulfenamid, Tetramethylthiuramdisulfid als Beschleuniger enthalten, in der gleichen Weise untersucht. (I. R. I. Trans. 25. 309—27. Febr. 1950.) FRANZ. 7226

Henry Peters, *Hartkautschuk*. Die frühere Literaturzusammenstellung für 1946 u. 1947 von F. S. MALM (C. 1949. II. 1242) wird für das Jahr 1948 ergänzt u. die einschlägige Literatur zusammengestellt. (Ind. Engng. Chem. 41. 2138—39. Okt. 1949. Murrey Hill, N. J., Bell Telephone Laboratories, Inc.) OVERBECK. 7228

L. M. Welch, J. F. Nelson und H. L. Wilson, *Der Einfluß der Diolefin-Type und -konzentration auf die Eigenschaften von Butylkautschuk*. Inhaltlich ident. mit der C. 1949. II. 924 referierten Arbeit. (Ind. Engng. Chem. 41. 2834—40. Dez. 1949. Linden, N. J., Esso Laboratories, Standard Oil Development Company.) PANKOW. 7236

Herman Mark, *GR-S-Kautschuk und Ruß*. Normaler GR-S-Kautschuk u. sogenannter Kaltkautschuk werden miteinander verglichen. Ferner wird die Wrkg. von verschied. Rußtypen in Mischungen mit Kaltkautschuk untersucht u. gefunden, daß die O₂-reicheren akt. Gasruße im Gegensatz zu Naturkautschukmischungen hierin weniger verstärkend wirken als die O₂-armen Ofenruße (furnace blacks). (Rev. gén. Caoutchouc 27. 214—15. April 1950.) OVERBECK. 7236

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: **Robert M. Thomas**, Union, N. J., und **William J. Sparks**, Cranford, N. J., V. St. A., *Tiefemperaturpolymerisation von ungesättigten Verbindungen wie Isobutylene*, auch mit geringen Diolefinzusätzen, wie Isopren, mit 1—5 Voll. eines gesätt., indifferenten aliphat. Lösungsm., wie Methylchlorid, bei —10 bis —150° im geschlossenen Gefäß, wobei die Mischung mit über 500 Umdrehungen pro Min. mit einem Rührer bestimmter Größe gerührt u. ein FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator in solchem Strom zugesetzt wird, daß die ungesätt. Verb. in 5—60 Min. zu einem körnigen nicht klebenden Polymeren umgewandelt wird. (Can. P. 463 452 vom 23/3. 1943, ausg. 28/2. 1950. A. Prior. 27/5. 1942.) PANKOW. 7237

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: **John D. Calfee**, Westfield, N. J., **Robert M. Thomas**, Union, N. J., und **Paul J. Flory**, Cranford, N. J., V. St. A., *Tiefemperaturpolymerisation von Isobutylene* oder dessen Mischungen mit geringeren Mengen von *Butadien*, *Isopren* oder *Dimethylbutadien* bei —10 bis —164°. Man läßt das kalte Monomere durch eine Düse mindestens 2 Fuß abwärts fallen u. spritzt in der Düse eine Lsg. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators unter Druck ein, so daß beide Teile sich beim Fallen mischen u. das Monomere polymerisiert wird. Man verflüchtigt nun nicht polymerisiertes Material. (Can. P. 463 454 vom 10/9. 1943, ausg. 28/2. 1950. A. Prior. 16/6. 1943.) PANKOW. 7237

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: **John H. Bannon**, Union, N. J., V. St. A., *Gefäß für Tiefemperaturpolymerisation von Isobutylene* bei —10 bis —136° mit FRIEDEL-CRAFTS-Katalysator. Es besteht aus einem oder mehreren konzentriert. ineinander angebrachten Rohren, die oben u. unten abgeschlossen sind. Das innere Rohr dient als Reaktionsgefäß, in dem ein Rührer für starke Mischung sorgt u. je 1 Zuleitung

für Isobutylen u. Katalysator in die Mischzone führt. Ein Überlauf läßt die Mischung aus Polymeren u. unpolymerisierter Fl. in einen Raum mit W. fließen. (Can. P. 463 453 vom 8/4. 1943, ausg. 28/2. 1950. A. Prior. 26/6. 1942.) PANKOW. 7237

Standard Oil Development Co., Del., übert. von: Francis P. Baldwin, Woodbridge, N. J., V. St. A., *Aufarbeitung vulkanisierter Polymerisationsprodukte*. Zur Aufarbeitung oder „Devulkanisierung“ von Polymerisaten, die aus Isobutylen (z. B. 97,5 Teile) in Verb. mit Polyolefinen (z. B. 2,5 Teile), wie Cyclopentadien, Isopren u. Butadien, hergestellt u. anschließend vulkanisiert worden sind, werden diese zerkleinert u. in Ggw. von H₂S oder Hydriden anderer Elemente der 5. oder 6. Gruppe mehrere Stdn. auf Temp. von ca. 120—175° erhitzt. Das so erhaltene Material kann in üblicher Weise wieder vulkanisiert u. verarbeitet werden, zweckmäßig in Mischung mit frischem Polymerisat. (A. P. 2 493 518 vom 7/8. 1945, ausg. 3/1. 1950.) FABEL. 7237

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

R. W. Moncrieff, *Der toxische Faktor in mit NCl₃ behandeltem Mehl. Schritte, die zu seiner neuerlichen Isolierung führten*. Mit NCl₃ (Agene) behandelte Mehle enthalten einen tox. Faktor, der bei Hunden u. anderen Tieren epilept. Erscheinungen hervorruft. Eine Wrkg. auf den Menschen konnte nicht festgestellt werden, wenn auch Idiosynkrasien u. leichte nervöse Störungen damit zusammenhängen können. Vf. gibt eine Literaturübersicht über neuere Arbeiten, wonach es sich bei dem tox. Faktor um eine dem Methionin nahestehende Verb. von der Bruttoformel C₅H₁₂O₃N₂S u. dem Mol.-Gew. 200 handelt, die in krist. Form sowohl aus behandeltem Mehl als auch aus mit NCl₃ behandeltem Zein erhalten werden konnte. In USA u. Canada ist NCl₃ zugunsten von ClO₂ in der Mehlbehandlung ausgeschaltet, in England ist der gleiche Wechsel vorgesehen. (Chem. Age 62. 436—40. 25/3. 1950.) GRAU. 7670

Hermann Ohler, *Backmarmeladen unter Berücksichtigung der Stärkesirupverwendung dem Verbrauch angepaßt*. Inhalt ident. mit der C. 1950. II. 240 referierten Arbeit. (Ind. Obst- u. Gemüseverwert. 35. 88. 23/3. 1950.) SCHINDLER. 7702

H. Schwerdt, *Pökelhilfsmittel Kristallpur. Ein deutsches Erzeugnis. — Dem Rohrzucker überlegen. — Zuverlässig und zulässig*. Kristallpur enthält 17% Glucose, 30% Maltose, 50,5% Dextrin u. 2,5% Wasser. (Wiss. Prax. Fleischwirtsch. 2. 85—86. April 1950. Braunschweig.) LIEBNER. 7750

Maurice Ney, *Bericht über eine kennzeichnende Substanz für verdünnte Räucheröle*. Zur Unterscheidung der mit Räucheröl (I) behandelten von geräucherten Lebensmitteln wird der Zusatz eines Mn-Salzes zu I empfohlen. I wurde durch trockene Dest. von Holz u. anschließende Reinigung mit Äthylacetat gewonnen u. nach Zusatz von 1 g MnCl₂ auf 100 g I als 2% ig. wss. Lsg. (Fumöl) zur Behandlung von Lebensmitteln verwendet. Das Mn wurde in der Asche bestimmt. (Ann. Falsificat. Fraudes 42. 421—25. Okt.-Dez. 1950. Metz, Labor. Municipal.) BALLSCHMIEDER. 7750

M. Podlegajew, *Ein neuer technologischer Prozeß zur Gewinnung von Eimelange*. Die Eier werden 5—7 Sek. durch W. von 95—100° sterilisiert. Nach Abtrennung der Schalen wird die Eimasse bei 58—60° oder nach Zusatz von 0,8% Kochsalz bei 65—67° 1 Min. lang pasteurisiert, auf 8° abgekühlt u. in Dosen bei —6 bzw. —8 bis —10° gelagert. (Мясная Индустрия СССР [Fleisch-Ind. UdSSR] 21. Nr. 1. 37—39. Jan./Febr. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Geflügelwirtsch.) KBAFT. 7754

Je. Runow, *Milchkühlung und ihre Mikroflora*. Vf. untersuchte die Entw. der Mikroflora in der Milch gleich nach dem Melken, wobei in einem Falle die Milch ohne Anwendung von Kühlmitteln allmählich, in den anderen Fällen durch Kühlmittel schnell auf 12—7 u. 25—16° herabgekühlt wurde. Ungeachtet dessen, daß bei Anwendung von Kühlmitteln die Milch stärker infiziert sein konnte, war das Ansteigen der Bakterienzahl hierbei um das Vielfache geringer als bei der allmählichen Abkühlung ohne Anwendung von Kühlmitteln. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 11. Nr. 1. 18—20. Jan. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. der Käseind.) R. RICHTER. 7756

G. A. Cox und **H. R. Whitehead**, *Chemische Entkeimung von Milchwirtschaftsgeräten. Die bakterientödtende Wirkung von Chlor in Gegenwart von Protein*. (J. Dairy Res. 16. 327—33. Dez. 1949. New Zealand, Palmerston North, Dairy Res. Inst.) LIEBNER. 7756

C. von Patow, *Untersuchungen über Ursachen und Umfang der Schwankungen des Milchfettgehaltes*. Die über 10% Relativwert liegenden Schwankungen sind in erster Linie auf Wetter u. Fütterung zurückzuführen. (Züchtungskunde 21. 218—22. April 1950. Hohenheim.) LIEBNER. 7756

A. M. El-Sokkary und H. A. Hassan (vgl. hierzu C. 1950. II. 833), *Der Lactose- und Chloridgehalt in ägyptischer Kuh- und Büffelmilch*. Die Unters. zeigten, daß Büffelmilch mehr Lactose (I) (4,71%) u. weniger Chloride (II) (0,0765%) als Kuhmilch (4,87 u. 0,0649%) enthält. Die Best. von I erfolgte nach der gravimetr. Meth., die von II nach der Digestionsmethode. (Analyst 75. 143—46. März 1950. Cairo, Fouad I. Univ., Fac. Agric., Dairy Dep.)

BALLSCHMETER. 7756

W. Sacharowa, *Eine Bestimmungsmethode des Fettgehaltes in Gefrorenem*. In einem 50—100 cm³-Becherglas werden 5 g Sahneneis abgewogen, mit 10 cm³ H₂SO₄ (1,5) versetzt u. auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lsg. der Eiweißstoffe erwärmt. Hierauf wird der Inhalt in ein Butyrometer gebracht, mit 1 cm³ Amylalkohol versetzt, geschüttelt u. 3mal zentrifugiert, wobei zwischen jedem Zentrifugieren des Butyrometers 5 Min. auf 65° auf dem Wasserbade erwärmt wird. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 11. Nr. 1. 41. Jan. 1950. Iwanowo, Fabrik für Milchverarbeitung.) R. RICHTER. 7820

Paul Bruger, *Untersuchung von Nitritpökelsalz*. Ein aliquoter Teil einer 20% ig. Lsg. von Nitritpökelsalz in W. wird aus einer Bürette in genau 10 cm³ 0,1n KMnO₄-Lsg. bei 50° gegeben, die einige cm³ H₃PO₄ u. eine passende Menge W. enthält. Die Nitritpökelsalzlsg. wird bis zur Entfärbung unter kräftigem Umschwenken zugegeben. 1 cm³ 0,1n KMnO₄-Lsg. = 0,00345 g NaNO₂. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 30. Febr. 1950. Staßfurt.)

GRAU. 7842

A. Winogradow, *Eine Vorrichtung für die Labprobe bei Milch*. Beschreibung der Vorr. u. der Arbeitsweise. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 11. Nr. 1. 36—37. Jan. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. der Käseind.) R. RICHTER. 7848

F. Förg, *Reduktaseprobe und Haltbarkeit pasteurisierter Milch*. Die Reduktaseprobe liefert bei der Prüfung pasteurisierter Milch hinsichtlich Haltbarkeit nur dann ein brauchbares Ergebnis, wenn die Milchprobe einer Vorincubation unterworfen wird, zweckmäßig bei 18° während 18—24std. Lagerung. (Süddtsch. Molkerei-Ztg. 71. 526—27. 21/4. 1950. Nürnberg.)

LIEBNER. 7848

R. W. Sutton, J. Markland, A. Barraclough und W. B. Chapman, *Untersuchungen zur Bestimmung und über die Veränderungen der Milchzusammensetzung*. 1. Mitt. *Die Bestimmung des Gefrierpunktes nach Hortvet*. Vff. verweisen auf die Schwierigkeiten der Gefrierpunktsbest. nach J. HORTVET (Ind. Engng. Chem. 13. [1921.] 198). Bestimmungsfehler, die teilweise apparaturbedingt sind, werden durch eine genaue Kontrolltechnik, bes. bei der Standardisierung der Thermometer mit 7- u. 10% ig. Zuckerlsg., weitgehend ausgeschaltet. (Analyst 75. 42—49. Jan. 1950. Derby, Cuntly Labor.) BALLSCHMETER. 7848

R. M. Dolby, *Eine Bürette zur Schnelleinstellung von Gerber-Butyrometern*. (J. Dairy Res. 16. 334—35. Dez. 1949. New Zealand, Palmerston North, Dairy Res. Inst.)

LIEBNER. 7848

A. K. R. McDowell, *Die Bestimmung von Vitamin A in Butter. Eine kritische Untersuchung der Methoden*. Das LOVBOND-Tintometer ist zuverlässiger als das PULFRICH-Photometer oder das SPEKKER-Absorptiometer für die Best. der Blaufärbung bei dem CARR-PRICE-Test des unverseifbaren Butterfettrückstandes. Beim BECKMAN-Spektrophotometer wurde Vitamin A in unverseifbaren Rückständen des Butterfetts an der Stärke der Absorption bei 325 m μ bestimmt. Vff. gibt Umrechnungsformel. Ein Vgl. der Bestimmungen des Vitamin A-Geh. der Butterfettproben durch den CARR-PRICE-Test u. durch die direkte spektrometr. Meth. ergibt eine leidlich gute Übereinstimmung zwischen beiden Werten. (J. Dairy Res. 16. 348—55. Dez. 1949. New Zealand, Palmerston North, Dairy Res. Inst.)

LIEBNER. 7849

M. Lurje, *Zur Frage der Berechnung des Fettgehaltes im Käse*. Vi. regt an, die Berechnung des Fettgeh. im Käse nicht auf die Trockensubstanz, sondern auf die Gesamtmenge des Käses zu beziehen. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 11. Nr. 1. 25—27. Jan. 1950.)

R. RICHTER. 7850

H. W. Berkhout und N. Goossens, *Über eine Bestimmung des Kupfers mit Schwefelkohlenstoff und Triäthanolamin in Mischfuttern*. Zur quantitativen Best. geringer Mengen Cu in Mischfuttern wird das Cu in schwach saurer Lsg. mit CS₂ u. Triäthanolamin zu einem gelb gefärbten Komplex umgesetzt, dessen Farbstärke photoelektr. gemessen wird. Der störende Einfl. von Fe wird mittels (NaPO₃)₆, der Einfl. von Mn mittels N₂H₄·H₂SO₄ aufgehoben. Mengen bis zu 3 CaCO₃, 3 P₂O₅, 1 Fe, 1 Mn, 1 Mg u. 0,1 Al stören nicht. Die Farbstärke des entsprechenden Co-Komplexes beträgt $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{8}$ der des Cu-Komplexes. Im allg. werden die durch Co hervorgerufenen Störungen zu vernachlässigen sein. (Chem. Weekbl. 46. 166—68. 18/3. 1950. Maastricht, Rijkslandbouwoefficiation.)

WESLY. 7856

Gunnar Agren, *Mikrobiologische Bestimmung von Aminosäuren in Futtermitteln*. 1. Mitt. 8 gebräuchliche tier. Futtermittel (3 Sorten Fleischmehl, gelbe Süßlupine, Feldbohne, Kartoffel, Hafer, Gerste) wurden hinsichtlich ihres Geh. an 18 möglichen Amino-

säuren mit Hilfe mikrobiol. Methoden untersucht. Zum Vgl. herangezogene neuere Literaturangaben über mikrobiol. durchgeführte Analysen ähnlicher Stoffe stimmen weitgehend mit den erhaltenen Ergebnissen überein. (Acta chem. scand. 3. 931—38. 1949. Uppsala, Univ., Dep. of Med. Chem.) K. F. MÜLLER. 7856

Franz Josef Wagner, Wien, Oesterreich, *Konservierung von Nahrungsmitteln*. Die geschlossenen Konservengefäße mit den eingefüllten Nahrungsmitteln werden auf einem Transportband intermittierend zwischen den nach außen abgeschirmten u. schwenkbaren Elektroden eines Ultrakurzwellensenders hindurchgeführt. Die Elektroden berühren die Gefäße während der elektr. Einw. u. geben sie dann wieder frei. (Oe. P. 165 697 vom 12/5. 1948, ausg. 11/4. 1950.) OVERBECK. 7635

Wisconsin Malting Co., Milwaukee, Wisc., übert. von: Victor L. Ehrlic, New York, N. Y., V. St. A., *Einweichverfahren für Getreidekörner*. Zur Erhöhung der Löslichkeit der Eiweißstoffe. Die Getreidekörner werden gut gereinigt u. in so viel Fl. eingeweicht, als zur völligen Wasserabsorption notwendig ist. Die Fl. besteht aus W. mit einem Zusatz von proteolyt. Enzymen, vorzugsweise *Papain* (I) u. einem Puffersalz zur pH-Regulierung. Z. B. werden 100 lbs Hartweizen in 15 gallons W., enthaltend 0,3 lbs I, 23 Stdn. bei 15° u. bei pH 6,05 gewicht (A. P. 2 494 544 vom 1/8 1944, ausg. 17/1. 1950.) KRANZ. 7665

Michigan State Board of Agriculture, übert. von: Stephen T. Dexter, East Lansing, Mich., V. St. A., *Vorbereitung von Puffmais*. Die Maiskörner werden durch Lagerung in geschlossenen Behältern bei einer konstanten relativen Luftfeuchtigkeit von 75% auf einen für Puffzwecke bes. günstigen Wassergeh. von ca. 14, vorzugsweise 13,2—13,7% gebracht. Die Luftfeuchtigkeit wird durch gesätt. NaCl-Lsg., die aber mit den Körnern nicht in Berührung kommen darf, reguliert. (A. P. 2 497 399 vom 13/9. 1946, ausg. 14/2. 1950.) KRANZ. 7687

National Distillers Products Corp., Va., übert. von: Gordon B. Nickol, Cincinnati, O., V. St. A., *Verarbeitung von konservierten Kirschen*. In Ca-Bisulfidlg. (I) aufbewahrte Kirschen werden von der I befreit u. in eine I eingelegt, die nach dem Verf. des A. P. 2 494 257; C. 1950. II. 718 zur Entfernung der Ca-Ionen mit einem H-Ionenaustauscher behandelt u. zur Entfernung des SO₂ auf 50—55° erhitzt wurde. Zur Einstellung des gewünschten Zuckergeh. wird Zuckersirup zugegeben. Nach dem Abfüllen aus Flaschen wird 30 Min. bei 77° pasteurisiert. — Vorrichtung. (A. P. 2 494 258 vom 14/7. 1948, ausg. 10/1. 1950.) KRANZ. 7689

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

R. Jacquemain, J. Berger und G. Betant, *Beitrag zum Studium der Schwefelung von Leinöl*. Die Geschwindigkeit der Aufnahme von elementarem S durch Leinöl wird bei 130—135° unter CO₂-Atmosphäre untersucht, indem zu einer Ölprobe nacheinander gleiche S-Mengen (1% der Ölmenge entsprechend der Löslichkeit von S in heißem Leinöl) zugesetzt u. jeweils die Endpunkte der S-Aufnahme an Hand der Auskristallisation des S in erkalteten Probetropfen mkr. festgestellt werden. Die Aufnahmegeschwindigkeit hängt von Herkunft u. Vorbehandlung des Öles ab. H₂S-Entw. wird nicht beobachtet; es handelt sich also um eine reine Additionsreaktion. Nach einer Aufnahme von ziemlich genau 4 Atomen S pro Mol Triglycerid geht das Öl in einen sehr viscosen Zustand über, der eine weitere Unters. der Rk. unmöglich macht. Die Rk. zeigt Autokatalyse in Übereinstimmung mit der von JACQUEMAIN u. BERGER (C. 1947. 1174) aufgestellten Theorie für chem. Rkk. mit polaren Reaktionsprodukten. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 32—33. Jan./Febr. 1950. Besançon, Ecole de Chim.) REITZ. 7894

A. Crossley und T. P. Hilditch, *Konstitution und Eigenschaften einer im Stillingia-Öl anwesenden konjugierten Diensäure*. Das von HILDITCH (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 32. [1949.] 18) beobachtete Vork. von *n-Decadien-(2,4)-säure* (I) in dem ungesätt. fetten Öl aus Samen von *Sapum sebiferum* Roxb. wird durch Isolierung von I-Methylester u. dessen Rkk. bewiesen. Bei der Hydrolyse mit Alkali entwickelte der Ester eine intensiv gelbe Farbe, wahrscheinlich durch Autoxydationsprodd. hervorgerufen. Ester wie Säure sind gegen Luft-O₂ äußerst empfindlich. Der reine Ester nahm bei der Vollhydrierung mit RANEY-Ni bei 110° glatt 2 Mol H₂ auf. Hydrolyse des Hydrierungsprod. führte zu *n-Decansäure*. Oxydation des reinen Dienesters in Aceton mit KMnO₄ ergab *n-Hexansäure*, so daß der ursprünglichen Diensäure die Struktur I zukommt. Vff. fanden im UV-Spekt. bei 260 m μ für die Säure, bei 264 m μ für den Ester, ein Maximum, das auf die Ggw. dieser ungewöhnlichen Säure hinwies u. darin der homologen Sorbinsäure ähnelt. Bei Halbhüdrierung des Methylesters wurden erhalten: Je 15% unveränderter u. gesätt. Ester, 40% *Decen-(3)-säureester* u. 30% *Decen-(2)-säureester* + *Decen-(4)-säureester*. Die Hydrierung ist also weitgehend selektiv, da über die Hälfte des H₂ in 1,4-Stellung addiert wurde.

Auf Selektivität der Katalysatoren in Beziehung zu ihrer Natur beim Angriff auf konjugierte Systeme wird hingewiesen (FARMER u. HUGHES, C. 1934. II. 1609; 1935. II. 2195).

Versuche: *Decadien-(2.4)-säure* (I). Durch vorsichtige Verseifung von *Stillingia*-Öl mit alkoh. KOH in geringem Überschuß, Überführung der aus den Seifen erhaltenen Säuren in die Methylester mit CH₃OH in Ggw. von H₂SO₄ u. mehrfach fraktionierte Dest. bei 0,2 mm wurde *I-Methylester*, C₁₁H₁₈O₂, erhalten, Kp._{0.2} 86°; $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 1317$ bei 264 μ . — Hydrierung von *I-Methylester* mit RANEY-Ni bei 110° u. nachfolgende Verseifung gab *n-Decansäure*, C₁₀H₂₀O₂, F. 31—31,5°; *p-Toluidid*, F. 76,5°; *p-Bromphenacyl-ester*, F. 67—67,5°. — Bei der Oxydation von *I-Methylester* in Aceton mit KMnO₄ wurde hauptsächlich *n-Hexansäure* (II) erhalten; *p-Toluidid*, F. 74,5—75,5°; *p-Bromphenacyl-ester*, F. 70,5—71,5°. — Hydrierung von *I-Methylester* mit RANEY-Ni bei 110° bis zur Aufnahme von 1 Mol H₂, Fraktionierung des erhaltenen Gemisches u. Oxydation mit KMnO₄ in Aceton gab II, *n-Heptansäure* u. *n-Octansäure*, woraus auf die Mengenverhältnisse der bei der Halbhdyrierung erhaltenen verschied. Decansäuren neben unveränderter Diensäure u. völlig hydrierter Säure geschlossen werden kann. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3353—57. Dez. Liverpool, Univ.) FREESE. 7894

William P. Utermohlen jr. und Mary E. Ryan, *Bewertung von Reinigungsmitteln für die Textilwäsche*. Vf. haben versucht, den Reinigungsgrad eines angeschnitzten Baumwollstoffs durch Messung der Lichtreflektion am schmutzigen u. am gewaschenen Stück zu messen. Während dies Verf. für Schmutz auf C-Basis anwendbar ist, bewährte es sich nicht bei Anschmutzung mit Eisenoxydpigment. Die opt. Meth. unter Benützung der Formel nach MUNK-KUBELKA (1931) war hier nicht brauchbar. Die chem. Best. des auf dem gewaschenen Stück verbliebenen Fe-Oxyds gab viel bessere Ergebnisse. (Ind. Engng. Chem. 41. 2881—87. Dez. 1949. Charlottesville, Va., Inst. of Textile Technol.)

FRIEDEMANN. 7912

Karl M. Wilbur, Frederick Bernheim und O. W. Shapiro, *Die Thiobarbitursäure als Nachweisreagens für die durch verschiedene Agenzien verursachte Oxydation ungesättigter Fettsäuren*. Bei der nicht katalysierten bzw. katalysierten (durch UV-Bestrahlung, Ascorbinsäure, Cystein, Glutathion) Oxydation von ungesätt. Fettsäuren wird eine noch unbekannte Verb. gebildet, die beim Erhitzen mit *Thiobarbitursäure* (I) in Trichloroessigsäurelsg. zu orangefarbenen Färbungen führt. Die Farbe wird in einem Elektrophotometer nach FISHER (Filter 525 B) in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen ausgewertet. Methylolinolenat reagiert am stärksten, noch 0,2 γ sind nachweisbar. Die schwächere Rk. von Linolensäure wird auf anwesende Spuren von Linolensäure zurückgeführt. Methylarachidonat liefert die Farbe nur nach UV-Belichtung. Öl- u. Stearinsäure verhalten sich negativ. Von den Farb-Rkk. gewisser aliph. Aldehyde u. Zuckerarten mit I ähnelt die der Glyoxylsäure am meisten derjenigen mit Linolensäure. Die Haut der Maus sowie der menschliche Schweiß liefern ebenfalls positive Rk., die durch UV-Bestrahlung verstärkt wird. (Arch. Biochemistry 24. 305—13. Dez. 1949. Durham, N. C., Duke Univ., Med. School, Dep. of Zoology and Dep. of Physiol. and Pharmacol.) TÄUFEL. 7936

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

F. A. Abadie, *Über die Grünfärbung des Holzes unter dem Einfluß von Säuren und ihr Zusammenhang mit Lignin-Cellulose-Bindungen*. Die lange bekannte anfängliche Grünfärbung von Holzmehl mit konz. Säure, bes. HCl, die nach HAGGLUND u. BJÖRKMAN durch Rk. mit dem Lignin-Kohlenhydrat-Komplex im Holz zu deuten ist, stellt Vf. in Parallele zu den Eigg. von Halbstoffen nach dem Mono- oder Bisulfitverfahren. Je weniger aufgeschlossen ein solcher Stoff ist, umso stärker u. länger färbt er sich grün, wobei Pappel u. Aspe sich sehr rasch u. nur kurzzeitig färben, Nadelholzstoffe wesentlich länger u. smaragdgrün. Ö. BRYDE u. B. RÅNBY (Svensk Papperstidn. 50. [1947.] 34) hatten bei Halbstoffen gefunden, daß deren Nitrate mitunter nicht völlig acetonlös. sind, u. zwar gehen Acetonunlöslichkeit u. Grünfärbung parallel. Halbstoffe, deren Nitrate mehr als 15—20% Acetonunlösliches enthalten, werden deutlich grün, solche unter 15% nur olivgrün, während völlig acetonlös. Nitrate Zellstoffen entsprechen, die mit Säure sofort braun werden. (Norsk Skogind. 3. 290—94. Nov. 1949. Oslo, Forschungsinst. der Papier-Industrie.) BORCHERS. 7952

E. Ott, *Die Beziehung zwischen dem physikalischen Verhalten und der chemischen Struktur von Cellulosederivaten*. Vf. behandelt im Rahmen einer Übersichtsarbeit die Abhängigkeit von Feuchtigkeitsaufnahme, Erweichungspunkt, Reißfestigkeit, Quellung u. Löslichkeit von Cellulosederiv. von der Art, der Größe u. der Verteilung der Substitutionsgruppen. Die in bestimmten Grenzen lineare Abhängigkeit der Reißfestigkeit von Cellulosederiv. vom Polymerisationsgrad wird auf VAN DER WAALSche Kräfte

zurückgeführt, allg. die Wrkg. von zwischenmol. Kräften u. Hauptvalenzkräften gegeneinander abgewogen. Theoret. Überlegungen über die Wrkg. von Weichmachern werden angeschlossen. Vf. stützt sich auf neuere Literaturangaben u. eigene frühere Arbeiten. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 327—36. Nov. 1949. Wilmington, Del., USA, Forschungsabt. der Hercules Powder Comp.) ROSSOW. 7970

F. T. Peterson, *Fortschritte in dem Stoffbereitungssystem bei der Papierfabrikation*. Überblick über die Herst. von Papier mit besonderen Eigw. vom Standpunkt der mechan. Stoffbearbeitung aus. — 17 Abbildungen. (Paper-Maker Brit. Paper Trade J. 119. 264—73. April 1950.) FRIEDEMANN. 7976

August Noll, *Über die Wasser-, Wasserdampf- und Fettdurchlässigkeit glatter und gefalteter Papiere*. Die Prüfung von Papieren u. Folien auf W., Wasserdampf- u. Fettdurchlässigkeit darf nicht nur in glattem Zustand erfolgen. Werden gefaltete u. geknickte Stellen der Beanspruchung unterworfen, so steigt die Durchlässigkeit, die im glatten Zustand prakt. Null war, stark an (Tabellen). Vf. schlägt vor, die Muster in Zukunft glatt u. nach 3facher Kreuzfaltung zu prüfen. (Wbl. Papierfabrikat. 78. 244—46. Mai 1950.) ROSSOW. 7984

Karl Braun und Gerd Krause, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren in der Sulfitablauge, berechnet als Essigsäure*. Die Extraktionsmeth. nach DOERING (C. 1944. I. 197) wurde abgeändert, u. die Ergebnisse wurden mit einer neuen Meth., die auf der Trockendest. beruht, verglichen, einer Meth., die sich durch Schnelligkeit u. Billigkeit der Ausführung auszeichnet. Die Ablauge wird bei 130° zur Trockene abdest., u. im Destillat werden die hinübergetriebenen organ. Säuren neben SO₂ bestimmt. Der Ablauge wird vor dem Abdestillieren, um den CO₂-Geh. möglichst niedrig zu halten, Chloramin zugesetzt. Das Destillat wird mit JK-Stärkelsg. versetzt u. mit n/10 Chloramin bis zur bleibenden Blaufärbung titriert, die durch zwei Tropfen n/10 Na₂S₂O₃-Lsg. zum Verschwinden gebracht wird. Anschließend wird dann unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolrot mit n/10 NaOH bis zur Rotfärbung titriert. Um Differenzen hinsichtlich der Ergebnisse bei der Ablauge gekippter Fichtenkocher auszuschalten, wurden die Ablaugen vor der Dest. durch Neutralisation (H₂SO₄) mit Ba(OH)₂ auf pH 2,3 gebracht. Die genaue Arbeitsweise sowie die zur Analyse verwendete App. werden beschrieben. (Papier 4. 44—49. Febr. 1950.) P. ECKERT. 8006

Palestine Potash Ltd., übert. von: Rudolf Bloch, Paul Goldsmith und Isaac Schnerb, Jerusalem, und Kurt Goldsmidt, Tel Aviv, Palestina, *Bleichen von Cellulosefasern*. Man bleicht Cellulosefasern in einem wss. Hypochloritbade in Ggw. eines Bromids, von elementarem Br oder eines Bromid-Hypochromit-Gemisches oder man verwendet ein Bleichbad, welches man durch Rk. von elementarem Cl u. elementarem Br mit einer wss. Suspension von Ca(OH)₂ herstellt. (Can. P. 463 254 vom 8/8. 1945, ausg. 14/2. 1950. Pal. Prior. 31/10. 1944.) RAETZ. 7955

Wood Conversion Co., St. Paul, übert. von: Henry E. Walter, Cloquet, Minn., V. St. A., *Herstellung von Faserstoffen aus Lignocellulose*. Man erhitzt Lignocellulose (I) bzw. Holz in Abwesenheit einer Suspendier-Fl. (W.) in einer Dampfatmosfera bei einer Temp. von über 212° F, bei welcher I plast. wird, u. zersert gleichzeitig die plast. I auf mechan. Wege durch Reiben oder Pressen u. verleiht ihr gleichmäßig Alkalihydroxyd (II) in einer Menge von 1—10 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile trockener I ein; man erhält auf diese Weise Fasern aus chem. umgewandelter I von erhöhtem pH-Wert ohne wesentlichen Verlust an Bestandteilen der ursprünglichen I. — An Stelle von II kann man auch ein anderes chem. Reaktionsmittel, das SO₂ in Salzform (Sulfit) u. gegebenenfalls eine nicht SO₂-haltige Verb., z. B. eine geeignete neutralisierende Base, enthält, verwenden. — Man kann ferner an Stelle von II oder Sulfit eine chem. Verb. verwenden, die sich mit umzusetzen vermag u. gleichzeitig ein anderes Zerserungsmittel als W. für diese ist. (Can. Pp. 462 742, 462 743 u. 462 744 vom 3/8. 1940, alle ausg. 24/1. 1950.) RAETZ. 7965

Comptoir des Textiles Artificiels, übert. von: Nicolas Drisch und René Fays, Paris, Frankreich, *Herstellung eines neuen Cellulosederivats* durch Umsetzung freier Hydroxylgruppen mit *Trimethylolphenol* (I) unter Brückenbildung. I kann Gieß- oder Spinnlsgg., z. B. Viscose oder Lsgg. von Oxäthylcellulose oder auch Dispersionen, die durch Mahlen u. Bleichen natürlicher Cellulosefasern erhalten u. zugesetzt werden. Die anschließend erzeugten Formkörper (Papier, Folien, Fäden) werden einer therm. Nachbehandlung in Ggw. eines sauren Katalysators unterworfen. (A. P. 2 495 232 vom 23/2. 1946, ausg. 24/1. 1950. F. Prior. 25/5. 1943.) FABEL. 7971

Daniel Manson Sutherland, Morrisville, Pa., V. St. A., *Herstellung von Holzschliff*. Geschliffenes Holz wird mit heißem W. auf Temp. über 160° F gebracht u. unter Benutzung einer rotierenden Scheibe im Raffineur gereinigt. (Can. P. 463 385 vom 12/2. 1948, ausg. 28/2. 1950.) KISTENMACHER. 7975

West Virginia Pulp and Paper Co., New York, N. Y., übert. von: Daniel O. Adams und George B. Hughey, Covington, Va., V. St. A., *Peroxybleiche von Holzschliff*. Mittels einer verd. wss., bis 16% NaOH enthaltenden Lsg. werden bei Temp. unter dem Kp. Tannin u. Farbstoffe vor der Bleiche mit einer alkal. Alkalimetallperoxydlsg. entfernt. (Can. P. 462 415 vom 6/2. 1948, ausg. 10/1. 1950.) KISTENMACHER. 7979

West Virginia Pulp and Paper Co., New York, N. Y., übert. von: Daniel O. Adams und George B. Hughey, Covington, Va., V. St. A., *Hypochloritbleiche von Holzschliff*. Tannin u. Farbstoffe werden mit einer verd., bis zu 10% NaOH enthaltenden wss. Lsg. bei Temp. unter dem Kp. entfernt. Nach dem Waschen wird mit einer 10–15% freies Cl enthaltenden alkal. Lsg. gebleicht. (Can. P. 462 416 vom 6/2. 1948, ausg. 10/1. 1950.) KISTENMACHER. 7979

XVIII b. Textilfasern.

Ss. Ss. Wojutzki und Ja. M. Jabko, *Die Durchtränkung von Geweben mit wässrigen Dispersionen hydrophober Stoffe*. Vergleichende Unters. über das Tränken eines Baumwollgewebes mit verschied. organ. Fl. u. wss. Lsgg. von Emulgatoren ergaben, daß die in bestimmter Zeit aufgenommene Flüssigkeitsmenge in keiner eindeutigen Beziehung zur Oberflächenspannung der Fl. steht. Gleichwohl ist eine Tendenz orknennbar zur Verbesserung der Tränkungsseigg. der Fl. mit Verringerung der Oberflächenspannung, Erhöhung des Netzvermögens u. Abnahme der negativen Ausbreitungsarbeit des Tropfens, die am besten mit der Flüssigkeitsaufnahme korreliert. Die geringere Wrkg. einer Tränkung mit Lsgg., die neben einem oberflächenakt. Emulgator einen koll. enthalten, wird mit der Adsorption des oberflächenakt. Stoffes durch Teilchen des koll. Emulgators erklärt. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 10. Nr. 2. 22–25. Febr. 1950.) SOMMER. 8036

K. I. Gorodow und B. M. Tscherkinski, *Das Trocknen von Geweben durch infrarote Strahlen*. Die Erhöhung der Temp. eines Körpers bei der Absorption von Wärmestrahlen hängt von der Natur des Körpers u. der Wellenlänge der infraroten Strahlen ab. Der wirksame Temperaturbereich beim Trocknen mit infraroten Strahlen liegt zwischen 300 u. 600°, ihre Tiefenwrkg. ist bedeutend; es erfolgt Diffusion der Feuchtigkeit vom Körperinneren zur Oberfläche, wodurch der Trocknungsvorgang beschleunigt wird. Die Wärmeverluste sind gering. Beispiele für Trocknung verschied. Gewebe zeigen, daß gasbeheizte Infrarotstrahler gegenüber den elektr. Vorteile haben, sie sind wirksamer u. wirtschaftlicher. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 10. Nr. 2. 42–43. Febr. 1950.) SOMMER. 8040

B. W. Ponomarenko und Ju. N. Gladtschikowa, *Geeignete Harze für Emulsionen beim Naßspinnen von Flachs*. In Ergänzung einer früheren Mitt. (vgl. C. 1949. II. 1462) werden für das Fichtenharz zur Bereitung einer geeigneten Spinnemulsion folgende Standardwerte empfohlen: SZ. 60–135, VZ. 100–175, Harzsäuregeh. (I) 20–40%, Neutralharzgeh. (II) 30–50%, Phenolgeh. 10–15, Verhältnis I:II nicht unter 0,4. (Текстильная Промышленность [Textil-Ind.] 10. Nr. 2. 26. Febr. 1950.) SOMMER. 8050

Gerhard Rammer, *Perspektiven aus dem Arbeitsgebiet des Appreteurs*. Es werden kurz die Mängel besprochen, die bei der Walke auftreten u. allg. Hinweise in diesem Zusammenhang gegeben. Ferner äußert sich Vf. über das Rauhen von Wollwaren, u. zwar unter besonderer Berücksichtigung der in der Kardenrauherei auftretenden Fehlern. (Melliand Textilber. 30. 427–29. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8060

B. Hahn, *Die Wandlungen in der Ausrüstung der Woll- und Mischwaren während der letzten Jahrzehnte*. Kurzer Überblick. (Kunstseide u. Zellwolle 27. 311–14. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8060

—, *Die Konstitution der Polymere*. Gegenstand der Ausführungen sind die verschied. Strukturformen künstlicher Fasern. Eingegangen wird ferner auf die Abhängigkeit bestimmter physikal. Eigg. einiger vollsynthet. Fasern von der Struktur bzw. von den Strukturunterschieden. So weist Vf. darauf hin, daß beispielsweise die meisten Vinylpolymere für die Faserherst., infolge der nur wenig kontrollierbaren Stereoisomerie dieser Polymeren nicht geeignet sind. Der Stereoeffekt tritt, wie bes. hervorgehoben wird, bei „Saran“ nicht in Erscheinung. Besprochen wird auch die Abhängigkeit des F. von der Struktur. In diesem Zusammenhang wird der Einfl. der H-Bindungen auf den F. hervorgehoben. Weitere Einzelheiten finden sich im Original. (Text. Recorder 67. Nr. 798. 144. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8070

—, *Einiges über die polymere Konstitution der Fasern und deren Eigenschaften*. Verkürzte Wiedergabe der vorst. referierten Arbeit. (Text. Manufacturer 75. 396. Aug. 1949.) P. ECKERT. 8070

R. Bouvet, *Auswirkung betriebsbedingter Verhältnisse auf die Qualität der Kunstseide bei deren Herstellung*. Besprochen wird der Einfl. des verschied. Feuchtigkeitsgeh. auf die

Festigkeitseigg. der Fasern sowie bei Spinnkuchen auf deren Gewicht u. Verarbeitbarkeit. Ferner wird auf die beim Verweben von Garnen mit ungleichmäßigem Feuchtigkeitsgeh. auftretenden Fehler im Gewebe hingewiesen. In diesem Zusammenhang wird auch auf die beim Winden unter Umständen entstehenden Spannungsdifferenzen im Garn eingegangen. Vf. äußert sich schließlich noch über das unsachgemäße Schlichten u. dessen Auswrgk. auf die Qualität. (Brit. Rayon Silk J. 26. Nr. 303. 61. 63. Aug. 1949.) P. ECKERT. 8070

—, *Die Luftkunstseide*. Kurze Ausführungen über die verschied. neueren Herstellungsverff. der Luftkunstseide u. deren Eigenschaften. (Dtsch. Textilgewerbe 1. 244. Sept. 1949.) P. ECKERT. 8072

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zum Steifen und Appretieren von Fasern*. Man behandelt Faserstoffe, wie Wolle, Naturseide, Baumwolle oder Kunstfaserstoffe aus regenerierter Cellulose, Celluloseestern, Superpolyamiden oder Casein, mit öligen Kondensationsprodd., die nach F. P. 881 357 (C. 1945. I. 104) durch Rk. von (mindestens 2 Moll.) KW-stoffen von hohem Geh. an Olefinen mit ca. 3—10 C-Atomen im Mol. mit Anthracen oder anthracenreichen KW-stoff-Fractionen bei Temp. von ca. 100—200° in Ggw. von Katalysatoren nach FLEDEL-CRAFTS erhältlich sind, in Form ihrer Lsgg. in organ. Lösungsmitteln oder ihrer wss. Emulsionen, zweckmäßig unter Zusatz von gebräuchlichen Trockenmitteln, wie Schwermetallnaphthenaten, schleudert das so behandelte Textilgut ab u. trocknet es 24 Stdn. lang bei 60—70°. Die Appretur läßt sich nach dem Verweben durch Behandeln in üblichen Waschbädern leicht wieder entfernen. — 4 Beispiele. (F. P. 951 438 vom 29/10. 1943, ausg. 25/10. 1949.) RAETZ. 8033

Camille Dreyfus, V. St. A., *Chemische Umwandlung von organischen Textil- und anderen Stoffen*. Man behandelt Textilstoffe, Filme, Folien, gegossene Stücke oder dgl. — z. B. aus Baumwolle, regenerierter Cellulose, acetonlösl. Celluloseacetat, Oxäthylcellulose oder Polyvinylalkohol — mit organ. Verb., die mindestens zwei Gruppen von den allg. Formeln $—N=C=X$ oder $—NH—C—X—O·R$, in denen X O oder S u. R einen Aryl- oder Acylrest bedeuten, enthalten, z. B. mit einem Polyiso- oder einem Polyisothiocyanat, vorzugsweise Diisocyanat, wobei diese Verb. sich mit den in gleichen Abständen befindlichen NH₂- bzw. OH-Gruppen der langkettigen Moll. der obengenannten Stoffe umsetzen. Man behandelt die Stoffe bis zu einer Gewichtszunahme von mindestens 5%. Man verwendet die organ. Verb. in Form von Lsgg. in einem inakt. Lösungsm. — zweckmäßig in einer Menge von 10—40% des Stoffgewichtes —, führt die Rk. in der Hitze durch u. entfernt das Lösungsm. vor oder während des Erhitzens. Man imprägniert z. B. 12 Teile 56 g/m² schweren Celluloseacetattaft mit 2,1 Teilen Oktamethylendiisocyanat in einer Lsg. von 120 g/Liter trockenem Bzl., verdampft dieses bei ca. 100 mm Druck, faltet das Gewebe in sechs Lagen zusammen, kocht es 2 Stdn. lang bei 120°, spült es mit Bzl. u. wäscht es zweimal $\frac{1}{2}$ Stde. lang bei 70° mit einer Lsg. von 2,5 g/Liter Seife. Man erhält auf diese Weise wasserabweisende u. schwer benetzbare Stoffe. — 6 Beispiele. (F. P. 957 344 vom 16/12. 1947, ausg. 16/2. 1950. E. Priorr. 2/5. 1941 u. 8/2. 1946.) RAETZ. 8037

Canadian Line Materials, Ltd., Scarboro Junction, Ontario, Can., übert. von: **Rudolph H. von Liedtke**, Chicago, Ill., V. St. A., *Verfahren zum Imprägnieren von Fasergegenständen*. Man imprägniert Gegenstände aus verfestigtem Faserstoff, z. B. ein Rohr aus Papiermasse, indem man die eine der Oberflächen mit einem undurchlässigen Überzuge versieht, der bei einer bestimmten Temp. zerstört wird, auf die Gegenstände nach dem Trocknen ein nichtabsorbierendes, wasserfestes Bindemittel aufbringt, während man den Druck vermindert u. die Temp. des Bindemittels so niedrig hält, daß der Überzug nicht zerstört wird, alsdann den Druck wieder erhöht, während die Gegenstände noch der Einw. des Bindemittels unterworfen sind, u. schließlich die Temp. des Bindemittels soweit erhöht, daß der Überzug zerstört wird. — 1 Zeichnung. (Can. P. 462 664 vom 7/2. 1946, ausg. 24/1. 1950. A. Prior. 4/9. 1945.) RAETZ. 8037

Drahomir Horsak, Tschechoslowakei, *Verfahren zur Herstellung von neuen Textil-erzeugnissen*. Man legt ein oder mehrere Textilelemente oder Systeme von diesen von gleichen, ähnlichen oder verschied. Eigg. neben- oder übereinander auf eine geeignete Unterlage oder einen Träger, u. zwar in bestimmten regelmäßigen oder unregelmäßigen Mustern, die je nach den Erfordernissen durch stellenweise Verb. mit Hilfe von Bindemitteln, wie Celluloseestern, Polyacrylaten, Polystyrolen oder Polyamiden, oder durch teilweises oder völliges Verschmelzen der verschied. Elemente des erhaltenen Geflechtes (z. B. aus thermoplast. Stoffen) an den Berührungs- oder Kreuzungsstellen festgelegt sind; bei der Verwendung von Textilelementen in ihrem Entstehungszustande, z. B. von Kunstspinnfäden, erfolgt die Verb. oder Verschmelzung auf Grund ihres plast. Zustandes. Man lagert die Textilelemente auf der Unterlage zweckmäßig mittels eines Flüssigkeitsstromes, eines Gases oder Dampfes oder einer Fördervorr., gegebenenfalls mit gleichzeitiger

30 (Gewichtsteile) NaCl auf 100 W. enthält u. einen p_H -Wert von unter 1 besitzt; zweckmäßig spült man die koagulierten ungehärteten Fäden vor dem Behandeln mit CH_2O u. gesätt. NaCl-Lsg. bei einem p_H -Wert von 4–6 zwecks Entfernung der Fäll-Fl. mit gesätt. Salzlsg., worauf sie mit der CH_2O -NaCl-Lsg. bei ca. 40° mehrere Min. lang in Berührung bleiben. (Can. P. 462 875 vom 21/6. 1946, ausg. 31/1. 1950.) RAETZ. 8079

Imperial Chemical Industries Ltd., London, England, übert. von: Walter A. Caldwell, West Kilbride, und James Jack, Stevenston, Ayrshire, Schottland, *Herstellung von unlöslichen Erzeugnissen aus Kunstfäden durch Naßspinnen von Eiweißlösungen*. Man erhält künstliche Fasern, Fäden, Filme oder dgl. aus alk. Eiweißlsgg., indem man das durch Naßspinnen in ein saures Salzspinnbad gewonnene Koagulat in einem geeigneten wss. Quellmittel bei einer die Schrumpfbarekeit des Koagulates nicht beeinträchtigenden Temp. streckt — wobei man das wss. Quellmittel durch Zusatz einer geeigneten gelösten Substanz annähernd auf den isoelektr. Punkt des verwendeten Eiweißstoffes einstellt. wodurch dem Mittel eine für die Auflsg. des Eiweißstoffes ungünstige Acidität erteilt wird —, das gequollene u. gestreckte Koagulat alsdann ohne Entspannung in einem wss., nicht lösenden u. nicht härtenden Schrumpfbade wäscht, wodurch es schrumpfbar wird, u. das feuchte Gut schließlich ohne Spannung in einem unlöslichmachenden wss. Salzbad behandelt, um es gegen eine Behandlung mit kochendem W., heißen sauren Färbädern oder alk. Waschlsgg. beständig zu machen; das Koagulat kann vor seiner Einführung in das wss. Quellmittel noch vorgestreckt werden. Zweckmäßig setzt man die Acidität des aus dem Spinnbade kommenden Koagulates dadurch herab, daß man es vor der Einw. des wss. Quellmittels durch ein oder mehrere wss., nicht lösende Bäder zieht; als wss., nicht lösendes u. nicht härtendes Bad verwendet man zweckmäßig ein organ. Entwässerungsmittel, wie A., in Wasser. (Can. P. 463 196 vom 4/7. 1945, ausg. 14/2. 1950.) RAETZ. 8079

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Arthur Steding, *Betriebstechnische Verfahren zur Anpassung der Gas- und Koks-erzeugung an den Absatzmarkt*. Gasausbeute u. Menge an verfügbarem Koks in Abhängigkeit vom Geh. der Kohle an flüchtigen Bestandteilen. Einfl. des Heizwertes des Steinkohlen- bzw. Zusatzgases auf die Mischgasausbeute u. den Koksanfall. Einfl. der Benzol- auswaschung auf Gasausbeute, Koksanfall u. Kohlendurchsatz. Abhitzetemp., Vorwärmtemp., Abhitzeverlust u. Wirkungsgrad bei Regeneratoren bzw. Rekuperatoren in Abhängigkeit von der Größe des Wärmeaustauschers. Einfl. der Stark- u. Schwachgas- beheizung der Öfen u. des Dampfes. (Dtsch. Ver. Gas- u. Wasserfachmännern, Rundschreiben Nr. 45. 1—5. Mai 1950. Essen-Werden.) F. SCHUSTER. 8156

J. H. Förch, *Das Hartwerden von Raseneisenerz in Reinigungskästen*. Aus den Ergebnissen der ausgeführten Extraktionen von erhärtetem Raseneisenerz mit verschied. Lösungsmitteln muß geschlossen werden, daß der S für das Hartwerden der M. verantwortlich ist. Übergießt man einen Brocken ausgebrauchter Gasreinigungsmasse mit CS_2 , so fällt sie sofort auseinander. (Chem. Weekbl. 46. 109. 18/2. 1950. Amsterdam, Labor. G. E. B.) WESLY. 8164

R. F. Jennings, *Gichtgasreinigung. Eine Analyse der Anlageausführung*. Der Vorgang der Gichtgasreinigung wird vom techn. Standpunkt aus überprüft. Ein sehr weit gereinigtes Gas kann durch die derzeitigen Reinigungsverf. (Trocken-, Naß- u. Elektrofilter- reiningung) erhalten werden, jedoch sind hierbei der Aufwand an mechan. Kraft u. W., der Verlust an Gasdruck u. der notwendige Aufwand an Raum zu berücksichtigen. Es werden die Grundzüge der Arbeitsvorgänge beschrieben u. erörtert u. mögliche Richtlinien zur Verbesserung der Abscheidkraft u. der mechan. Wirksamkeit aufgestellt. Es wird auf den Mangel an Unterlagen in dieser Hinsicht hingewiesen, bes. bzgl. der Wasserspritzverf. u. des Verh. u. der Art des Gichtstaubes. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 164. 305—25. März 1950. Plant Engineering Div. of B. I. S. R. A.) HOCHSTEIN. 8164

N. Grekoff, *Bericht über den gegenwärtigen Stand der Frage der Erdölmuttergesteine*. Im wesentlichen an Hand neuerer Veröffentlichungen wird die Frage der Erdölmutter- gesteine in Verb. mit organ. Sedimentation in bevorzugter mariner Umgebung sowie mit biochem. u. chem. Vorgängen hinsichtlich der Bldg. von Erdöl behandelt. Die Be- deutung mineral. Katalysatoren im Muttergestein wird in diesem Zusammenhang er- örtert. (Rev. Inst. franç. Pétrôle Ann. Combustibles liquides 4. 591—607. Nov. 1949.) EDLER. 8186

L. Riedel, *Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme verschiedener Mineralöle*. Wärmeleitfähigkeit λ u. mittlere spezif. Wärme \bar{c} , die beide im Hinblick auf das Verh. von Mineralölen bei Großtankbränden u. auch verfahrenstechn. von Interesse

sind, wurden von mehreren Rohölen u. Mineralölprodd. in einer schon früher beschriebenen App. (L. RIEDEL, C. 1948. II. 1266) bei 20, 50 u. 80 bzw. von 20—100° bestimmt. Die erhaltenen Werte zeigen für beide Größen bei allen untersuchten Proben weitgehende Übereinstimmung, so daß man bei techn. Abschätzungen für eine Genauigkeit von $\pm 6\%$ mit den erhaltenen Mittelwerten rechnen kann. Diese betragen für λ 0,113 bzw. 0,110 bzw. 0,107 kcal/m h ° u. für \bar{c} 0,487 kcal/kg.) (Chemie-Ing. Techn. 22. 107—08. 14/3. 1950. Karlsruhe.) EDLER. 8186

Charles L. Thomas, *Chemie der Crackkatalysatoren*. Es wird ausführlich über synthet. Kieselsäure-Tonerde-Katalysatoren, wie sie bei der Crackung Verwendung finden, berichtet, u. ihre Eig. in Zusammenhang mit ihrer Zus. u. ihrem Aufbau werden geprüft. Die Ergebnisse führen zu der Hypothese, daß die Aktivität auf H-Ionen, die im Katalysator vorhanden sind, zurückzuführen ist. Der log. Aufbau dieser Hypothese führt zu dem Schluß, daß für ein Maximum an Aktivität der Katalysator eine Zus. haben muß, bei welchem das Verhältnis Kieselsäure zu Tonerde gleich 1:1 ist. Um eine maximale Aktivität zu erhalten, muß dieser Katalysator dann auf eine besondere Art hergestellt werden. Die Formel für den akt. Teil des Katalysators ist dabei $(\text{HAlSiO}_4)_x$. Kieselsäure allein ist als Crackkatalysator entweder inakt. oder nur schwach aktiv. Tonerde allein ist besser als Kieselsäure, aber immer noch ein mittelmäßiger Katalysator. Die Kombination von Kieselsäure zu Tonerde ist viel stärker akt. als jede der Komponenten. Kieselsäure-Tonerde-Katalysatoren werden aus Hydrogelen oder Hydroxyden hergestellt. Gemische aus einem wasserfreien Oxyd u. einem Hydroxyd liefern keine akt. Katalysatoren. Im weiteren werden sodann noch andere Katalysatoren besprochen, wie Kieselsäure-Magnesiumoxyd, Kieselsäure-Zirkonoxyd u. Tonerde-Borsäure, u. endlich wird auf den Chemismus der Crackung bei Ggw. dieser Katalysatoren, wie die Anwendung der Kohlenstoffiontheorie auf die Rkk. von KW-stoffen bei Ggw. solcher Crackkatalysatoren eingegangen. (Ind. Engng. Chem. 41. 2564—73. Nov. 1949.) DIETL. 8196

B. S. Greensfelder, H. H. Voge und G. M. Good, *Katalytische und thermische Crackung von reinen Kohlenwasserstoffen. Mechanismus der Reaktion*. In der vorliegenden Arbeit werden eine Anzahl sek. Rkk. an Olefinen u. die Auswirkungen des strukturellen Isomerismus auf Grund der Crackung von verschied. Gruppen von KW-stoffen untersucht. Die prim. Crackung dieser KW-stoffe wurde sowohl mit, als auch ohne Katalysator studiert, um zu einer Vorstellung über den Mechanismus des mol. Zerfalls zu gelangen. Auf Grund dieser Arbeit werden dann die Cracksysteme in zwei grundlegende Klassen eingeteilt, die durch eine Gruppe von charakterist. Rkk. gekennzeichnet sind (Formelbilder). Ungeachtet der großen Verschiedenheit der bei der Crackung von verschied. KW-stoffen erhaltenen Prodd., sei es therm. oder nach einem katalyt. Verf. (11 Tabellen), hat sich gezeigt, daß gewisse Aufspaltungen der C—C-Bindungen u. sek. Rkk. von Olefinen stets therm. oder über gewissen nicht sauren Katalysatoren erhalten werden, während andere Rk.-Gruppen in Ggw. von sauren Crackkatalysatoren vorwiegen. (Ind. Engng. Chem. 41. 2573—84. Nov. 1949.) DIETL. 8196

L. L. Hirst, *Praktische Fortschritte in der Herstellung flüssiger Treibstoffe aus Kohle*. Ausführliche Beschreibung zweier großtechn. Versuchsanlagen zur KW-stoffsynth. nach dem Hochdruckhydrierungs- u. dem FISCHER-TROPSCH-Verf. in Louisiana. Die Hydrieranlage liefert täglich bis zu 35 t Öl, die Niederdruckanlage ca. 9 t. Die zur Gaszerzeugung aus Kohle mittels O₂ u. Dampf erforderliche O₂-Anlage ist deutschen Ursprungs u. liefert täglich 24 t 98% ig. O₂. — 10 zum Teil photograph. Abbildungen. (Coke and Gas 12. 9—17. Jan. 1950. Louisiana, Miss., U. S. Bureau of Mines.) ECKSTEIN. 8198

M. A. Elliott, H. J. Kandiner, R. H. Kallenberger, R. W. Hiteshue und H. H. Storch, *Die Hydrierung von bituminöser Kohle in einer Versuchs-Fließanlage. Studie über die Einwirkung verschiedener Faktoren*. Die beschriebene Hochdruckhydrierung findet bei 245 bis 315 at statt. Ausführliche Beschreibung u. Schema im Original. Die Verss. wurden bei Temp. zwischen 420 u. 480° ausgeführt; die Kontaktzeiten variierten zwischen 1 u. 80 Minuten. Als Katalysatoren wurden SnS u. CH₃J₃, sowie MoO₃ benutzt; die Konz. der Kohle in der Paste schwankte zwischen 20 u. 50%. Die Prodd. wurden nach ihrem Geh. an Rest-O₂, Asphalt, S u. nicht destillierbarem lösl. Öl ausgewertet, ferner nach ihrer Viscosität, der Ausbeute an lösl. Öl, der H₂-Absorption u. der Bldg. von KW-stoffgasen. Vff. fanden, daß höhere Temp., längere Kontaktzeiten u. bes. akt. Kontakte die Viscosität u. den Kp. der Prodd. herabsetzen u. den Geh. an Rest-O₂, S u. Asphalt im Rückstand ansteigen lassen; auch die H₂-Absorption u. die Bldg. leichter KW-stoffe werden erhöht. Die Abhängigkeit der Ausbeute an lösl. Öl von den erstgenannten Faktoren ist komplizierter: es scheint, daß man die besten Ausbeuten (bei gegebener Temp.) mit niedrigen Kontaktzeiten erhält, bei gleichzeitiger Erhöhung der Viscosität der Prodd., geringerer H₂-Absorption u. KW-stoffgasbildung. — 12 Kurvenbilder, 2 Zahlentafeln mit 31 Versuchsergebnissen

die höchsten Wachsausbeuten bei Arkansas- u. California-Braunkohlen. Die Ausbeuten erreichten Werte wie bei deutschen Braunkohlen. Braunkohlen aus Montana, North Dakota, Texas u. Washington lieferten viel weniger Wachs. Gemische von Bzl.-A. extrahierten größere Mengen an Wachs als Bzl. allein. Jedoch entsprach die Qualität des mit Bzl. extrahierten Wachses der von deutschem Wachs. Der Hauptunterschied lag in höherem Harzgehalt. Das amerikan. Wachs entsprach mehr tschech. Montanwachs. Die mit Bzl.-A.-Gemischen gewonnenen Extrakte waren reicher an Asphalt als die lediglich mit Bzl. extrahierten. Durch Reinigung mit Lösungsmitteln konnten die Harze u. Asphalte aus dem rohen Wachs entfernt werden. (Ind. Engng. Chem. 42, 131—35. Jan. 1950. Pittsburgh, Pa.) F. SCHUSTEE. 8226

A. Müller, *Verunreinigungen des Carbidadacetylen*. Die im rohen *Carbidadacetylen* (I) u. in dem nach H_2SO_4 , Chlorwasser- u. NaOH-Wäsche gewonnenen Reingas enthaltenen Verunreinigungen wurden qualitativ u. quantitativ bestimmt. Das Rohgas enthält als Verunreinigungen NH_3 , PH_3 , AsH_3 , *Divinylsulfid* (II), *Vinylacetylen* (III), *Divinylacetylen* (IV), *Butadienylacetylen* (V), *Mercaptan*, *Acetaldehyd*, *Diacetylen* (VI) u. *Hexadiin* (VII). Zur Best. von NH_3 im Roh-I wird das Gas durch zwei mit H_2SO_4 gefüllte G₂-Frittenflaschen geleitet u. die unverbrauchte H_2SO_4 zurückeritriert. Bei der H_2SO_4 -Wäsche wird der NH_3 nahezu vollständig entfernt. Die letzten Spuren verlassen die Chlorwasserwäsche als NH_4Cl -Nebel, entgehen der NaOH-Wäsche u. reichern sich in der Aktivkohle an. — PH_3 kann durch Absorption mit $HgCl_2$ oder nach Verbrennung des I in der VOIGTSchen Quarzlampe u. Absorption der Verbrennungsgase als P_2O_5 mit Ammoniummolybdat bestimmt werden. Das Rein-I enthält nach der Chlorwasserwäsche nur noch 1—2 mg/m³ P, die sich in der Aktivkohle als Phosphorsäure wiederfinden. — Zur Best. von AsH_3 wird ebenfalls in der VOIGTSchen Lampe verbrannt. Das Kondensat wird mit SO_2 oder Na_2SO_3 HNO_3 -frei gekocht u. das As nach GUTZEIT bestimmt. Das mit Chlorwasser gewaschene Reingas enthält noch 90—120 γ As/m³, nach der Aktivkohlereinigung noch 9—10 γ /m³. — Den organ. gebundenen S findet man nach der Verbrennung als Sulfat u. bestimmt ihn mit $BaCl_2$. H_2S ist im Roh-I nicht enthalten. In den Chlorwasser-Waschtürmen tritt *Tetrachlordiäthylsulfoxyd* auf. In dem mit Aktivkohle gereinigten I ist S nicht mehr nachweisbar; die letzten Mengen finden sich in den in der Aktivkohle angesammelten Ölen. — Durch Absorption von Roh-I an Aktivkohle u. Ausdampfen wurde II, aus durch Trockenvergasung dargestelltem I auch ein Mercaptan isoliert. — III durchläuft die Chlorwasserwäsche u. reichert sich in der Aktivkohle an. — VI u. VII müssen bereits im Carbid enthalten sein. VI wurde als Bromid identifiziert, VII als gelbes Cu-Salz isoliert. — Im Laufe der Reinigung des Roh-I mit Chlorwasser u. NaOH entstehen weitere Verunreinigungen. Bei zu hoher Cl_2 -Dosierung reichern sich *Mono-* u. *Dichloracetylen* in den NaOH-Waschtürmen an. Wenn eine Probe der NaOH mit einem Glasstab gerührt wird, ist Funkenbildg. unter der Flüssigkeitsoberfläche zu beobachten. Beim Ausdampfen der Aktivkohletürme erhält man ein Öl, aus dem III, *cis-* u. *trans-Dichloräthylen*, *Chlf.*, IV, V, VI, VII, *Trichloräthylen*, eine Verb. $C_4H_4Cl_2$ (aus Methanol Prismen, F. 42°), andere chlorierte KW-stoffe mit Kp. 125—130° u. polymerisierte Prodd. abgetrennt wurden. Die Verb. $C_4H_4Cl_2$ liefert bei Nitrierung eine gelbe *Dinitroverb.* $C_4H_2Cl_2(NO_2)_2$ (F. 126°), die mit Anilin ein Kondensationsprod. der Zus. $C_4H_2Cl_2(NO_2)_2 \cdot 2C_6H_5NH_2$ (F. 192° unter Zers.) gibt. Aus der bei 125—130° sd. Fraktion wurde mit Cl_2 in CCl_4 u. mit SO_2Cl_2 die Verb. $C_4H_4Cl_6$ (aus A. Nadeln, F. 106,5°) gewonnen, die mit alkoh. KOH bei 30—35° unter HCl-Abspaltung in $C_4H_2Cl_4$ (Kp. 72,180—183°; Kp.₁₅ 80°; F. —4°) übergeht. Die Bestandteile des beschriebenen Öles sind Kontaktgifte für die Hydrierung des I zu Äthylen. Chlf. hat die gleiche schädliche Wrkg. wie S, P u. As. Dichloräthylen stört am wenigsten. (Angew. Chem. 62. 166—67. 6/4. 1950. Frankfurt/M.-Fechenheim.) FORCHE. 8250

J. Lecomte, C. La Lau und H. I. Waterman, *Infrarotspektrographie und Analyse von in Erdölen enthaltenen Kohlenwasserstoffen. Möglichkeiten der Methode und ihre Anwendung auf eine Reihe von Erdölfraktionen*. In Ergänzung der Arbeit von LUNSHOF u. Mitarbeitern (C. 1949. II. 1354) werden die Infrarotabsorptionsspektren von 13 aus *Sumatra-Erdöl* gewonnenen hydrierten Fraktionen bestimmt u. wird die Natur des Erdöls annähernd festgestellt. Nach Beschreibung des Verf. werden die Spektren u. eine Tabelle der Absorptionsmaxima zwischen 700—1500 cm^{-1} u. 2500—4400 cm^{-1} wiedergegeben u. daraus folgende Schlüsse gezogen: Die Infrarotspektren können die durch andere physikal. u. physiko-chem. Methoden gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich der Zus. der KW-stoffe ergänzen. Die vorliegenden Prodd. enthalten vorwiegend *aliph.* Ketten; Olefine scheinen in den Fraktionen nicht vorzukommen, auch sind keine durch aliph. Seitenketten substituierte Aromaten vorhanden. Hingegen kann es sich um *substituierte Cyclohexane*, nicht aber um Cyclopentane oder Cycloheptane handeln. Die Ketten enthalten mindestens 5 C-Atome u. sind unverzweigt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 141—46. Jan./Febr.

1950. Paris, Sorbonne, Labor. des Rech. Phys.; Amsterdam, Labor. de la Koninklijke Shell; Delft, Univ., Labor. de Chim. Industrielle.) ROTTER. 8252

P. M. Surfaces Ltd., London, England, *Verbesserung von Kohleteer*. Zur Erhöhung der Viscosität u. des Bindevermögens wird Teer mit S in Ggw. von Naturkautschuk, der zuvor thermoplast. gemacht ist, erhitzt. Beispielsweise werden 6 (Teile) Kautschukabfall mit 4 Cumaron-Indenharz durch $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen bei 130–140° thermoplast. gemacht. Nach dem Abkühlen der M. auf 100° werden langsam 10 Teer zugesetzt. 70 der so erhaltenen Mischung werden mit 630 Teer vermischt u. in die fl. M. 15–20 S-Bitumen eingetragen, worauf die M. ca. 1 Stde. auf 140–160° erhitzt wird. (Schwz. P. 263 888 vom 17/7. 1947, ausg. 16/12. 1949. E. Priorr. 4/9. 1945 u. 25/7. 1946.) HANS HOFFMANN. 8177

Cities Service Oil Co., Bartlesville, übert. von: Melvin I. Moyer, Pawhuska, und Joseph M. Hersh, Bartlesville, Okla., V. St. A., *Korrosionsschutz von Metallen gegen Schwefelwasserstoff*. Dem aus den Ölquellen gefördertem Gemisch von Salzwasser u. Öl wird eine kleine Menge *Melamin* zugesetzt, wodurch der starke, durch H₂S hervorgerufene Korrosionsangriff auf Rohrleitungen u. Maschinenteile unterbleibt, u. zwar durch Bldg. einer Schutzschicht auf der Fe-Oberfläche. (A. P. 2 496 354 vom 11/9. 1947, ausg. 7/2. 1950.) MARKHOFF. 8191

Universal Oil Products Co. und Louis Stevenson Kassel, V. St. A., *Kontinuierliche katalytische Umsetzungen, besonders Spaltung, Dehydrierung und Entschwefelung von Erdölfractionen, mit Fluidkatalysatoren*. Man läßt einen KW-stoffstrom von unten nach oben durch die Kontaktzonen strömen, in denen je eine untere Katalysatorphase von größerer D. u. eine obere Phase von kleinerer D. besteht, zieht die Umwandlungsprodd. oben u. einen Strom von mit Kohleabscheidungen versehenen Katalysatorpartikeln durch eine unterhalb der Grenzschicht der beiden Phasen liegende Leitung ab, führt ihn in die untere Phase einer Regenerierzone, regeneriert ihn dort durch einen sauerstoffhaltigen, von unten nach oben ziehenden Gasstrom, leitet ihn unterhalb der Grenzschicht ab u. führt ihn in die untere Phase der Reaktionszone zurück. In den Zonen herrschen verschied. Drucke. — Vorrichtungen. (F. P. 950 811 vom 1/8. 1947, ausg. 7/10. 1949. A. Prior. 27/10. 1941.) DONLE. 8197

Universal Oil Products Co. und Louis Stevenson Kassel, V. St. A., *Durchführung katalytischer endothermischer Reaktionen von organischen Verbindungen, besonders in Dampfphase, nämlich Spaltung, spaltende Hydrierung, Dehydrierung usw. von KW-stoffen*. Man erhitzt einen festen, fein zerteilten Katalysator außerhalb der Reaktionszone bis mindestens zur Umwandlungstemp. der KW-stoffe, führt ihn in solcher Menge in die Reaktionszone ein, daß er ziemlich die gesamte endotherm. Wärme der Umwandlungs-Rk. liefert, u. hält ihn dort hinreichend lange Zeit im Kontakt mit den Ausgangsstoffen. Diese können auch vorerhitzt werden, jedoch auf eine geringere Temp.; der heiße Katalysator wird dann in das strömende Ausgangsmaterial eingespritzt, hierin fluidifiziert u. in die Kontaktzone mitgeführt. Nach beendeter Rk. trennt man die einzelnen Bestandteile voneinander, erhitzt den Katalysator von neuem u. leitet ihn in die Reaktionszone zurück. — Vorr., Beispiel für die Dehydrierung von *Butan* mit einem Cr-Al-Oxydkatalysator. (F. P. 950 872 vom 4/8. 1947, ausg. 10/10. 1949. A. Prior. 30/1. 1939.) DONLE. 8197

Synben Akt.-Ges., Vaduz, Liechtenstein, übert. von: Christian Jean Coupard, Paris, *Gewinnung von Gemischen aus aromatischen, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen*. Durch Überleiten von *Acetylen* über einen Katalysator, welcher Al-Carbid enthält, bei Temp. von ca. 700°. Als Katalysator verwendet man z. B. ein Gemisch von Al-Carbid u. Al-Nitrid. Das erhaltene KW-stoffgemisch wird fraktioniert. Dabei erhält man ein KW-stoffgemisch, welches direkt als *Motortreibmittel* verwendbar ist. (Can. P. 462 403 vom 6/11. 1941, ausg. 10/1. 1950. F. Prior. 19/11. 1940.) F. MÜLLER. 8205

Ethyl Corp., New York, N. Y., übert. von: George Calingaert, Detroit, Mich., V. St. A., *Antiklopfmischung*, bestehend aus *Bleitetraäthyl* u. halogenierten, niederen *Alkyläthern*, die bei 50° einen Dampfdruck von > 0,2 mm Hg besitzen, bes. β - β -*Dibrom-* u. β - β -*Dichlordiäthyläther*, wobei die letzteren die Abscheidung von Pb verhindern sollen. (A. P. 2 496 983 vom 20/11. 1948, ausg. 7/2. 1950.) DERSIN. 8209

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pa., übert. von: Donald R. Stevens, Wilkingsburg, Pa., V. St. A., *Dieseltreibstoff*. Zur Erhöhung der Cetanzahl setzt man als Dieseltreibstoffe geeigneten KW-stoffölen geschwefelte Crackdestillate zu, die durch Erhitzen eines von 230–350° F sd. Crackdestillats mit ca. 15% S auf Temp. von 265 bis 270° während 4 Stdn. unter Rückfluß u. Abdest. der nicht umgesetzten Anteile erhalten wurden. Man erhält geschwefelte Prodd., die 35–40% gebundenen S enthalten u. die in einer Menge von 5–15% den Dieselölen zugesetzt werden sollen. (A. P. 2 495 555 vom 7/3. 1947, ausg. 24/1. 1950.) DERSIN. 8213

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Reginald K. Stratford, Can., *Herstellung von stabilisierten Mineralöldestillaten* in Form von Turbinenöl, hydraul. Ölen oder Transformatorölen, welche aus paraffin. u. naphthen. Bestandteilen im Verhältnis von wenigstens 3:1 bestehen, durch Behandlung mit 1—15 Gew.-% akt. Ton u. 0,2—2,0 Gew.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$. — Die behandelten Öle sind beständig gegen Oxydation u. Emulsionsbildung. (Can. P. 462 715 vom 15/12. 1944, ausg. 24/1. 1950. A. Prior. 13/7. 1944.) F. MÜLLER. 8219

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Charles D. Kelso und Lawson W. Mixon V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus einem Mineralschmieröl mit einem geringen Zusatz von ca. 0,001% eines geschwefelten Mineralöles u. 0,001% eines P- u. S-haltigen Reaktionsprod., welches erhalten wird durch Einw. von PS_5 auf ein polymeres Isobutylen (Mol.-Gew. mindestens 300). (Can. P. 462 553 vom 2/1. 1943, ausg. 17/1. 1950. A. Prior. 30/12. 1941.) F. MÜLLER. 8221

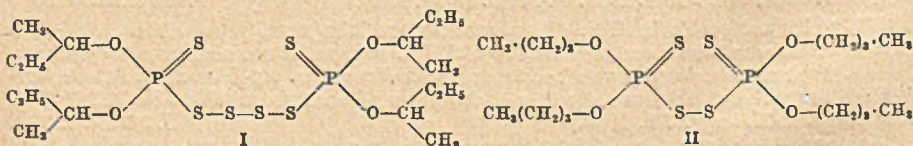
Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Luther B. Turner, V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus Mineralschmieröl mit einem Zusatz einer halogen- u. S-haltigen Verb., die z. B. erhalten wird durch Einw. eines Alkali- oder Erdalkalipolysulfids auf eine halogenierte aliph. Sauerstoffverb., z. B. eine halogenierte aliph. Säure oder einen Ester davon. (Can. P. 462 554 vom 19/5. 1938, ausg. 17/1. 1950.) F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Louis A. Mikeska und Eugene Lieber, V. St. A., *Verbesserung der Viscosität von Schmierölen* durch Zusatz des Kondensationsprod. aus ca. 100 (Gewichtsteilen) eines chlorierten Paraffins (ca. 10,5% Cl-Geh.) u. 15 Naphthalin, welches in Ggw. von AlCl_3 u. eines Lösungsm. mit 0,03—0,15 g eines Dicarbonsäurehalogenids kondensiert wurde. (Can. P. 462 555 vom 17/9. 1938, ausg. 17/1. 1950. A. Prior. 3/12. 1937.) F. MÜLLER. 8221

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Per K. Frolich und Henry B. Kellog, V. St. A., *Schmieröl*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, dessen Viscositätseigg. verbessert werden durch Zusatz einer geringen Menge eines Zwischenpolymerisationsprod. mit einem Mol.-Gew. über 2000, welches erhalten worden ist durch Mischpolymerisation von Äthylen mit einem anderen Olefin bei mindestens 500 at Druck u. bei einer Temp. von 100—400°, z. B. bei 1500 at Druck u. 200—250°. (Can. P. 462 558 vom 10/6. 1941, ausg. 17/1. 1950. A. Prior. 6/7. 1940.) F. MÜLLER. 8221

Aktiebolaget Hässle Apotekare Paul Nordströms Fabriker, Schweden, *Schmiermittel, Überzugsmittel, Desinfektionsmittel und analoge Produkte*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, einem Überzugsmaterial, einem Desinfektionsmittel oder dgl., denen als *Rostschutzmittel* eine Nitrocarbonsäure zugesetzt wird. Ein anderer Typ von Verb. hat die allg. Formel $\text{R} \cdot \text{R}_1 \cdot \text{CH} \cdot \text{NO}_2$ (R u. $\text{R}_1 = \text{H}$, ein Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest). Bevorzugt sind ein- oder mehrbas. Nitrofettsäuren oder ihre Salze. Genannt sind z. B. α -Nitropropionsäure, α -Nitroölsäure, δ -Nitrooxystearinsäure, α, δ -Dinitrooxystearinsäure (Stellung der Oxygruppe im Orig. nicht angegeben. Der Ref.), Nitromalonsäure, Nitrobernsteinsäure, α -Nitro- β -phenylpropionsäure. Von den Salzen ist das Li-Salz der Nitrosteearinsäure genannt, das in einer Konz. von 1:200000 bis 1:600000 in wss. Lsg. eine Korrosion auf Eisen oder Stahl für lange Zeit verhindert. (F. P. 954 299 vom 15/10. 1947, ausg. 21/12. 1949. Schwed. Prior. 25/10. 1946.) F. MÜLLER. 8221

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: John L. Osborne, Elizabeth N. J., V. St. A., *Hochdruckschmiermittel*, bestehend aus einem Mineralschmieröl, dem eine geringe Menge eines teilweise veresterten Dithiophosphorsäure-di- oder -tetrasulfids zugesetzt wird. Genannt sind z. B. der Di-*o*-sek.-butylester der Formel I, ferner der Di-*n*-butyl-



ester des Dithiophosphorsäuredisulfids der Formel II u. der Di-*o*-kresylester von I. (Can. P. 462 804 vom 20/4. 1942, ausg. 31/1. 1950. A. Prior. 26/6. 1941.) F. MÜLLER. 8223

Inst. of Petroleum, *Reviews of Petroleum Technology*. London: Inst. of Petroleum. 1949. (VIII + 445 S.) s. 27 d. 6.

Institute of Petroleum, *Standard Methods for Testing Petroleum and its Products*. 10th ed. London: Institute of Petroleum. 1949. (VI + 660 S.) s. 31. d. 6.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

J. Vaughan und L. Phillips, *Thermische Zersetzung von Explosivstoffen in fester Phase*. 2. Mitt. *Die verzögerte Explosion von Quecksilberfulminat*. (1. vgl. J. chem. Soc. [London] 1947. 1560.) Die Induktionsperiode, die der Explosion von Hg-Fulminat bei der Erhitzung auf 100–140° vorausgeht, wird untersucht. Bei Verwendung gleicher Gewichtsmengen Fulminat besteht zwischen dem Logarithmus der Induktionsperiode u. der reziproken absol. Temp. eine lineare Beziehung. Abhängigkeit von der Form des Fulminats ist vorhanden, die Induktionsperiode u. die Aktivierungsenergie werden hierdurch beeinflusst. Bei lossem Fulminat betrug die Aktivierungsenergie 37,8 kcal, bei 0,6 g-Tabletten 32,9 kcal. Bei einzelnen Fulminatkristallen im Vakuum wurden 32,2 kcal gefunden. In He u. H₂ wurde die Induktionsperiode verlängert. Die in der Induktionsperiode auftretende Selbsterwärmung scheint für den Übergang der Zers. in die Explosion von wesentlicher Bedeutung zu sein. Nähere Vorstellungen über diesen Vorgang werden entwickelt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2736–40. Nov. Swansea, Univ.) SCBÜTZA. 8292

J. Vaughan und L. Phillips, *Thermische Zersetzung von Explosivstoffen in fester Phase*. 3. Mitt. *Die Kinetik der thermischen Zersetzung von Quecksilberfulminat im Vakuum*. (2. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Untersucht wird der therm. Zersetzungsverlauf im Bereich von 70–100°. Es ergibt sich ein S-förmiger Verlauf, dem eine Periode völliger Ruhe vorangeht. Die festen Endprodd. üben einen gewissen katalyt. Einfl. auf die Zers. aus, dagegen ändern die gasförmigen Prodd. die Geschwindigkeit nicht. Die Gase bestanden zu ca. 93% aus CO₂ u. zu 5% aus N₂, die Zus. war bei 40 u. 100% Umsatz die gleiche. Der Temperaturkoeff. betrug 1,11 pro Grad. Der Zersetzungsverlauf wird durch mehrere Gleichungen wiedergegeben, die Aktivierungsenergien betragen 25–26 kcal/Mol. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2741–45. Nov. Swansea, Univ.) SCHÜTZA. 8292

Hans Rathsburg und Lorenz Schmitz, *Messung der elektrostatischen Aufladung und Zündempfindlichkeit verschiedener Initial- und Brisanzsprengstoffe*. Aus Gründen der Unfallverhütung wurde in einer Trockenapp. (Horde) die elektrostat. Aufladung einiger Chemikalien (Sb₂S₃, S, PbO₂) sowie explosiver Stoffe (Knallquecksilber, Pb-Tricinat, Nitroso (Dinitrofuraxankalium), Tetrazen, Nitropenta, Hexogen, Trotyl u. verschied. Sorten Pulver) in Abhängigkeit von der Stoffmenge, der relativen Luftfeuchtigkeit u. der Hordenfläche gemessen u. aus den Apparaturdaten die Ladungsenergie berechnet. Durch Änderung des Hordenmaterials, Erhöhung der relativen Luftfeuchtigkeit u. der Ionisation der Luft konnte die Aufladung, die in der Größenordnung 10²–10³ V liegt (Energie 0,002 bis 1 μWs), in einigen Fällen vermindert, jedoch nicht vermieden werden. Die elektr. Zündempfindlichkeit wurde in einer Kondensatorschaltung gemessen u. ist durch den reziproken Wert der zum Zünden erforderlichen Mindest-Funkenenergie gegeben. Die Zündenergie beträgt 10⁴–10⁵ μWs bei Initialsprengstoffen u. Pulvern bzw. es wurde bei Sekundärsprengstoffen bis 650·10³ μWs keine Zündung erreicht, nur bei Pb-Tricinat u. Nitroso liegt sie bei 0,1–100 μWs, so daß nur bei diesen durch Entladung der bei der Verarbeitung entstehenden Aufladungen Zündungen zu erwarten sind. (Chem.-Ing. Techn. 21. 386–89. Okt. 1949. Nürnberg, ehemal. Dynamit-AG., Chem.-Phys. Forschungsanstalt.) FREIWALD. 8294

Imperial Chemical Industries Ltd. (Erfinder: Stuard Gordon und Edward Whitworth), England, *Flammenloses Schießpulver*, das Gase wesentlich niedrigerer Temp. entwickelt als die bisher üblichen Pulver, so daß es sich bes. für Schießübungen in geschlossenen Räumen eignet. Es besteht aus koll. Nitrocellulose (I), einem oder mehreren explosiven HNO₃-Estern (II), Nitroguanidin (III), einer oder mehreren stabilisierenden organ. Basen (IV) u. einem oder mehreren neutralen, nicht explosiven Geliermitteln (V); außerdem kann noch ein K-Salz oder CaCO₃ zugemischt sein. Verhältnis II : I = 1 : (1,3–2,8). Zus. (in %): 33 ± 5 II + I, 56 ± 8 III, 11 ± 3 IV + V. Im einzelnen (in Gewichtsteilen): 13 ± 1 Nitroglycerin, 20 ± 1 I, 55 ± 1 III, 10 ± 0,5 Dialkohol- oder Diarylester einer organ. Säure, 2 ± 0,3 IV. Als III wird bes. das nach E. P. 584 907 hergestellte empfohlen. 1 g dieser flammenlosen Schießpulver entwickelt 570 ± 150 cal, korrigiert auf n. Temp., n. Druck u. Bldg. von fl. W., CH₄ u. NH₃. (F. P. 953 126 vom 13/9. 1947, ausg. 30/11. 1949. E. Prior. 18/9. 1946.) SCHREINER. 8301

Imperial Chemical Industries Ltd. und Leon Rubenstein, England, *Herstellung von basischen Bleiverbindungen des 2,4-Dinitroresorcins (I) durch Lösen von I in 3–3,6 Mol NaOH in wss. Lsg. u. Zusatz einer wss. Lsg. eines Pb-Salzes*, z. B. von 2 Mol Pb(NO₃)₂ bei 70°. Es bildet sich das einbas. Pb-Salz vom 2,4-Dinitroresorcin, das zunächst in gelb-oranger u. später in mehr rötlicher Farbe ausfällt. Es setzt sich leicht ab u. läßt sich leicht durch Dekantieren von der darüberstehenden Fl. trennen. Das Pb-Salz dient als *Zündmaterial für elektr. Zündköpfe* u. andere elektr. Zündeinrichtungen. (F. P. 955 415 vom 2/9. 1947, ausg. 11/1. 1950. E. Prior. 4/9. 1946.) F. MÜLLER. 8309

John W. Orelup, Short Hills, N. J., V. St. A., *Herstellung von gefärbtem Rauch für Signalwesen* unter Verwendung eines festen Gemisches eines Verbrennungsmittels, wie *Lactose*, u. eines Oxydationsmittels, wie *Alkalichlorat*, dem zur Erzeugung eines blau gefärbten Rauches ein *alkyliertes Aminoanthrachinon (I)* u. zur Erzeugung eines gelb gefärbten Rauches eine gelbe *Chinolinbase* zugesetzt wird. Als Verb. I ist z. B. genannt *Di-1.4-amylaminoanthrachinon*. (Can. P. 462 319 vom 11/5. 1945, ausg. 10/1. 1950.)

F. MÜLLER. 8313

XXII. Leim. Klebstoffe usw.

Hans Hadert, *Polyvinylacetatklebstoffe*. Polyvinylacetat (Vinnapas, Mowilith, Gelva, Vinylite) wird für sich oder in Mischung mit Nitrocellulose, Polyvinylchlorid, Kautschukmilch oder Cascin, gegebenenfalls unter Zusatz von Harzen u. Weichmachern, in fl., gelöster oder emulgierter Form zum Verkleben von Metallen, keram. Stoffen, Porzellan, Glas, Holz, Papier, Kork, Filz, Textilien, Leder, Kautschuk oder Kunststoffen verwendet. Die getrockneten Filme haben günstige elektr. Eigg. u. sind elast. u. widerstandsfähig gegen W., verd. Säuren, Salze u. aliphat. Kohlenwasserstoffe. (Chemiker-Ztg. 74. 191—92. 13/4. 1950. Wandlitz b. Berlin.)

NOUVEL. 8388

René Émile Auguste Joseph Fréchin, Frankreich, *Gewinnung von Gelatine und Leim aus kollagenhaltigem Material*. Man führt das Material in Nudel- oder Bandform, jedoch in kleinen Stücken, durch ein Rohr im Gegenstrom zu einer wss. Extraktions-Fl. u. sorgt dafür, daß in der Extraktionszone bei erhöhter Temp. die M. einem zunächst ansteigenden, dann wieder abnehmendem Druck ausgesetzt ist. Der Temperaturgradient wird so gewählt, daß die höchste Temp. in der Zone höchsten Druckes herrscht. Der Extraktionsraum ist U-förmig gebogen, die Druckänderung wird auf hydrostat. Wege erzielt. Das Material wird durch eine endlose Kette weiterbewegt, die in geringen Abständen horizontale Platten trägt. Auf diese Weise bilden sich kleine, mit Ausgangsmaterial gefüllte Kammern, durch die die Extraktions-Fl. gepreßt wird. Das doppelwandige Rohr wird mit Dampf von ca. 100° geheizt. — Bleichung mit SO₂ u. dgl. ist vorgesehen. — Das Verf. eignet sich auch für die Extraktion von Pflanzenschleimen, Gerbstoffen usw. — Zeichnungen. (F. P. 951 132 vom 1/7. 1947, ausg. 17/10. 1949.)

DONLE. 8385

Nathan Awerbuch, Frankreich, *Herstellung von Leimen, Klebstoffen, Bindemitteln, Überzugsmassen, Kitten usw.* Eine wss. Lsg. eines koll. Stoffes, wie Fischleim, Gelatine, Gummi, Alginat, wird mit einer nichtwss. Lsg. oder einer wss. Emulsion einer in W. unlösl. Substanz (Kunst-, Naturharze, Bitumen, Teer, unlösl. Gummiarten) gemischt. In einem solchen Gemisch kann man die Harze usw. mit einem öligen Weichmacher, wie Trikresylphosphat, plastifizieren u. so die plast. Eigg. auf den Leim übertragen. — Klebstoff: 45 (Teile) Fischleim, 45 Polyvinylacetat (in Emulsion mit 40% W.), 10 Trikresylphosphat. — Kitt: 16 verflüssigte Gelatine (mit 70% W.), 16 Polyvinylacetat (s. oben), 4 Dibutylphthalat, 50 Kaolin, 14 Wasser. — Vor der Anwendung können 10 Trioxymethylen (20% ig. Lsg.) zugesetzt werden. (F. P. 951 166 vom 29/7. 1947, ausg. 18/10. 1949.)

DONLE. 8385

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Jack T. Cassaday, Stamford, Conn., V. St. A., *Stabilisieren von trockenem Holzokophoniumleim* gegen Oxydation durch Zusatz von 0,2—3% (des Gesamtharzgeh.) einer Verb. der Formel C₆H₅·NHR (R = Alkyl mit nicht mehr als 3 C-Atomen), z. B. Methylanilin. (Can. P. 463 653 vom 24/7. 1941, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 28/12. 1940.)

PANKOW. 8389

Wingfoot Corp., Akron, übert. von: Clarence M. Carson, Cuyahoga, Falls, O., V. St. A., *Nichttrocknender Klebstoff*, bestehend aus 33 $\frac{1}{3}$ —75 (Teilen) eines klebrigen, streichfähigen Polyesters eines zweiwertigen Alkohols u. eines Dimeren einer Fettsäure mit mindestens 2 Doppelbindungen (I) u. 66 $\frac{2}{3}$ —25 harzartigem „cycl.“ Kautschuk (II) oder 70—50 I u. 30—50 II. Beispiel: 27,2% „Glycol Polyester“ der ARCHER-DANIELS-MIDLAND CO., 42,5% hydriertes Harz u. 30,3% Bzn. (Kp. 63—98°). (A. P. 2 496 934 vom 26/10. 1945, ausg. 7/2. 1950.)

LÜTTGEN. 8389

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979; für den Verlag: H. Knesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteure Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 425571. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 425571, Postscheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postscheckkonto Frankfurt a/M. 1453 14 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/10 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. Satz und Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerel, Leipzig. M 301. 8500. IX. 50. — Lizenz 196.

Kofler 1147. Madlson 1090.
 Kokkola 1135. 1091.
 Kolthoff 1152. Massenhausen, v.
 Kopaczewski 1184. 1099.
 Korschunow 1155. Magee 1108.
 1156. Malkowa 1156.
 Koslowa 1139. Maltby 1154.
 Kosztn 1152. Malzowa 1096.
 Kosten [1165]. Mancgold 1094.
 Kotscherzin 1166. 1095.
 Kotlach 1170. Mankowski 1164.
 Kowryw 1139. Mann 1119.
 Kivree 1189. Marek [1172].
 Krebs 1156. Marin 1154.
 Krels 1134. Mark 1184.
 Krepps 1134. Markland 1186.
 Kress 1181. Marshall 1157.
 Kretschmer 1105. Martin 1154.
 Kreuz 1173. Matthews 1087.
 Kreuziger 1146. May 1157.
 Krieger 1085. Mayer 1165.
 Krige 1160. Medwedew 1137.
 Krjukowa 1161. Melnke 1089.
 Kroner 1153. Melssel 1133.
 Kropa 1182. Melney 1146.[1147]
 Kudrin 1164. Melville 1130.
 Kudrjawzew 1092. Merdshanjian 1138.
 Kung 1140. Meriwether 1103.
 Kung 1174. Metallwerk Plansee
 Kunst 1130. Gesellschaft m.
 Kurth 1145. b. H. 1171.
 Kusnetzow 1155. Mewes 1170.
 Kusnetzowa, K. N. Michaelis 1150.
 1166. Michigan State
 Kusnetzowa, S. B. Board of Agricul-
 1155. ture 1187.
 Kyhl 1104. Milner [1137].
 Lacaze 1093. Minnitt [1147].
 Lain 1178. Minorowitsch 1141.
 La Lau 1196. Modin 1160.
 Lampe 1110. Moewus 1138.
 Lange 1145. Mogilewski 1142.
 Lasarew 1092. Mohr 1143.
 Lauer 1153. Moncraeff 1185.
 Lawrence 1104. Monsanto (Canada)
 Lebedew 1080. Ltd. 1200.
 Ledemte 1190. Monsanto Chemical
 Lehmann, G. 1156. Co. 1167. 1175.
 Lehmann, J. 1143. Moore, M. 1162.
 Leidlhaiser jr. 1092. Moore, W. A. 1153.
 Leinhan 1090. Morin 1139.
 Levasour [1160]. Muller 1125.
 Levin 1146. Müller, A. 1196.
 Lewis, H. W. 1087. Müller, R. 1144.
 Lewis, U. J. 1141. Müller-Lenhartz
 Libbey-Owens-Ford 1140.
 Glass Co. 1172. Murray, K. A. 1160.
 Leben 1132. Murray, R. L. 1161.
 Lilly, E., & Co. N. V. de Bataafsche
 1149. Petroleum Mij.
 Lindsay 1157. 1179.
 Linewski 1164. N. V. Philips' Gloeil-
 lint 1176. lampenfabrieken
 Ljubimow 1137. 1159. 1176.
 Lobmann 1170. Nagorskaja 1098.
 London 1140. Narsden 1183.
 Lübke 1160. National Distillers
 Lurie 1180. Products Corp.
 Luther 1110. 1187.
 Lüttichau, v. 1132. Neher 1105.
 Lyman 1098. Nelson 1155.
 McBee 1105. 1106. Nelson 1184.
 McCleary 1173. Neurath 1134.
 McConnell 1144. Newell 1155.
 McDougall 1141. Ney 1185.
 McDowell 1186. Nichols 1136.
 Mac Farland 1147. Nienhuis 1151.
 McFarlane 1135. Niessner 1171.
 McGonagle 1138. Nitsch 1144.
 McGreal 1121. Noll 1189.
 Mackenzie 1142. Nonnenmacher
 Macklin, P. A. 1195.
 1089. Nordström 1088.
 Macklin, R. L. Norton Co. 1162.
 1089. Nunn 1127.
 McLean 1167. Obert [1093].
 MacMahon 1142. Ode 1195.
 McQuillan 1099. Oelschläger 1142.

Ohler 1185. Okss 1152.
 Oldendorf 1132. O'Neill 1131.
 Orclup 1200. Ortel 1137.
 Orten 1157. Orth 1142.
 Ott 1188. Overend 1122.
 Paal 1121. Paddle 1100.
 Pailer 1137. Palestine Potash
 Ltd. 1189.
 P'an 1142. Paquot 1103.
 Parker 1089. Parks [1151].
 Parr 1104. Pastinszky 1144.
 Patents Ltd. 1162.
 Patow. v. 1185. Peck jr. 1088.
 Pelerls [1091]. Penning 1151.
 Penningfeld 1165. Pennington 1154.
 Pennsylvania Salt Mfg. Co. 1174.
 Perreu 1097. Peterlin 1130.
 Peters 1184. Peterson 1189.
 Petrov 1098. Petuchowskaja
 1155. Phillips 1199.
 Pinder 1123. Pittsburgh Plate
 Glass Co. 1180. Platt 1103.
 P. M. Surfaces Ltd. 1197.
 Podlegajew 1185. Poethke 1121.
 Pogossjanz 1133. Polaroid Corp. 1181.
 Poljakow 1138. Pollermann 1190.
 Pomoschtschnikowa 1133.
 Ponomarenko 1190. Porod 1131.
 Porter 1160. Prescott [1086].
 Price, C. C. 1150. Price, T. 1090.
 Price, V. E. 1107. Primavesi, D. 1171.
 Primavesi, G. R. 1154.
 Priwalowa 1152. Pumpfrey 1170.
 Pure Oil Co. 1173. Rabinowitsch 1155.
 Rabinowitsch 1152. Radio Corp. of
 America 1159. Rammer 1190.
 Rapson 1127. Rasmussen 1088.
 Rathsburg 1199. Rausch 1092.
 Rauterberg 1105. Ravery 1168.
 Ray 1175. Register 1141.
 Reichstein 1125. Reinert 1138.
 Reinhold 1165. Remy [1101].
 Resnikowa, A. P. 1168.
 Reuter 1146. Reynolds 1161.
 Riedel 1193. Rittnerberg 1140.

Rivlin 1129. Rjabow 1155.
 Roberts, J. D. 1124. Roberts, R. M. 1150.
 Robinson 1157. Römpff [1132].
 Rösler 1098. Roth 1140.
 Ruban 1096. Rubenstein 1199.
 Ruchhof 1153. Ruudsch 1173.
 Rundle 1105. Runow 1185.
 Rusebenberg 1110. Rusan 1188.
 Sacharowa 1186. Salomon 1129.
 S'lier [1143]. Sanders, A. H.
 [1172]. Sanders J. H. 1090.
 Sandorfy 1101. Sauer 1183.
 Savage 1168. Schaffer 1104.
 Schamschina 1146. Schauenstein 1131.
 Schawlowski 1133. Schejanowa 1155.
 Schmidt 1097. Schmitt [1167].
 Schmitz 1199. Schmorrenberg 1115.
 Schtschennikow 1166.
 Schtschennikowa 1158.
 Schturm 1135. Schubert, G. 1132.
 Schubert, K. 1098. Schuschunow 1085.
 Schwartzman 1107. Schwarzl 1087.
 Schwedski 1146. Schwerdt 1185.
 Seaborg 1088. 1089. Seaby 1169.
 Segeberg 1106. Seitz 1098.
 Selvig 1195. Sen 1166.
 Shapiro 1188. Sharbaugh 1090.
 1091. 1104. Sheldon 1142.
 Shell Development Co. 1173. 1182.
 Shemin 1140. Shukow 1095.
 Siemens-Schuckert- werke Akt.-Ges. 1159.
 Simon 1114. Skramlik, v. 1144.
 Stanetz 1142. Smirnow 1096.
 Smith, A. H. 1157. Smith, F. M. 1087.
 Smith, G. N. 1136. Smith, H. 1135.
 Smith, H. A. 1103. Smith, J. H. [1137].
 Smith, R. R. 1181. Smith, W. V. 1090.
 Snoko 1134. Snyder 1088.
 Sober, E. K. 1144. Sober, H. A. 1144.
 Soc. Générale d'Ap- plications Thé- rapéutiques „Thé- rapix" 1149.
 Somekh 1104. Sowa 1183.
 Spochr [1137]. Ssasanova 1155.
 1156.

Ssasonow 1151. Ssasonowa 1133.
 Ssemenow, A. J. 1106.
 Ssemenow, P. J. 1151.
 Ssobolew 1093. Ssudowzow 1092.
 Stacey 1122. Stackelberg, v.
 [1157]. Standard Oil Co. 1198.
 Standard Oil Deve- lopment Co. 1158.
 1180. 1181. 1184. 1185. 1198.
 Stanley 1174. Staudinger 1181.
 Steding 1193. Stephen 1126.
 Stevens 1123. Stockton 1169.
 Stogal 1151. Stoner [1143].
 Storch 1194. Storie [1132].
 Strain [1137]. Strandberg 1104.
 Streaker 1104. Stringer 1168.
 Styrikowitsch 1160. Surliyon 1140.
 Sutherland 1189. Sutton 1186.
 Swann Jr., S. 1104. Swann, W. F. G.
 1087. Szytan 1179.
 Sylvania Electric Products Inc. 1159.
 Synben Akt.-Ges. 1197.
 Teilbaum 1104. Teng 1146.
 Tereschkowitsch 1092.
 Testa 1108. Texaco Develop- ment Corp. 1158.
 Thaysen 1137. Thiele 1145.
 Thlmann [1139]. Thbirring 1086.
 Thomas, C. L. 1194. Thomas, V. G. 1091.
 Thompson, H. T. 1141.
 Thompson, R. B. 1195.
 Thompson, S. G. 1088.
 Thornton 1177. Thorp 1161.
 Thuan 1160. Thurnau 1170.
 Thurn 1089. Townes 1087.
 Treiber 1131. Trillat 1103.
 Trotter 1167. Tscherkinski 1190.
 Tschishnikow 1092. Tschuwilo 1087.
 Tuerck 1174. Twigg 1134.
 Tyler 1176. Uhlen 1153.
 Underwood 1157. Universal Oil Pro- ducts Co. 1197.
 Unzeltig [1158]. Urban 1087.
 Urbanek 1124. Uri 1085.
 Ustinski 1092. Uttermohlen Jr. 1188.

Vanderbilt, R. T., Co., Inc. 1175.
 Vannotti 1140. Vaughan 1199.
 Vaupel 1169. Velluz 1125.
 Vetter 1139. Virtanen 1135.
 Voige 1104. Vogel, R. 1099.
 Vogel, W. 1170. Vorschütz 1143.
 Vreugdenhil 1093. Wagner, C. 1086.
 Wagner, F. J. 1187. Waisser 1102.
 Wake 1184. Waksman [1137].
 Walling 1130. Wanderer 1104.
 War, De [1151]. Ward 1168.
 Warren 1097. Wartburg, v. 1118.
 Waterman 1196. Waters [1132].
 Watt 1152. „Watt" Glühlam- pen- und Elektrizi- tätts-Akt.-Ges. 1158.
 Wattenberg 1088. Watts 1147.
 Weatherall 1147. Weil 1093.
 Weiss, K. 1092. Weiss, M. 1111.
 Welch 1184. Wendt, v. 1140.
 Wenner 1114. Wespil-Eggenberger 1140.
 Wesselow 1088. West Virginia Pulp and Paper Co. 1190.
 Westinghouse Elec- tric Corp. 1158. 1183.
 Weyland, H. 1138. Weyland, R. 1138.
 White 1091. Whitehead 1185.
 Whitnaek 1153. Whyte 1130.
 Wiebe 1105. Wiggins 1122.
 Wilbur 1188. Williams 1168.
 Wilman 1097. Wilson, G. 1099.
 Wilson, H. L. 1184. Windefank 1195.
 Wingfoot Corp. 1200. Wlnotagow 1186.
 Wirth 1145. Wisconsin Malting Co. 1187.
 Wise 1134. Wladoss 1146.
 Wohlbiert 1142. Wojniczki 1190.
 Wokes 1148. Wolfram 1131.
 Wood Conversion Co. 1189.
 Wood, D. 1144. Wood, R. I. 1184.
 Woods 1107. Woolf 1173.
 Worrel 1136. Yukawa 1087.
 Ivan 1085. Zeder 1132.
 Zimmermann 1142. Zinc Products Ltd. 1178.
 Zwicker [1165].

Scientia Chimica

Monographien · Fortschrittsberichte
Lehrbücher aus dem Gesamtbereich der Chemie

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

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

Erschienen:

- WALTER BAUKLOH:** Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallurgie
XVI und 304 Seiten · 1949 · broschiert DM 20,—, in Ganzleinen DM 24,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/1)
- HANS - G. BOIT:** Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933
XVI und 428 Seiten · 1950 · broschiert DM 49,—, in Ganzleinen DM 53,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/2)
- KARL FREDENHAGEN:** Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoff-Systeme
XL und 114 Seiten · 39 Textabbildungen · 37 Tabellen · 1950
brochiert DM 32,—, in Ganzleinen DM 35,—
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/3)
- SERGEI TRAUSTEL:** Modellgesetze der Vergasung und Verhüttung
VIII und 88 Seiten · 1949 · broschiert DM 12,25, in Ganzleinen DM 14,50
(Bestell- und Verlagsnummer 2019/4)

In Vorbereitung:

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

Bestellungen an eine wissenschaftliche Buchhandlung oder an den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7