

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

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

121. Jahrgang

1950

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

Inhalt

Geschichte der Chemie 1901

A. Allgemeine und physikalische Chemie	1901	H. Angewandte Chemie	1988
A ₁ Atombausteine. Atome, Moleküle	1903	I. Allgemeine chemische Technologie ..	1988
A ₂ Elektrizität, Magnetism. Elektrochemie	1910	II. Feuerschutz, Rettungswesen	1989
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	1913	III. Elektrotechnik	1990
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie	—	IV. Wasser, Abwasser	—
A ₅ Strukturforschung	1914	V. Anorganische Industrie	1991
B. Anorganische Chemie	1916	VI. Silicatchemie, Baustoffe	1992
C. Mineralogische und geologische Chemie	1918	VII. Agrikulturchemie, Schädlings-	
D. Organische Chemie	1919	bekämpfung	1994
D ₁ Allgemeine und theoretische organische		VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall-	
Chemie	1919	verarbeitung	1997
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe		IX. Organische Industrie	2002
Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside ..	1925	X. Färberei, Organische Farbstoffe ...	2007
Alkaloide	1953	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur-	
Terpene	1956	harze	2009
Natürliche Farbstoffe	—	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast.	
Gallensäuren, Sterine	—	Massen)	2011
Hormone, Vitamine, Antibiotica	1955	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata ..	2014
Andere Naturstoffe	1958	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	—
D ₃ Makromolekulare Chemie	1959	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke ...	—
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin	1961	XV. Nahrungsindustrie	2016
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie ..	1961	XVI. Nahrungsm., Genuß- und Futtermittel	2017
E ₂ Enzymologie, Gärung	1962	XVII. Fette, Seifen, Wasch- u. Reinigungs-	
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog., Immunolog. ...	1963	mittel, Wachse, Bohnermassen usw.	2018
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	1967	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papter,	
E ₅ Tierchemie und -physiologie	1969	Papierdruck, Celluloid, Linoleum	2020
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie,		b) Textilfasern	2021
Hygiene	1973	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle ..	2025
F. Pharmazie, Desinfektion	1978	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel	—
G. Analyse, Laboratorium	1981	XXI. Leder, Gerbstoffe	—
G ₁ Elemente u. anorganische Verbindungen	1984	XXII. Leim, Klebstoffe usw.	—
G ₂ Organische Verbindungen	1987	XXIII. Tinte, Hektographenmassen u. a.	
G ₃ Bestandteile von Pflanzen und Tieren.	—	Spezialpräparate	—
G ₄ Medizinische u. toxikologische Analyse	—	XXIV. Photographie	—

Bibliographien: 1901. 1903. 1910. 1912. 1914. 1916. 1918. 1919. 1961. 1962. 1969. 1973. 1978. 1988. 2002. 2021. 2025.

Namenregister

- Abbott Laboratories 1981.
 Abraham 1913.
 Achilleser 1905.
 Adamek 1903.
 Adeock 1917.
 Akolsin 1981.
 Akomfina Akt.-Ges. 2001.
 Algemeene Kunstzijde Unie N. V. 2024.
 Allen, A. J. 1906.
 Aipher 1904.
 American Cyanamid Co. 1980, 1999, 2006, 2015.
 Amerigo Poggi Polini 2011.
 Anand 1952.
 Andrews 1952.
 Anner 1955.
 Arenda Mineral Metallurgisch Italien [2002].
 Armitage, F. 2012.
 Armitage, J. [2025].
 Arnold, Th. 1997.
 Arnot [1914].
 Artemow 1981.
 Asseev, d' 1992.
 Astbury 1961.
 Atamanenko 1984.
 Atanasu 1994.
 Atkinson 1948.
 Atlasmaste Kommanditgesellschaft Dr.-Ing. H. Gewecke 2020.
 Audieth [1918].
 Awad 1920.
 Awdonin 1994.
 Babitschew 1990.
 Bachalard 1991.
 Baek 2011.
 Baddar 1923.
 Badtke 1973.
 Baldermann 1976.
 Ball 1968.
 Barrett 2011.
 Bartlett 1959.
 Bartók 1979.
 Baťa 2015.
 Batujew 1922, 1923.
 Bauer, H. F. 2021.
 Baxendale 1917.
 Bear 1914.
 Beaven 2025.
 Becker 1913.
 Bedford 1977.
 Behrens 1977.
 Belcher 1984.
 Bene 1905.
 Berger, L., & Sons Ltd. 2012.
 Beshan 1985.
 Best 1974.
 Bick 1954.
 Bierce 1992.
 Binder 2003.
 Birkenstaedt 1908.
 Birschoff 1986.
 Bishop 2016.
 Blok 2018.
 Blumel 1961.
 Board [1961].
 Bode [1988].
 Böhrer, Gebr., & Co., Akt.-Ges. 2000.
 Boer, de 1913.
 Bohlman 1905.
 Bolduan 1914.
 Bond 1968.
 Bondelid 1905.
 Booth 2012.
 Boschjakow 2018.
 Bouillon 1982.
 Bourlot 2010.
 Bousser 1904.
 Bowes 1969.
 Bowles 2009.
 Bowman 2011.
 Boyer 1963.
 Brandenberger 1979.
 Brannigan 1980.
 Brasher 1912.
 Braun 1978.
 Bright 1910.
 Briner 1910, 1911.
 Bristow 1951.
 British Iron and Steel Research Ass. [2002].
 Broadbent 1950.
 Brode 1908.
 Brouckere, de 1982.
 Büchler 1972.
 Brumberg 1982.
 Buckle 2012.
 Budesinsky 1949.
 Buffalo Electric-Chemical Co., Inc. 2006.
 Bungardt 1907.
 Bunting 1960.
 Burckhalter 1928, 1940.
 Burstall 1982.
 Busath 2023.
 Busch 2023.
 Butler 1929.
 California Research Corp. 2019.
 Cambon [1988].
 Campanile 1994.
 Canadian Industries Ltd. 2010.
 Carter, H. E. [1962].
 Carter, M. E. 1929.
 Casimir 1923.
 Cauer 1901.
 Celanese Corp. of America 2024.
 Chaidarow 1903.
 Chalatinikow 1913.
 Chamberlain 1961.
 Chamidullina 1972.
 Chartrain 1988.
 Chasanow 1998.
 Chase Brass & Copper Co., Inc. 2001.
 Chatt 1902.
 Chevalier 2024.
 Chicago Development Co. 2001.
 Childs [1903].
 Chinoim Gyógyszer és Vegyszertermékek (Dr. Kereszty és Dr. Wolf) 1980.
 Chruschtschow 1999.
 Chudjakowa 1917.
 Ciba Akt.-Ges. 2023.
 Ciba Ltd. 2008.
 Coblenz 1978.
 Cole 2025.
 Collier 1964.
 Compaan 1913.
 Comp. Générale de Construction de Pours. 2020.
 Constani 1970.
 Cook 2015.
 Cooper 1970.
 Copenhaver jr. 1963.
 Corning GlassWorks 1993.
 Corrie 2018.
 Crafts 1990.
 Crawford jr. 1909.
 Creditanstalt-Bankverein 2003.
 Crimora Research & Development Corp. 2002.
 Croesi 2024.
 Culbertson 1967.
 Cundiff 1940.
 C. U. R. A. Patents Ltd. 1994.
 Currier 1996.
 Czekalowski 1965.
 Dalnton 1959.
 D'Ans 1901, 1985.
 Darmois 1910.
 Darraspen [1973].
 Davidson, A. W. 1912.
 Davidson, D. D. 2025.
 Davies 1982.
 Davis 1928.
 Deerr [1901].
 Dementjew 1999.
 Denis 1905.
 Depierre 1975.
 Desbordes [1978].
 Dingle 1913.
 Dobrocvetov 1901, 1902.
 Döhle 2023.
 Dölger 2020.
 Döring 1971.
 Donald 1901.
 Dow Chemical Co. 2012.
 Dreyfus 2013.
 Drum 1988.
 Dubrowina 1904.
 Dundur 1985.
 Dunlap 1923.
 Dunn 1988.
 Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 2010, 2012, 2013.
 Dyonch 1900.
 Eastman Kodak Co. 2004.
 Eckstrom 1917.
 Eichel 1962.
 Eidinoff [1910].
 Eisenbud 1989.
 Ellezer 1907.
 Elisabide 2019.
 Emblem 2011.
 Ernst 2016.
 Esser 1972.
 Essery 2017.
 Essex Research Corp. 2000.
 Estes 1946.
 Etheridge 1986.
 Ettlinger 1965.
 Evans, A. G. 1959.
 Evans, U. R. 1912.
 Ewald 1908.
 Ewen 1954.
 Extermann 1905.
 Eyring 1917.
 Farago 1908.
 Farmer 1921.
 Fearon 1988.
 Fehér 1985.
 Feisenfeld 1967.
 Ferrari 1987.
 Ferry 1970.
 Fialkow 1916.
 Fiore 1963.
 Fireston Tire & Rubber Co. 2012, 2014.
 Fitzgerald, J. S. 2011.
 Florio [1973].
 Förster 1975.
 Földy 1903.
 Fossel 1973.
 Foster 2025.
 Foulon 2023.
 Fowler 1907.
 Fox 1948.
 Freeman 1964, 1965.
 Fresenius [1988].
 Fretter 1904.
 Fridman, J. B. 1999.
 Fridman, S. D. 2002.
 Funke 1975.
 Gäumann 1965.
 Gage 1990.
 Gaida 1972.
 Galatis 1947.
 Galinker 1911.
 Gamarnikow 1989.
 Garrett 1902.
 Garrison 1907.
 Gase 1909.
 Gause 1901, 1994.
 Geigy, I. R., Akt.-Ges. 1979.
 Geilmann 1901.
 Geller 1967.
 Genay 2020.
 General Anilino & Film Corp. 2004.
 George 1917.
 Georgijewski 2010.
 Gerschgorin 1982.
 Gile 1907.
 Gilman 1949.
 Ginsburg 1992.
 Glatthaar 1962.
 Gluschenko 1981.
 Goland 1961.
 Golding 1948.
 Goodall 1988.
 Goodrich, B. F., Co. 2005, 2015.
 Gorfinkel 2010.
 Goulden 1984.
 Griffin jr. 1961.
 Gulf Research & Development Co. 2004.
 Haar, ter 1908.
 Haegell 2010.
 Hall, H. T. 1917.
 Hall, I. F. 1964.
 Hamilton, J. G. 1907.
 Hammer 1968.
 Hampel 1991.
 IANIL (Produits Chimiques Synthétiques) S. A. R. L. 2011.
 Hanson-Van Winkle-Munling Co. 2002.
 Harris, F. G. [1910].
 Harris, G. G. 1904.
 Hartford 1917.
 Hartford-Empire Co. 1993.
 Hartroft 1974.
 Hauch 1976.
 Haymond 1907.
 Heinz 1919.
 Hecker 2017.
 Heller, A. 1994.
 Heller, R. 1968.
 Henry 1916.
 Hercules Powder Co. 2011.
 Hernglotz 1902.
 Herlin 1914.
 Herman 1904.
 Herzberg 1900.
 Hetzlg 1998.
 Heuer 1985.
 Hevey 1906.
 Heyworth 2003.
 Hill, R. D. 1905.
 Hoang-Tchang-Fong 1904.
 Hodgson 2003.
 Hoffmann-La Roche, Inc. 1980, 1981.
 Hogeboom 1962.
 Hohmuth 2021.
 Holland 1914.
 Holler 1919.
 Holness 1984.
 Holzbecher 1946.
 Homeyer 2005.
 Hook 2015.
 Houdry Process Corp. 2028.
 Hovorka 1946.
 Howton 1948.
 Hudson Bay Mining and Smelting Co., Ltd. 2001.
 Huggill 1914.
 Hughes 1905.
 Hunter, D. 1989.
 Hunter, H. 2016.
 Hutmner 1914.
 Imbriol 1994.
 Imperial Chemical Industries Ltd. 1980, 2005.
 I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. 2024.
 International Nickel Co. of Canada 2002.
 Ise jr. 1904.
 Ivey 1910.
 Ivin 1959.
 Jacques 1997.
 Jan 1911.
 Jander [1988].
 Jaunau 1904.
 Jennings 1906.
 Jensen, F. M. 2011.
 Jerchel 1974.
 Jessen 1995.
 Jessop [1910].
 Jessop, W., & Sons, Ltd. 2000.
 Jirik 1912.
 Johansson 1908.
 Johnson, B. 1975.
 Johnson, R. S. 1902.
 Johnson, S. C., & Son, Inc. 2011.
 Johnson, W. S. 1919.
 Jones, F. L. 1911.
 Jones, G. O. 1914.
 Joubert [1973].
 Jurjev 1909.
 Kádár, D. 2021.
 Kádár, M. 2021.
 Kärber 1975.
 Kagan 2002.
 Kalandarowa 1970.
 Kanakowsky 1985.
 Kappel 1977.
 Kastner 1909.
 Kehoe 1989.
 Kenten 1969.
 Kenyon 1985.

Chemisches Zentralblatt

1950. II. Halbjahr

Nr. 17

25. Oktober

Geschichte der Chemie.

E. I. Valko, *Prof. Wolfgang Pauli zum 80. Geburtstag*. Der Werdegang PAULIS u. seine Bedeutung als Kolloidchemiker werden gewürdigt. (Österr. Chemiker-Zeitung 50. 183—84. 1949.) WESLY. 1

R. Mitsche, *Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Moritz Niessner*. Nachruf auf M. NIESSNER. Von dessen Arbeiten worden hervorgehoben: Die Anwendung mikrochem. Verff. zur Metallunters.; Unterss. über Korrosion; Verff. zur Herst. von Oberflächenschutzschichten. (Österr. Chemiker-Zeitung 50. 25—26. 1949.) WESLY. 1

M. B. Donald, *Burchard Kranich (1515—1578), Bergmann und königlicher Leibarzt, und über Cornwalls Pochwerke, Antimon und Frobischer-Gold*. (Annals Sci. 6. 308—22. 15/3. 1950.) HILLER. 2

G. F. Gause, *Der Akademiker W. I. Vernadsky — der Begründer der gegenwärtigen Lehre von der optischen Aktivität des Protoplasmas*. Bio-geochem.-philosoph. Zitate des Akademikers VERNADSKY, hauptsächlich aus dessen „Problemen der Bio-Geochemie“ sowie über die Stabilität der opt. Aktivität im thermodynam. instabilen Protoplasma. Radiogeologie, Geochemie, Bio-Geochemie wurden von ihm als neue wissenschaftliche Disziplinen aufgestellt. (Вестник Академии Наук СССР [Mitt. Akad. Wiss. UdSSR] 20. Nr. 2. 81—86. Febr. 1950.) V. WILPERT. 2

W. Gellmann, *Chemie und Vorgeschichtsforschung*. (Schluß zu C. 1950. II. 253.) Bei Bronzen im Boden wird das Cu fortgeführt, so daß schließlich SnO_2 in Form des Gegenstandes zurückbleibt, während im reduzierenden Moor fast kein Angriff stattfindet. Verwitterungskrusten von altem Ag bestehen vorwiegend aus AgCl . Von Pb u. Sn bleiben meist nur Oxyde zurück. Fe bedeckt sich schnell mit aufgetriebenem Rost, kann aber auch gut erhalten bleiben, wenn es sich im Feuer (Brandgräber) mit einer dichten Schicht von Oxyd umkleidet hatte. Von organ. Materialien sind im Moor die tier., in Berührung mit Bronze die pflanzlichen besser erhalten. Fe konserviert Cellulose nicht, liefert aber oft Pseudomorphosen seines Oxyds nach Geweben. Nachgewiesen wurde die Verzierung eines Gewebes mit Ag-Spänen. (Naturwiss. 37. 121—28. März 1950. Hannover, TH.) BLUMRICH. 2

Paul Walden, *Marginalien zum Problem des Studiums der Chemieggeschichte*. VI. würdigt den hohen Wert des Studiums der Geschichte der Chemie als eine wichtige u. besondere Aufgabe der chem. Ausbildung u. macht u. a. auf die Notwendigkeit der Ausmerzung von Irrtümern in der chemiegeschichtlichen Berichterstattung aufmerksam. (Chemiker-Ztg. 74. 128—30. 9/3. 1950. Tübingen/Gammertingen.) H. STEIN. 2

J. D'Ans, *Die Chemie seit der Jahrhundertwende*. Überblick über die Entw. der theoret. Chemie u. deren grundlegende Probleme sowie Betrachtungen über die Fortschritte der chem. Großtechnik. (Dtsch. Chemiker-Z. 2. 97—101. März 1950. Berlin.) P. ECKERT. 2

E. Weil, *Ein unveröffentlichter Brief Davys über die Sicherheitslampe*. (Annals Sci. 6. 306—07. 15/3. 1950.) HILLER. 2

—, *Dokumente zur Papiergeschichte. Ein französischer Forschungsreisender des 18. Jahrhunderts über die Beschreibstoffe der Inder*. (Wbl. Papierfabrikat. 78. 251. Mai 1950.) P. ECKERT. 2

Noel Deerr, *The History of Sugar*. Vol. I. London: Chapman & Hall. 1950. (259 S.) s. 50.— Vol. II. London: Chapman & Hall. Ltd. s. 55.—

Hans Loewe, Paul Ehrlich, Schöpfer der Chemotherapie. Stuttgart: Wissenschaftliche Verl.-Ges. 1950. (255 S. m. 17 Abb.) 8° = Groß Naturforscher. Bd. 8. DM 9,50.

Will Rinne, *Revolutionen im Fasereich. 5 Jahrtausende Textilgeschichte*. Hannover: Tewista-Verl. 1950. (334 S. m. 50 Zeichngn. im Text u. 37 Bildern auf Taf.) gr. 8° DM 12,40.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

E. N. Dobroevetov, *Über die Bestimmung der Atomzahl chemischer Elemente und der Ionenzahl binärer Verbindungen mit Ionengitter in einer Volumeneinheit*. In dem Ausdruck der Beziehung zwischen D. (d) u. „Eigenmassevol.“ v_k (durch die angenommenen Atom-

$d = \left[v_k \frac{10^{24}}{4/3 \pi R^3} \right] \left[\frac{(A + B)/2}{0,001 \cdot 10^{23}} \right]$ kugeln eingenommener Teil von 1 cm³) stellt die 1. Klammer die Kugelzahl in 1 cm³, die 2. Klammer die M. eines Teilchens dar. Jedoch hängt die Kugelzahl von der Koordinationszahl ab, die 1. Klammer ist daher bei Koordinationszahl 12 mit 0,7405, bei 8 mit 0,6802, bei 6 mit 0,5236, bei 4 mit 0,34 zu multiplizieren. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 14. 225—27. 1949. Belgrad, TH, Chem.-Techn. Inst.) R. K. MÜLLER. 15

E. N. Dobrocvetov, *Über die spezifische Wärme chemischer Elemente und binärer Verbindungen mit Ionengitter.* (Vgl. vorst. Ref. u. Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 13. [1948.] 5.) Die spezif. Wärme C fester Körper mit Ionen- oder Metallgitter ohne Berücksichtigung der Koordinationszahl $n = k \cdot \frac{v_k \cdot 10^{24}}{4/3 \pi R^3} \left(\frac{1}{d} \right)$ ist proportional der Teilchenzahl n im spezif. Vol. (s. nebenst. Formel). Bei Körpern mit einer Koordinationszahl sind für v_k die im vorst. Ref. genannten Zahlen einzusetzen. (Гласник Хемиског Друштва Београд [Ber. chem. Ges. Belgrad] 14. 229—31. 1949.) R. K. MÜLLER. 15

J. Chatt, *Olefin-Koordinationsverbindungen.* 1. Mitt. *Diskussion der vorgeschlagenen Strukturen. Das System Äthylen-Bortrimethyl.* Es wird gezeigt, daß in Pt-Olefin-Komplexen das Olefin nicht an 2 Metallatome gebunden ist. Metall-Metall-Bindungen sind kein wesentlicher Strukturbeweis, so daß einige der von verschied. Autoren vorgeschlagenen Strukturen verworfen werden müssen. Äthylen-Pt-Chlorid ist diamagnet. u. besitzt keinerlei Metallalkyl-Charakter. Thermodynam. Messungen am Syst. Äthylen-Bortrimethyl ergaben das Vorhandensein einer Gitterverb. 3 C₂H₄, 2 BMe₃. Dagegen findet in der fl. Phase keine Assoziation zwischen Äthylen u. Bortrimethyl statt. Die verschied. Strukturen, die für (C₂H₄, PtCl₂)₂ erörtert wurden, werden im Hinblick auf die gewonnenen Ergebnisse an der Borverb. diskutiert. Vf. vermutet, daß die Elektronen der 5d-Schale des Pt-Atoms an der Komplexbldg. mit Olefinen beteiligt sind. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3340—48. Dez. The Frythe, Welwyn, Herts., Imperial Chem. Industries. Ltd., Butterwick Res. Labor.) E. JAHN. 17

A. B. Garrett und R. R. Cooper, *Die Auflösung von Metallen im Temperaturgebiet 25° bis — 60°.* 1. Mitt. *Die Auflösung von Magnesium in Salzsäure-Melhanol-Wasser-Lösungen.* Für die Auflösung von Mg in HCl-CH₃OH-W. wurden Löslichkeitswerte bestimmt. Es wurde mit u. ohne Zusatz eines Depolarisators (KNO₃, Nitroäthan) bei verschied. Rührgeschwindigkeiten im Temperaturgebiet — 60 bis 25° gearbeitet, für welchen Bereich die Rk. der 1. Ordnung zu folgen scheint. Berechnung des Temperaturkoeff. u. der Aktivierungsenergie (ca. 4500 cal/Mol). Aus diesem niedrigen Wert sowie aus der starken Beeinflussung der Lösegeschwindigkeit durch Rühren wird geschlossen, daß die Rk. stark durch Diffusion beeinflusst wird. (J. physic. Colloid Chem. 54. 437—44. April 1950. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chem.) FREE. 21

Richard S. Johnson und Hugh J. McDonald, *Über die Kinetik der Auflösung von Natrium in flüssigem Ammoniak.* Vf. untersuchten die Kinetik der 1. Phase der Rk. von Na mit fl. NH₃, nämlich der Auflösung des Na. Dabei wurden in regelmäßigen Zeitabständen vom Beginn des Zusammenbringens der Komponenten an gleichgroße Proben entnommen u. nach Entfernen des NH₃ u. Rk. mit H₂O die Menge des in Lsg. gegangenen Na durch Titration mit HCl bestimmt. Die Versuchsergebnisse lassen zunächst keinen eindeutigen Schluß zu, ob die Rk. nullter oder erster Ordnung ist. Der niedrige Wert für die Aktivierungsenergie mit 4,2 kcal (errechnet durch Best. der Geschwindigkeitskonst. k bei verschied. Temp.) u. die gefundene Abhängigkeit von k von der Drehungsgeschwindigkeit der rotierenden Metallprobe lassen aber den Schluß als wahrscheinlich erscheinen, daß der Auflösungsprozeß in dem Konzentrations-, Druck-, Drehgeschwindigkeits- u. Temperaturbereich dieser Unters. diffusionsbestimmt u. daher erster Ordnung ist. Außerdem ist er, wie entsprechende Verss. zeigen, elektrochem. Natur. (J. Amer. chem. Soc. 72. 666—70. Febr. 1950. Chicago, Ill., Illinois Inst. of Techn., Dep. of Chem.) NIEMITZ. 28

H. Herglotz und A. Lissner, *Raney-Metalle als Entschwefelungskatalysatoren.* 1. Mitt. *Pt-Asbest (I), geblühte Asbestwolle (II), RANEY-Co (III), RANEY-Cu (IV) u. red. Co (V)* wurden auf ihre Eignung zur Katalyse der H₂S-Bldg. aus organ. gebundenem S u. aus H₂ untersucht. Als S-haltige Substanz diente *p*-Sulfanilsäure, die durch Erhitzen zers. u. deren Zersetzungsprodd. im H₂-Strom über den Katalysator geleitet wurden. Bei 900° ist III ebenso wirksam wie I (je 100% ig. Entschweflungsgrad α); zwar wurden auch für VI α -Werte von 100% erhalten, doch verläuft hier die Rk. wesentlich langsamer (ohne Angabe von Vergleichsreaktionszeiten). Für II beträgt α ca. 94—97,5%. Aus weiteren zwischen 400 u. 800° an III u. V angestellten Verss. folgt die Existenz eines heterogenen Gleichgewichts zwischen S im Kontakt, H₂ u. H₂S, das bis ca. 400° auf Seiten des S im

Kontakt, oberhalb 400° aber auf Seiten des H₂S liegt gemäß $m\text{CoS}_x + n\text{H}_2 \rightleftharpoons n\text{H}_2\text{S} + m\text{Co}$ ($mx = n$). Durch dauerndes Wegschaffen des H₂S wird ein quantitativer Umsatz nach der rechten Gleichungsseite erreicht. Die Unters. des zeitlichen Verlaufs letztgenannter Rk. zeigt, daß sie bei geringer H₂-Strömungsgeschwindigkeit nach der nullten, bei höherer aber nach der 1. Ordnung verläuft. Aus der ARRHENIUSschen Gleichung werden folgende Aktivierungswärmen q (in kcal/Mol) berechnet: V (100% Co) 34, III mit 90,51% Co 30, III mit 46,04% Co 14 u. IV mit 0,68% Co (s. unten) 6; c ergibt sich zu $2,69 \cdot 10^5$ bzw. $2,54 \cdot 10^4$ bzw. 1,68 bzw. 0,01. Die ($\log k, 1/T$)-Geraden der gleichen Co-Katalysatoren schneiden sich alle bei 823° absol., eine Erklärung hierfür kann noch nicht gegeben werden. Diese Daten zeigen, daß sich IV mit 0,68% Co wie ein stark verd. Co-Katalysator verhält. III wurde aus einer 37,54% Co, 59,88% Al u. 1,11% Fe u. IV aus einer 47,00% Cu, 44,15% Al, 0,33% Fe, 7,07% Zn u. 0,35% Co enthaltenden Legierung mit NaOH hergestellt; der Co- bzw. Cu-Geh. wurde durch verschied. lang dauernde Behandlung mit NaOH variiert. V wurde durch Red. des Nitrats erhalten. (Z. anorg. Chem. 260. 141—53. Okt. 1949. Freiberg, Sa., Bergakademie, Inst. für anorgan. Chem.)

FUCHS. 31

Günther Rjenäcker und Margarete Birkenstaedt, *Über die Beeinflussung oxydischer Katalysatoren durch Zuschläge*. 2. Mitt. *Die katalytische Oxydation des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs an Thoriumoxyd-Ceroryd-Mischungen*. (1. vgl. C. 1950. I. 3.) Unter den Mischungen von ThO₂ u. CeO₂ zeichnet sich die als „AUER-Mischung“ bekannte Zus. von 99% ThO₂ u. 1% CeO₂ gegenüber CO- u. H₂-Oxydation durch bes. gute katalyt. Wirksamkeit aus. Diese zeigt sich in einem Maximum der Aktivität, bezogen auf ThO₂ u. die benachbarten Mischungen, sowie in einer sehr stark erniedrigten Aktivierungsenergie. Die katalyt. Eigg. werden im Zusammenhang mit den opt. Eigg. der AUER-Mischung diskutiert. (Z. anorg. Chem. 262. 81—94. Mai 1950. Rostock, Univ., Chem. Inst.)

SARRY. 31

W. H. J. Chlids, *Physical Constants*, 5th ed. London: Methuen & Comp.; New York: John Wiley, 1940. (77 S.) § 1,25.

M. Peschard, *Cours de chimie*. Tome II: *Métalloïdes*. Paris: Dunod. 1950. (381 S. m. 181 Abb.) fr. 850.—
Ira Remsen, *Einführung in das Studium der Chemie*. (An introduction to the study of chemistry, dt.) Neu bearb. u. neu herausgegeben. v. Hans Reihlen. 15. völlig neu bearb. Aufl. Berlin: Arbeitsgem. med. Verlage; Dresden, Leipzig: Steinkopff. 1950. (354 S. m. 60 Abb. u. 5 Taf.) gr 8°. DM 10,—

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

Max Robert Schafroth, *Höhere strahlungstheoretische Näherungen zur Klein-Nishina-Formel*. Die von der neuen Quantenelektrodynamik entwickelten Verf. zur Substraktion oder „Deutung“ der auftretenden Divergenzen werden, parallel im Impulsraum- u. Ortsraumformalismus, auf die e⁰-Näherung zum COMPTON-Querschnitt angewandt. Für das zuständige Matrixelement wird eine konvergente, LORENTZ- u. einichinvariante Formel gegeben. Der Wirkungsquerschnitt wird für den Fall kleiner Energien berechnet. Besonderes Augenmerk gilt der Ultrarotkatastrophe, die sich in richtiger Weise gegen die des Doppel-COMPTON-Effektes kompensiert. (Helv. physica Acta 22. 501—36. 15/10. 1949. Zürich, ETH.)

WESLY. 80

F. J. Milford und L. L. Foldy, *Energieverlust von Höhenstrahlprimärteilchen*. Der Energieverlust von prim. Protonen der Höhenstrahlung u. das Energiespektr. als Funktion der Eindringtiefe in die Atmosphäre kann, falls mesonenerzeugende Nucleonenzusammenstöße vollständig unelast. u. mit einem energieunabhängigen Querschnitt verlaufen, berechnet werden. Es werden einige Einzelheiten der Rechnung u. experimentelle Prüfungsmöglichkeiten angegeben. (Physic. Rev. [2] 76. 468—69. 1/8. 1949. Case Inst. of Technol.)

E. REUBER. 85

Robert B. Brode, *Der positive Überschuß im Mesonenspektrum*. Mit einer Zählrohranordnung, die von den Teilchen nach Passieren eines Magnetfeldes von 14000 Gauß durchsetzt wurde, wurden Unters. über das Verhältnis der Anzahl positiv u. negativ geladener Mesonen im Energiebereich von 1400—2000 MeV durchgeführt. In 100 m über N. N. wurde das Verhältnis zu $1,37 \pm 0,04$, merklich über dem bisherigen Wert von $1,20 \pm 0,04$, gefunden. (Physic. Rev. [2] 76. 468. 1/8. 1949. Berkeley, Calif., Univ.)

E. REUBER. 85

G. B. Shdanow und A. A. Chaidarow, *Über den Übergangseffekt zur Bestimmung des positiven Überschusses langsamer Mesonen*. Es wird die Meth. der Gleichgewichtsverzögerung für die Best. des positiven Überschusses an langsamen Mesonen mit Lebenszeiten von 2 μ Sek. in der Atmosphäre benutzt, die bei Durchdringung von Schichten fester Stoffe auftritt. Graphitschichten von 40 g/cm² u. Pb-Schichten von 140 g/cm² wurden als Filter verwendet. Die Ergebnisse stimmen mit anderen bekannten Methoden überein

(NERESON, C. 1949. II. 10). Bes. beachtet werden die Ergebnisse energiereicher Strahlung ohne Filter an π -Mesonen u. sek. μ -Mesonen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 33—35. 1/3. 1950. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) A. KUNZE. 85

L. Leprince-Ringuet, F. Bousser, Hoang-Tehang-Fong, L. Jauneau und D. Morellet, *Zwei Arten von sehr energiereichen Höhenstrahlensternen*. Es werden 2 Aufnahmen von Sternbildungen wiedergegeben, die in ca. 30 km Höhe gemacht wurden u. beide über 5 Spuren enthielten. Bei dem einen der Sterne ist kein stoßendes Teilchen zu entdecken; er enthält 27 ionisierende Spuren, die α -Teilchen, Protonen usw. entsprechen, u. 27 enggebündelte relativist. Spuren, von denen schätzungsweise 17 von Mesonen herrühren, die in mehreren aufeinanderfolgenden Prozessen gruppenweise gebildet werden. Bei dem zweiten Stern scheint das stoßende Teilchen eine Ladung zwischen 14 u. 20 zu haben; die 51 Spuren, davon 17 relativist., sind wahrscheinlich durch die Trümmer eines Ag-Kerns verursacht. Mesonen werden nicht oder nur in geringer Zahl erzeugt. Beide Sterne haben Energien von mehr als 12000 MeV. (Physic. Rev. [2] 76. 1273—74. 15/10. 1949. Paris, Labor. de l'École Polytechnique.) KIRSCHSTEIN. 85

L. D. White, G. G. Harris und George T. Reynolds, *Durchdringungskraft von Teilchen ausgedehnter Schauer*. Es wird eine Anordnung beschrieben, mit der frühere Verss. über die Durchdringungskraft von Teilchen ausgedehnter Schauer (vgl. REYNOLDS u. HARDIN, Physic. Rev. [2] 74. [1948.] 1549) fortgesetzt wurden. Es konnte unter verschied. Pb-Dicken gemessen werden. Die Resultate stimmen gut mit denen anderer Autoren überein; ca. 2% aller Teilchen können 11 cm Pb durchdringen. (Physic. Rev. [2] 76. 468. 1/8. 1949. Princeton Univ.) E. REUBER. 85

John Ise jr. und W. B. Fretter, *Ausgedehnte durchdringende Höhenstrahlenschauer*. Durch Koinzidenzmessungen mit Zählern, die durch 20 cm Pb abgedeckt waren, wurde festgestellt, daß mit wechselnder Schauerdichte das Verhältnis der durchdringenden zur weichen Strahlung langsam abnimmt. Aus der Tatsache, daß dieses Verhältnis bedeutend größer ist als ein nach einer anderen Meth. erhaltener Wert, wird geschlossen, daß Koinzidenzmessungen zu abweichenden Resultaten führen, weil die Schauerdichte innerhalb eines Schauers nicht konstant ist. Durch Beobachtungen mit einer Nebelkammer wurde die Erzeugung durchdringender Teilchen in Pb-Platten nachgewiesen. (Physic. Rev. [2] 76. 933—42. 1/10. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Phys.) KIRSCHSTEIN. 85

Ss. A. Dubrowina, M. P. Pisskow und I. L. Rosental, *Über die Beziehungen zwischen den Elektronenkern- und den schmalen Höhenstrahlenschauern*. In 3860 m Höhe untersuchten Vff. die Beziehungen zwischen Schauern, deren Kern aus Elektronen besteht, u. den schmalen Schauern der Höhenstrahlung. Die Zahl der aus Pb zurückgestreuten Teilchen der Elektronenkernschauer ist direkt oberhalb des Pb beträchtlich, nämlich etwa so groß wie die einfallende Intensität, in einem Abstand von 60 cm jedoch bedeutungslos. Da eine Verkleinerung der Oberfläche der Zähler auf die Hälfte den Rückstrom auf $1/3$, die Intensität der schmalen Schauer aber auf ca. $1/7$ herabsetzt, muß die D. der letzteren sehr gering, die der zurückgestreuten Teilchen jedoch wesentlich größer sein. Absorptionsmessungen mit einem zusätzlichen Filter dienen der Aufklärung der Zus. der schmalen Schauer im Vgl. zu der der Elektronenkernschauer. Es wurde ein Maximum der Teilchenzahl bei 2 cm Pb gefunden u. festgestellt, daß ca. 15% der Teilchen 16 cm Pb zu durchdringen vermögen. Es kann sich hierbei um Mesonen von $1,3—2,1 \cdot 10^8$ eV oder um sehr energiereiche Elektronen handeln, wofür gewisse Argumente sprechen. Ferner wurden die Kernzertrümmerungen in photograph. Platten ausgezählt, die ca. 10% der durchdringenden Teilchen ausmachen. Die Existenz einer Elektronenkomponente in den schmalen Schauern, die sehr harte Elektronen enthält, durchdringende u. kernakt. Teilchen, führen Vff. zu der Annahme einer gleichartigen Zus. der schmalen u. der Elektronenkernschauer. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 1049—52. 21/4. 1950. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) WIEDEMANN. 85

Ralph A. Alpher und Robert C. Herman, *Theorie des Ursprungs und der relativen Häufigkeitsverteilung der Elemente*. Die Entw. der Gleichgewichtstheorie, die die relative Häufigkeit der Elemente als Gleichgewichtszustand statist. zu behandeln sucht, u. der Nichtgleichgewichtstheorie, die einen sukzessiven Aufbau der Kerne annimmt, wird ausführlich behandelt. Obwohl die zweite wesentliche Züge der Häufigkeitsverteilung erklären kann, hat sie doch den Mangel, daß sie die Existenz von bisher nicht bekannten Isotopen mit $A = 5$ u. $A = 8$ fordert. Eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Theorie ist noch nicht möglich. (Rev. mod. Physics 22. 153—212. April 1950. Silver Spring, Md., Johns Hopkins Univ.) KIRSCHSTEIN. 90

J. E. Mack, *Kernmomententabelle*. Die Tabelle enthält die mechan. Momente u. die magnet. Dipolmomente von ca. 180 Kernen; bei 54 sind auch die Quadrupolmomente angegeben. (Rev. mod. Physics 22. 64—76. Jan. 1950. Madison, Wisc., Univ.)

KIRSCHSTEIN. 90

G. J. Bene, P. M. Denis und R. C. Extermann, *Die elektrischen Quadrupolmomente der Kerne*. Durch eine Erweiterung der von GORDY (vgl. C. 1950. II. 256) aufgestellten Regeln zur Abschätzung von Kernquadrupolmomenten gelingt es, dieselben für folgende Isotope abzuschätzen: $Q(^{67}\text{Zn}) \approx 0$; $Q(^{59}\text{Co}) < Q(^{55}\text{Mn})$; $Q(^{85}\text{Rb}) \approx +30 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$; $Q(^{123}\text{Sb}) \approx -60 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. (Physic. Rev. [2] 76. 1255. 15/10. 1949. Genf, Univ.)

R. D. Hill, *Kernquadrupolmomente und Schalenbau*. An Hand der experimentellen Werte für die Kernquadrupolmomente Q von 38 Isotopen findet Vf., daß das Vorzeichen von Q sich in fast allen Fällen (außer ^{39}K , ^{41}K u. ^{131}X) berechnen läßt, wenn man von bestimmten Annahmen über die Verteilung der Wahrscheinlichkeitsdichte der unabhängigen Nucleonen in unvollständigen Schalen, abgeschlossenen Schalen u. Unterschalen (sub-shells) sowie (in 1. Näherung) unvollständigen Unterschalen mit gerader Nucleonenzahl sowie in unvollständigen Schalen mit ungerader Nucleonenzahl ausgeht. Mit zunehmender Oscillatorenquantenzahl des unvollständigen Nucleonenniveaus scheint Q zuzunehmen. (Physic. Rev. [2] 76. 998. 1/10. 1949. Urbana, Ill., Univ., Phys. Dep.)

KIRSCHSTEIN. 90

Vernon Hughes, *Eine experimentelle Begrenzung der Ungleichheit von Elektronen- und Protonenladung*. Durch Ablenkung eines Strahls von CsJ. Moll. in einem elektr. Feld ergab sich, daß die Ladung dieser Moll. kleiner als $1,4 \cdot 10^{-12} e$ ist, d. h. die Ladung des Protons stimmt mit der des Elektrons bis auf mindestens $1,3 \cdot 10^{-12}\%$ überein. (Physic. Rev. [2] 76. 474. 1/8. 1949. Columbia Univ.)

KIRSCHSTEIN. 90

Dan McLachlan jr., *Eine elektrodynamische Prüfung des Wasserstoffatoms*. Kurzbericht. Aus der Annahme, daß der Brechungsindex zwischen positiver u. negativer Ladung gerade so groß ist, daß die Strahlung jeder von beiden von der andern völlig absorbiert wird, kann man schließen, daß die opt. Weglängen zwischen Proton u. Elektron ganze Vielfache einer halben Weglänge der zwischen ihnen sich ausbildenden stehenden Welle sein müssen; diese werden bei der Entfernung vom Atom in den freien Raum um etwa den Faktor 2000 verlängert. (Physic. Rev. [2] 76. 592. 15/8. 1949. Univ. of Utah.)

KIRSCHSTEIN. 90

R. O. Bondelid, P. G. Bohlman und K. B. Mather, *Proton-Proton-Streuung bei 5,11 MeV*. Vorläufige Mitt. über die Best. des Streuquerschnitts σ von H-Atomen für einen Strahl von Protonen von 5,11 MeV. Bei Winkeln zwischen 60° u. 120° (Massenzentrumsyst.) schwankte σ zwischen $0,0998 \cdot 10^{-24}$ u. $0,108 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. (Physic. Rev. [2] 76. 865. 15/9. 1949. St. Louis, Mo., Washington Univ., Phys. Dep.)

KIRSCHSTEIN. 100

Charles L. Oxley, *Proton-Proton-Streuer Versuch bei 250 MeV*. Kurze Beschreibung der Versuchsanordnung ohne Angabe von Ergebnissen. (Physic. Rev. [2] 76. 461. 1/8. 1949. Rochester, Univ.)

KIRSCHSTEIN. 100

Karl Lintner, *Wechselwirkung schneller Neutronen mit den schwersten stabilen Kernen (Bi, Pb, Tl und Hg)*. Durch Kugelabsorptionsverss. an Bi, Pb, Tl u. Hg mit einer Ra + Be- u. einer Rn + F-Strahlungsquelle wurden Querschnitte für die Absorption u. den (n, 2n)-Prozeß festgestellt. Gemessen wurde die therm. Neutronendichte im Wassertank mit einer B-Kammer als Indicator. Die Energie der F-Neutronen reicht nicht aus, um (n, 2n)-Prozesse auszulösen. Die Absorptionsquerschnitte für Bi, Pb, Tl u. Hg werden entsprechend zu $0,06 \pm 0,04$, $0,04 \pm 0,03$, $0,22 \pm 0,06$ bzw. $0,25 \pm 0,03$ barns angegeben. Bei den Verss. mit der Ra + Be-Neutronenquelle trat in allen Fällen außer Hg Neutronenvermehrung auf. Die Summe dieser Querschnitte u. der Absorptionsquerschnitte liefert den Querschnitt des (n, 2n)-Prozesses. Nach den Ergebnissen für Pb scheinen sich hier zwei Isotope an der (n, 2n)-Rk. zu beteiligen; aus energet. Überlegungen scheint neben dem festgestellten Prozeß bei ^{204}Pb noch ein gleicher Prozeß bei ^{207}Pb stattzufinden. Absorptionsmessungen schließen aus, daß es sich um (n, α)- oder (n, p)-Prozesse handelt, für die ein maximaler Wirkungsquerschnitt von 10^{-3} barns bestimmt wird. Messungen der relativen Ausbeuten der Aktivitäten der gebildeten Folgeprodd. liefern ähnliche Werte wie die Messungen mit Bor. (Acta physica austriaca 3. 352—83. 1950. Wien, Univ., II. Physikal. Inst.)

WEIGEL. 100

A. I. Achijeser und I. Ja. Pomerantschuk, *Diffractionsstreuung schneller Neutronen und geladener Teilchen*. Zusammenfassende krit. Übersicht über die Beugungserscheinungen. bei der Streuung schneller Teilchen durch absorbierende Kerne. Nach der Einfangwahrscheinlichkeit wird die Diffraktionsstreuung von schnellen Neutronen zunächst nach einer opt. Meth., dann quantenmechan. behandelt. Die Abschnitte über geladene Teilchen bilden eine Erweiterung einer früher veröffentlichten Arbeit (Журнал Экспериментальной

и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 16. [1946.] 396. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 39. 153—200. Okt. 1949.) KIRSCHSTEIN. 100

Joseph S. Levinger, *Neutronenerzeugung durch vollständige Absorption energiereicher Photonen*. Beim Auftreffen hochenerget. Photonen auf einen Absorber erzeugt das Photon einen Schauer mit vielen Photonen niedriger Energie, von denen wiederum einige durch Photokern-Rkk. Neutronen im Absorber hervorrufen. Vf. berechnet annäherungsweise die Neutronenausbeute, die durch hochenerget. Photonen in einem Absorber hoher Kernladungszahl erzeugt worden ist. Dieses Verf. läßt sich auf die Berechnung des Neutronenuntergrundes bei Verss. mit Elektronenbeschleunigern, bei Höhenstrahlungsverss., bei der Analyse des Ursprungs der Höhenstrahlungsneutronen in der Atmosphäre sowie bei Unterss. bestimmter Photokern-Rkk. anwenden. Es zeigt sich, daß entweder die Neutronenerzeugung im ganzen Absorber oder in dünnen Folien eines anderen Materials, das im Absorber passend angeordnet wird, untersucht werden kann. Im letzten Falle wird die Gesamtausbeute der Photokern-Rkk. durch Integration der Kurve der induzierten Aktivität zur Lage der Folie im Absorber erhalten. (Nucleonics 6. Nr. 5. 64—67. Mai 1950. Ithaca, N. Y., Cornell Univ., Dep. of Phys.) G. SCHMIDT. 100

A. J. Allen, J. F. Nechaj, K. H. Sun und B. Jennings, *Schnelle Neutronen durch Beschuß mit im Cyclotron beschleunigten Teilchen*. Be, Al, Cd, Au u. Bi wurden mit 15 MeV-Deuteronen beschossen u. die Gesamtausbeute schneller Neutronen durch den $^{32}\text{S}(n, p)^{32}\text{P}$ -Prozeß als Indicator gemessen; sie betrug (19, 6,4, 1,2, 0,22 bzw. 0,14) $\cdot 10^9$ Sek./ μA . Die Ausbeute N kann bis auf den Faktor 2 aus $\log N = 10,25 - 0,022 Z$ abgeschätzt werden (Z = Ordnungszahl der beschossenen Substanz). Die Gesamtausbeute bei Be mit Protonen $< 7,5$ MeV bzw. 30 MeV- α -Teilchen ist (0,086 bzw. 14) $\cdot 10^9$ Sek./ μA , u. die Winkelbreiten sind 70 bzw. 80°. (Physic. Rev. [2] 76. 463—64. 1/8. 1949. Pittsburgh, Pa., Univ., u. Westinghouse Res. Laborr.) E. REUBER. 100

F. E. Senftle und W. Z. Leavitt, *Tabelle zur Vereinfachung der Berechnungen der durch thermische Neutronen erzeugten Aktivitäten*. Vf. stellen eine Tabelle für die prozentualen Häufigkeiten der verschied. Isotope jedes Elementes auf, die nach einer bestimmten Bestrahlungszeit bei einem bekannten Neutronenstrom im Meiler oder Cyclotron erzeugt worden sind. Die Werte in der Tabelle gründen sich auf das Gewicht des Ausgangselementes. Durch Vereinfachungsmethoden können Vergleichswerte der Aktivitäten, die von verschied. Elementen erwartet werden, sofort erhalten werden. In der Tabelle der durch therm. Neutronen erzeugten Kerne sind die Wirkungsquerschnitte, Halbwertszeiten u. Häufigkeiten kombiniert, so daß die gewünschte Information direkt aus der Aktivität pro g u. pro Sek. erhalten werden kann. So ergibt sich u. a., daß unter gleichen Bestrahlungsbedingungen V am leichtesten aktiviert werden kann, selbst wenn der Wirkungsquerschnitt eines der Co-Isotope das 5fache u. der Wirkungsquerschnitt eines der Ni-Isotope das 3fache desjenigen von V ist. (Nucleonics 6. Nr. 5. 54—63. Mai 1950. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Metallurgy, Dep. of Geology.) G. SCHMIDT. 103

Lorna M. Silver, *Präzisionsmessung von Halbwertszeiten*. (Kurzbericht.) Mit einer Differentialionisationskammer wurden die Halbwertszeiten folgender Isotope neu bestimmt: ^{64}Cu $12,88 \pm 0,03$ Stdn., ^{68}Cu $4,34 \pm 0,03$ Min., ^{68}Ni $2,564 \pm 0,005$ Stdn., ^{198}Au $2,69 \pm 0,01$ Tage, ^{110}In $53,93 \pm 0,13$ Minuten. (Physic. Rev. [2] 76. 589. 15/8. 1949. Univ. of British Columbia.) KIRSCHSTEIN. 103

A. H. Morrish, *Absolute Spannungsbestimmung zweier Kernresonanzen unterhalb 0,4 MeV*. Ein kalibrierter elektrost. Analysator wird zur Messung der Protonenstrahlenenergie eines CROCKROFT-WALTON-Linearbeschleunigers benützt. Die erhaltenen Werte waren $0,3404 \pm 0,0004$ MeV bzw. $0,1628 \pm 0,0002$ MeV. Die näherungsweise geschätzten Halbwertszeiten betragen für die Resonanzen von ^{19}F ($p \alpha', \gamma$) $2,0 \pm 1$ kV u. von ^{11}B (p, α) bzw. ^{11}B (p, γ) $4,5 \pm 1,5$ keV. (Physic. Rev. [2] 76. 1651—57. 1/12. 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Nuclear Stud.) STEEL. 103

E. R. Rae, J. G. Rutherglen und R. D. Smith, *Protoneneinfangstrahlung von Fluor 19*. Beim Beschießen von CaF_2 durch Protonen mit den Resonanzenergien 340 bzw. 660 keV wurden durch Beobachtung der $\beta^+ - \beta^-$ -Paare außer den schon bekannten γ -Quanten von 6,1 MeV auch solche von 7,2 u. 12,0 MeV gefunden. Der Zwischenkern $^{20}\text{Ne}^*$ geht durch α -Strahlung in $^{16}\text{O}^*$ über, das die γ -Quanten von 7,2 MeV emittiert, oder er geht durch γ -Strahlung von 12,0 MeV in einen bereits bekannten niedrigeren angeregten Zustand (1,4 MeV) über. (Proc. Phys. Soc., Sect. A 63. 775—77. 1/7. 1950. Glasgow, Univ., Dep. of Natural Philosophy.) KIRSCHSTEIN. 103

G. Hevesy, *Die Anwendung der Brönstedtschen Methode zur Isotopenstreuung bei der Untersuchung der natürlichen Kaliumradioaktivität*. BRÖNSTEDT arbeitete zwei Methoden der Isotopenanreicherung aus, die der idealen Dest. u. die Effusion. Es wird ein Über-

blick über die Trennung von Hg u. von K gegeben u. auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die seinerzeit auftraten, um den Nachw. der Radioaktivität des Isotops ^{40}K zu erbringen. (Acta chem. scand. 3. 1263—68. 1949. Stockholm, Högskola.) SCHÜTZA. 103

J. R. White, *Ein bevorzugt öllöslicher Träger für Radiokobalt 60*. Als öllösl. Träger für ^{60}Co wird das Kobalt(II)-Salz des Dodecylesters der Tetrahydrophthalsäure (I) empfohlen mit folgenden Eigg.: Löslichkeit bis zu 1,5 Gew.-% in mit Säure gewaschenem Petroleum bei 25°, therm. Stabilität bis zu Temp. über 100°, hydrolyt. Stabilität in Berührung mit W. bei pH 7 u. Stabilität gegen Photolyse. Zur Darst. des Salzes wird bestrahltes Co_2O_3 in 12nHCl gelöst u. mit Hilfe von NaOH auf pH 5 eingestellt. Beim Mischen dieser Lsg. mit einer wss. Lsg. des Na-Salzes der I fällt das Co-Salz der I aus. Beim Schütteln einer wss. Suspension des Salzes mit einem gewünschten Öl wird das Salz von dem Öl extrahiert. Auf diese Weise wurden Öle mit 0,3 Millicurie/m Liter erhalten. (J. chem. Physics 17. 1000. Okt. 1949. Paulsboro, N. J., Socony Vacuum Laborr.) GOTTFRIED. 103

J. L. Fowler und J. M. Slye, *Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$ als Funktion der Neutronenenergie in der Nähe des Schwellenwertes*. Durch 10 MeV-Deuteronen werden gemäß der Rk. $\text{D}(d, n)^3\text{He}$ Neutronen erzeugt, die Cu-Folien nach der Rk. $^{63}\text{Cu}(n, 2n)^{62}\text{Cu}$ aktivieren. Die Aktivität wird in GEIGER-Zählern gemessen; zu ihrer Eichung diente die durch therm. Neutronen ausgelöste β -Strahlung des ^{64}Cu . Da der Wirkungsquerschnitt der ersten Rk. bekannt ist, kann der der zweiten als Funktion des Winkels gegenüber dem Deuteronenstrahl u. weiterhin als Funktion der Neutronenenergie berechnet werden. (Physic. Rev. [2] 76. 169. 1/7. 1949. Los Alamos.)

WIEDEMANN. 103

Roy D. Maxwell, Herman R. Haymond, Warren M. Garrison und Joseph G. Hamilton, *Trägerfreie Radioisotope von Cyclotrontargets*. 3. Mitt. *Darstellung und Isolierung von Antimon 122 und 124 aus Zinn*. (2. vgl. C. 1950. II. 1784.) $^{122}, ^{124}\text{Sb}$ wurden durch Beschießen von Sn im 60-inch-Cyclotron mit 19 MeV-Deuteronen erhalten. Das Sn-Target wurde in möglichst wenig Königswasser gelöst, die Lsg. mit 12nHCl versetzt u. auf etwa 25 cm³ 0,1n HCl verdünnt. Die Sb-Aktivität wurde quantitativ nach Zufügen von Cd u. Oxalsäure durch H_2S gefällt, CdS wurde in HCl + Oxalsäure gelöst, erneut mit H_2S gefällt, in möglichst wenig 12nHCl gelöst, u. nach Zugabe von 16 cm³ 60%ig. HClO_4 wurden Spuren von Sn bei 200° unter allmählicher Zugabe von 10 cm³ 12nHCl abdestilliert. Etwa 98% des trägerfreien Sb befindet sich in dem Rückstand. Die Sb-Aktivität wurde unter allmählicher Zugabe von 10 cm³ 40%ig. HBr abdestilliert. Das Destillat enthielt 95% von $^{122}, ^{124}\text{Sb}$. Für biol. Unterss. wurde das Destillat mit Königswasser behandelt u. mit 40 mg NaCl zur Trockne verdampft. Die Aktivität löst sich quantitativ nach Zugabe von 5 cm³ dest. Wasser. Die Zerfallskurve zeigte zwei Perioden, u. zwar das 2,8 d. ^{122}Sb u. das 60 d. ^{124}Sb . Einen Monat nach der Beschießung enthielt die Aktivität nur noch ^{124}Sb . (J. chem. Physics 17. 1340. Dez. 1949. Berkeley and San Francisco, Calif., Univ., Crocker Labor., Radiotechn. Labor. and Divisions of Medical Phys., Experimental Medicine and Radiology.) GOTTFRIED. 103

Roy D. Maxwell, Jeanne D. Gile, Warren M. Garrison und Joseph G. Hamilton, *Trägerfreie Radioisotope von Cyclotrontargets*. 4. Mitt. *Darstellung und Isolierung von ^{54}Mn und $^{56}, ^{57}, ^{58}\text{Co}$* . (3. vgl. vorst. Ref.) ^{54}Mn u. $^{56}, ^{57}, ^{58}\text{Co}$ wurden durch Beschießen eines dicken Fe-Targets mit 19 MeV-Deuteronen im 60 inch-Cyclotron erhalten gemäß den Kern-Rkkn.: $^{56}\text{Fe}(d, \alpha)^{54}\text{Mn}$, $^{56}\text{Fe}(d, 2n)^{56}\text{Co}$, $^{56}\text{Fe}(d, n)^{57}\text{Co}$, $^{57}\text{Fe}(d, 2n)^{57}\text{Co}$ u. $^{57}\text{Fe}(d, n)^{58}\text{Co}$. Die beschossene Oberfläche wurde in 6nHCl gelöst u. alles Fe, bis auf etwa 10 mg mit Ae. extrahiert. Die wss. Phase wurde mit NH_4OH neutralisiert, einige Tropfen Br_2 wurden zugefügt u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde mit überschüssigem 15n NH_4OH gefällt, wobei das trägerfreie Mn, wahrscheinlich im vierwertigen Zustand, in Lsg. verbleiben über 98% des Radiokobalt. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + Radio-Mn wurde noch mehrmals mit $\text{Br}_2\text{-NH}_4\text{OH}$ gefällt. Das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ wurde gewaschen, in 6nHCl gelöst u. das Fe mit Ae. extrahiert. Die Lsg. des trägerfreien Radio-Mn in 6nHCl wurde nach Zugabe von 5 cm³ isoton. Salzlsg. zur Trockne verdampft u. gibt nach Zusatz von 5 cm³ H_2O eine isoton. Lsg. von trägerfreiem ^{54}Mn . Die Aktivität wurde durch die Halbwertszeit von 310 Tagen u. die für ^{54}Mn angegebene 0,85 MeV γ -Strahlung identifiziert. — Die bei der Fällung des ersten $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NH_4Cl u. NH_4OH vorhandene Restflüssigkeit wurde zur Trockne eingedampft, mit 16n HNO_3 zur Zerstörung der NH_4 -Salze behandelt, mit 12nHCl versetzt u. mit 40 mg NaCl zur Trockne eingedampft. Die Aktivität löst sich quantitativ in 5 cm³ H_2O . (J. chem. Physics 17. 1340—41. Dez. 1949.) GOTTFRIED. 103

C. Jayaratnam Eliezer, *Eine Bemerkung zur Elektronentheorie*. Es werden die Eigenschwingungen eines Elektrons aus den Bewegungsgleichungen eines Elektrons mit gleichmäßiger Oberflächenverteilung seiner Ladung abgeleitet u. einige Betrachtungen über

das Verb. eines solchen Elektrons im elektr. Gleich- u. Wechselfeld angestellt. (Proc. Cambridge philos. Soc. 46. 199—201. Jan. 1950. Cambridge, Christ's Coll.)

WALTER SCHULZE. 110

R. L. Walker, *Relative Querschnitte für Paarerzeugung bei 17,6 MeV. γ -Strahlen*, gewonnen durch Bestrahlung von dicken Li-Schichten mit 0,46 MeV-Protonen des CORNELL-Cyclotrons gemäß der Rk. ${}^7\text{Li}(p, \gamma){}^8\text{Be}$, mit einer scharfen Linie bei 17,6 MeV wurden zur Bestrahlung von *Li, C, Al, Cu, Sn* u. *Pb* benutzt; dabei wurde mit einem γ -Strahlenpaar-Spektrometer die Zahl der ausgelösten Elektronenpaare bestimmt. Es zeigt sich hierbei, daß das Verhältnis des Paarquerschnitts eines Elektrons zu dem eines Kerns mit der Einheitsladung gleich $0,8 \pm 0,3$ ist u. daß die Paarquerschnitte bei schwereren Elementen niedriger sind als theoret. nach BORN zu erwarten wäre. (Physic. Rev. [2] 76. 1440—44. 15/11. 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

WALTER SCHULZE. 110

P. S. Faragó und L. Takács, *Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Zahl der Sekundärelektronen*. Auf Grund statist. Überlegungen wird die Möglichkeit diskutiert, aus der Frequenzverteilung der Impulsamplituden bei einem K- u. einem (K-1)-stufigen Elektronenvervielfacher die Wahrscheinlichkeit dafür auszurechnen, daß durch ein prim. Elektron (oder ein anderes Teilchen oder ein γ -Quant) n ($n = 1, 2, \dots$) sek. Elektronen ausgelöst werden. (Hung. Acta physica 1. 43—52. 1949.)

KIRSCHSTEIN. 112

Heinz Ewald, *Der Eintrittspalt des Präzisionsmassenspektrographen*. Beschreibung einer neuen Spaltkonstruktion. Der Spalt wird durch Walzen gebildet, so daß Verschmutzungen weggedreht werden können. Ein Kippen der Walzen um eine Achse senkrecht zum Strahl u. parallel zu den Walzenachsen ermöglicht die reproduzierbare Herst. sehr kleiner effektiver Spaltbreiten bis zu einigen 10^{-3} mm. (Z. Naturforsch. 5a. 229. April 1950. Mainz, Max-Planck-Inst. für Chem.)

PIEPLOW. 112

—, *Verfügbarkeit von Radioantimon-Beryllium-Neutronenquellen*. Es wird darauf hingewiesen, daß jetzt vom OAK RIDGE NATIONAL LABOR. eine Radio-Sb-Be-Neutronenquelle käuflich erworben werden kann. Die Quelle besteht aus einem Kern von 32 g Sb, der mit einer ${}^{3/16}$ in dicken Schicht von Be umgeben ist; das Ganze ist in einem Al-Gefäß untergebracht. Die Quelle wird in dem Meiler auf das gewünschte Niveau aktiviert. Es bilden sich hierbei ${}^{122}\text{Sb}$ (Halbwertszeit 2,8 d) u. ${}^{124}\text{Sb}$ (Halbwertszeit 60 d). Nach zweiwöchigem Stehen ist ${}^{122}\text{Sb}$ zerfallen. Die Sättigungsaktivität des ${}^{124}\text{Sb}$ beträgt etwa 3,5 Curie. Die gesätt. Quelle emittiert etwa $8 \cdot 10^6$ nahezu monoenerget. Neutronen pro Sek. oder $9,8 \cdot 10^4$ Neutronen/cm²/sek auf 1 inch. (J. chem. Physics 17. 1003. Okt. 1949.)

GOTTFRIED. 112

Heinz Ewald, *Feinregulierende Nadelventile für Ionenquellen*. Eine Nähnadel wird durch einen Spindeltrieb u. verdrehungssicher durch eine Bleiplatte gebohrt, u. zwar so weit, bis die Nadelspitze gerade einige Zehntel mm aus der Platte herausragt. Beim Zurückziehen der Nadel ergibt sich dann ein gut regulierbarer Strömungsquerschnitt. Beschreibung u. Konstruktionseinzelheiten (Vakuumdichtung u. der Ankopplung der Verbindungsschläuche). (Z. Naturforsch. 5a. 230—31. April 1950. Mainz, Max-Planck-Inst. für Chem.)

PIEPLOW. 112

George T. Reynolds, *Flüssige Scintillationszähler*. Vf. berichtet über Scintillations-eigg. einer Reihe von Lösungen. U. a. wurden Dibenzyl in Ae. u. Naphthalin in Bzl. untersucht. Die Lsg. wurde in einen Pyrexbehälter gebracht u. mit einem Photoverstärker verbunden. Die bei den Verss. beobachteten Impulse rühren von COMPTON-Elektronen aus γ -Strahlen einer 1 mC ${}^{60}\text{Co}$ -Quelle in der Lsg. her. Aus Vergleichsmessungen ergibt sich, daß die Dibenzyl- u. Naphthalinlsgg. eine wesentlich höhere Ausschlagsweite als ein guter Naphthalinkristall liefern. Für eine Reihe von Lsgg. u. Fl. wie z. B. Naphthalin u. Anthracen im Bzl., Terphenyl in Bzl., Terphenyl in Cyclohexan werden aus Koinzidenzmessungen Vergleichswerte für die beobachtbare Ausschlagsweite angegeben. Die Vorteile der Verwendung fl. Scintillationszähler für Höhenstrahlenunterss. werden besprochen. (Nucleonics 6. Nr. 5. 68—69. Mai 1950. Princeton, N. J., Univ., Palmer Phys. Labor.)

G. SCHMIDT. 112

Sven A. E. Johansson, *Messung der Energie von β - und γ -Strahlen mit einem Scintillationszähler*. Wird die Impulshöhe der Photoelektronen, die durch γ -Strahlen in einem Na(Tl)J-Phosphor erzeugt werden, u. die Häufigkeit der Impulse als Funktion ihrer Höhe aufgetragen, so lassen sich, nach Eichung mit einer bekannten γ -Strahlung, aus den Maxima dieser Kurve die γ -Strahlenenergien auch von komplexen Spektren unmittelbar ablesen; Fehlergrenze 2—3%. Auch für Energiemessungen an β -Strahlen ist die Meth. anwendbar. (Nature [London] 165. 396. 11/3. 1950. Lund, Univ., Dep. of Phys.)

KIRSCHSTEIN. 112

D. ter Haar, *Kosmogonienprobleme und Sternenergie*. Vf. behandelt nach den Kosmogonietheorien den Ursprung der chem. Elemente, die Herkunft der Höhenstrahlung u.

die Energiequellen der verschied. Sterntypen. (Rev. mod. Physics 22, 119—52. April 1950. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

KIRSCHSTEIN. 113

Gerhard R. Miczaka, *Vergleich der Spektren von KO-Riesen kleiner und großer Geschwindigkeit im Violetten*. Für 7 n. u. 6 schnell bewegte KO-Sterne werden 82 Linien, darunter H γ u. H δ , aber auch CaI, CoI, CrI, CrII, EuII, FeI, FeII, LaII, MgI, MnI, NiI, SeII, SrII, TiI, TiII, VI, VII, YI u. ZrII, spektralphotometr. ausgewertet u. verglichen. Bemerkenswerte Unterschiede werden in den Linientiefen nicht festgestellt. Die Häufigkeit neutraler Fe-Atome über 1 cm² für beide Sterngruppen wird als gleich groß bestimmt. — Für die CH-Absorption etwa bei 4300 Å scheint bei den schnell bewegten KO-Riesen aber eine Vergrößerung gegen die Normläufer nachweisbar zu sein, während die Absorptionswrkg. von CN bei ca. 4200 Å umgekehrt bei n. bewegten etwas größer als bei den Schnellläufern erscheint. (Z. Astrophysik 27, 1—14. 1950. Heidelberg-Königstuhl, Badische Landessternwarte.)

MICHELSEN. 113

G. A. Schain und W. F. Gase, *Molekülbanden ¹³C ¹⁴N in den Spektren von Kohlenstoffsternen (rotes System ²H—²Σ)*. Vff. weisen im Spektr. von Y. Can. Ven. u. RY Draconis, zahlreiche starke Banden des roten Cyansyst. ²H—²Σ für das schwere Mol. ¹³C¹⁴N nach. Zusammen mit dem früher festgestellten Auftreten von Banden des violetten Syst. ²Σ—²Σ ist damit das Auftreten von ¹³C in einer Konz. ¹³C/¹²C = 0,3—0,5 gesichert. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68, 661—64. 1/10. 1949.)

AMBERGER. 113

Evry Schatzman, *Das Spektrum der weißen Zwerge und ihr Ertrag an Energie*. Da das Spektr. eines weißen Zwerges fast ausschließlich von der Verteilung der Elemente in ihm abhängt, wird gezeigt, daß in den Außenschichten die Konz. der schweren Elemente so gering ist, daß von Metallen herrührende Linien im allg. nicht vorkommen. Vff. behandelt die H₂-Atmosphäre, die Druckionisation in ihr, den mol. STARK-Effekt sowie ein Modell dieser Atmosphäre. Der H₂-Geh. ist, wie aus Betrachtungen über effektive z. Farbtemp. hervorgeht, sehr gering. Der Ablauf der Rk. H + H → D + ε⁺, die die Strahlungsenergie liefert, wird untersucht. (Kgl. danske Vidensk. Selsk., math.-fysiske Medd. 25, 1—100. 1950. Paris, Inst. d'Astrophysique, u. Kopenhagen, Univ., Observ. [Orig. französ.])

KIRSCHSTEIN. 113

Paul Niggli, *Die geometrischen Grundlagen der Auswahlregeln der Eigenschwingungen und Term aufspaltungen in Molekel- und Kristallverbindungen*. 3. Mitt. *Die Bestimmung der den Schwingungen zukommenden Freiheitsgrade*. (2. vgl. C. 1950. I. 1944.) Vff. zeigt, wie sich in Analogie zu Aufgaben in der Kristallkunde das Problem der den einzelnen Schwingungstypen zukommenden Freiheitsgrade bei bestimmter Punktsymmetrie lösen läßt. Es wird eine Tabelle mitgeteilt, die Freiheitsgrade, Symmetriebedingung u. Charaktere der Schwingungstypen miteinander verbindet u. die es gestattet, jede diesbzgl. Aufgabe zu lösen. In weiteren Tabellen werden die verschied. Punktzähligkeiten bei gegebener Symmetrie u. die damit verbundene Vieldeutigkeit von Punkttern oder Kombinationen von Punkttern zusammengestellt. (Helv. chim. Acta 32, 1453—69. 1/8. 1949. Zürich, ETH. u. Univ., Kristallchem. Labor.)

GOTTFRIED. 114

C. E. Sun, Robert G. Parr und Bryce L. Crawford jr., *Über die Entdeckung und die Bestimmung von überflüssigen Schwingungskordinaten*. Bei Benutzung von Valenzkraftkordinaten in einer n. Koordinatenbehandlung ist es nicht selten aus Symmetriegründen günstig, einen überflüssigen Koordinatensatz zu betrachten, d. h. einen Satz von Koordinaten, die nicht alle unabhängig sind. Als Beispiel wird der Satz von 6 M—C—M-Winkeldeformationen Δ_{ij} in CH₄ angeführt; diese sind durch die Überflüssigkeitsbedingung Σ_{i>j} Δ_{ij} = 0 verknüpft. Während man gewöhnlich weiß oder jedenfalls leicht findet, daß

ein Satz von Koordinaten überflüssig ist, ist es meistens nicht leicht, die der obigen Gleichung entsprechende Überflüssigkeitsbedingung zu finden. In der vorliegenden Arbeit geben Vff. unter Benutzung der WILSONschen G-Matrizentechnik (J. chem. Physics 9, [1941.] 76) einen Weg zur Best. dieser Bedingung an. (J. chem. Physics 17, 840. Sept. 1949. Minneapolis, Minn., Univ., School of Chem.)

GOTTFRIED. 114

G. Herzberg, *Verbotene Übergänge in zweiatomigen Molekülen*. 1. Mitt. *Das Quadrupol-Rotationsschwingungsspektrum von H₂*. Vff. beobachtet 4 Linien der 2—0-Bande u. 4 Linien der 3—0-Bande des Quadrupol-Rotationsschwingungsspektr. von H₂. Die Messungen erfolgen in einer Absorptionsröhre mit H₂-Füllung bei höherem Druck, so daß effektive Absorptionslängen bis 50 km erreicht werden können. Es gelingt die Best. der Rotations- u. der Schwingungskonstanten für den Grundzustand von H₂. (Canad. J. Res., Sect. A 28, 144—52. März 1950. Ottawa, Can., Nat. Res. Labor., Div. of Phys.) SPEER. 118

H. L. Welsh, J. Kastner und A. C. Lauriston, *Selective Reflexion von Hg- und Cd-Dampf*. Vff. untersuchen die selektive Reflexion von Hg- u. Cd-Dampf in der Nähe der Resonanzlinien. Der jeweils niedrigste Dampfdruck, bei dem Reflexion auftritt, ist der

Oscillatorstärke umgekehrt proportional. Bei $0,8 \cdot 10^{20}$ Atomen/cm³ erstreckt sich das Reflexionsgebiet bei Cd über einige 1000 cm^{-1} , bei Hg etwa über 100 cm^{-1} . Die allg. Reflexionskurve kann mit Hilfe der Absorption erklärt werden u. gestattet die Berechnung von Oscillatorstärke u. Dämpfungskonstante. Letztere ändert sich mit der Quadratwurzel aus der D., was darauf hinweist, daß sich der Reflexionsmechanismus von Absorption u. Emission grundsätzlich unterscheidet. Nach Ansicht der Vff. ist für die bei niedrigem Druck beobachteten Abweichungen der Resonanzfrequenz von der theoret. geforderten eine zweite Art von selektiver Reflexion verantwortlich. (Canad. J. Res., Sect. A 28. 93—112. März 1950. Toronto, Ont., Univ., McLennan Labor.) SPEER. 118

Günter Wessel, *Messung der Oscillatorenstärke der Bariumresonanzlinie*. Zur Messung der Oscillatorenstärke schwer verdampfbarer Elemente ist die vom Vf. beschriebene Meth. geeignet, bei der ein Atomstrahl des betreffenden Elementes als Absorber dient. Interferometr. Messungen an der Ba-Resonanzlinie (5536 \AA) unter Verwendung eines Ba-Atomstrahles ergeben für die Oscillatorenstärke $f = 2,10 \pm 0,25$. (Z. Physik 126. 440—49. 1949. Göttingen, Univ., II. Physik. Inst.) WISSEROTH. 118

M. L. Eldinoff and H. Ruchlis, *Atomics*. G. G. Harrap. 1950. (272 S. m. Abb.) s. 10 d. G.

Helmut Kutenkampff, *Umwandlung von Elementen*. München: Oldenbourg. 1949. (32 S.) 8° - Deutsches Museum. Abhandlungen und Berichte. Jg. 17, 1949, H. 2. geh. DM 1,—.

G. Windred, *Elements of Electronics*. London: Chapman & Hall. 1949. (198 S. n. 100 Fig. u. 6 Taf.) s. 15.—

H. A. Wane, *Atomic Energy in Industry*. Smithsonian Institution. Publication Nr. 3956. Washington: Offices of the Institution.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

Henry F. Ivey, *Kathodenfeld in Dioden bei teilweisen Raumladungsbedingungen*. Es wird eine Meth. angegeben, die es gestattet, das elektr. Feld an der Kathode einer Diode für beliebige Strombedingungen zu errechnen. Man erhält das Kathodenfeld als Funktion der Diodenstromes. Die einzigen Annahmen sind eine glatte Kathode u. vernachlässigbare Initialgeschwindigkeit der Emission. Abschließend wird die Änderung des Kathodenfeldes als Funktion der Anodenspannung diskutiert. (Physic. Rev. [2] 76. 554—58. 15/8. 1949. Bloomfield, N. J., Westinghouse, Electr. Corp.) REICHHARDT. 133

A. W. Bright, *Hochfrequenzentladungen in Gasen*. In Entladungsgefäßen mit Metallektroden wurde bei Hochfrequenz die Abhängigkeit der Zündspannung vom Elektrodenabstand für verschied. Frequenzen (bis 10^7 Hz) bei Luft, N₂, O₂ u. CCl₂F₂ („Freon 12“) unter Bestrahlung des Entladungsraumes mit radioakt. ⁶⁰Co gemessen. Bei Luft, N₂ u. O₂ folgt die 50 Hz-Kurve dem PASCHENSchen Gesetz, bei den hohen Frequenzen aber weicht die Charakteristik von einem „krit. Punkt“ an wesentlich von der 50 Hz-Kurve ab. Eine Erklärung dafür ist die Beweglichkeit der Ionen, die von einer gewissen Frequenz an gerade fähig sind, zwischen den Elektroden zu schwingen, ohne sie zu treffen. Es wird eine Gleichung dafür angegeben, die in guter Übereinstimmung mit dem Experiment steht. — Die Messungen an CCl₂F₂ ergaben ein wesentlich anderes, im einzelnen noch nicht beschriebenes Verh. als Luft, N₂ u. O₂. (Nature [London] 165. 811—12. 20/5. 1950. Grenoble, Inst. Fourier, Labor. d'Electrostatique et de Phys. du Metal.) MICHELSEN. 133

V. Spreter und E. Briner, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen*. 33. Mitt. *Beitrag zum Studium der Entladung in Form der stillen Entladung. Calorimetrische Bestimmung der in einem Ozonisator verbrauchten Leistung*. (32. vgl. C. 1948. II. 370.) Die in zylindr. Ozonisatoren mit 1 u. 2 Dielektrika verbrauchte Leistung W wird calorimetr. bestimmt. Der durch die Gleichung $W = E \cdot I \cdot k$ definierte Leistungsfaktor k wird als Funktion der Spannung E zwischen dem krit. Wert (Schwellenwert) von E u. der Maximalspannung des Transformators sowie als Funktion der Stromstärke I berechnet. Für die untersuchten Gase Ar, H₂, O₂, CO₂, N₂ u. NH₃ steigt k in der angegebenen Reihenfolge der Gase von 0,12—0,37. k ist für jedes einzelne Gas charakterist., u. zwar bei gegebener Spannung um so niedriger, je niedriger die krit. Spannung bei dem betreffenden Gas liegt. Mit abnehmender Spannung steigt k etwa linear an. Die energet. Ausbeuten werden für die 3 folgenden in den Gasen ablaufenden chem. Rkk. ermittelt: sie betragen in einem Ozonisator aus Pyrexglas mit 2 Dielektrika bei 20° u. 730 mm Druck für CO₂ = CO + 1/2 O₂, 1,5—3,8%; für NH₃ = 1/2 N₂ + 3/2 H₂, etwa 0,5% u. für 3/2 O₂ = O₃, 8,2% der aus den Wärmetönungen der Rkk. berechneten theoret. Ausbeuten. Bei O₂ sinkt die Stromstärke bei gegebener Spannung mit zunehmender O₃-Konz., während sie bei der NH₃-Zers. umgekehrt mit Zunahme der Zerfallsprodd. ansteigt. Der katalyt. Einfl. einer metall. Wand zeigt sich vorteilhaft bei dem Zerfall von CO₂ u. NH₃, dagegen ungünstig bei der O₃-Bldg. (in letzterem Fall Ausbeute nur 0,2% bei einer Innenwand des Ozonisators aus Ni). (Helv. chim. Acta 32. 2044—57. 15/10. 1949. Genf, Univ., Labor. de Chim. techn., theor. et d'Electrochim.) REITZ. 133

V. Spreter und E. Briner, *Untersuchungen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen*. 34. Mitt. Beitrag zum Studium der Entladung in Form der stillen Entladung; oscillographische Untersuchung des Phänomens. (33. vgl. vorst. Ref.) Unter Verwendung eines ebenen Ozonisators werden für die in vorst. Mitt. untersuchten Gase sowie zusätzlich für Cl₂ Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen u. die krit. Spannung bestimmt, bei der die Entladung beginnt. Bei O₂ kann der deutliche Anstieg dieser krit. Spannung mit der O₂-Konz. der hohen krit. Spannung des letzteren zugeschrieben werden. Unter Verwendung eines Kathodenstrahl-oscillographen in Verb. mit einem Elektronenkommutator wird der intermittierende Charakter der Entladung näher untersucht; der Kurve der Grundstromstärke zeigen sich rasch aufeinanderfolgende scharfe Spitzen überlagert, deren Frequenz unter den gewählten Versuchsbedingungen (Wechselstrom von 50 Hz als Grundstrom) zwischen 10⁴ u. 10⁵ liegt. Der Grundstrom ist fast völlig wattlos, so daß die chem. Arbeit, die im Ozonisor geleistet wird (Aktivierungen, Ionisierungen, Dissoziationen u. chem. Umwandlungen), im Bereich der Spitzen lokalisiert ist. In Übereinstimmung damit wird O₂-Bldg. nur unter solchen Bedingungen beobachtet, unter denen im Oscillogramm diese Spitzen auftreten. (Helv. chim. Acta 32. 2524—36. 1/12. 1949.) REITZ. 133

F. Llewellyn Jones, *Elektrodenkorrosion bei Funkenentladungen*. Für kurze Plattenfunkenstrecken bei Atmosphärendruck wird der Radius der Funkenfußpunkte in Übereinstimmung mit Messungen zu rund $3 \cdot 10^{-3}$ cm u. wesentlich unabhängig von den übrigen Funkenparametern berechnet. Unter Vernachlässigung chem. Rkk. u. unter der meist zutreffenden Voraussetzung einer im Vgl. zur Entladungsdauer kleinen Aufbauzeit des Funkens gelingt für ident. Funkenstrecken die Ableitung einer Beziehung für das pro Funken verdampfte Elektrodenmaterial als Funktion der physikal. Materialkonstanten. Die in die Gleichung außerdem eingehenden Konstanten können allerdings nur empir. bestimmt werden. (Brit. J. appl. Physics 1. 60—65. März 1950. Swansea, Univ. Coll., Dep. of Phys.) PIEFLOW. 133

Albert Perrier, *Thermoelektrische Deutung des Magnetogalvanismus*. Unter Magnetogalvanismus u. Magneto-thermoelektrizität versteht man die zahlreichen u. verschiedenartigen Vorgänge, die sich in magnet. Leitern abspielen, in denen man die Gradienten des Potentials oder der Temp. festlegt. Hierzu gehört auch die HALLSche EMK.; wenn die HALLSche EMK. gegen ein Feld arbeitet, das einen äußeren Ursprung hat, so geschieht dies mit Hilfe mol. Energie. Die transversalen, magnetogalvan., elektrotherm. Kräfte sind rein thermoelekt. Ursprungs. (Helv. physica Acta 22. 583—85. 1/12. 1949.) WESLY. 137

J. P. Jan, *Neue Darstellung des spontanen Hall-Effektes*. Es wird gezeigt, daß die übliche Darst. des HALL-Effektes zu fehlerhaften Messungen führt. Um diese Fehler zu vermeiden, wird eine neue Größe, die HALLSche Leitfähigkeit, eingeführt: $\gamma = J_x/E_x$, worin bedeuten: E das gesamtelekt. Feld u. J_x die Komponente der D. des senkrecht zu E verlaufenden Stromes. (Helv. physica Acta 22. 581—83. 1/12. 1949.) WESLY. 137

T. J. Phillips, *Elektromotorische Kraft von Überführungszellen*. Flüssigkeitspotentiale u. Gesamtspannung von Zellen mit gleichen Elektroden u. 2 Elektrolyten werden in einfacher Weise als Funktionen von Überführungszahlen, Konz. u. mittleren Ionenaktivitäten abgeleitet. (J. chem. Educat. 28. 593. Nov. 1949. Evansville, Ind., Coll.) BLUMRICH. 140

Friedrich Müller, *Aufgaben und Probleme der neuzeitlichen Elektrochemie*. 3. Mitt. Galvanische Stromerzeugung in Primär- und Sekundärelementen (2. vgl. C. 1950. II. 384.) Es wird die Bedeutung der Vertiefung der wissenschaftlichen Grundlagenforschung in der Elektrochemie für die chem. Thermodynamik, für die analyt. Chemie u. die Korrosionsforschung hervorgehoben. Dann werden die thermodynam. u. kinet. Grundlagen der galvan. Stromerzeugung dargelegt u. die Polarisationerscheinungen, ihr Einfl. u. dessen Behebung beschrieben. (Chimia [Zürich] 4. 83—87. 15/4. 1950. Domat/Ems, Holzver-zuckerungs-A.G.) ENDRASS. 140

W. Ss. Galinker, *Untersuchung galvanischer Ketten in Toluol*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (GALINKER-KATZNELSSON, Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 15. (77.) [1945.] 711) werden Toluollsg. von AlBr₃ unter Zusatz der Bromide von Ag, K, Cu, Sb, Bi, As untersucht, wobei die EMKK. der galvan. Ketten gemessen werden. Im Gegensatz zur Untersuchung der AlBr₃-Benzollsgg. wird der früher zwischengeschaltete Elektrolyt hier nicht mehr angewandt. Gemessen wurde gegen Ag-Elektrode (Potential Null), eingetaucht in einen Standard-Elektrolyten (Lsg. AgBr/AlBr₃ = 0,1). Alle Metallhalogenide wurden im Verhältnis 0,1 zum AlBr₃ zugesetzt, während das Verhältnis AlBr₃/Toluol = 0,25 betrug. Die gefundenen Potentialspannungen reichten sich wie folgt ein: Al, Cu, Ag, Bi, Sb, As, also ebenso wie in Benzollsgg. (allerdings mit stärkerer Differenz beim

Al-Potential), jedoch anders als bei wss. Lsgg. (Al, Bi, Sb, As, Cu, Ag), oder in Pyridin, Aceton, AlBr₃ (geschmolzen). (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 2048—50. Nov. 1949. Kiew, Polytechn. Inst., Labor. für physikal. Chem.) v. WILPERT. 140

Arthur W. Davidson und Frank Jirik, *Anodische Oxydation von Elementen der Aluminiumnebengruppe in Eisessig*. Anod. Oxydation von *Tl* in einer Essigsäurelsg. liefert ausschließlich Tl^+ . Bei der anod. Oxydation von *Ga*, *In* u. *Al* in ähnlichen Elektrolyten ist der anod. Massenverlust immer beträchtlich größer als dem FARADAYschen Gesetz entspricht, wenn das Prod. als dreifach geladenes Kation angenommen wird. Freies H₂ entwickelt sich immer an der Anode. Das Verh. der Lsgg., die sich aus solcher anod. Oxydation ergeben, sowie die coulometr. Daten können durch die Hypothese leicht erklärt werden, daß das prim. Anodenprod. immer eine Mischung von einfach u. dreifach geladenen Kationen ist. Bei Richtigkeit dieser Annahme müssen Ga^+ u. bes. Al^+ als stark reduzierende Agenzien betrachtet werden, während In^+ nicht nur einer Oxydation, sondern auch einer schnellen Disproportionierung in In^{++} u. metall. In unterworfen ist. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1700—05. April 1950. Austin, Tex., Kansas Univ., Chem. Labor.)

LINDBERG. 141

M. J. Pryor und U. R. Evans, *Passivität von Metallen*. 10. Mitt. *Mechanismus der direkten Auflösung von Eisen(III)-oxyd*. (9. vgl. J. chem. Soc. [London] Suppl. Issue 1949. Nr. 1, S. 157.) α -Fe₂O₃ löst sich verhältnismäßig schnell in HF oder konz. HCl-Lsg., welche mit Fe(III)-Ionen leicht lösl. Komplexe bilden. In verd. Lsgg. von HCl, H₂SO₄ oder HClO₄, welche nicht leicht Komplexe bilden, fällt die Lösungsgeschwindigkeit mit der Zeit ab, wobei die entstehende Lsg. Fe(II)-Ionen enthält. Vermutlich beruht dies auf bevorzugtem Angriff defekter Oberflächenstellen mit Sauerstoffunterschub, d. h. Stellen mit Fe(II)-Ionen im Gitter. Die Tatsache, daß der Lösungsvorgang in verd. Lsgg. von HCl, H₂SO₄ u. HClO₄ äquivalenter Konz. der gleiche ist u. durch Zusatz von Chlorion nicht beeinflusst wird, legt die Vermutung nahe, daß der reaktionsbestimmende Schritt die Vereinigung adsorbierter H-Ionen mit den O-Ionen des Gitters ist. Die schnellere Auflsg. hydratisierter Oxyde wird auf die verhältnismäßig leichte Abspaltbarkeit der hier vorhandenen OH-Gruppen zurückgeführt. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3330—36. Dez. Cambridge, Univ., Dep. of Metallurgy.)

SCHÜTZA. 142

F. Wormwell und D. M. Brasher, *Elektrochemische Untersuchungen der Schutzüberzüge auf Metallen*. 2. Mitt. *Widerstands- und Kapazitätsmessungen von angestrichenen, in Meerwasser eingetauchten Stählen*. (1. vgl. J. Iron Steel Inst. 162. [1949.] 129.) Es werden Wechselstromwiderstandsmessungen u. Kapazitätbestimmungen zur Unters. des Verh. von mit Schutzanstrichen versehenen, in Meerwasser eingetauchten Stählen ausgeführt. Die Änderungen dieser elektr. Eigg. zeigen eine gute Wechselbeziehung während der ganzen Periode der Abnutzung des Schutzanstrichs sowie mit dem Auftreten u. Fortschritt der Korrosion am Grundmetall. Das Verf. wird verwendet zur Unters. des Einfl. der Anstrichart, der schädlichen Umstände während der Herst. der Anstriche sowie der Durchlüftung u. des Aufrührens des Meerwassers. — Schriftumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 164. 141—48. Febr. 1950. Toddington, Middlesex, Chem. Res. Labor., Dep. of Scientific and Industrial Res.)

HOCHSTEIN. 142

W. Machu, *Kinetik der Zerstörung und Bildung von Deckschichten, insbesondere von Phosphatüberzügen, auf Metalloberflächen*. Der wesentlichste Faktor des Korrosionsschutzes u. der Korrosionsgeschwindigkeit ist die Beständigkeit u. Größe der Kathodenflächen. Für die zeitliche Änderung der Kathodenflächen beim Korrosionsvorgang wird eine Gesetzmäßigkeit abgeleitet u. an mehreren Beispielen erhärtet. Die Geschwindigkeit des Korrosionsvorganges an einem bedeckten Metall ist demnach nicht der reagierenden, d. h. sich auflösenden Anodenfläche, sondern der jeweils vorhandenen Kathodenfläche proportional. Die Korrosionsgeschwindigkeit hängt nicht von den Verhältnissen an den Lokalanoden ab. Zeitbestimmend ist vielmehr die Unbeständigkeit der Deckschicht u. die Leichtigkeit, mit der an den Lokalkathoden die Depolarisation von O oder die Entladung von H-Ionen vor sich geht. Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten *k* ist ein Maß für die Stärke u. Geschwindigkeit eines Angriffes auf ein bedecktes Metall. Ferner wird eine Gesetzmäßigkeit für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Ausldg. von Deckschichten auf Metallen abgeleitet. Der zeitbestimmende Faktor der Deckschichtldg. auf Metallen ist die jeweils vorhandene, ungeschützte u. daher reaktionsfähige Anodenfläche. Die Geschwindigkeit der Deckschichtldg. ist nicht der Kathoden-, sondern der Anodenfläche proportional. Die prakt. Überprüfung der Gesetzmäßigkeit der Deckschichtldg. zeigt, daß die Beziehung einwandfrei erfüllt wird. (Österr. Chemiker-Ztg. 50. 148—57. 1949.)

WESLY. 142

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

R. Becker, *Die Bose-Einstein-Kondensation als räumliches Phänomen*. 1. Mitt. Die Kondensation eines idealen BOSE-Gases braucht nicht im übertragenen Sinne (als im Impulsraum stattfindend) angesehen zu werden; vielmehr besitzt das Kondensat die Eig., die auch an Kondensaten gewöhnlicher gesätt. Dämpfe zu beobachten sind, wie an seinem Verh. in einem Schwerfeld u. an den Dichteschwankungen gezeigt wird. (Z. Physik 128. 120—32. 1950. Göttingen, Univ., Inst für theoret. Physik.)

KIRSCHSTEIN. 146

Günther Leibfried, *Die Kondensation des idealen Bose-Gases als räumliches Phänomen*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die in vorst. referierten Arbeit vertretene These wird durch Betrachtungen über die Abstandskorrelation gestützt. Die Tröpfchenvorstellung liefert auch hier ein vollkommen zutreffendes Bild. (Z. Physik 128. 133—43. 1950.)

KIRSCHSTEIN. 146

J. van Kranendonk, K. Compaan und J. de Boer, *Die Zustandsgleichung von gasförmigem Helium 3*. Vff. berechneten für den Temperaturbereich 0,51—7,15° den zweiten Virialkoeff. B der PV-Gleichung für ³He u. ⁴He. In einer Tabelle sind die Werte des Ausdrucks $B \cdot T^{3/2}$ aufgeführt, die sich mit sinkender Temp. für ³He u. ⁴He immer mehr voneinander entfernen. (Physic. Rev. [2] 76. 998—99. 1/10. 1728. 1/12. 1949. Amsterdam, Univ., Inst. für theoret. Physik.)

KIRSCHSTEIN. 148

B. M. Abraham, B. Weinstock und D. W. Osborne, *λ -Temperaturen von ³He—⁴He-Gemischen*. Im Anschluß an Verss. mit reinem ³He (vgl. C. 1950. I. 1194) wurden Mischungen mit 2,4, 10,7, 20,3, 28,2 u. 92,1% ³He untersucht; die λ -Temp. der ersten vier liegen zwischen 2,04 u. 1,56°, die der letzten wurde im Meßbereich $> 1,05^\circ$ nicht gefunden. Massenspektrometr. Unterss. zeigten, daß beim Fließen durch enge Öffnungen die Zus. der Mischung beträchtlich geändert wird. (Physic. Rev. [2] 76. 864. 15/9. 1949. Chicago, Ill., Argonne Nat. Labor.)

KIRSCHSTEIN. 151

J. W. Stout, *Lösungen von Helium 3 in Helium 4*. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird eine Gleichung abgeleitet, nach der die λ -Temp. eines ³He—⁴He-Gemischs aus seiner Zus. berechnet werden kann. Sie stimmt mit den Daten der vorst. referierten Arbeit gut überein. (Physic. Rev. [2] 76. 864—65. 15/9. 1949. Chicago, Ill., Univ., Inst. for Study of Metals.)

KIRSCHSTEIN. 151

R. B. Dingle, *Die Hydrodynamik von Helium II*. Aus Betrachtungen über die Kräfte, die auf den n. fl. u. den superfluiden Anteil von He II wirken, wird geschlossen, daß die Ableitungen der Geschwindigkeit des zweiten Schalls („second sound“) von LANDAU u. TISZA äquivalent sind. (Proc. phys. Soc. Sect. A 62. 648—55. 1/10. 1949. Cambridge, Royal Soc. Mond Labor.)

KIRSCHSTEIN. 151

L. D. Landau und I. M. Chalatnikow, *Theorie der Viscosität von Helium II*. 1. Mitt. *Zusammenstöße elementarer Anregungen in Helium II*. Am Anfang des Energiespektr. (kleiner Impuls) ist die Energie eine lineare Funktion von p; die entsprechenden Elementaranregungen sind die „Phononen“ (Schallquanten). Daneben gibt es Elementaranregungen einer andern Art, die „Rotonen“ genannt werden, deren Existenz sich in einem Minimum der Energiekurve bei einem bestimmten p_0 ausdrückt. Das wirkliche Spektr. ist aus dem Phononen- u. dem Rotonenanteil zusammengesetzt u. ist nicht exakt in seine Anteile zerlegbar. Die Berechnung der Wechselwrkg. (Streuquerschnitte) geht daher davon aus, daß die kurzwelligen Anregungen alle Rotonen, die langwelligen alle Phononen sind. Bei der Streuung von Rotonen an Rotonen läßt sich der Querschnitt nicht exakt bestimmen, sondern nur die Temperaturabhängigkeit der Streuwahrscheinlichkeit. — Die Wahrscheinlichkeit der Emission u. Absorption von Rotonen ist wegen des großen dazu notwendigen Energiebetrages sehr gering. (Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 637—50. Juli 1949. Inst. für physikal. Probleme der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

KIRSCHSTEIN. 151

L. D. Landau und I. M. Chalatnikow, *Theorie der Viscosität von Helium II*. 2. Mitt. *Berechnung des Viscositätskoeffizienten*. (1. vgl. vorst. Ref.) Nach Aufstellung der Bewegungsgleichung für die Elementaranregungen der Anteil der Viscosität berechnet, der auf der Wechselwrkg. der Rotonen beruht; er ist von der Temp. unabhängig. Eingehende Betrachtungen über das Gleichgewicht im Phononengas führen zur Berechnung der freien Weglänge u. des Phononenanteils des Viscositätskoeff., der mit sinkender Temp. ($< 0,7^\circ$ mit T^{-5}) stark ansteigt. Für die Nähe von $0,9^\circ$ läßt sich keine genaue Formel $\eta(T)$ angeben, weil dann Emission u. Absorption von Phononen etwa gleich schnell wie die Streuprozesse verlaufen. Da die Berechnung von η nur gilt, wenn Phononen u. Rotonen ideale Gase sind (also in gewissem Abstand vom λ -Punkt), geben die Formeln das beobachtete Ansteigen von η oberhalb 2° nicht wieder, stimmen aber im übrigen mit den Beobachtungen von ANDRONIKASCHWILI (C. 1949. I. 1336) sehr gut überein. (Журнал

Экспериментальной и Теоретической Физики [J. exp. theoret. Physik] 19. 709—26. Aug. 1949.) KIRSCHSTEIN. 151

R. D. Maurer und Melvin A. Herlin, *Geschwindigkeit des zweiten Schalls in Helium II*. Vff. messen die Geschwindigkeit des zweiten Schalls in Helium II im Temperaturbereich von 1,45—0,86°; sie nimmt von 19,95 m/Sek. ab bis auf 18,70 m/Sek. bei 1,15° u. steigt bei weiter sinkender Temp. bis auf 23,00 m/Sek. Dieses Ansteigen spricht zugunsten der LANDAUSCHEN Theorie. (Physic. Rev. [2] 76. 948—50. 1/10. 1949. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Res. Labor. of Electronics.) KIRSCHSTEIN. 151

John R. Pellam und Russell B. Scott, *Geschwindigkeit des zweiten Schalls in paramagnetisch abgekühltem, flüssigem Helium II*. Mit einer App., die eine kontinuierliche Best. der Geschwindigkeit v des zweiten Schalls ermöglichte, wurde festgestellt, daß nach Erreichung der niedrigsten Temp., die auf 0,3—0,4° geschätzt wurde, v während der Erwärmung abnimmt u. bei etwa 1° ein flaches Minimum durchläuft. Obwohl diese Beobachtung zugunsten der Theorie von LANDAU spricht, könnte bei geeigneter Modifikation auch die Theorie von TISZA dies erklären, die durch die Beobachtungen an ³He bestätigt worden war. (Physic. Rev. [2] 76. 869—70. 15/9. 1949. Washington, D. C., Nat. Bureau of Standards.) KIRSCHSTEIN. 151

John R. Pellam, *Zweiter Schall und klassischer Wärmefluß*. Vgl. der Ausbreitungsarten von Wärmeimpulsen in „normalen“ u. superfluiden Substanzen, bes. hinsichtlich der dabei stattfindenden Energieumwandlungen (vgl. auch vorst. Ref.). (Physic. Rev. [2] 76. 872—73. 15/9. 1949.) KIRSCHSTEIN. 151

F. A. Holland, J. A. W. Huggill, G. O. Jones und F. E. Simon, *Festes Helium bei „hohen“ Temperaturen*. Mit einer App., in der Drucke bis zu über 7000 at hergestellt werden konnten, wurde die Schmelzkurve von He untersucht, die durch eine früher abgeleitete Gleichung $p/16,45 = (T/0,992)^{1,5344} - 1$ darstellbar ist u. bis zu Temp. von ~ 50° abs. gültig ist. (Nature [London] 165. 147—48. 28/1. 1950. Oxford, Clarendon Labor.) KIRSCHSTEIN. 151

F. L. Arnot, *Collision processes in gases*. 4th ed. London: Methuen. 1950. (104 S.) (Methuens Monographs on Physical Subjects.) s. 5.—

A₅. Strukturforschung.

Richard S. Bear und Orvil E. A. Bolduan, *Beugung durch zylindrische Körper mit periodischer Achsenstruktur*. Vff. berechneten die zu erwartenden Beugungserscheinungen von zylindr. Körpern mit period. axialen Dichteänderungen, aber Fehlen von regelmäßiger Ordnung der Querschnitte. Behandelt werden der glatte Zylinder, dessen Radius konstant ist, der geriefte Zylinder, dessen Radius eine period. Funktion der Position entlang des Zylinders mit derselben Periode wie die axialen Dichteänderungen ist, u. schließlich der zusammengesetzte Zylinder, der aus dünnen, parallelen u. glatten Zylindern zusammengesetzt ist. Die von diesen Modellen zu erwarteten Beugungserscheinungen werden an Hand des reziproken Gitters diskutiert. (Acta crystallogr. [London] 3. 236—41. Mai 1950. Cambridge, Mass., Inst. of Technol., Dep. of Biology.) GOTTFRIED. 181

N. N. Padurow, *Affine Gitterkonstanten*. Die affinen Gitterkonstanten sind eine weitere Entw. der bekannten FEDEROWSCHEN Idee. Sie bestehen aus sechs Konstanten, u. zwar fünf Winkelkonstanten u. einer linearen Konstanten. Die Winkelkonstanten, von denen zwei mit denen von FEDEROW zusammenfallen, charakterisieren Dehnungen u. Schiebungen, durch die der allg. d. h. triklin Kristall in eine kub. Zelle deformiert werden kann, während die grundsätzlich neue lineare Konstante die absol. Länge der Kanten dieses Würfels gibt. Es werden Formeln zur Umwandlung der gewöhnlichen Achsenkonstanten in die affinen Konstanten sowie zur Berechnung der röntgenometr. Gitterkonstanten bei gegebenen affinen Gitterkonstanten für die verschiedenen Kristallsysteme angegeben. (Vgl. auch C. 1950. II. 1918.) (Acta crystallogr. [London] 3. 200 bis 203. Mai 1950. Fladungen, Bayern.) GOTTFRIED. 181

F. K. du Pré, R. A. Hutner und E. S. Rittner, *Über die Polarisationsarbeit in Ionenkristallen vom NaCl-Typ*. 3. Mitt. *Numerische Ergebnisse für eine einzelne Ladung im starren Gitter*. (2. vgl. C. 1950. I. 20.) Die Polarisationsarbeit ist definiert als die Änderung in elektrost. Energie, die aus der Entfernung einer positiven oder negativen Ladung von einem Gitterpunkt in einem Ionenkristall herrührt. Der Ausdruck „starres Gitter“ soll besagen, daß die Entfernung so schnell vorstatten geht, daß eine Verschiebung eines Ions als Ganzes nicht eintritt. Für folgende Verbb. wurden die Polarisationsarbeiten berechnet: LiF, LiCl, LiBr, LiJ, NaF, NaCl, NaBr, NaJ, KF, KCl, KBr, KJ, RbF, RbCl, RbBr, RbJ, AgCl, AgBr, MgO, MgS, MgSe, CaO, CaS, CaSe, CaTe, SrO, SrS,

SrSe, SrTe, BaO, BaS, BaSe u. BaTe. (J. chem. Physics 18. 379—80. März 1950. Irvington-on-Hudson, N. Y., Philips Labor., Inc.)

GOTTFRIED. 190

Arne Magnéli, Die Kristallstruktur der tetragonalen Kalium-Wolfram-Bronze. Die tetragonale K-W-Bronze wird in Form von sehr kleinen rötlich-violetten Nadeln durch Erhitzen eines Gemisches von K_2CO_3 u. H_2WO_4 in einem H_2 -Strom auf 600° u. mehrfaches Auskochen mit konz. K_2CO_3 -Lsg., konz. HCl u. Königswasser erhalten. Sie bildet in dem Bereich zwischen $K_{0,47}WO_3$ u. $K_{0,67}WO_3$ eine lückenlose Reihe fester Lösungen. (Zur Analyse vgl. C. 1950. II. 1987.) Raumgruppe D_{4h}^5 -P 4/m. Elementarzelle bei der Zus. $K_{0,47}WO_3$: $a = 12,285 \text{ \AA}$, $c = 3,833 \text{ \AA}$, $D_{pykn.} = 7,10$, $D_{röntg.} = 7,19$ bei $Z = 10$; bei der Zus. $K_{5,07}WO_3$: $a = 12,317 \text{ \AA}$, $c = 3,841 \text{ \AA}$. Die K- u. W-Atomlagen werden röntgenograph.-bestimmt, die O-Lagen aus Abstandsbeziehungen abgeleitet: $2 W_1$ in $2 (c)$: $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; $8 W_2$ in $8 (j)$: $x y \frac{1}{2}$ mit $x = 0,078$, $y = 0,209$; $2 K_1$ in $2 (a)$: $0 \ 0 \ 0$; $4 K_2$ in $4 (g)$: $x \frac{1}{2} + x \ 0$ mit $x \frac{1}{2} \ 0,175$; $2 O_1$ in $2 (d)$: $0 \frac{1}{2} \ 0$; $8 O_2$ in $8 (i)$: $x \ y \ 0$ mit $x = 0,075$, $y = 0,215$; $4 O_3$ in $4 (h)$: $x \ \frac{1}{2} + x \ \frac{1}{2}$ mit $x = 0,30$; $8 O_4$ in $8 (j)$: $x \ y \ \frac{1}{2}$ mit $x = 0$, $y = 0,345$; $8 O_5$ in $8 (j)$: $x \ y \ \frac{1}{2}$ mit $x = 0,15$, $y = 0,07$. Das Gitter besteht aus WO_6 -Oktaedern, die in ziemlich komplizierter Weise über gemeinsame Ecken verbunden sind. Die K-Atome sind in den größeren Lücken eingebaut. Die Verwandtschaft mit dem im Perowsk t-Typ krist. kub. Na-W-Bronzen wird diskutiert. (Ark. Kemi 1. 213—21. 1949. Uppsala, Univ., Inst. of Chem.)

B. REUTER. 195

Arne Magnéli, Kristallstrukturuntersuchungen über die tetragonale Natrium-Wolfram-Bronze. Nach Unters. von HÄGG über die kub. Na-W-Bronzen (vgl. Z. physik. Chem. Abt. B 29. [1935.] 192) erhält man bei der elektrolyt. Red. eines geschmolzenen Gemischs von $Na_2WO_4 + 2 WO_3$ bei 800° zwischen Pt-Elektroden die blaue tetragonale Na-W-Bronze. Sie hat die Zus. Na_xWO_3 mit $x = 0,28—0,38$. (Zur Analyse vgl. C. 1950. II. 1987.) Die Gitterkonstanten betragen für die Zus. $Na_{0,28}WO_3$, $a = 12,094 \text{ \AA}$, $c = 3,748 \text{ \AA}$ u. für die Zus. $Na_{0,38}WO_3$, $a = 12,102 \text{ \AA}$, $c = 3,752 \text{ \AA}$. Als Raumgruppen kommen D_{4h}^2 -P 4₂, u. D_{4h}^3 -P 4₂, m in Betracht. Die Struktur ist mit der der tetragonalen K-W-Bronze (vgl. vorst. Ref.) nahe verwandt, jedoch von niedrigerer Symmetrie. Das Gitter besteht aus über gemeinsame Ecken verknüpften WO_6 -Oktaedern, in deren Lücken die Na-Atome eingebaut sind. Schwache Überstrukturlinien, die vermutlich auf die Anordnung der Na-Atome zurückzuführen sind, weisen auf eine 4mal größere Elementarzelle mit $a \sim 17,1 \text{ \AA}$ hin. (Ark. Kemi 1. 269—72. 1949.)

B. REUTER. 195

Arne Magnéli, Kristallstrukturuntersuchungen an γ -Wolframoxyd. Die Struktur des γ -W-Oxyds, das nach GLEMSER u. SAUER (C. 1944. II. 403) etwas O-ärmer als $WO_{2,73}$ ist, wird röntgenograph. ermittelt. Raumgruppe C_{4h}^2 -P 2/m mit $a = 18,32 \text{ \AA}$, $b = 3,79 \text{ \AA}$, $c = 14,04 \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ 2$. Zellinhalt: $W_{18}O_{40}$, entsprechend der Zus. $WO_{2,72}$. Die W-Atomlagen werden durch eine PATTERSON-Analyse ermittelt, die Lagen der O-Atome aus Abstandsbeziehungen abgeleitet: $2 W_1$ in $2 (n)$: $0,072 \frac{1}{2} \ 0,003$; $2 W_2$ in $2 (n)$: $0,084 \frac{1}{2} \ 0,285$; $2 W_3$ in $2 (n)$: $0,127 \frac{1}{2} \ 0,759$; $2 W_4$ in $2 (n)$: $0,218 \frac{1}{2} \ 0,575$; $2 W_5$ in $2 (n)$: $0,257 \frac{1}{2} \ 0,015$; $2 W_6$ in $2 (n)$: $0,277 \frac{1}{2} \ 0,257$; $2 W_7$ in $2 (n)$: $0,363 \frac{1}{2} \ 0,869$; $2 W_8$ in $2 (n)$: $0,414 \frac{1}{2} \ 0,536$; $2 W_9$ in $2 (n)$: $0,453 \frac{1}{2} \ 0,168$; $2 O_1$ in $2 (m)$: $0,07 \ 0 \ 0,005$; $2 O_2$ in $2 (m)$: $0,085 \ 0 \ 0,285$; $2 O_3$ in $2 (m)$: $0,125 \ 0 \ 0,76$; $2 O_4$ in $2 (m)$: $0,22 \ 0 \ 0,575$; $2 O_5$ in $2 (m)$: $0,255 \ 0 \ 0,015$; $2 O_6$ in $2 (m)$: $0,275 \ 0 \ 0,255$; $2 O_7$ in $2 (m)$: $0,365 \ 0 \ 0,87$; $2 O_8$ in $2 (m)$: $0,415 \ 0 \ 0,535$; $2 O_9$ in $2 (m)$: $0,455 \ 0 \ 0,17$; $2 O_{10}$ in $2 (n)$: $0,015 \ \frac{1}{2} \ 0,715$; $2 O_{11}$ in $2 (n)$: $0,035 \ \frac{1}{2} \ 0,115$; $2 O_{12}$ in $2 (n)$: $0,125 \ \frac{1}{2} \ 0,905$; $2 O_{13}$ in $2 (n)$: $0,125 \ \frac{1}{2} \ 0,43$; $2 O_{14}$ in $2 (n)$: $0,14 \ \frac{1}{2} \ 0,625$; $2 O_{15}$ in $2 (n)$: $0,185 \ \frac{1}{2} \ 0,11$; $2 O_{16}$ in $2 (n)$: $0,19 \ \frac{1}{2} \ 0,30$; $2 O_{17}$ in $2 (n)$: $0,25 \ \frac{1}{2} \ 0,87$; $2 O_{18}$ in $2 (n)$: $0,29 \ \frac{1}{2} \ 0,715$; $2 O_{19}$ in $2 (n)$: $0,32 \ \frac{1}{2} \ 0,555$; $2 O_{20}$ in $2 (n)$: $0,335 \ \frac{1}{2} \ 0,15$; $2 O_{21}$ in $2 (n)$: $0,35 \ \frac{1}{2} \ 0,39$; $2 O_{22}$ in $2 (n)$: $0,40 \ \frac{1}{2} \ 0,015$; $2 O_{23}$ in $2 (n)$: $0,445 \ \frac{1}{2} \ 0,82$; $2 O_{24}$ in $2 (n)$: $0,495 \ \frac{1}{2} \ 0,32$; $1 O_{25}$ in $1 (h)$: $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$. Das Gitter ist aus WO_6 -Oktaedern aufgebaut, die untereinander in komplizierter Weise über gemeinsame Ecken u. Kanten verknüpft sind. Die Struktur zeigt eine gewisse Verwandtschaft mit denen von WO_2 u. WO_3 . (Ark. Kemi 1. 223—30. 1949.)

B. REUTER. 195

Yin-Yuan Li, Über die quasichemische Theorie des Ordnungszustandes. Unter Bezugnahme auf seine früheren Ausführungen (vgl. C. 1950. I. 1072) über die quasichem. Theorie des Ordnungszustandes für das Legierungssyst. Au-Cu bringt Vf. kurz einige theoret. Betrachtungen über die Anwendung der Theorie auf eine körperzentriert-kub. Legierung. (J. chem. Physics 17. 1335—36. Dez. 1949. Urbana, Ill., Univ., Dep. of Phys.)

I. I. Kornilow, Klassifikation der Löslichkeit von Elementen im Eisen. 4. Mitt. Begrenzte austenitische feste Lösungen des Eisens. (3. vgl. Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim.] 1948. 369.) Ausgehend von der Beziehung der Atomdurchmesser der Elemente u. des Fe, wird eine Gruppe von Elementen aufgestellt, die mit der Fe- γ -Modifikation beschränkte feste austenit. Lsgg. bilden. Es werden zwei Gruppen von tern. Zustandsschaubildern u. vier

Gruppen von quaternären Systemen aufgestellt. In diesen Systemen werden die Gebiete u. der Umfang der Ausdehnung der austenit. festen Lsgg. gezeigt. Angeführt werden konkrete Beispiele von tern. u. quaternären Systemen, die für die Praxis, bes. für feuerfeste Legierungen (Syst. Fe-Cr-Ni-Ti oder Fe-Cr-Ni-Mo), von Bedeutung sind. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Химических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.] 1949. 449—59. Sept./Okt.) HOCHSTEIN. 197

H. T. Jessop and F. C. Harris. Photoelasticity. London: Cleaver-Hume Press. (184 S.) s. 28,—.

B. Anorganische Chemie.

Ja. A. Fialkow und O. I. Schor, *Physikalisch-chemische Untersuchung von Jodhalogenide und Halogenide anderer Elemente enthaltenden Systemen*. 8. Mitt. Die Systeme JCl-KCl und JCl-AlCl₃. (7. vgl. C. 1950. II. 1673.) Das Syst. JCl-KCl wurde in Zuss. mit < 16% KCl untersucht, da mehr KCl in JCl nicht lösl. ist. Die spezif. Leitfähigkeit L steigt mit zunehmender Konz., erreicht bei 6—8% KCl ein Maximum u. fällt danach auf einen etwas niedrigeren Wert. Mit Hilfe der D., die linear mit der KCl-Konz. abnimmt, wurde die mol. Leitfähigkeit berechnet. Bei der therm. Analyse wurde ein Sinken des Kristallisationspunktes bis ~ 12% KCl u. danach ein leichtes Ansteigen beobachtet. Bei der Elektrolyse ergab sich Abscheidung von KCl u. (bei längerer Dauer) von J₂ an der Kathode; die Anode blieb unverändert. Hieraus u. aus der Messung der Überführungszahlen wird auf die Bldg. einer Komplexverb. geschlossen, die wahrscheinlich die Zus. K[JCl₂] hat. — Entsprechende Verss. mit dem Syst. JCl-AlCl₃ ergaben: mit steigender AlCl₃-Konz. sinkt L zunächst (~ 1,5%), steigt auf ein Maximum (~ 13%) u. fällt danach erheblich. Die mol. Leitfähigkeit, bezogen auf JCl, hat einen ähnlichen Verlauf, nur nimmt sie nach einem Minimum bei ~ 30% AlCl₃ wieder zu. Die therm. Analyse machte Schwierigkeiten, da AlCl₃ schwer schm. sowie sehr flüchtig ist u. die Lsg. von JCl in AlCl₃ ganz plötzlich im ganzen kristallisiert. Es wurden 2 Eutektika bei 13% u. 42% AlCl₃ festgestellt. Zwischen 20 u. 30% wurde keine Kristallisation beobachtet, nicht einmal bei Zufügen von Kristallkeimen u. tiefsten Unterkühlungen. Das Verh. bei der Elektrolyse u. die Best. der Überführungszahlen lassen keine quantitativen Schlüsse zu; jedoch kann man die Existenz einer Verb. J[AlCl₄] annehmen. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1787—1800. Okt. 1949. Inst. für allg. u. anorgan. Chem. der Akad. der Wiss. der UkrSSR, Labor. für Komplexverb.) KIRSCHSTEIN. 251

—, *Synthetischer Glimmer*. Unter Verwendung von Quarz, Magnesit, Bauxit u. eines Fluorsilicates wurde künstlicher Glimmer erzeugt. Die M. wurde unter Atmosphärendruck in einem Pt-Tiegel bei 1400° in einem elektr. Ofen geschmolzen. Die chem. Formel des entstehenden Glimmers lautet K₄Mg₁₂Al₃Si₁₂O₄₀F₈, er ist in dünnen, glasklaren Schichten spaltbar. Die DE. wurde zu 6,3 gemessen. Die größten zusammenhängenden Flächen, die man erzeugen konnte, waren ca. 10×10 cm groß. Um das Wachsen der Einkristalle in eine Vorzugsrichtung zu fördern, empfiehlt sich die Benutzung entsprechend geformter Schmelztiegel. Als solche werden bes. kon. Keramikkörper, die mit Pt-Folie ausgekleidet sind, empfohlen. (J. Franklin Inst. 249. 323—24. April 1950. Washington, Nat. Bur. of Standards.) REUSSE. 272

Eugène Darmois und Maurice Rolin, *Erniedrigung des Erstarrungspunktes von Kryolith durch einige Salze*. Mit dem Ziel, Aufschluß über die Dissoziation von Kryolith im Schmelzfluß zu erhalten, wurde die mol. Erniedrigung seines Erstarrungspunktes ($\Delta T/m$) bei Zusatz einiger Salze (in wachsenden Mengen m) vermessen. Dazu wurde thermoelekt. die Abkühlungskurve jeder geschmolzenen Mischung aufgenommen. Für die Werte von $\Delta T/m$ ergaben sich nach Extrapolation auf m = 0 — 42, 80, 125, 43 bei Zusatz von NaCl, KCl, BaCl₂, TiO₂. — Andererseits läßt sich $\Delta T/m$ bei Kenntnis der Schmelzwärme von Kryolith (L = 16,64 kcal/Mol) nach dem Gesetz von RAULT in der Form $\Delta T/m = (RT^2/lL)(M_0/1000)$ zu 41,1 berechnen: Nur NaCl u. TiO₂ bewirken n. Fixpunktsverschiebung. Während TiO₂ in der Schmelze nicht dissoziiert ist, sind die 3 Chloride restlos gespalten. Im Falle von NaCl werden jedoch nur die Cl⁻-Ionen wirksam, woraus geschlossen wird, daß der Kryolith selbst nach Na₃AlF₆ → 3 Na⁺ + [AlF₆]⁻³ dissoziiert, so daß Na⁺-Ionen aus NaCl keine Rolle spielen; m ca. 1⁰/₁₀₀. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 933—35. 7/11. 1949.) E. SEIDEL. 302

Jack L. Henry und G. Brooks King, *Phasenregeluntersuchung des Systems Al₂O₃-SO₃-H₂O bei 60°*. *Basisches Gebiet*. In diesem Syst. wurden bei 60° zwei Bodenkörper festgestellt. Al₂O₃·SO₃·6 H₂O ist stabil in Ggw. einer Mutterlauge von 9,17% Al₂O₃ 18,97% SO₃ bis 2,46% Al₂O₃ u. 5,10% SO₃, während die Verb. Al₂O₃·2 SO₃·11 H₂O zwischen 9,38% Al₂O₃ u. 19,23% SO₃ u. 10,03% Al₂O₃ u. 22,02% SO₃ beständig ist. Von beiden Bodenkörpern wurden Röntgendiagramme aufgenommen, die d-Werte der BRAGGSchen

Gleichung u. ihre Intensitäten sind in einer Tabelle wiedergegeben. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1282—86. März 1950. Pullman, Washington, State Coll., Dep. of Chem. u. State Inst. of Technol., Div. of Industrial Res.) ENSSLIN. 302

A. W. Pamfilow und T. A. Chudjakowa, *Über die Sulfate des vierwertigen Titans*. 19. Mitt. *Zur Chemie des Titans*. (Vgl. C. 1948. I. 795.) Die Angaben der Literatur über Sulfate des Ti^{IV} sind widersprechend. Gesichert ist die Existenz des bas. Sulfats $TiOSO_4 \cdot 2 H_2O$ (I). Vff. haben keine Sulfate des Ti mit $SO_3 : TiO_2 > 1 : 1$ erhalten. Reines I in Form langer Nadeln krist. aus Lsgg. von TiO_2 in 60—70%ig. H_2SO_4 bei einem Verhältnis $H_2SO_4 : TiO_2 = 3—7$. Bei höherer H_2SO_4 -Konz. entsteht neben I ein pulvriger Nd. mit geringerem Wassergehalt. (Журнал Общест. Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1443—52. Aug. 1949. Gorki, Ind. Inst., Labor. für analyt. Chemie.) R. K. MÜLLER. 318

H. Tracy Hall und Henry Eyring, *Die Konstitution der Chrom(III)-Salze in wässriger Lösung*. Vff. berichten nach einem ausführlichen Überblick über die bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der Konst. der Cr(III)-Salze in wss. Lsgg. über eigene Verss., durch konduktometr. Titration mit dem sog. Ammoniumparamolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$, über die Veränderungen der „violetten“ Cr-Salze beim Kochen oder Altern der Lsgg. Aufklärung zu erlangen. Vff. arbeiten dabei mit Nitraten, da bei diesen im Gegensatz zu den Sulfaten u. Chloriden keine Komplikationen durch koordinative Bindung des Anions an das Cr eintreten. Bei der Titration der „violetten“ Cr-Verb. nimmt die Leitfähigkeit so lange zu, bis das Verhältnis Mo/Cr in der Lsg. 6/1 beträgt (Ersatz der 6 H_2O durch 6 MoO_4H -Gruppen u. Freiwerden von 6 H^+ , die die Erhöhung der Leitfähigkeit bedingen). Verss. zeigen, daß das Mo/Cr-Verhältnis von 6/1 beim Altern langsam abnimmt u. nach etwa 6 Stdn. einen Minimumwert erreicht, der sich auch nach langem Stehen kaum ändert. Er liegt im Durchschnitt zwischen 4 u. 5. Beim Zusatz von NaOH u. ebenso von Ae. wird der Minimumwert wesentlich kleiner (u. die Acidität entsprechend größer) bis 2 oder noch weniger. Offenbar gibt der Cr-Komplex W. an den Ae. ab u. bildet entsprechend mehr O-Brücken. (J. Amer. chem. Soc. 72. 782—90. Febr. 1950. Salt Lake City, Utah, Univ. of Utah.) NIEMITZ. 336

Winslow H. Hartford und Keith A. Lane, *Deppelalkalichromate einiger Übergangselemente*. Von der isomorphen Reihe $MeI_2O \cdot 4 MeIIIO \cdot 4 CrO_3 \cdot 3 H_2O$ wurde neu die Verb. $Na_2O \cdot 4 CuO \cdot 4 CrO_3 \cdot 3 H_2O$ aus Na_2CrO_4 u. $CuCrO_4$ durch Kochen bei pH 1 bis 4 hergestellt. Die entsprechende Verb. $Na_2O \cdot 4 CoO \cdot 4 CrO_3 \cdot 3 H_2O$ bildet zwischen pH 2 u. 4,5 grauschwarze Kriställchen. Von einer neuen Verbindungsreihe $3 NH_3 \cdot 4 MeIIIO \cdot 4 CrO_3 \cdot 3 H_2O$, welche sechseitige Blättchen bildet, wurden hergestellt: $3 NH_3 \cdot 4 ZnO \cdot 4 CrO_3 \cdot 3 H_2O$ aus $(NH_4)_2CrO_4$, ZnO u. CrO_3 zwischen pH 2,0 u. 4,5 bildet orangefelbe Kristalle. Das $3 NH_3 \cdot 4 CoO \cdot 4 CrO_3 \cdot 3 H_2O$ erhält man aus $(NH_4)_2CrO_4$, $CoCO_3$ u. CrO_3 bei pH 4,0 als grauschwarze Kristalle. Cd gibt einen Nd. von $(NH_4)_2O \cdot 4 CdO \cdot 4 CrO_3 \cdot 3 H_2O$, gelbe Kristalle bei pH 5. Na-Cd-Chromat konnte nicht hergestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1286—89. März 1950. Baltimore, Md., Mutual Chemical Co. of America.)

ENSSLIN. 336

Hartley C. Eckstrom und Willis A. Adcock, *Ein neues Eisen Carbid in Katalysatoren zur Synthese von Kohlenwasserstoffen*. Bei der Synth. von KW-stoffen aus CO u. H_2 bei 27 at u. 360° trat bei einem Fe-Katalysator (97% Gesamt-Fe, geringe Mengen Mn, Cu, Ni, Al, S u. P. u. 0,7% K_2CO_3) zusammen mit Fe_3O_4 u. Fe_2C (HÄGG) ein neuartiges Carbid auf, das unter Umständen annähernd 90% des gesamten Katalysators ausmachte. Röntgenograph. unterscheidet es sich deutlich von Fe_3C (HÄGG) u. α -Fe. Es ist ferromagnet., u. seine CURIE-Temp. ist innerhalb der Fehlergrenze gleich der von Fe_3C (HÄGG) mit $250 \pm 3^\circ$. Nach Erhitzen auf 600° zeigt es das Röntgendiagramm von Zementit, Fe_3C . Die chem. Analyse des neuen Carbid gibt nach magnet. Trennung in Xylollsg. zur Entfernung von anhaftenden KW-stoffen u. freier Kohle 77,4% Fe u. 17,4% C, entsprechend einem Atomverhältnis Fe : C = 0,96, so daß die neue Phase als FeC angesprochen werden kann. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1042—43. Febr. 1950. Tulsa, Okla., Stanolind Oil and Gas Co., Res. Labor.) B. REUTER. 346

J. H. Baxendale und Philip George, *Gleichgewichte in Lösungen von Eisen(II)-Ionen und α,α' -Dipyridyl*. Es wird zunächst die Dissoziationskonstante des Hydrochlorids der Base α,α' -Dipyridyl (I) gemessen. Dazu wird eine $3 \cdot 10^{-2}$ mol. I-Lsg. mit 0,14N HCl mittels Glaselektrode titriert. Die Titrationskurve zeigt, daß bis zu pH 1,6 herunter nur ein Mol Säure aufgenommen wird. Nach stöchiometr. Zusatz von 1 Mol Säure zu 2 Mol I wird das pH dieser Lsg. bei verschied. Temp. gemessen u. K_a gegen T^{-1} aufgetragen. Der Wert $K_a = 4,334$ (für $T = 25^\circ$ u. Ionenkonz. $I = 0,025$) entspricht früher gefundenen (vgl. KRUMHOLZ, Nature [London] 163. [1949.] 724). — Das rote Komplexion $Fe(Dipyr)_3^{++}$ wird in Stufen, gemäß: $Fe^{++} + Dipyr \rightleftharpoons Fe(Dipyr)^{++} (K_1)$; $Fe(Dipyr)^{++} + Dipyr \rightleftharpoons Fe(Dipyr)_2^{++} (K_2)$; $Fe(Dipyr)_2^{++} + Dipyr \rightleftharpoons Fe(Dipyr)_3^{++} (K_3)$ gebildet. Es gelingt

mit Fe^{++} -Ionen nicht wie mit anderen Kationen (vgl. JÄGER u. DIJK, Z. anorg. Chem. 227. [1936.] 273) die Mono- bzw. Dipyridylkomplexe zu isolieren. Die Konz. an $\text{Fe}(\text{Dipyr})_3^{++}$ wird colorimetr. gemessen u. die Gesamtdissoziationskonstante $K_1K_2K_3 = K$ an Hand der beobachteten Dissoziationskonstanten K_{Beob} nach der Beziehung $K = K_{\text{Beob}} (\text{H}^+/\text{K}_a)^3$ errechnet (konstant zu etwa $9 \cdot 10^{15}$ gefunden). Aus der Temperaturabhängigkeit von K wird die Bildungswärme von $\text{Fe}(\text{Dipyr})_3^{++}$ zu $\Delta H = 24,3' \pm 1,3$ kcal bestimmt. Für die Dissoziationskonstante K_1 wird bei konstanter FeSO_4 -Konz. in einer Phthalatpufferlsg. bei abnehmender I-Konz. der Wert $K_1 = 1,64 \pm 0,1 \cdot 10^4$ bei 35° gefunden. Aus den Werten für 0° u. 17° wird an Hand des Temperaturkoeff. eine Bildungswärme für das $\text{Fe}(\text{Dipyr})_1^{++}$ -Ion von $7,5 \pm 2$ kcal gefunden. Der bei $49,2^\circ$ gemessene Wert differiert in unerklärlicher Weise. Die näherungsweise Berechnung liefert für $K_2 < 10^5$ (35°) u. $K_3 > 2 \cdot 10^7$ (35°). Schließlich wird das UV-Absorptionsspekt. des Syst. unter Bedingungen gemessen, bei denen prakt. alle Basis als $\text{Fe}(\text{Dipyr})^{++}$ vorliegt ($p_{\text{H}} 4$ u. $c_{\text{Fe}^{++}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ mol. sowie $c_{\text{I}} = 1,24 \cdot 10^{-3}$ mol.). Die zu den Ionen $\text{DipyrH}^+ - \text{Fe}(\text{Dipyr})^{++} - \text{Fe}(\text{Dipyr})_3^{++}$ gehörenden Maxima werden mit Wellenlängen u. mol. Extinktionskoeffizienten angegeben. Der analoge Fe^{+++} -Komplex ist fahlblau u. wird durch direkte Oxydation des besprochenen erhalten; dagegen liefert die direkte Addition von FeCl_3 u. I nur eine braune Lsg. der Zus. $\text{FeCl}_3 \cdot (\text{Dipyridyl})$. (Trans. Faraday Soc. 46. 55—63. Jan. 1950. Leeds, Univ., Physical and Organ. Chem. Dep.)

HALDER. 346

Ludwig Frederik Audrieth and others, Inorganic syntheses. Vol. 3. New York: McGraw-Hill. 1950. (241 S. m. Dlagr.) \$ 3,75.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

N. N. Padurow, *Über die Strukturzelle von Chrysotilasbest*. Faser- u. Pulveraufnahmen von Chrysotilasbest wurden mit Hilfe des vom Vf. eingeführten affinen Gitterkonstanten (vgl. C. 1950. II. 1914) indiziert u. ausgewertet. Es ergab sich für den Asbest ein wandfrei trikline Symmetrie. Diese Feststellung gibt neue Möglichkeiten zum Verständnis dieses Minerals. Am wahrscheinlichsten ist der micellare Bau reiner Fasern u. die Anordnung der Ketten in der Ebene (010). Wegen der Pseudosymmetrie der Zelle sind verschied. Mikrozwillinge möglich. Das Faserdiagramm des Chrysotilasbestes weist verschied. Störungen in seiner Struktur auf, die bes. längs der b-Achse bedeutend sind. In diesem Sinne hat man bei dem Asbest ein eindimensionales fehlgeordnetes Kristallgitter. (Acta crystallogr. [London] 3. 204—08. Mai 1950. Fladungen, Bayern.) GOTTFRIED. 373

Augustin Lombard, *Die Anthrazitvorkommen und ihre Lage im Wallis, Schweiz*. Das Rhonetal trennt zwei tekton. wohlunterscheidbare Zonen, nämlich die äußere oder herzyn. u. die innere oder penninische. In beiden finden sich carbon. Linsen, die teilweise in graphit. Lager übergehen. Die stärkste Anthrazitanreicherung befindet sich in der Nähe von Sitten (Sion); nach Nordost u. Südwest wird der Kohlengeh. immer geringer. Die enorme tekton. Beanspruchung des Gebietes macht eine Verfolgung der geringfügigen Flöze, die eigentlich nur Linsen von einigen Dezimetern darstellen, recht schwierig. Die Aufschlüsse sind meist auf die Einschnitte der Seitentäler beschränkt. Skizzen mit typ. Profilen ergänzen die Beschreibung; Förderungszahlen werden nicht angegeben. (Annales Mines 138. Nr. 3. 3—16. 1949. Brüssel, Univ., Bureau des Mines.) ZEDLITZ. 384

—, *Die marokkanischen Lagerstätten*. In einem mit einer Karte u. einer Förderungstabelle versehenen Bericht wird die Vielseitigkeit u. Bedeutung der marokkan. Bodenschätze dargelegt, die im Welthandel zum Teil eine wichtige Rolle spielen, bes. aber im französ. Außenhandel. An erster Stelle stehen die *Phosphat-Lager*, die 1908 entdeckt wurden; ihr Abbau stieg bis 1948 auf über $2\frac{1}{4}$ Mill. Tonnen u. soll bis 1952 auf 4 Mill. Tonnen gesteigert werden. — Die *Blei-Zink-Vork.* sind denen des Missouri-Mississippi-Gebietes gleichwertig; es handelt sich in Marokko um prim., metamorphe u. Imprägnationslager jurass. u. kretaz. Kalke. Produktion 1948: 39 000 Tonnen Blei, 3 600 Tonnen Zink, Steigerung auf das 3- bis 20fache vorgesehen. — Dreiviertel der Welt-Mangan-Erzeugung entstammt 4 Lagerstätten, von denen eine in Marokko liegt. Sie gliedert sich in eine Reihe von Einzelfundorten auf, die mineral. verschied., metall. sehr schwankend zusammengesetzt sind u. teilweise verkehrsmäßig fast unzugänglich liegen. Die Förderungszahlen liegen für 1948 über 200 000 Tonnen. — *Anthrazit* mit 5% flüchtigen Bestandteilen u. 90% C findet sich in einem Lager in 150 m Teufe; sein Vorrat ist nicht groß, so daß ein weiter südlich gelegenes, schwerer zugängliches Lager in 450 m Teufe erschlossen werden soll. Die beabsichtigte Förderung von 400 000 Tonnen ist zur Hälfte erreicht; 50% der Kohle wird in Marokko verbraucht, der Rest in Frankreich. — Die *Eisen-Förderung* soll von 300 000 auf 500 000 Tonnen gesteigert werden; sie beruht auf dem Abbau ololith. u. ordoviz. Erze, über deren Gesamtverrat Schätzungen angegeben

worden. — Weiterhin sind erwähnt: *Kupfer-, Kobalt-, Antimon-Vorkk.*, sowie *Asbest, Graphit, Molybdän, Zinnstein, Wolfram, Salze, Erden u. Erdöl.* (Annales Mines 138. Nr. 4. 3—18. 1949.) ZEDLITZ. 384

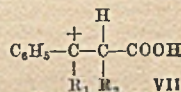
Herbert Holler, *Zur Frage des Niedersetzens der Mitterberg'er Blei-Zink-Vererzung (Kreuzen).* Erörterung der tekton. Verhältnisse des Pb-Zn-Vork. am Nordabhang des Gebirgskammes Mitterberg-Meisternock in der Kreuzen in Kärnten. (Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben 95. 89—92. Mai 1950. Klagenfurt.) WÜRZ. 384

W. L. Bragg Langworthy, *Atomic Structure of Minerals.* New York: Cornell University Press. (306 S.) \$ 3,75.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

William S. Johnson und Walter E. Heinz, *Die Säure-katalysierte Decarboxylierung von Zimtsäuren.* 2. Mitt. *Über Decarboxylierung und Lacton-Enol-Tautomerie.* (1. vgl. C. 1948. I. 53.) Vff. untersuchen die Kinetik der Decarboxylierung von *Zimtsäure* (VI) u. 5 Derivv., nämlich β -Phenylzimtsäure (I, aus verd. A., F. 161—162°), β -Methylzimtsäure (II, aus PAe., F. 95—97°), β -Äthylzimtsäure (III, aus PAe., F. 44—46°), α -Methyl- β -phenylzimtsäure (IV) (aus A., F. 159—162°) u. α -Methylzimtsäure (V) (aus Ae.-PAe., F. 82—83°). Darst. von I—V vgl. JOHNSON u. GLENN, J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 1087. Die Rkk. werden bei Temp. zwischen 105 u. 115° in Lsgg. durchgeführt, die wechselnde Mengen 48% ig. HBr, Essigsäure u. W. enthalten, das gebildete CO₂ wird volumetr. bestimmt. Nach den Ergebnissen sind die Decarboxylierungen von I—VI Rkk. 1. Ordnung, bei II, das in 6 verschied. Lsgg. untersucht wurde, zeigt sich ein starker Abfall der Geschwindigkeitskonstante mit sinkender HBr-Konz.; wegen der Ungenauigkeit der Temperaturbest. können quantitative Aussagen jedoch nicht gemacht werden. Vff. deuten ihre Ergebnisse durch die Annahme, daß bei der durch Säuren katalysierten Decarboxylierung von VI-Analogen prim. Addition eines Protons in α -Stellung zur Carboxylgruppe stattfindet. Dabei bildet sich das β -Carboniumion VII, das durch CO₂- u. H⁺-Abspaltung in das Endprod. übergeht. Die Leichtigkeit der Decarboxylierung müßte dann mit zunehmend nucleophilem Charakter des α -C-Atoms zunehmen. Vff. diskutieren unter diesen Voraussetzungen die theoret. Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten für I—VI unter Berücksichtigung der Resonanz- u. polaren Eig., der Hyperkonjugation u. der ster. Einflüsse von α - u. β -Substituenten. Die geforderten Regelmäßigkeiten (z. B. I > II, III > VI, I > IV) werden durch das Experiment bestätigt. Schließlich weisen Vff. darauf hin, daß auch bei der Decarboxylierung von *Itaconsäuren* (vgl. FERGUSON, PETERSEN u. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. 69. [1947.] 74), von *Anthracen-9-carbonsäure* (vgl. SCHENKEL, C. 1948. II. 1272) u. bei der MEERWEIN-Rk. die intermediäre Bldg. von β -Carboniumionen angenommen werden kann. — *1,1-Diphenylpropylen*, F. 47,5—48°, aus IV in HBr-Essigsäure bei 110°. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2913—18. 16/8. 1949. Madison, Wis., Univ. of Wisconsin.) KRESSE. 400



A. Ss. Naumowa, *Über binäre flüssige, Essigsäure enthaltende Systeme.* 1. Mitt. *Elektrische Leitfähigkeit des Systems Essigsäure-Anilin.* Zwecks Klärung des Verh. von Systemen mit einer stark assoziierten Komponente bei gleichzeitigem Zerfall der assoziierten Moll. u. der chem. Rk. der einfachen Moll. mit der zweiten Komponente wird die elektr. Leitfähigkeit des Syst. Essigsäure (I)-Anilin (II) bei 21 u. 50° untersucht. Der ca. 33 Mol.-% entsprechende Knick auf den Leitfähigkeitsisothermen macht die Bldg. von C₆H₅NH₂·2CH₃COOH (III) wahrscheinlich, dessen Ggw. die hohe Leitfähigkeit bedingt. Das bei hoher Temp. entstehende Acetanilid ist darauf von geringfügigem Einfluß. Die Kurve des Temperaturkoeff. der Leitfähigkeit geht ebenfalls bei 33 Mol.-% II durch ein Maximum. Ein weiterer Beweis für die Bldg. von III sind die Extrempunkte der Kurven für den Temperaturkoeff. der Viscosität, Viscositätsisothermen, Schmelzbarkeit, Temperaturkoeff. der Elektroleitfähigkeit, Abweichung des Brechungsindex von der Additivität u. Dichte. Sie entsprechen oder nähern sich der Ordinate, die dem Verhältnis der Komponenten 1:2 entspricht. Der in den Diagrammen deutliche Chemismus spricht für eine starke chem. Rk. zwischen bas. II u. saurem I unter Bldg. einer stabilen exothermen Verbindung. Daraus folgt, daß die I-Dimeren beim Verdünnen mit II leicht zerfallen u. die einfachen Moll. ohne besondere Hemmung mit II reagieren. Die Assoziation ist von geringem Einfl. auf das Verh. des Systems. Dieser besteht vermutlich darin, daß das Maximum der Viscositätsisothermen mit steigender Temp. gegen die weniger viscose I verschoben wird u. nicht, wie zu erwarten, gegen das stärker viscose II. (Журнал Общест. Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1216—21. Juli 1949. Tomsk, Kirov-Polytechnikum, Labor. für physikal. Chemie.) LEBTAG. 400

A. Ss. Naumowa, *Elektrische Leitfähigkeit des Systems Essigsäure-Pyridin*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Die bei 28 u. 50° untersuchten Kurven der spezif. Leitfähigkeit des Syst. Essigsäure (I)-Pyridin (II) zeigen einen stetigen Verlauf mit einem Maximum bei ca. 83 Mol-% I. Die 2 Maxima u. das Minimum des äußerst komplizierten Diagramms des Temperaturkoeff. der elektr. Leitfähigkeit entsprechen 3 stöchiometr. Verhältnissen der Komponenten. Aus der Unters. der elektr. Leitfähigkeit u. anderer Eigg. folgt mit Sicherheit die Bldg. von $C_5H_5N \cdot 4C_2H_4O_2$ u. $2C_5H_5N \cdot 3C_2H_4O_2$, da der Ordinate der ersten Verb. die Maxima der meisten Eigg. entsprechen. Die von SVEARINGEN, GARDNER u. ANDRÉ nachgewiesene Verb. $2C_5H_5N \cdot 3C_2H_4O_2$ erscheint auf dem Schmelzdiagramm nicht. Über die Existenz der Verb. $3C_5H_5N \cdot 2C_2H_4O_2$ u. $C_5H_5N \cdot C_2H_4O_2$ kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Die erste Verb. erscheint nur auf dem Diagramm des Temp.-Koeffizienten, die zweite ist therm. nachweisbar. Aus den Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, daß der Dimerenzerfall von I von geringem Einfl. auf das Verh. des Syst. ist, da dieser Zerfall bei der Mischung von II mit nicht überschüssiger I genügend intensiv verläuft u. die chem. Rk. der Komponenten nicht stört. Bei ungenügenden II-Mengen liegt I in großer Menge als Dimer vor, da der im Säuregebiet liegende Teil der Viscositätskurven mit steigender Temp. ist ebenfalls außergewöhnlich u. zur weniger viscosen I gerichtet. Dies kann dahin gedeutet werden, daß die Maximumverschiebung von I u. nicht von II beeinflusst wird, da die Viscosität der assoziierten Säure mit ansteigender Temp. weniger verändert wird. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1222—27. Juli 1949.)

LEBTAG. 400

A. Ss. Naumowa, *Elektrische Leitfähigkeit und Viscosität des Systems Essigsäure-Salpetersäure*. 3. Mitt. (2. vgl. vorst. Ref.) Bei 0 u. 25° werden die Leitfähigkeit u. die Viscosität des Syst. HNO_3 (I)- CH_3COOH (II) untersucht. Aus dem Maximum der Viscositätsisothermen u. dem Kurvenknick des Temperaturkoeff. der Leitfähigkeit kann auf die Ggw. der exothermen Verb. $HNO_3 \cdot 2C_2H_4O_2$ geschlossen werden. Auf den Isothermen der spezif. Leitfähigkeit wird ihre Ggw. nicht angezeigt, weil sie infolge der komplizierten Struktur nur ein schwacher Elektrolyt ist. Eine chem. Rk. wird auf den Leitfähigkeitsisothermen nur bei Nichtberücksichtigung des Viscositätseinflusses beobachtet. Die ausgezeichneten Diagrammpunkte der red. Elektroleitfähigkeiten u. ihre Differenzen liegen im Gebiet des höheren I-Geh. u. entsprechen keiner der zu vermutenden Verbindungen. Diese möglicherweise scheinbare Unstimmigkeit kann bei Berücksichtigung des Zerfalls des assoziierten dimeren Mol. II verschwinden. Infolge der geringen Differenz in der Stärke der Säuren ist der Zerfall bei der Verdünnung von I nicht genügend intensiv. Bei jedem Verhältnis der Komponenten ist dimeres II zugegen. Dies wird durch die konkave Form der Viscositätsisothermen bestätigt. Ein merklicher Zerfall von dimerem II tritt nur in verd. Lsg. ein, in welcher die zerfallenen Moll. genügende Mengen Reaktionsprodd. mit I liefern. Dies zeigt sich in den Kurven der korrigierten Leitfähigkeit (Knick) u. in der Differenz von zwei korrigierten Leitfähigkeiten (Maximum). Werden bei der Berechnung des Geh. an II auch die dimeren Moll. berücksichtigt, so entsprechen die ausgezeichneten Diagrammpunkte mehr oder weniger der Verb. $HNO_3 \cdot C_2H_4O_2$. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 19. (81.) 1228—35. Juli 1949.)

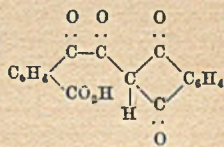
LEBTAG. 400

J. H. Merz und W. A. Waters, *Die Oxydation aromatischer Verbindungen durch freie Hydroxylradikale*. Die früher (J. chem. Soc. [London] Suppl. Issue 1949, Nr. 1 S. 15) untersuchte Oxydation aliph. Verb. durch freie Hydroxylradikale, aus H_2O_2 in sauren $FeSO_4$ -Lsgg. gebildet, wird auf arom. Verb. ausgedehnt. Es werden freie Arylradikale gebildet, ein Kettenmechanismus tritt nicht auf. Freie Phenylradikale reagieren nicht mit W., dimerisieren aber teilweise zu Diphenyl, ein weiterer Teil gibt mit Hydroxylradikalen Phenol. *Toluol* gibt Dibenzyl, Benzaldehyd u. Kresol. *Benzoessäure*, *Benzamid*, *Nitrobenzol* u. *Chlorbenzol* geben orthosubstituierte Phenole u. weitere Oxydationsprodd., aber keine Diaryle. Die weitere Oxydation der Phenole ist für die kinet. Unters. zu kompliziert, da die Oxydationsprodd. Catecholabkömmlinge enthalten, die $Fe(III)$ -Salze reduzieren. Phenole wiederum verzögern die Oxydation anderer Verb. durch freie Radikale. Die Folgerungen, die sich aus diesen Eigg. hinsichtlich der chem. Reaktivität freier Phenylradikale ergeben, werden erörtert. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2427—33. Okt. Oxford, Dyson Perrins Labor.)

SCHÜTZA. 400

Alexander Schönberg, Nazim Latif, Radwan Moubasher und William Ibrahim Awad, *Photochemische Reaktionen*. 15. Mitt. a) *Photopolymerisation von Cumarinen und verwandten Substanzen*; b) *Photoadditions- und Photoreduktionsprozesse von aromatischen Ketonen*. (14. vgl. C. 1950. I. 1339.) 3-Phenylcumarin bildet im Sonnenlicht leicht ein Photodimeres, das dem des Cumarins analog ist. Die Prodd. müssen demnach Cyclobutanderivv. sein. Weiterhin erhielten Vff. Photodimere von 3-Phenylisocumarin u. Benzylidenphthalid.

Alle diese Prodd. bilden beim Erhitzen die Monomeren zurück. Vff. ließen 2,7-Dimethylphenanthrachinon mit Stilben, Phenanthrachinon mit 1,2-Di-4'-pyridyläthylen, 3,4-Diphenyl- u. 3-Phenylisocumarin u. mit 1,3-Diphenylisochromen reagieren. Es wurden farblose oder fast farblose Additionsprodd. erhalten, die zum Teil beim Erhitzen die Ausgangsstoffe zurückbildeten. Phenanthrachinonmonoxim reagiert mit arom. Aldehyden beim Belichten zu Prodd., die beim Erhitzen 2-Arylphenanthrooxazole liefern. o-Dibenzoylbenzol in Isopropylalkohol ergab ein Photoprod., das beim Erhitzen 1,3-Diphenylisobenzofuran lieferte. Phenanthrachinonmonoxim oder -imin in Isopropylalkohol bilden durch Photored. Diphenanthrooxazin. Im Zusammenhang mit der Konst. des Photoreduktionsprod. von Triketonindan wird die Struktur der von GABRIEL u. LEUPOLD (Ber. dtsh. chem. Ges. 31. [1898.] 1159) durch Einw. von Alkalihydrogenperoxyd auf das violette Bisindan-1,3-dionyl erhaltenen gelben Verb. richtig gestellt. Die nebenst. Formel steht mit der Farbe u. den Rkk. der Verb. in Übereinstimmung. (J. chem. Soc. [London] 1950, 374—79. Jan. Cairo, Abbassia, Fouad I Univ., Fac. of Science.)



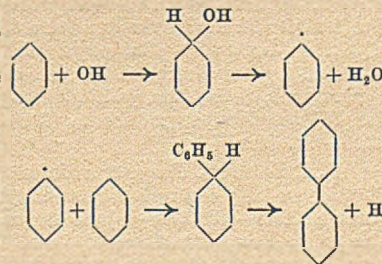
E. JAHN. 400

F. T. Farmer, Gabriel Stein und Joseph Weiss, *Chemische Wirkungen von ionisierenden Strahlen auf wässrige Lösungen*. 1. Mitt. *Einführende Bemerkungen und Beschreibung der Bestrahlungsanordnungen*. (Vgl. auch STEIN u. WEISS, C. 1949. II. 634, 1279.) Es wird die Theorie der Bldg. von freien Radikalen durch die Einw. von ionisierenden Strahlen diskutiert (WEISS, C. 1945. II. 1702). Die Verss. ergeben Reaktionsprodd., die denen in biol. Rkk. analog sind. Vff. weisen darauf hin, daß die Unterrs. die Wrkg. der freien Radikale auf andere Moll. in Abwesenheit von evtl. störend wirkenden Reagenzien festzustellen erlauben. Die experimentellen Anordnungen für das Arbeiten mit Röntgen-, γ -, Neutronen- u. α -Strahlen werden beschrieben. Sie gestatten die Anwendung einer hohen Strahlendosis, die nötig ist, um Rkk. meßbarer Größenordnung zu erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1949, 3241—45. Dez. Newcastle-on-Tyne, Durham Univ., King's Coll., Radium Dep., Royal Victoria Infirmary.)

E. JAHN. 400

Gabriel Stein und Joseph Weiss, *Chemische Wirkungen von ionisierenden Strahlen auf wässrige Lösungen*. 2. Mitt. *Die Bildung von freien Radikalen. Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf Benzol und Benzoesäure*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei Bestrahlung einer gesätt. Lsg. von Bzl. in W. erhielten Vff. H_2 , Phenol, Diphenyl u. Spuren von Triphenyl, wodurch die Entstehung von freien Radikalen einschließlich einer intermediären Bldg. von H-Atomen u. OH-Radikalen durch ionisierende Strahlungseinw. bestätigt wurde. Die Rk. wurde in O_2 u. in H_2 -Atmosphäre untersucht. Die Strahlendosis betrug bei allen Experimenten 3500 r/Min. \approx 3300 E. U./Min. (E.U. = Energieeinheit von GRAY u. READ, Brit. J. Radiol. 13. [1940.] 371). Verss. im Vakuum ergaben, daß die Phenolausbeute im allg. vom p_H unabhängig ist, nur bei sehr hohen p_H -Werten nimmt sie etwas zu. Ggw. von H_2 jedoch ergibt ein Minimum im Gebiet von $p_H \sim 7$. Beim Arbeiten unter Luft ergaben die Verss. unter sonst gleichen Bedingungen zunächst eine ca. 5 mal höhere Phenolausbeute als im Vakuum, nach ungefähr 20 Min. Bestrahlung steigt der Phenolgeh. mit zunehmender Einstrahlungsdauer jedoch langsamer an. Vff. deuten dies als Folge des Verbrauchs des anfänglich vorhandenen gelösten O_2 , der wiederum nur langsam aus der Luft nachgeliefert werden kann. Es wird angenommen, daß die anfänglich hohen Phenolausbeuten das Ergebnis von Rkk. mit mol. O_2 sind. Der p_H -Wert beeinflusst in Ggw. von Luft im extrem sauren oder bas. Gebiet die Phenolausbeute.

Von der Benzolkonz. ist der Phenolgeh. nicht wesentlich abhängig. Die Best. von Diphenyl erfolgte nur bei relativ hohen Strahlensdosen. Die Tatsache, daß in einer H_2 -Atmosphäre der Phenolgeh. abnimmt, läßt den Reaktionsvorgang $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ möglich erscheinen. Die quantitativen Ergebnisse deuten Vff. durch die Annahme, daß der prim. Rk. $H_2O \rightarrow H + OH$ ein Angriff auf das Mol. folgt nach nebenst. Formel. Als Folge-Rkk. werden diskutiert: $C_6H_5 + OH \rightarrow C_6H_5OH$; $C_6H_5 + H \rightarrow C_6H_6$; $2C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-C_6H_5$; Aus Benzoesäurelsg., die in Abwesenheit von O_2 bestrahlt wurde, isolierten Vff. p-Hydroxybenzoesäure u. Salizylsäure, außerdem geringe Mengen von Phenol u. Diphenyl, die vermutlich durch Decarboxierung entstanden sind. (J. chem. Soc. [London] 1949, 3245 bis 3254. Dez.)



E. JAHN. 400

Gabriel Stein und Joseph Weiss, *Chemische Wirkungen von ionisierenden Strahlen auf wässrige Lösungen*. 3. Mitt. *Die Wirkung von Neutronen und α -Teilchen auf Benzol*. (2. vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden mit einer gemischten Neutronen- γ -Strahlung aus

Ra-Be u. mit α -Strahlung, erzeugt aus Radon, durchgeführt. Außer den Reaktionsprodd., die bei Einw. von Röntgenstrahlen isoliert wurden, erhielten Vff. noch Polyphenole u. einen aliph. Dialdehyd (oder eine Mischung von Dialdehyden) mit 6 C-Atomen, der durch Öffnen des Benzolringes entstanden ist. Da Neutronen u. α -Teilchen eine größere Ionendichte als Röntgen- u. γ -Strahlen erzeugen u. somit der Abstand zwischen gleichen Radikalen abnimmt, sind die Rkk. $H + H \rightarrow H_2$ u. $OH + OH \rightarrow H_2O + O$; $2O = O_2$ leichter möglich, während bei harten Röntgen- u. γ -Strahlen die Rekombinations-Rk. $H + OH \rightarrow H_2O$ vorherrscht (WEISS, C. 1945. II. 1702 u. Brit. J. Radiol. 1947, Suppl. 1). In Ggw. eines Akzeptors, der in H_2O gelöst ist, besteht bei Neutronen oder α -Teilchen die Möglichkeit einer multiplen Wrkg. der Radikale auf ein u. dasselbe Akzeptormolekül. Vff. nehmen an, daß das aus Bzl. gebildete Phenol unter dem Einfl. der Strahlung zum Akzeptor wird u. bei weiterem Angriff Polyphenole erzeugt. Ein Angriff auf das schließlich erzeugte *Brenzcatechin* bewirkt Öffnung des Benzolringes. Auch bei Verss. mit Benzoesäure in verd. wss. Lsg. wurde Aldehydbldg. nachgewiesen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3254—56. Dez.)

E. JAHN. 4400

Gabriel Stein und Joseph Weiss, *Chemische Wirkungen von ionisierenden Strahlen auf wässrige Lösungen*. 4. Mitt. *Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf einige Aminosäuren*. (3. vgl. vorst. Ref.; vgl. auch STEIN u. WEISS, C. 1949. II. 1279.) Die Verb. *Glycin*, *Alanin* u. *Serin* wurden in wss. Lsg. in Ggw. von O_2 , im Vakuum, in H_2 -Atmosphäre, bei verschied. p_H -Werten u. verschied. Konz. untersucht. Die Bestrahlung erfolgte mit Dosen von 10^5 — 10^6 r. Bei allen untersuchten Säuren wurde NH_3 u. H_2 nachgewiesen. Glycin ergab sehr kleine Mengen *Formaldehyd*, Alanin sehr kleine Mengen *Acetaldehyd* u. Serin relativ größere Ausbeuten an *Glykolaldehyd* u. *Glyoxal*. Es wird vermutet, daß Glyoxal das Ergebnis der Wrkg. von Röntgenstrahlen auf den vorher gebildeten Glykolaldehyd ist. Ketosäuren konnten nicht isoliert werden. Bei Abnahme der totalen Strahlungs-dosis steigt die NH_3 -Ausbeute. Vff. vermuten, daß mindestens 2 Akzeptoren für die verfügbaren Radikale vorhanden sind: eine Aminosäure u. ein Prod. der prim. Reaktion. Letzteres reichert sich langsam an, schwächt jedoch den Angriff auf die Aminosäure. Die Beobachtungen den H_2 -Geh. betreffend, bestätigen diese Annahme. Die konzentrationsabhängigen Verss. ergaben ein langsames Anwachsen des NH_3 -Geh. mit der Konz., während die H_2 -Ausbeute nicht merklich ansteigt, sobald ein Maximalwert bei mittleren Konz. erreicht ist. Dies wird gedeutet als Folge von direkten Stößen bei höheren Konz., die eine hydrolyt. Rk. hervorrufen können, welche NH_3 , aber keinen H_2 ergibt. Die p_H -Abhängigkeit ergibt für H_2 ein Maximum im stark sauren sowie ein kleineres Maximum im schwach bas. Gebiet. Für NH_3 liegen die Maxima bei $p_H \sim 3$ u. ~ 9 . Dies wird mit der Eig. der Aminosäuren, in 3 verschied. ion. Formen vorzuliegen, erklärt. Das Minimum der NH_3 -Ausbeute fällt mit dem isoelekt. Punkt der Aminosäure zusammen, bei dem die Zwitterion-Form vorherrscht. Die beiden Maxima fallen mit den p_H -Werten ungefähr zusammen, bei denen die Konz. des Zwitterions gleich der Konz. der Kationen- bzw. der Anionenform ist. Verss. im Vakuum, in Ggw. von Luft oder in H_2 -Atmosphäre, lieferten gleiche NH_3 -Ausbeute. Jedoch zeigte sich beim Aldehydgeh. eine Abhängigkeit. Für Glycin liegen die Ausbeuten: Luft > Vakuum > H_2 . Vff. erklären dies mit der Annahme, daß außer den OH-Radikalen auch H-Atome den Akzeptor angreifen u. beide NH_3 -Bldg. herbeiführen. Das 2. Prod. ist ein Aldehyd, wenn ein OH-Radikal angreift (oder HO_2 in Ggw. von O_2), es erfolgt jedoch keine Aldehydbldg., wenn H-Atome einwirken. Bei der Unters. an Serin wurde eine Abhängigkeit des NH_3 -Geh. von der umgebenden Atmosphäre festgestellt. Die Ausbeute nimmt zu in der Reihenfolge: Luft < Vakuum < H_2 . In Luft wird Dialdehyd gebildet, während im Vakuum oder in H_2 -Atmosphäre Monoaldehyd vorherrscht. Daraus ergibt sich, daß der Monoaldehyd leicht von den in Ggw. von O_2 gebildeten Radikalen angegriffen werden kann, daß jedoch in H_2 -Atmosphäre die H-Atome vorzugsweise zu Desaminierung führen. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3256—63. Dez.)

E. JAHN. 400

M. I. Batujew, *Frequenzmodulationstheorie der Wasserstoffbindung*. Bei der H-Bindung überlagern sich die zwischenatomaren OH-Valenzbindungsschwingungen (I) (Frequenzbereich 2000—4200 cm^{-1}) mit denen der zwischenmol. H-Bindung (II) (~ 200 cm^{-1}). Der große Frequenzunterschied von I u. II u. die period. Einw. von II auf I begünstigt eine Frequenzmodulation, auf die Vf. die gegenüber den OH-Frequenzen monomere^{er} Moll. erhöhte Frequenz sek. u. tert. Alkohole, bei denen die H-Bindung nach den bisherigen Vorstellungen zu einer Frequenz-Erniedrigung führen müßte, zurückführt u. dies für tert. *Butyl-* u. *Amyl-*, sowie für *Isoamylalkohol* näher darlegt, deren frequenzmodulierte Nebenfrequenzen im alkal. u. sauren Gebiet den amphoteren Charakter dieser Verb. begründen. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1399—1404. Dez. 1949. Moskau, Inst. für organ. Chemie der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

AMBERGER. 400

M. I. Batujew, *Eine optische Untersuchung chemisch verschiedener Hydroxylgruppen und eine Bestimmung der Potentialschwelle des Protonenübergangs in den Systemen O-II...* (Vgl. vorst. Ref.) In früheren Arbeiten (C. 1948. II. 1259) war für die Frequenz des OH-Ions (I) 4200, für die der OH-Bindung in der Ameisensäure (II) 3563 u. für die des OH-Radikals (III) ca. 3480 cm^{-1} gefunden worden. Vf. berechnet in vorliegender Arbeit für I aus dem HABER-BORN'schen Kreisprozeß 145 kcal/Mol, während für II ROSSINI (Bur. Standard J. Res. 6. [1931.] 1) 110 u. DWYER u. OLDENBURG (J. chem. Physics 12. [1944.] 351) für III 100 kcal/Mol angeben. Aus diesen 3 Wertepaaren gewinnt Vf. eine graph. Extrapolationskurve mit $\Delta\nu$ (cm^{-1}) als Abszisse u. der Bindungsenergie E als Ordinate u. hiermit sowie mit den nach BADGER (J. chem. Physics 3. [1935.] 710) berechneten zwischenatomaren Abständen u. mit der Formel von MORSE eine graph. Abschätzung der Potentialschwelle für den Übergang eines Protons von „seinem“ O-Atom zu einem anderen, die für den Ringdimer der Ameisensäure 23 kcal/Mol beträgt, nur bei der OH-Gruppe der fl. Ameisensäure auf 7,4 kcal/Mol sinkt u. damit einen vergleichbaren Wert mit der H-Bindungsenergie liefert. (Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 23. 1405—09. Dez. 1949.) AMBERGER. 400

B. A. Pjatnizki, *Der Temperatureinfluß auf die Phosphoreszenz der Phthal- und Benzoesäure*. Vf. gibt die Abklingkonstante α für die Phthalsäure (I) u. Benzoesäure (II) im Intervall 90—266° K graph., tabellar. u. analyt. in der Form $\alpha = \pi + q_0 \cdot \exp(-E/kT)$ an mit $q_0 = 4,55$; $E/k = 524,6$, $E = 0,045$ eV (I) u. $q_0 = 37,84$; $E/k = 1235$, $E = 0,100$ eV (II). α wird für I im Intervall 90—111° K prakt. konstant (1,01); für II im Intervall 90—165 (0,48). Es zeigt sich, daß die Abklingenergie E bei der I zweimal geringer als bei II, d. h. umgekehrt proportional der Zahl der Carboxylgruppen im Benzolring ist. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 281—84. 11/9. 1949. Gorki, Tschkalew-Bauingenieur-Inst.) AMBERGER. 400

F. G. Baddar und S. Sugden, *Die magnetische Suszeptibilität einiger organischer Verbindungen*. 3. Mitt. *Der Anteil der Nitrogruppe an der magnetischen Suszeptibilität aliphatischer und aromatischer Nitroverbindungen*. (2. vgl. C. 1950. II. 984.) Die magnet. Suszeptibilität χ_{mol} der folgenden Substanzen, gelöst in Bzl., Aceton oder Äthylacetat, wurde gemessen. Die Differenz gegenüber dem χ_{mol} des zugrundeliegenden KW-stoffes ergibt $\Delta\chi_{\text{mol}}$ der Nitrogruppe ($\Delta\chi_{\text{mol}}$). Bei Nitrobenzol, o-, m-, p-Nitrotoluol, o-, m-, p-Nitroanilin, Nitromethan, 2-Nitropropan, Tetranitromethan betragen die $\Delta\chi_{\text{mol}}$ -Werte in der angegebenen Reihenfolge: 6,99, 6,45, 6,88, 6,23, 6,05, 6,59, 4,45, 5,1, 6,37 u. $6,75 \cdot 10^{-6}$. Die höchsten Werte werden für m-substituierte Nitroverb. gefunden, während p-Nitroanilin u. Nitromethan unerwartet niedrige Werte ergeben. Die Ergebnisse werden an Hand einiger Strukturformeln diskutiert. (J. chem. Soc. [London] 1950. 308—11. Jan. London, Univ. Coll., Sir William Ramsay and Ralph Forster Laborr.) W. ALBRECHT. 400

Marion Maclean Davis, *Die Dissoziationskonstante von Dimethylanilinhydrochlorid in Chloroform*. Gegen die Auffassung von MOEDE u. CURRAN, wonach die Dissoziationskonstante von *Dimethylanilinhydrochlorid* (I) mit abnehmender Konz. wächst (vgl. C. 1950. I. 690), führt Vf. einige Argumente für die Annahme an, daß I nicht in Ionen, sondern in $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ u. HCl (zu weniger als 0,6%) dissoziiert ist u. daß das undissoziierte Salz in Form von Ionenpaaren, die durch Wasserstoffbrücken verbunden sind, existiert. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3544—46. Okt. 1949. Washington, Nat. Bur. of Standards.) KIRSCHSTEIN. 400

D. J. Casimir und L. E. Lyons, *Polarographische Reduktion einiger heterocyclischer Moleküle*. 1. Mitt. *Die Reduktion der Cinchoninsäure*. Das Verh. der Cinchoninsäure (*Chinolin-4-carbonsäure*) (I) an der Hg-Tropfelektrode wurde in Pufferlsgg. im pH -Bereich 1—13 bei 25° untersucht. Die Maxima wurden mit Hilfe von Gelatine unterdrückt. Bei pH -Werten von 1—8 tritt nur eine Stufe auf; im pH -Bereich 8—11 erhält man zwei halb so große Stufen; bei noch höheren pH -Werten erscheint wieder nur eine Stufe. An den Kurven mit Einzelstufen sind kleine Vorstufen zu beobachten. Mit steigendem pH -Wert wird die Red. schwieriger u. die Stufe in negativer Richtung verschoben. Die einstufige Red. verläuft unter Beteiligung von zwei Elektronen, die beiden Teilvorgänge bei der Doppelstufe entsprechen der Rk. von je einem Elektron. Der Diffusionskoeff. von I errechnete sich zu $0,88 (\pm 0,04) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}^{-1}$. Die Möglichkeiten des Reaktionsmechanismus werden diskutiert. Die polarograph. Best. von I wird am zweckmäßigsten in saurer Lsg. ($\text{pH} < 3$) vorgenommen. (J. chem. Soc. [London] 1950. 783—86. März. Sydney, Univ.) FORCHE. 400

J. H. Simons und R. D. Dunlap, *Die Eigenschaften von n-Pentforan und dessen Gemischen mit n-Pentan*. *n-Pentforan* (*n-Perfluorpentan*) (I), C_5F_{12} , Kp. 29,4°; E. —125,49°; Molvol. bei 20° 177,8 cm^3 ; freies Molvol. (aus Schallgeschwindigkeit) 1,45 cm^3 ; D_n 1,6159 + 3,375 $\cdot 10^{-3}$ (293,16 — T) — 6,374 $\cdot 10^{-6}$ (293,16 — T)²; Gasgleichung: PV (1 + 0,041 P) = RT; Dampfdruckgleichung: $\log_{10} P = -2108,0/T - 4,9814 \log T + 22,2092$;

ΔE_V bei $27^\circ = 6080$ cal; $\Delta E_V/V$ bei $27^\circ = 1390$ at; $\left(\frac{dE}{dt}/\frac{dV}{dt}\right)$ bei $27^\circ = 1340$ at; Elektronenpolarisierbarkeit $10,94 \text{ \AA}^3$; $n_D^{20} 1,245$; DE. 1,68; Schallgeschwindigkeit bei $20^\circ 471 \text{ m/sek}$; adiabat. Kompressibilität (aus Schallgeschwindigkeit) $2,79 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$. — *n-Pentan* (II), C_5H_{12} , Kp. $36,22^\circ$; E. $-129,53^\circ$; Molvol. bei $20^\circ 115,3 \text{ cm}^3$; freies Molvol. (aus Schallgeschwindigkeit) $0,75 \text{ cm}^3$; D.n $0,62624 + 0,9467 \cdot 10^{-3} (293,16 - T) - 0,4495 \cdot 10^{-6} (293,16 - T)^2$; Gasgleichung: $PV (1 + 0,066 P) = RT$; Dampfdruckgleichung: $\log_{10} P = -2312,8/T - 10,18859 \log T + 0,005000 T + 8,75 \cdot 10^{-7} (260 - T)^2 + 34,18793$; ΔE_V bei $27^\circ = 5970$ cal; $\Delta E_V/V$ bei $27^\circ = 2120$ at; $\left(\frac{dE}{dt}/\frac{dV}{dt}\right)$ bei $27^\circ = 1660$ at; Elektronenpolarisierbarkeit $10,00 \text{ \AA}^3$; $n_D^{20} 1,35748$; DE. 1,83; Schallgeschwindigkeit bei $20^\circ 1052 \text{ m/sek}$; adiabat. Kompressibilität (aus Schallgeschwindigkeit) $1,45 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{dyn}$. — Trotz der ähnlichen physikal. Eigg. von I u. II zeigen die fl. Gemische außerordentlich starke Abweichungen vom RAOULTschen Gesetz, die sich nicht mit den Voraussagen aus den bestehenden Theorien für Lsgg. unpolarer Stoffe in Einklang bringen lassen. Zur Beseitigung der Unstimmigkeiten wird eine Theorie entwickelt, die auf der Annahme eines zahnradartigen Ineinanderreifens der Moll. basiert. Diese die gegenseitige Näherung fördernde Durchdringung ist bei Fluorkohlenstoffmoll. viel geringer als bei KW-stoffmoll. u. bei Fluorkohlenstoff-KW-stoff-Paaren ebenso gering oder noch schwächer als bei reinen Fluorkohlenstoffen. Die Ergebnisse von Messungen des Fl.-Dampf-Gleichgewichtes sind graph. u. tabellar. wiedergegeben. Das bei $19,2^\circ$ sd. Azeotrop enthält $0,53 \text{ Mol.-% I}$. Die Löslichkeit von II in I ist ca. doppelt so groß wie die Löslichkeit von I in II. Beim Vermischen von I u. II tritt eine Volumenvermehrung ein, die bei einem Geh. von $46,5 \text{ Mol.-% I}$ am größten ist u. bei $20,16^\circ 3,5\%$, bei $-7,5^\circ 3,2\%$ beträgt. Bei den genannten Temp. ergibt sich das Endvol. in Abhängigkeit von der I-Konz. n aus den Gleichungen $V_{20,16} = 86,61 n - 21,60 n^2 + 115,7$ bzw. $V_{-7,5} = 75,90 n - 18,52 n^2 - 110,5$. (J. chem. Physics 18. 335—46. März 1950. Pennsylvania State Coll., Fluorine Laborr.) FORCHE. 400

Cécile Stora, *Über die rautenförmige Struktur der Jodide des Palmitoyl- und Stearoylcholins*. 1. Mitt. Die Kenntnis der Struktur der Halogenide der Cholinester, die in wss. Lsg. Assoziat mit Cholesterin bilden, kann zum Verständnis ihres Verh. bei der Bldg. von Komplexen mit Lipoidcharakter in lebenden Stoffen beitragen. — Die Arbeit umfaßt opt. u. röntgenometr. Bestimmungen der beiden krist. Verbb.; beide Jodide fallen durch langsame Kühlung aus A. in großen, ebenen, sehr dünnen Blättchen aus, Stirnfläche $(0 \ 0 \ 1)$, deren Wachstum $(1 \ 0 \ 0)$ in einem Winkel von $52,5 \pm 1,5^\circ$ vor sich geht. Aus der Neigung der opt. Achse zur Flächennormalen u. der der großen Achse des Indicesellipsoids wird der Neigungswinkel der opt. Achsen zu $2V = 2[90^\circ - (\sigma - \sigma)] = 56 \pm 2,5^\circ$ berechnet; direkte Messung im App. von DUFET ergibt den Wert $2V = 57 \pm 2^\circ$. Die Übereinstimmung der opt. Ergebnisse am *Palmitoylcholin*- (I) u. *Stearoylcholinjodid* (II) läßt den Schluß zu, daß beide triklinen Verbb. wahrscheinlich die gleiche Struktur besitzen, wobei die langen Fettsäureketten nach Indicesellipsoiden orientiert sein müssen (Abb.). — Die röntgenometr. Best., PATTERSON- u. FOURIER-Projektionen, beweisen den Ionen- u. Molekularcharakter der Kristalle u. führen zur Aufstellung eines Strukturmodells (Abb.) für I u. II: Dieses umfaßt a) eine doppelte Ionenschicht, die aus zwei ebenen Netzen (damiers) von J u. N, parallel zur Fläche $x \ O \ y$, aufgebaut ist. Ein Element A B C D des Netzes umfaßt das J-Atom eines Gitters u. die J-Atome der 3 angrenzenden Gitter; das N-Atom liegt auf dem Schnittpunkt der Diagonalen A D u. B C. Die Entfernungen J—N sind von A u. B nicht gleich (A—N = $4,72 \text{ \AA}$, B—N = $4,80 \text{ \AA}$). Die Entfernung des J in einem Netz vom N im anderen beträgt $4,3$ — $4,43 \text{ \AA}$. b) Das Modell zeigt beiderseits der doppelten Ionenschicht eine Molekularschicht, die aus den Resten Cholin-Fettsäure der I- u. II-Moll. besteht. Die mol. Anordnung ist für I u. II gleich; infolge der Starrheit der Doppelschicht weisen die Elektrovalenzen der beiden Jodide die gleichen Parameter a , b u. γ auf, nur die Konstanten α , β u. c ändern sich mit der Kettenlänge. — Der Winkel der Fettsäurekette mit seinem Cholinrest verleiht dem Gitter den triklinen Charakter. Die lange Kette erstreckt sich über 3 Elementargitter, ausgehend vom N-Atom. Die Winkel λ , μ , ν , die sie mit den Achsen $O \ x$, $O \ y$, $O \ z$ bilden, können aus den PATTERSON- u. FOURIER-Projektionen berechnet werden; sie betragen im Mittel für I -50° , $-42,5^\circ$ u. $67,5^\circ$; für II -53 , -50° u. $67,5^\circ$. Die lange Kette ragt aus der Fläche $x \ O \ y$ in einem Winkel von 24° für I u. unter einem solchen von 25° für II heraus u. durchstößt die Fläche $x \ O \ z$ an einem Punkt, dessen Koordinaten nach den beiden Meßverf. etwas verschied. sind. — Es ist möglich, daß die Molekularschicht um 3 — 5° gegen die Fläche R S T u. das leicht gedrehte N-Tetraeder geneigt ist. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 867—74. Nov./Dez. 1949. Sorbonne, Labor. des Chimie C, Service de radiocristallographie.) ROTTER. 400

C. Stora, *Über die rautenförmige Struktur des Stearoylcholinbromids*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Struktur des *Stearoylcholinbromids* (I), das mit dem *Jodid* (II) nicht isomorph ist;

wird durch einfachen Vgl. der Projektionen xOz u. Oyz nach PATTERSON mit den entsprechenden des II festgestellt. Der Strukturtyp von I ist mit dem von II identisch. Auch hier zeigt sich a) eine doppelte Elektrovalenzschicht $Br-N$, die parallel zur Fläche xOy ist u. b) beiderseits dieser Ionenschicht eine Molekularschicht, die vom Cholinsteatrat gebildet wird. — Da der Winkel xOy sehr wenig von 90° abweicht, sind die beiden Diagonalen des Elementargitters $ABCD$ gleich u. ergeben eine Entfernung für $Br-N$ von $4,6 \text{ \AA}$; die Entfernung von Br des einen Gitters zu N des anderen beträgt nur $3,76 \text{ \AA}$, ist also etwas geringer als bei II. Die Diagonalfächen der Netze (damiers) bilden mit der Achse Oy einen Winkel von $38^\circ 40'$. Die Abstände $Br-Br$ sind für $AB = 7,22 \text{ \AA}$ u. für $AC = 5,77 \text{ \AA}$. b) Die Molekularschicht, in der die Fettsäureketten eine analoge Anordnung wie bei II zeigen, ist mehr gegen die Fläche xOy geneigt, mit der sie einen Winkel von $27^\circ 40'$ bzw. $27^\circ 20'$ bildet. Die Winkel der langen Kette mit den Achsen Ox , Oy , Oz betragen $\lambda = 57^\circ 10'$, $\mu = 39^\circ 30'$, $\nu = 70^\circ$. Die Entfernung zwischen 2 N -Atomen beträgt ungefähr 5 \AA . — Ein Großteil der Strukturfaktoren, die mit Hilfe dieses Modells u. den Diagrammen von BRAGG berechnet werden, stimmen, wie bei II, mit jenen überein, die nach den Diagrammen von WEISSENBERG berechnet wurden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 16. 874—77. Nov./Dez. 1949.) ROTTER. 400

A. E. Smith, Die Kristallstruktur von Harnstoff-Kohlenwasserstoff- und Thioharnstoff-Kohlenwasserstoffkomplexen. Außer WEISSENBERG-Aufnahmen von Einkristallen des Cetan-Harnstoffs- u. des 1,10-Dibromdecan-Harnstoffkomplexes werden Pulveraufnahmen von Komplexen des Harnstoffs mit KW-stoffen von $C_{10}-C_{50}$ u. verschied. geradkettigen Alkoholen, Säuren u. Estern angefertigt. Im wesentlichen ergeben alle Komplexverb. ident. Aufnahmen von einer hexagonalen Elementarzelle mit $a_1 = 8,24 \text{ \AA}$, $c = 11,0 \text{ \AA}$ der Raumgruppe C_{2h}^2 u. einem Zellinhalt von 6 Molekülen. Hierbei bilden die Harnstoffmoll. Spiralen, in deren Mitte die KW-stoffmoll. angeordnet sind. Die Stabilität der Verb. resultiert aus den H-Bindungen zwischen den O -u. NH_2 -Gruppen benachbarter Harnstoffmoll., wobei zwei Gruppen der Länge $2,93 \text{ \AA}$ u. $3,03 \text{ \AA}$ zu unterscheiden sind. Die KW-stoffmoll. liegen in ebener Zick-zack-Anordnung in der speziellen Lage ($00z$). Die z -Lagen der C -Atome sind nur dann fixiert, wenn die Länge der geraden Kette ungefähr mit der Harnstoffspiralenperiode übereinstimmt. Die Ergebnisse wurden aus Implikations- u. PATTERSON-HARKER-Diagrammen u. FOURIER-Projektionen erhalten. Befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten wurde durch Anwendung eines anisotropen Temperaturfaktors erzielt. Außerdem wird eine mit der Beobachtung gut übereinstimmende Funktion der Kettenlänge u. des Aufbaus der Komplexe angegeben. Thioharnstoffe bilden ähnliche Komplexe, nur ist der Kanal zwischen den Thioharnstoffspiralen wegen des Schwefelatommradius größer. (J. chem. Physics 18. 150—51. Jan. 1950. Emeryville, Calif., Shell Development Co.) PLIETH. 400

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

Emanuel Pfeil und Otto Velten, Über die Sandmeyersche Reaktion. 3. Mitt. Die Zersetzung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid durch Kupfer(II)- und Eisen(III)-chlorid. (2. vgl. C. 1950. I. 270.) Vff. konnten nachweisen, daß Träger der katalyt. Wirksamkeit von $CuCl_2$ u. $FeCl_3$ bei der SANDMEYER-Rk. (SR) während der Rk. durch Red. gebildetes $CuCl$ bzw. $FeCl_2$ sind. Als Reduktionsmittel wirken dabei die arom. Amine, die aus den Diazoniumsalzen durch Rückspaltung entstehen. Daß diese Rückspaltung auch in saurer Lsg. eintritt, zeigten Vff. an Lsgg. von reinem *p*-Nitrobenzoldiazoniumbisulfat durch Nachw. von *p*-*p'*-Dinitrodiazaminobenzol; für den vorgeschlagenen Mechanismus spricht die Wrkg. von *p*-Nitranilin oder *p*-Toluidin auf die Ausbeute bei der Verkochung von *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid (I) in HCl -Lsg. bei Ggw. von $CuCl_2$ oder $FeCl_3$. 2,4-Dinitroanilin ist dabei wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht wirksam. Die Menge des durch Red. bei der SR in Ggw. von $CuCl_2$ gebildeten $CuCl$ ist sehr klein, Cu^+ wurde jedoch durch Fällung mit REINECKE-Salz nachgewiesen. In gleicher Weise gelingt auch der Nachw. der Red. von Cu^{++} durch NO_2^- ; damit wird die Auslg. der SR durch Nitritzusatz erklärbar; unter den angewandten Versuchsbedingungen spielt diese Red. jedoch keine Rolle — Abfangen der HNO_2 durch Zusatz von NH_4NO_3 , Harnstoff oder Amidosulfonsäure begünstigt nur die Rückspaltung u. steigert so die Ausbeute. Der Mechanismus erklärt gut die Substituenteneinflüsse auf die Ausbeuten bei der SR in Ggw. von $CuCl_2$ (Absinken von 93,5 auf 20% in der Reihenfolge *p*-, *o*-, *m*-Nitranilin, *p*-Chloranilin, β -Naphthylamin, Anilin, *p*-Toluidin); denn die Rückspaltung der Diazoniumsalze ist relativ stark bei Verb. mit negativen Substituenten. Die Theorie von HOBGSON (C. 1948. II. 948), daß ein $[CuCl]^-$ -Komplex katalyt. wirksam sein sollte, konnte nicht bestätigt werden, das hierdurch geforderte Ausbeutemaximum bei der SR von I in Ggw. wachsender Mengen $CuCl_2$ u. bei konstanter Cl^- -Konz. wurde nicht beobachtet, statt dessen stieg die Ausbeute

stetig u. stark an. Von Einfl. auf diese Steigerung ist jedoch die Verminderung der H⁺-Konz., wie Verss. mit teilweiseem Ersatz der HCl durch NaCl zeigten. — Außer durch Amine kann die SR in Ggw. von CuCl₂ auch durch Sulfinsäuren ausgelöst werden, hier liegt die Rk. $\text{RSO}_2\text{H} + \text{CuCl}_2 \rightarrow \text{RSO}_2\text{Cl} + \text{CuCl}$ zugrunde; diese Rk. kann im übrigen zur präparativen Darst. der Sulfochloride benutzt werden. Bei Verwendung von *p*-Nitrobenzolsulfinsäure u. I findet man in nicht ausreagierten Ansätzen *p*,*p*'-Dinitrodiazobenzolsulfon als Nebenprodukt. — Abschließend stellen Vif. die Folgerungen zusammen, die sich aus den bisherigen Unters. für den gesamten Mechanismus der SR ergeben haben. Danach erfolgt die Rk. in Stufen geringer Aktivierungsenergie, von denen die erste u. geschwindigkeitsbestimmende die Aufspaltung des $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ -Komplexes in CuCl u. 3 Cl⁻ ist, die richtunggebende der Übergang eines Elektrons vom Cu an das Diazoniumion in dem in 2. Stufe gebildeten Komplex $\text{ArN}=\text{N}/\text{CuCl}$, dem dann rasch die N₂-Abspaltung folgt. Das so entstandene Arylradikal ist nicht frei, sondern reagiert im Komplex weiter nach $\text{Ar}\cdot\text{CuCl} \rightarrow \text{ArCl} + \text{Cu}^+$. Geht die N₂-Abspaltung in 2 Komplexen gleichzeitig vor sich, so erfolgt als Neben-Rk. Bldg. von Diarylen, bei gekoppelter Abspaltung entstehen Azokörper. — Präparative Durchführung der SR mit CuCl₂ durch Eintropfen der Diazoniumsalzlg. in die sehr konz. sd. Lsg. des Katalysators u. Übertreiben mit Wasserdampf, bei Zers. von 0,25 Mol I werden 95% Ausbeute durch Zusatz von 2,5 mg *p*-Nitroanilin erhalten. — *p*-Toluolsulfochlorid, F. 67—69°, aus Na-*p*-Toluolsulfonat u. CuCl₂ in wss. Ameisensäure u. Herauslösen des Cu aus dem Nd. mit konz. HCl. — *p*-Nitrobenzoldiazoniumbisulfat, F. 108—110° (Zers.), nach HANTZSCH u. JOCHEN (1901) u. Umfällen aus Essigsäure mit Dioxan. (Liebig's Ann. Chem. 565. 183—203. 31/12. 1949. Marburg, Univ.) KRESSE. 450

Shou Chu Liang, R. W. Walker und N. R. Trenner, Darstellung und Eigenschaften von Diäthylenglykoldiacetat. Auf Grund der Tatsache, daß Diäthylenglykoldiacetat nach den bisher üblichen Darstellungsverf. nicht in genügend reiner Form entsteht, wurden verschiedene neue Synthesen erprobt. Während die Veresterung von Diäthylenglykol mit Eisessig in Ggw. von konz. H₂SO₄ keinen Diester liefert, konnte dieser nach SCHOTTENBAUMANN mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Ggw. von Pyridin erhalten werden. Der Monoester wurde in jedem Fall erhalten. Die Trennung der beiden Ester gelang durch Extraktion mit Ae., in dem das Diacetat leichter lösl. ist. Die Verb. ist leicht hydrolysierbar, zieht aus der Luft begierig W. an u. ist mit W. mischbar. Das Infrarotspektr. der Verb. wurde aufgenommen; ihre physikal. Eig. wurden mit denen der nach anderen Verf. dargestellten Verb. verglichen.

Versuche: Diäthylenglykoldiacetat, C₈H₁₄O₆, aus 200 cm³ Diäthylenglykol, 200 cm³ Pyridin u. 1 kg Essigsäureanhydrid; nach 6 Std. Kochen wurde $\frac{3}{4}$ der Fl. abdest., der Rückstand mit W. verd., die Ester durch Äthylätherextraktion getrennt u. dest.; Kp.₁₂ 142°, F. 18° (korr.); n_D²⁵ 1,4323; D.₂₀²⁵ 1,1081; Ausbeute 75%. Aus Acetylchlorid 70% Ausbeute. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1411—12. März 1950. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Laborr.) HORST BAGANZ. 570

J. V. Kořtiř und V. Král, Über die Synthese von 2,3-Di-[alkylmercapto]-propanolen. Aus Glycerin-1,2-dibromhydrinacetat (I) u. Alkalimercaptid entstehen entsprechende 2,3-Di-[alkylmercapto]-propanolacetate; unacetyliertes Glycerindibromhydrin gibt die 2,3-Di-[alkylmercapto]-propanole nur in geringen Ausbeuten, wobei die Alkylmercaptogruppen außerdem leicht sich in 1,3-Stellung anordnen. Als Neben-Rk. tritt Rk. zweier Moll. Mercaptid zu entsprechenden Disulfiden ein, vor allem bei höheren Temp. u. bei Anwendung von K-Mercaptid.

Versuche: 2,3-Di-[methylmercapto]-propanolacetat, C₇H₁₄O₂S₂, aus I in absol. A. u. etwas überschüssigem NaSCH₃ (aus NaOCH₃ u. CH₃SH) unterhalb 20°; nach Erhitzen im Wasserbad bis zur neutralen Rk. wird dest.; Ausbeute 58%; Kp.₁₂ 124°; etwas (CH₃)₂S₂ entsteht als Nebenprod.; Kp.₁₂ 40°. — Ebenso 2,3-Di-[äthylmercapto]-propanolacetat, C₉H₁₈O₂S₂; Ausbeute 62%; Kp.₁₂ 145°; neben etwas (C₂H₅)₂S₂, Kp.₁₂ 65°. — 2,3-Di-[benzylmercapto]-propanolacetat, aus I in absol. A. durch Zugabe von C₆H₅CH₂SH u. Na in absol. A., Erhitzen auf dem Wasserbad, Filtration, Abdest. des A., 3tägiges Stehen u. Abtrennen vom Dibenzyldisulfid; die Verb. läßt sich auch bei 0,5 mm nicht unzersetzt; in dem Destillat wurde Stilben, C₁₄H₁₂, F. 123° (A.), nachgewiesen. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 14. 219—22. 1949. Prag, Karls-Univ., Inst. für Organ. Chem., u. United Pharmaceutical Works (SPOFA), Res. and Control Inst.) NITZSCHKE. 600

J. H. MacGregor und C. Pugh, Die Bildung von β,β'-Thiodipropionitril (Di-2-cyanäthylsulfid) und eine Untersuchung seiner Derivate. Bei der Rk. zwischen Acrylonitril u. Viscose entsteht als Nebenprod. β,β'-Thiodipropionitril (I). Die Isolierung dieser Verb., die Darst. von β,β'-Thiodipropionsäure (II) u. zahlreicher Derivv. werden beschrieben.

Aus II hergestellte Polyester u. Polyamide haben keine brauchbaren faserbildenden Eigenschaften.

Versuche: β . β '-Thiodipropionitril (I), C₆H₈N₂S, aus dem 3 Stdn. bei 10° gerührten Reaktionsgemisch aus Viscose u. Acrylonitril durch Absaugen, Kristalle aus Ae., F. 28°. — β . β '-Thiodipropionsäure (II), C₆H₁₀O₄S, aus I mit konz. HCl in 2 Stdn. bei 100°, Kristalle aus W., F. 134°. Di-Na-Salz, C₆H₈O₄SN₂, Kristalle aus A., F. über 300°. Bis-äthylendiaminsalz, C₈H₁₈O₄N₂S, Kristalle aus A., F. 154°. — II-Dimethylester, C₈H₁₄O₄S, hellgelbe Fl., Kp.₁₀ 158—159°; 90% (Ausbeute). — II-Diamid, C₆H₁₂O₂N₂S, aus II u. Harnstoff bei 160—170° in 6 Stdn., Platten aus A., F. 182°; 85%. — II-Didodecylester, C₃₀H₅₈O₄S, aus dem Amid u. Dodecylalkohol, wachsartige Kristalle, F. 39°. — II-Dihexadecylester, C₂₈H₇₄O₄S, analog, wachsartige Kristalle, F. 53,5°. — II-Bis-N-dodecylamid, C₃₀H₆₀O₂N₂S, aus dem Diamid u. n-Dodecylamin in 5 Stdn. bei 170—180°, Mikrokristalle aus A., F. 140°. — II-Bis-n-hexadecylamid, C₂₈H₇₆O₂N₂S, analog, F. 131°. — II-Dianilid, C₁₈H₂₀O₂N₂S, aus II mit Anilin u. PCl₅ in Pyridin in 4 Stdn. bei 115°, Kristalle aus A., F. 165°. — II-Di-p-toluidid, C₂₀H₂₄O₂N₂S, analog, Kristalle aus A., F. 199°. — II-Monoanilid, C₁₂H₁₅O₃NS, aus II u. Anilin mit ZnCl₂ in 2 Stdn. bei 150—160°, Platten aus W., F. 128°. — II-Mono-p-toluidid, C₁₂H₁₇O₃NS, analog, F. 134°. — Bis-[2-carboxyäthyl]-sulfon (III), C₈H₁₀O₆S, aus II mit Br₂ in W., 1 Stde. bei 20°, dann 30 Min. 100°, F. 219 bis 220°; 86%. Dimethylester, C₈H₁₄O₆S, Kristalle aus Methanol, F. 115°. — II-Äthylenglykopolyester, durch Erhitzen der Komponenten auf 190°/15 mm für 3 Stdn. u. dann auf 220°/2 mm für 5 Stdn., gelbes viscoses Öl. — II-Trimethylenglykopolyester, analog, viscoses Öl, daneben Kristalle, F. 40°. — III-Äthylenglykopolyester, durch Erhitzen von III-Dimethylester u. Äthylenglykol in Ggw. von K₂CO₃, 2 Stdn. 180—200°, dann 2 Stdn. 220—240°/3 mm, dunkelbraun, F. über 285°, oder aus III, Äthylenglykoldiacetat u. p-Toluolsulfosäure, 2 Stdn. bei 190—210°, dann 6,5 Stdn. 230—240°/1—2 mm, schwarz, F. 320—333° (Zers.). — Polymeres II-Hexamethyldiamid, durch Erhitzen der Komponenten oder von II-Hexamethyldiaminsalz (F. 181—182°) auf 190—220°/2 mm, Auflösen in m-Kresol u. Füllen mit A., Pulver, F. ca. 210° (Zers.). — Polymeres III-Hexamethyldiamid, durch Erhitzen von III-Hexamethyldiaminsalz (F. 160°) in sd. Xylenol. (J. chem. Soc. [London] 1950. 736—38. Febr. Bocking, Braintree, Essex, Courtaulds Ltd., Textile Res. Labor.)

K. FABER. 820

P. Seifert, E. Vogel, A. Rossi und H. Schinz, Einige Reaktionen an Derivaten von α -Ketosäuren und α -Ketosäureestern. Während sich α -Ketosäuren mit SOCl₂ nicht in ihre Säurechloride überführen lassen, gelingt die Rk. mit den Enolacetaten (erhältlich aus den Säuren u. Essigsäureanhydrid) u. mit den Enoläthern (erhältlich aus α . β -ungesätt. Säuren [außer Acrylsäure] durch Anlagerung von Br₂ u. Einw. von methanol. KOH auf das gebildete Dibromid). Aus den Säurechloriden lassen sich leicht die Anilide herstellen. — Die Einw. von CH₃MgJ auf α -Ketosäureester verläuft nicht einheitlich: Mit α -Ketalestern entstehen Monoketale von α -Diketonen; Enoläther der α -Ketosäureester reagieren mit der GRIGNARD-Verb. in 1.4., daneben aber auch in 1.2-Stellung unter Bldg. von Estern gesätt. Säuren sowie von gesätt. u. ungesätt. Ketonen. — Die Herst. von β -bromierten α -Ketalestern gelingt nicht durch Acetalisierung der β -bromierten α -Ketoester. Auch die Bromierung der α -Ketalester ist nicht empfehlenswert, da hierbei nur unreine Prodd. entstehen. Zu besseren Ergebnissen führt die Addition von Br₂ an die Enolacetate der α -Ketosäuren nebst anschließender Einw. von Methanol auf die gebildeten Dibromide. Im Falle der α -Methoxy- α . β -dibromisovaleriansäure verläuft der Austausch nur mit N-Methylat unter gleichzeitiger Bldg. einer β -Methylengruppe.

Versuche: Brenztraubensäurenolacetal, Kp._{0.02} 96—104°, aus Brenztraubensäure u. Essigsäureanhydrid; 30% (Ausbeute); daraus das Säurechlorid, Kp.₁₅ 87—88°; 62%; aus diesem das Anilid, C₁₁H₁₁O₃N, F. 116—116,5°. — Aus α -Bromacrylsäure erhält man mit methanol. NaOH nicht den Enoläther, sondern α . β -Dimethoxypropionsäure u. aus dieser über das Säurechlorid, Kp.₁₃ 53—54°, das Anilid, C₁₁H₁₃O₃N, Nadeln, F. 56,5°, oder Blättchen, F. 71°. — Analog oben α -Ketobuttersäurenolacetal, C₆H₈O₄, F. 113—114°, Kp._{0.03} 100—110°; 41%; (Äthylester, C₈H₁₂O₄, Kp.₁₁ 93—94°, n_D²¹ 1,4410); daraus das Säurechlorid, Kp.₁₁ 82°; 71%, u. das Anilid, C₁₂H₁₃O₃N, Nadeln, F. 86—88°; aus letzterem mit HCl α -Ketobuttersäureanilid (I), F. 89—89,5°. — α -Methoxycrotonensäure, F. 60—62°, Kp.₁₁ 104—106°, aus α . β -Dibrombuttersäure u. methanol. KOH; daraus das Säurechlorid, Kp.₂₂ 58°; 75%; das Amid, F. 100—102°, u. das Anilid, C₁₁H₁₃O₂N, Nadeln, F. 57—58°; aus letzterem I, C₁₀H₁₁O₂N, F. 89—89,5°. — α -Ketovaleriansäurenolacetal, C₇H₁₀O₄, F. 78—79°, Kp._{0.1} 120—126°, analog oben; daraus das Säurechlorid, Kp.₁₁ 90—91°, 70%, u. das Anilid, C₁₃H₁₆O₃N, F. 88—89°. — α . β -Dibromvaleriansäure, C₆H₈O₂Br₂, F. 42,5°, Kp._{0.02} 89—90°, n_D¹⁷ 1,5272, durch Bromieren von Δ^{α} . β -Pentensäure; 41%; daraus mit methanol. KOH Δ^{α} . β . α -Methoxypentensäure, C₈H₁₀O₃, Kp._{0.05} 74—76°;

n_D^{16} 1,4559; 50%; daraus das Säurechlorid, Kp_{11} 53—54°, u. das Anilid, $C_{12}H_{16}O_2N$, F. 64,5°. — α -Methoxy- β - β -dimethylacrylsäure, $C_8H_{10}O_3$, F. 67°, Kp_{11} 106—107°, n_D^{24} 1,4492, durch Anlagerung von Br_2 an β - β -Dimethylacrylsäure u. Umsetzung mit methanol. KOH; daraus das Säurechlorid, Kp_{11} 48°, v. das Anilid, Benzylthiuroniumsalz, F. 170 bis 171°. — 3-Methylpentanol-(3)-on-(2), aus α -Ketobuttersäureester u. CH_3MgJ ; Allophanat, $C_8H_{11}O_4N_2$, F. 120,5°; 30%. — 3,3-Diäthoxy-pentanon-(2), $C_9H_{18}O_3$, Kp_{11} 68—70°, aus α - α -Diäthoxybuttersäureäthylester u. CH_3MgJ ; 72—78%; und aus mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das Bis-[2,4-dinitrophenylhydrazon] des Pentandion-(2,3), $C_7H_{16}O_4N_6$, F. 261—262°. — 3-Methoxy-4-methylpentanon-(2), $C_7H_{14}O_2$, Kp_{11} 54,5°, D_4^{18} 0,9443, n_D^{18} 1,4423, aus α -Methoxycrotonsäuremethylester u. CH_3MgJ ; 59%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, $C_{13}H_{18}O_6N_4$, F. 137—138°. — α -Keto- β -bromvaleriansäureäthylester, $C_7H_{11}O_3Br$, Kp_{11} 94°, D_4^{16} 1,3745, n_D^{16} 1,4623, durch Bromieren von α -Ketovaleriansäureäthylester; 53%. — Analog α -Keto- β -brombuttersäureäthylester, Kp_{12} 80—81°; 90%, u. α -Keto- β -bromisovaleriansäureäthylester, Kp_{10} 78—80°; 90%. — α -Äthoxy- α - β -dibrombuttersäureäthylester, $C_8H_{14}O_3Br_2$, $Kp_{0.01}$ 68°, D_4^{18} 1,5305, n_D^{18} 1,4886 (unrein), durch Bromieren von α - α -Diäthoxybuttersäureäthylester; daraus mit A. α -Diäthoxy- β -brombuttersäureäthylester, $C_{10}H_{18}O_4Br$, Kp_{11} 112—113°, D_4^{19} 1,2590, n_D^{19} 1,4530 (unrein). — α - α -Dimethoxy- β -brombuttersäuremethylester, $C_7H_{13}O_4Br$, Kp_{11} 105°, D_4^{19} 1,4295, n_D^{19} 1,4659, durch Bromieren von α -Methoxycrotonsäure u. anschließende Einw. von Methanol; 33%. — α -Methoxy- α - β -dibromisovaleriansäuremethylester, $C_7H_{12}O_3Br_2$, $Kp_{0.15}$ 81—82°, D_4^{20} 1,6824, n_D^{20} 1,5051, analog aus α -Methoxy- β - β -dimethylacrylsäure. — α - α -Dimethoxy- β -methylbuttersäuremethylester, $C_8H_{14}O_4$, Kp_{11} 79—80°, D_4^{19} 1,0667, n_D^{19} 1,4385, beim Kochen von vorst. Verb. mit Na-Methylat; 50%; 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 136—137°. (Helv. chim. Acta 33. 725—36. 2/5. 1950. Zürich, ETH.)

NOUVEL. 870

J. H. Burekhalter, α -Diäthylamino-4-sulfanilamido-o-kresolhydrochlorid. α -Diäthylamino-4-sulfanilamido-o-kresolhydrochlorid (I), $C_{17}H_{23}O_3N_3S \cdot HCl$, durch Hydrolyse von 4-Acetamido- α -diäthylamino-o-kresol mit 20% ig. HCl bei Siedetemp., Zugabe von überschüssigem konz. NH_4OH , Ausäthern der Base u. Umsetzung mit der acet. Suspension von p-Acetamidobenzolsulfchlorid. Das Gemisch wurde vom Lösungsm. befreit, mit 5% ig. HCl $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht u. I nach Zugabe von konz. NaOH bei pH 5 ausgefällt, F. 236 bis 237° (Zers.), aus sd. W.; Ausbeute 39%. Unwirksam gegen Vogel malaria u. unbrauchbar als intestinales Antisepticum. (J. Amer. chem. Soc. 72. 2303. Mai 1950. Detroit, Mich., Parke, Davies & Co., Res. Labor.)

HILDEGARD BAGANZ. 1040

P. L. Pickard und D. J. Vaughan, Ketimine. 1. Mitt. Alkyl-Aryl-Typ. Zwei Methoden zur Darst. von Ketiminen durch Einw. von GRIGNARD-Verbb. auf Nitrile werden beschrieben. Während bei der ersteren die Zers. des Additionsprod. durch wasserfreie HCl vorgenommen wird, findet bei der anderen wasserfreies NH_3 Verwendung. Diese Meth. liefert bei verkürzter Reaktionszeit höhere Ausbeuten. Die dargestellten Ketimine nehmen in Ggw. von ADAMS-Katalysator bei n. Druck 1 Mol H_2 auf. Sowohl die dadurch entstehenden prim. Aminé als auch die Ketimine selbst geben alkalilösl. Benzolsulfamide. Fast alle Ketimine werden wenigstens zum Teil hydrolyt. gespalten.

Versuche: Darst. der Ketimine: Aus 0,75 Mol Alkylhalogenid u. Mg in Ae. wurde die GRIGNARD-Verb. hergestellt, die Hälfte des Ae. abdest., die gleiche Menge Toluol zugefügt, die bis 100° übergehenden Anteile wurden abdest., die gleiche Menge Toluol wurde zugefügt, 0,50 Mol Nitril zugetropft u. das Gemisch 24 Stdn. unter Rühren gekocht. Aufarbeitung: a) Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Toluol abdest., wasserfreies Chlf. zugefügt, 3 Stdn. HCl eingeleitet (während der letzten Stde. unter Kochen), die Lsg. heiß filtriert, NH_3 eingeleitet u. aufgearbeitet. o-Tolyl-tert.-butylketimin, Kp_5 93—94°; n_D^{20} 1,5140; D_4^{20} 0,9337; 50% (Ausbeute). Benzolsulfamid, F. 77°. Hydrochlorid, F. 183°. Pikrat, F. 187°. — p-Tolyl-tert.-butylketimin, Kp_5 93—95°; n_D^{20} 1,5122; D_4^{20} 0,9338; 49%. Benzolsulfamid, F. 119°. Hydrochlorid, F. 229°. Pikrat, F. 232° (Zers.). — b) In die Reaktionslg. wurde 1 Stde. wasserfreies NH_3 eingeleitet, die Lsg. filtriert, Toluol abdest. u. das Ketimin im Vakuum destilliert. m-Tolyl-tert.-butylketimin, Kp_5 91—93°; n_D^{20} 1,5118; D_4^{20} 0,9240; 86%. Benzolsulfamid, F. 90°. Hydrochlorid, F. 178°. Pikrat, F. 236°. — o-Tolyl-sek.-propylketimin, Kp_5 86—87°; n_D^{20} 1,5300; D_4^{20} 0,9535; 83%. Hydrochlorid, F. 155°. Pikrat, F. 249°. — m-Tolyl-sek.-propylketimin, Kp_5 87—88°; n_D^{20} 1,5349; D_4^{20} 0,9499; 79%. Hydrochlorid, F. 249°. Pikrat, F. 270° (Zers.). — p-Tolyl-sek.-propylketimin, Kp_5 86—87°; n_D^{20} 1,5374; D_4^{20} 0,9511; 50%. Hydrochlorid, F. 275°. Pikrat, F. 223°. Umkristallisation der Hydrochloride durch Lösen in warmem Chlf. u. Ausfällen mit Äther. Die Benzolsulfamide wurden durch Zugabe von Ketimin zu überschüssigem Benzolsulfchlorid, Erwärmen, Zugabe von 20% ig. NaOH u. Umkristallisieren aus A. erhalten. — Hydrierung der Ketimine erfolgte in absol. CH_3OH in Ggw. von ADAMS-Katalysator bei n. Druck u. Zimmertemp. in quantitativer Ausbeute. [o-Tolyl-sek.-propylmethyl-]

amin, Kp.₄ 107—108°; n_D²⁰ 1,5214; D.₄²⁰ 0,9426. Pikrat, F. 203°. — [*m*-Tolyl-*sek*-propylmethyl]-amin, Kp.₃ 104—105°; n_D²⁰ 1,5151; D.₄²⁰ 0,9275. Pikrat, F. 164°. — [*p*-Tolyl-*sek*-propylmethyl]-amin, Kp.₄ 106—107°; n_D²⁰ 1,5200; D.₄²⁰ 0,9386. Pikrat, F. 244°. — [*o*-Tolyl-*tert*-butylmethyl]-amin, Kp.₁ 104—105°; n_D²⁰ 1,5165; D.₄²⁰ 0,9317. Benzolsulfamid, F. 151°. Pikrat, F. 216°. — [*m*-Tolyl-*tert*-butylmethyl]-amin, Kp.₁ 105—106°; n_D²⁰ 1,5125; D.₄²⁰ 0,9224. Benzolsulfamid, F. 128°. Pikrat, F. 231°. — [*p*-Tolyl-*tert*-butylmethyl]-amin, Kp.₁ 107—108°; n_D²⁰ 1,5130; D.₄²⁰ 0,9298. Benzolsulfamid, F. 128°. Pikrat, F. 241°. — Alle Ketimine wurden der Behandlung mit 10% ig. NaOH bzw. 18% ig. HCl unterworfen. Dabei wurden Unterschiede in der Reaktionsdauer sowie in der Menge des entstehenden Hydrolyseprod. beobachtet. *o*-Tolyl-*sek*-propylketon, Kp.₃ 79—80°; n_D²⁰ 1,5131; D.₄²⁰ 0,9771. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 91°. Semicarbazon, F. 177°. — *m*-Tolyl-*sek*-propylketon, Kp.₃ 86—87°; n_D²⁰ 1,5171; D.₄²⁰ 0,9714. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 109°. Semicarbazon, F. 126°. — *p*-Tolyl-*sek*-propylketon, Kp.₃ 85—86°; n_D²⁰ 1,5202; D.₄²⁰ 0,9712. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 122°. Semicarbazon, F. 171°. — *m*-Tolyl-*tert*-butylketon, Kp.₂ 84—85°; n_D²⁰ 1,5085; D.₄²⁰ 0,9770. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 171°. — *p*-Tolyl-*tert*-butylketon, Kp.₂ 85—86°; n_D²⁰ 1,5129; D.₄²⁰ 0,9616. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, F. 165°. (J. Amer. chem. Soc. 72, 876—78. Febr. 1950. Univ. of Oklahoma, Dep. of Chem.)

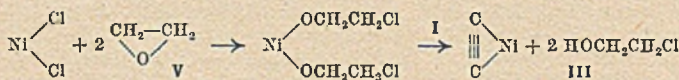
HORST BAGANZ, 1060

George B. Butler und Mary E. Carter, *Einige neue substituierte β-Nitrostyrole*. Einige β-Nitrostyrole wurden aus dem entsprechenden Benzaldehyd u. Nitromethan dargestellt u. durch die FF. u. N₂-Best. nach FRIEDRICH charakterisiert. — 3-Chlor-5-nitrobenzaldehyd wurde durch Chlorierung von *m*-Nitrobenzaldehyd in Chlf. in Ggw. von FeCl₃ u. Fe gewonnen u. durch Überführung in die entsprechende Säure identifiziert. — 2,4-Dichlor-β-nitrostyrol, C₈H₅O₂NCl₂, F. 110°. — 3,4-Dichlor-β-nitrostyrol, C₈H₅O₂NCl₂, F. 75°. — 2-Chlor-5-nitro-β-nitrostyrol, C₈H₅O₄N₂Cl, F. 142°. — 3-Chlor-5-nitro-β-nitrostyrol, C₈H₅O₄N₂Cl, F. 126°. — 2,3-Dimethoxy-β-nitrostyrol, C₁₀H₁₁O₄N, F. 86,5°. (J. Amer. chem. Soc. 72, 2303. Mai 1950. Gainesville, Univ. of Florida, Dep. of Chem.)

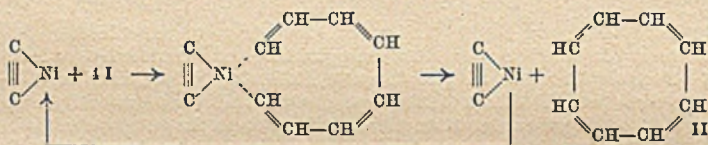
HILDEGARD BAGANZ, 1410

Walter Reppe, Otto Schlichting, Karl Klager und Tim Toepel, *Cyclisierende Polymerisation von Acetylen*. 1. Mitt. Über Cyclooctatetraen. Im folgenden Ref. bedeuten: I: Acetylen; II: Cyclooctatetraen-(1.3.5.7); III: Äthylchlorhydrin; IV: Tetrahydrofuran; V: Äthylenoxyd; VI: Bicyclo-[0.2.4]-octatrien-(2.4.7); VII: 1,2,4,5-Dimethylcyclohexadien-(2,5); VIII: Cyclooctan; IX: Cycloocten; X: [Cycloocten-(1)-yl-1]-cyclooctan; XI: Cyclooctylacetal; XII: Cyclooctancarbonsäure; XIII: 7,8-Epoxyoctatrien-(1.3.5), II-Monoxyd; XIV: Phenylacetaldehyd; XV: Cyclooctanol; XVI: Cyclooctylcarbinol; XVII: Cyclooctatrien-(1.3.6)-dicarbonsäure-(5.8); XVIII: Cyclooctatrien-(1.3.6); XIX: Phenyläthylidendiäcetat; XX: Phenylacetaldehyddimethylacetal; XXI: Terephthalaldehyd; XXII: Terephthalaldehyd; XXIII: α-Bromäthylbenzol; XXIV: Bicyclo-[0.2.4]-octan; XXV: Korksäure; XXVI: 7,8-Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4); XXVII: 7,8-Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octan; XXVIII: 7,8-Diacetoxibicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4); XXIX: 7,8-Diacetoxibicyclo-[0.2.4]-octan; XXX: 7,8-Dioxybicyclo-[0.2.4]-octan; XXXI: cis-Hexahydrophthalaldehyd; XXXII: cis-Hexahydrophthalaldehyd; XXXIII: Naphthochinon; XXXIV: Addukt XXVI + XXXIII; XXXV, XXXVI: s. untenst. Formeln; XXXVII: Anthrachinon; XXXVIII: 1,2-Dichlorcyclobuten-(3); XXXIX: Addukt XXVI + XLI-Dimethylester; XL: Phthalsäureäthylester; XLI: Acetylen-dicarbonsäure; XLII: Fumarsäure; XLIII: Cyclobutan; XLIV: 2,5,7,8-Tetrachlor- (bzw. -brom)-bicyclo-[0.2.4]-octen-(3); XLV: 2,3,7,8-Tetrachlor- (bzw. -brom)-bicyclo-[0.2.4]-octen-(4); XLVI: 2,3,4,5,7,8-Hexachlor- (bzw. -brom)-bicyclo-[0.2.4]-octan; XLVII: 2,5,7,8-Tetrachlor-3,4-dibrombicyclo-[0.2.4]-octan; XLVIII: 2,3,7,8-Tetrachlor-4,5-dibrombicyclo-[0.2.4]-octan; XLIX: 7,8-Dichlor-2,3-dibrombicyclo-[0.2.4]-octan; L: 7,8-Dichlor-3,4-dibrombicyclo-[0.2.4]-octan; LI: 7,8-Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octen-(2) oder -(3); LII: Styrylacetal; LIII: Phenylglykoldimethyläther; LIV: s. untenst. Formel; LV: 1-Methoxy-1-[methoxymethyl]-cycloheptan; LVI: Pimelinsäure; LVII: Cycloheptylaldehyd, Suberanaldehyd; LVIII: 7,8-Dichlor-2,3-epoxybicyclo-[0.2.4]-octen-(4), XXVI-Monoxyd; LIX: 7,8-Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octan-(3); LX: 7,8-Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octan-(2); LXI: s. untenst. Formel; LXII: Maleinsäureanhydrid; LXIII: Addukt II + LXII; LXIV: Addukt II + Acrylsäure; LXV, LXVI, LXVII, LXVIII: s. nachst. Formeln; LXIX: Benzochinon; LXX, LXXI: Addukte II + LXIX; LXXII: Addukt 2 II + LXIX; LXXIII: Addukt II + XXXIII; LXXIV: Addukt II + XLI; LXXV: Addukt XXVI + LXII; LXXVI: Addukt XLI-Diester + LXXVII; LXXVII: 1,2-Dibromcyclobuten-(3); LXXVIII, LXXIX: s. untenst. Formeln; LXXX: Addukt XXVIII + XXXIII; LXXXI: s. untenst. Formel; LXXXII: Addukt XIII + LXII; LXXXIII: s. untenst. Formel; LXXXIV: II-Dimeres; LXXXV: II-Polymeres; LXXXVI: XXVI-Dimeres; LXXXVII: 7,8-Dibrombicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4). — Es gelang, in Ggw. bestimmter Ni-Katalysatoren u. Lösungsmittel, aus Acetylen (I) unter erhöhtem

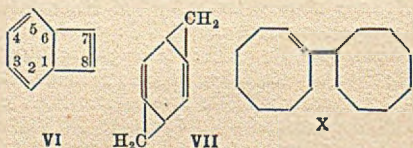
Druck *Cyclooctatetraen-(1.3.5.7)* (II) darzustellen, wobei intermediär auftretende *Ni-Acetylde* als wirksame Katalysatoren angenommen werden. Für ihre Bldg. wird, da sie durch cycl. Oxyde erleichtert wird u. Äthylenchlorhydrin (III) bei Verwendung von NiCl₂ isoliert werden kann, nebenst. Reaktionsmechanismus angenommen. Dieser



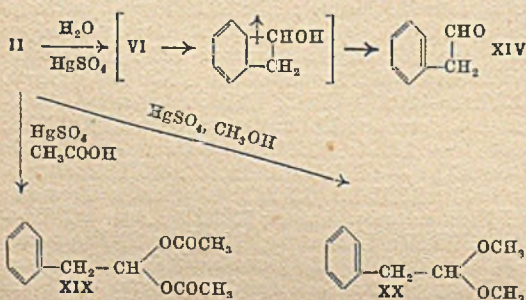
Mechanismus erklärt zugleich die bes. reichliche Bldg. von II bei Verwendung von Tetrahydrofuran (IV) als Lösungsm., welches ebenso wirken wird wie Äthylenoxyd (V); daß Butylenchlorhydrin nicht isolierbar war, kann mit seiner Labilität unter den Reaktionsbedingungen u. Rückverwandlung in IV erklärt werden. Für die obenst. Formulierung spricht auch, daß nur Ni-Verbb. mit sehr locker gebundenem Anion zur Katalyse befähigt sind, nicht z. B. Ni-Halogenide ohne Zusatz von cycl. Oxyden oder Ni-Phthalocyanin, wohl jedoch Ni-Cyan- oder -Rhodanverbb. sowie Ni-Enolate (Ni-Acetessigester, Ni-Acetylaceton, Ni-Benzoyl-, -Oxalyl-, -Terephthaloyl-, -Cyanessigester, Di-o-aminophenol-Ni); bei der Bldg. von Cyclopolyolefinen mit Hilfe von Ni-Katalysatoren wird ähnlich wie bei CO eine Bindung von 4 I-Moll. an das Metall angenommen:



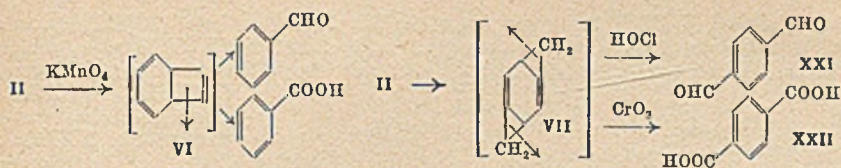
Neben durchschnittlich 70% II wurden 10—15% *Bzl.*, 5—10% höhere *Cyclopolyolefine* (C₁₀H₁₀, C₁₂H₁₂), *Cupren* u. Harze erhalten. — Eine Umlagerung von II in Styrol gelang nicht. Die Konst. von II wurde durch Messung des Dipolmomentes (= 0), Aufnahme des RAMAN- u. Infrarotspekt., magnet. u. viele chem. Unters. u. Rkk. sichergestellt. Modellmäßig sind eine Sessel- u. eine Wannenform möglich. Chem. verhält sich II wie eine aliph. Verb. mit olefin. Doppelbindungen u. ist sehr reaktionsfähig; Oxydationsmittel greifen leicht an, Halogen wird addiert, Erhitzen führt zu Dimeren u. Harzen, Additionsverbb. werden mit wss. AgNO₃- u. ammoniakal. CuCl-Lsg. gegeben. Die Rkk. lassen sich in 3 Gruppen einteilen, indem II 1. als Achtring, 2. als *Bicyclo-[0.2.4]-octatrien-(2.4.7)* (VI), 3. als *1.2;4.5-Dimethylen-cyclohexadien-(2.5)* (VII) reagieren kann. — In Ggw. verschied. Katalysatoren kann II katalyt. zu *Cyclooctan* (VIII) hydriert werden, wobei bei Verwendung bestimmter, nicht saurer Lösungsmittel die *Cycloocten* (IX)-Stufe festgehalten wird, dessen Weiterhydrierung dann außer-



ordentlich langsam verläuft. IX verhält sich wie ein Olefin u. kann allen entsprechenden Rkk. unterzogen werden; mit verd. H₂SO₄ entsteht *Cyclooctenylcyclooctan* (X), mit Eisessig-H₂SO₄ *Cyclooctylacetat* (XI), durch Erhitzen mit W. in Ggw. von Ni(CO)₄ *Cyclooctancarbonsäure* (XII). — Benzopersäure liefert mit II das *Monoxyd* XIII, welches durch H₂SO₄ zu *Phenylacetaldehyd* (XIV) aromatisiert wird u. katalyt. zu einer Verb. C₈H₁₄O oder zu *Cyclooctanol* (XV) hydriert werden kann. — Wassergas bildet aus II in Ggw. von Co-Katalysatoren *Cyclooctylcarbinol* (XVI). Die Rk. mit Alkalimetall führt nach Addition von 2 Atomen u. Umsetzung mit CO₂ zu der Dicarbonsäure XVII, während Alkohole die Metallatome gegen H austauschen unter Bldg. von *Cyclooctatrien-(1.3.6)* (XVIII). — Oxydationsmittel mit Ausnahme von Persäure aromatisieren II zu VI bzw.

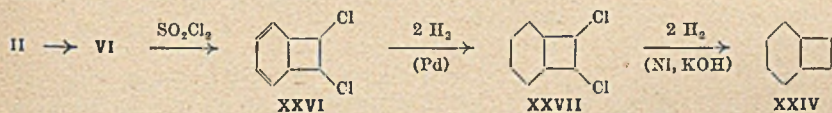


VII u. spalten dann den Vierring bzw. die Methylenbrücken auf. So führt HgSO₄ in W. zu XIV, in Eisessig bzw. CH₃OH zu XIX bzw. XX; katalyt. Lufoxydation in der Gasphase bildet C₈H₇COOH, KMnO₄ in W. C₈H₇CHO. HOCl in Alkali liefert *Terephthalaldehyd* (XXI) über VII, *Terephthalsäure* (XXII), C₈H₇CHO u. C₈H₅COOH, CrO₃ in Eisessig gibt XXII u. wenig C₈H₅CHO. Diese zu p-Xylolderivv. führenden Rkk. kann man sich nach SCHÖPF nicht nur

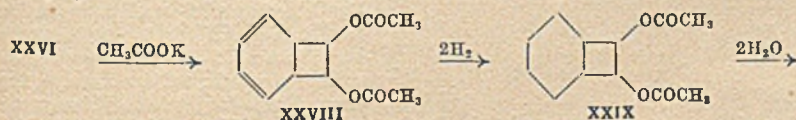


über VII, sondern auch nach A erklären. — Die von WILSTÄTTER aus II mit HBr in Eisessig bereits erhaltene Additionsverb. wurde als α -Bromäthylbenzol (XXIII) identifiziert. Bei verschied. Rkk., vor allem mit Halogenen u. dienophilen Komponenten, bleibt der Vierring in VI erhalten; die Konst. der Addukte konnte eindeutig als vom

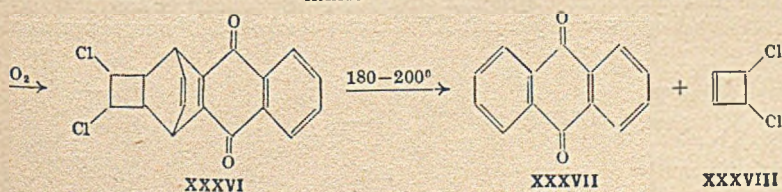
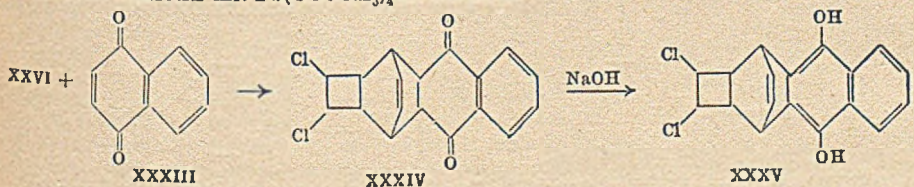
Bicyclo-[0.2.1]-octan (XXIV) abgeleitet bewiesen werden. — Zahlreiche Halogenierungsprodd. wurden dargestellt. Die Befunde von WILSTÄTTER über das *Dibromid* $C_8H_8Br_2$ konnten bestätigt werden, doch gelang unter anderen Bedingungen die Darst. eines weiteren Dibromids LXXXVII der gleichen Summenformel. Eine Octabrom- oder -chlorverb. konnte nicht erhalten werden; die Halogenierung gelang nur bis zur Einführung von 6 Halogenatomen; Jodverb. konnten nicht gewonnen werden, wohl jedoch gemischt-halogenierte Verbindungen. Da die Hexahalogenverb. gesätt. sind u. XXVI nur 2 Mol H_2 unter Bldg. von XXVII aufnimmt, muß bei der Halogenierung von II unter Ringverengung ein bicycl. Syst. entstanden sein, was auch durch Überführung in XXIV bewiesen werden konnte:



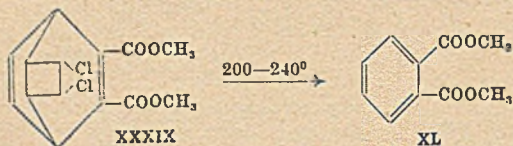
XXIV ist bes. stabil; es kann im Gegensatz zu Cyclobutan (XLIII) durch Hydrierung nicht aufgespalten werden. Das Vorhandensein des Vierrings in XXVI bzw. XXIV wurde



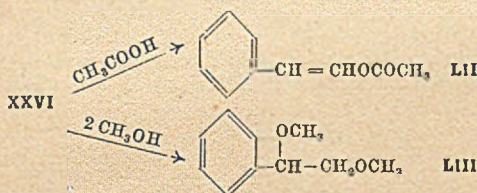
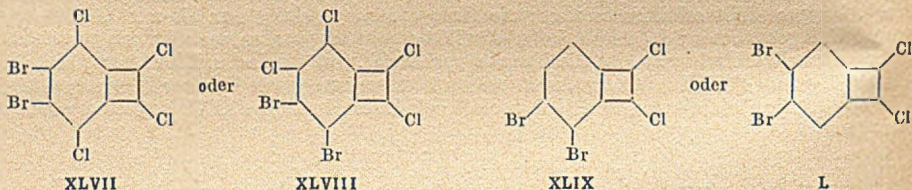
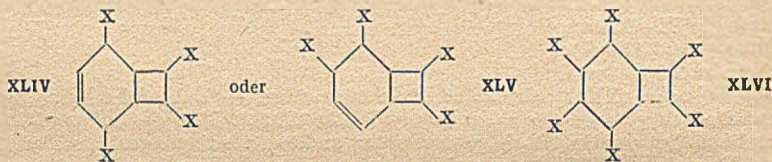
ferner durch weitere Umsetzungen sichergestellt. So konnte XXVI über das Diacetat XXVIII durch dessen Hydrierung in XXIX übergeführt werden, welches sich zu XXX verseifen ließ; dieses konnte sowohl zu *cis*-Hexahydrophthalsäure (XXXI) als auch nach CRIGEE mit $Pb(OCOCH_3)_4$ zu *cis*-Hexa-



hydrophthalaldehyd (XXXII) oxydiert werden. Mit Naphthochinon (XXXIII) kann aus XXXVI das Addukt XXXIV erhalten werden, das in Alkalien XXXV bildet u. mit Luft leicht zu XXXVI dehydriert wird; dieses läßt sich durch Schmelzen zu Anthrachinon (XXXVII) u. XXXVIII zers.; ähnliches gilt für das Addukt XXXIX aus XXXVI u. Acetylendi-carbonsäure (XLI)-Dimethylester, das zu XL u. XXXVIII führt. Die Kon-

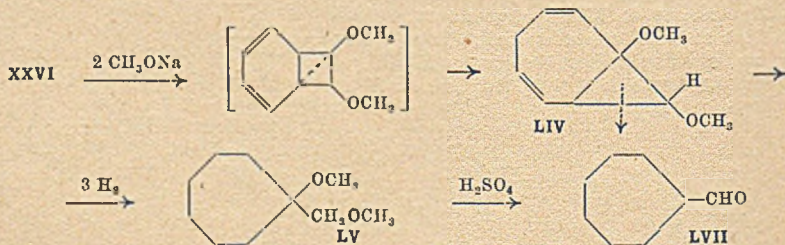


stitution von XXXVIII wurde dadurch bewiesen, daß es nur 1 Mol Br₂ aufnimmt, bei HNO₃-Oxydation *Fumarsäure* (XLII) liefert u. bei der katalyt. alkal. Hydrierung unter Bldg. von XLIII 3 Mol H₂ aufnimmt. Für die tetrahalogenierten Verb. von II wird die Konst. XLIV bzw. XLV, für die hexahalogenierten XLVI angenommen, wobei an die Tetrachlorverb. Br₂ unter Bldg. von XLVII bzw. XLVIII angelagert werden kann. XLIX bzw. L entsteht, wenn das durch partielle Hydrierung von XXVI erhaltliche LI mit Br₂

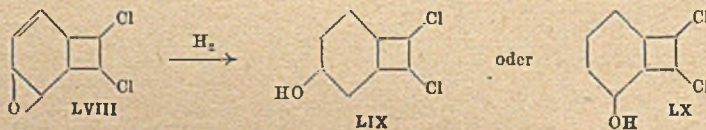


in CH₂Cl₂ behandelt wird. Bei Rk. von XXVI sowohl mit Eisessig als auch mit CH₃OH findet Aufspaltung des Vier-ringes statt unter Bldg. von LII bzw. LIII. Der Vierring wird auch aufgespalten bei der Rk. von XXVI mit Alkoholaten unter Bldg. von LIV, dessen Konst. durch Aufnahme von 3 H₂ bei der katalyt. Hydrierung, durch die Nichtbefähigung zur Rk.

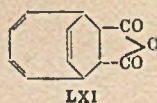
mit dienophilen Komponenten, durch die Oxydation von LV zu *Pimelinsäure* (LVI) u. durch die Rk. von LV mit verd. Säuren zu LVII sichergestellt wurde. Benzopersäure liefert



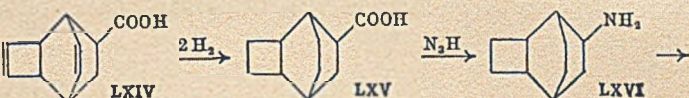
mit XXVI die Verb. LVIII, die zu LIX bzw. LX hydriert werden kann. Die Diensynth. mit II muß im Gegensatz zu der mit XXVI meist oberhalb 100° vorgenommen werden.



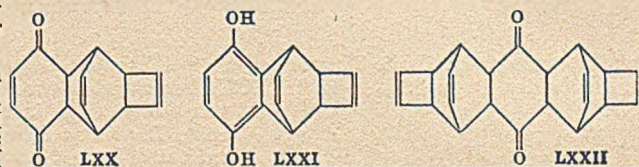
II reagiert nicht, wie bei den 2 Paaren konjugierter Doppelbindungen anzunehmen ist, mit 2 Moll. dienophiler Komponenten, sondern nur mit 1 Mol; dabei müssen die Dienaddukte von VI abgeleitet u. tricycl. Verb. sein, denn sie nehmen 1 Mol H₂ weniger auf als die erwarteten Verb., z. B. LXI aus II u. Maleinsäureanhydrid (LXII) in nebenst. Formulierung, aufnehmen müßten. Aus II u. LXII entsteht demnach nicht LXI, sondern LXIII, wie vor allem durch Hydrierungsvers. mit verschied. Katalysatoren bewiesen werden konnte. Der dem tricycl. Dienadduktsyst. zugrundeliegende KW-stoff LXVIII wurde aus dem Acrylsäureaddukt LXIV über LXV, LXVI u. LXVII gewonnen. Mit Benzochinon (LXIX) entsteht aus II je nach den Reaktionsbedingungen die chinoide II → VI



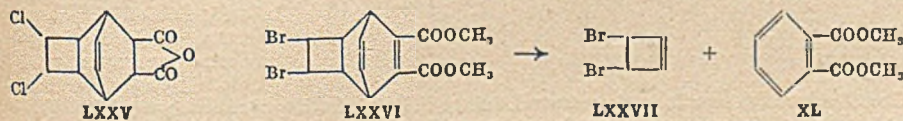
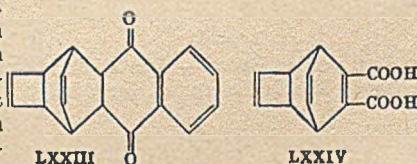
Verb. LXX oder die benzoide LXXI; es konnte auch ein Diaddukt LXXII, wenn auch nur in geringer Ausbeute, erhalten werden. Mit XXXIII entsteht das Addukt LXXIII, mit XLI-Ester die Verb.



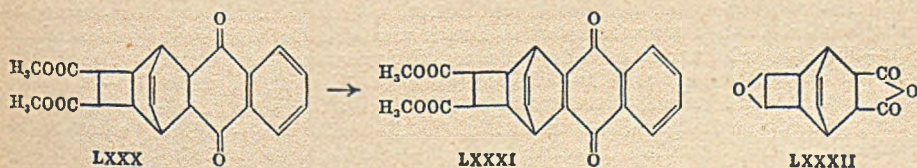
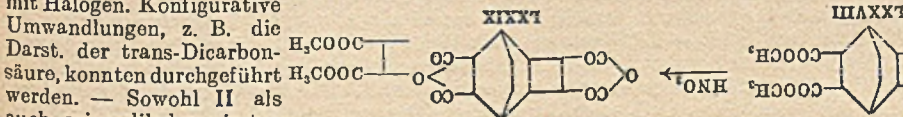
LXXIV. XXVI lieferte mit LXII 2 isomere Verb. LXXV, während die entsprechende Dibromverb. LXXXVII nur 1 Addukt bildet. Das Addukt LXXVI aus LXXXVII u. XLI-Diester läßt sich therm. zu LXXVII u. XL spalten. Gleiches gilt für die Diensynth. mit XXVIII; das Addukt mit XLI-Diester läßt sich zu LXXVIII hydrieren, welches zum Anhydrid der entsprechenden Säure (LXXIX) cyclisiert werden kann. Das Addukt LXXX aus XXVIII u. XXXIII kann in alkoh. Alkali durch Luftzutritt in die entsprechende chinoide Verb. LXXXI übergeführt werden. Auch XIII gibt mit LXII ein Addukt der Konst. LXXXII. — Die konfigurativen Verhältnisse bei den Dienaddukten werden erörtert; die Konfiguration LXIIIa für das Addukt aus II u. LXII (bei Vorliegen der Sesselform von II) wurde dadurch sichergestellt, daß aus dem Na-Salz mit Br₂ oder Cl₂ eine Monohalogenlacton-

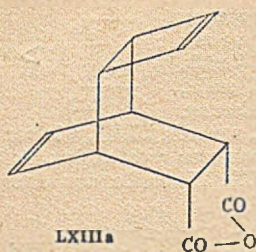


entstehen. Auch XIII gibt mit LXII ein Addukt der Konst. LXXXII. — Die konfigurativen Verhältnisse bei den Dienaddukten werden erörtert; die Konfiguration LXIIIa für das Addukt aus II u. LXII (bei Vorliegen der Sesselform von II) wurde dadurch sichergestellt, daß aus dem Na-Salz mit Br₂ oder Cl₂ eine Monohalogenlacton-



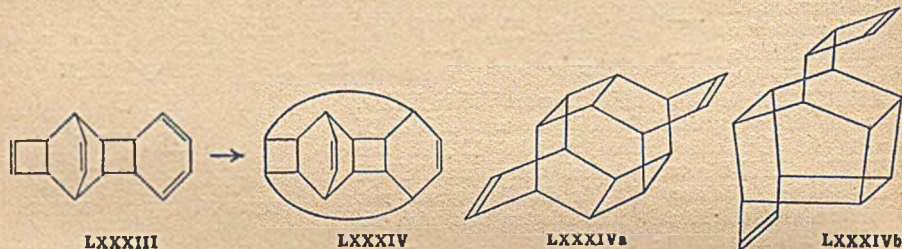
monocarbonsäure entsteht, was bei erwiesener cis-Stellung der beiden COOH-Gruppen nur bei deren endo-Stellung möglich ist. Das entsprechende Dihydromaleinaddukt reagiert nicht mit Halogen. Konfigurative Umwandlungen, z. B. die Darst. der trans-Dicarbonsäure, konnten durchgeführt werden. — Sowohl II als auch seine dihalogenierten Verb. gehen bei längerem Stehen, schneller durch Erhitzen, in polymere, hauptsächlich dimere Verb. über; aus II selbst entstehen je nach den Versuchsbedingungen 2 isomere





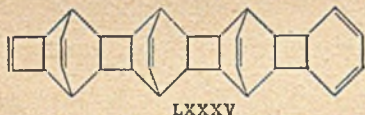
Dimere, von denen das eine 2; das andre 3 hydrierbare Doppelbindungen besitzt. Bei dieser Diensynth. tritt keine Aromatisierung ein, da aromat. Abbauprodd. nicht nachgewiesen werden konnten. Es ist anzunehmen, daß auch bei der Dimerisation II als VI reagiert; die zunächst zu erwartende Verb. LXXXIII muß durch weitere Cyclisierung, über eine weitere, intramol. u. räumlich verlaufende Diensynth. in LXXXIV übergegangen sein, den fl. Vertreter der beiden Dimeren, in dem nur noch 2 Doppelbindungen nachweisbar sind; dieser Formulierung würde die Raumformel LXXXIVa entsprechen; es ist jedoch auch die Konfiguration LXXXIVb möglich, wenn die

Doppelbindung des Sechsrings in LXXXIII die dienophile Komponente für die intramol. Diensynth. bildet. Für die Bldg. des festen Dimeren konnte noch keine Erklärung gefunden



werden, umso mehr, als die 3 in dieser Verb. vorliegenden Doppelbindungen im Gegensatz zu den beiden Doppelbindungen in LXXXIV nicht gleichwertig sind. Unter dem Einfl.

von CO + H₂O in Ggw. von Ni(CO)₄ bilden beide Dimere je eine Dicarbonsäure, die beide auch aus II selbst entstehen. Neben den Dimeren werden beim Erhitzen von II Harze gebildet, deren Entstehen durch fortgesetzte Diensynth. unter Bldg. von Prodd. des Typs LXXXV



erklärt werden kann. — Die bei der Dimerisation der Dihalogenierungsprodd. von II erhaltenen Verbb. liefern bei der katalyt. Druckhydrierung in Alkali mit RANEY-Ni unter gleichzeitiger Eliminierung der Halogenatome einen gesätt. KW-stoff C₁₆H₂₄; die dimeren Dihalogenverbb. müssen, da sie 6 Mol H₂ aufnehmen, noch 2 Doppelbindungen enthalten, u. der gesätt. KW-stoff muß auf

Grund seiner Summenformel pentacycl. sein. Die Dimerisation der Dihalogenverbb. dürfte daher ebenfalls eine Diensynth. sein (s. obenst. Formel). — Es wird auf die prakt. Bedeutung aller Verss. u. Ergebnisse eingegangen.

Versuche: Ni-Cyanid, u. zwar solches aus NiCl₂ u. HCN, wurde als der beste Katalysator für die Darst. von II gefunden; es entsteht durch Lösen von NiCl₂ in A., Abkühlen auf 0 bis -10°, Versetzen mit 10% ig. alkoh. HCN-Lsg., 12std. Rk. unter Kühlung, erneute Zugabe alkoh. HCN, Abfiltrieren, Waschen mit W. u. Erhitzen auf 175° zur Überführung in das gelbbraune, wasserfreie Salz. — 20 g dieses Katalysators lieferten mit 50 g gepulvertem CaC₂ oder der gleichen Menge Äthylenoxyd (V) in 2 Liter Tetrahydrofuran (IV) in einem Autoklaven nach Aufheizen auf 60–70° Innentemp. unter N₂, Aufpressen von Acetylen (I) bis zu einem Druck von 15–20 at, jedesmaligem Nachpressen von I nach Rückgang des Druckes bis zum Nachlassen der Aufnahme nach 30–60 Stdn. eine braune Suspension, aus der durch Filtration Cupren u. Katalysator abgetrennt wurden; bei Dest. unter vermindertem Druck wurden außer dem Lösungsm. zunächst 30–50 g Bzl. erhalten; das bei 14–20 mm fraktionierte u. dann unter n. Druck dest. Reaktionsprod. bestand aus 320–400 g II, wenig C₁₀H₁₀ u. C₁₂H₁₂ neben 30–50 g Harz als Destillationsrückstand. Cyclooctatetraen-(1,3,5,7) (II), C₈H₈, Kp.₇₆₀ 141–142°; F. -7°; D.₂₀ 0,9206; n_D²⁰ 1,5290; Mol.-Ref. 35,17; DE. 2,74 bei 20° u. 1,5 · 10⁸ Hz, Verbrennungswärme Q_p 1069,02 kcal/Mol, Dipolmoment ≅ 0. — 10,4 g II wurden mit 5% ig. Pd-Kohle

in Eisessig hydriert; nach Auswaschen des mit Ae. versetzten Filtrats wurden 9 g *Cyclooctan* (VIII) erhalten, das auch aus 104 g II in CH₃OH mit Cr-Ni-Katalysator nach Hydrierung bei 80—100° u. 100 at, Versetzen mit W., Abtrennen des Öls, Ausziehen der wss.-alkoh. Schicht mit Ae. u. Vereinigung mit dem Öl gewonnen wurde; Ausbeute 90 g; VIII, C₈H₁₆, Kp.₇₆₀ 143°; F. 9—10,5°. — Die partielle Hydrierung von 30 g II zu *Cycloocten* (IX) wurde mit 1% ig. Pd-CaCO₃-Katalysator in CH₃OH bei Zimmertemp. durchgeführt; nach schneller Aufnahme von 3 H₂ trat Verlangsamung im Verbrauch ein, so daß die Hydrierung unterbrochen wurde; die abfiltrierte, mit W. versetzte u. vom Öl abgetrennte Lsg. wurde ausgeäthert; Ausbeute 26,4 g IX, C₈H₁₄; eigentümlich riechende Fl., Kp.₇₆₀ 142°; n_D²⁰ 1,4704; D.₂₀ 0,8500. Dioxan, IV, Dipropyläther, Essigestor, A. u. Cyclohexan sind als Lösungsmittel ebensogut geeignet. — Die Hydrierung von IX in Eisessig mit 5% ig. Pd-Kohle führte zu VIII. — Durch Oxydation von IX in über KMnO₄ dest. Aceton mit KMnO₄ bei 0—10° entstanden nach Lösen des Destillationsrückstandes in wss. NaHSO₃ 46% *Korksäure* (XXV), C₈H₁₄O₄, F. 140° (verd. HNO₃), die auch durch wss. KMnO₄-Oxydation sowie durch Oxydation mit HNO₃ (65% ig), W. u. V₂O₅ in 40% ig. Ausbeute gebildet wurde, ebenso durch CrO₃-Oxydation in Eisessig. — 8,6% ig. Benzoesäurelsg. in Chlf. liefert mit 30 g IX nach mehrstd. Stehen, Ausschüteln mit 5% ig. NaOH, Waschen u. Dest. im Vakuum *Cyclooctenoxyd*, C₈H₁₄O; Ausbeute 22,2 g; F. 42—44°. — *Cyclooctendibromid*, C₈H₁₄Br₂, aus 11 g IX u. 16 g Br₂ in Chlf. bei 0—10°; Ausbeute 24,5 g; Kp.₆ 123—124°. — *Cyclooctylacetat* (XI), C₁₀H₁₈O₂, aus 33 g IX u. 25 cm³ konz. H₂SO₄ in 100 cm³ Eisessig durch 2std. Rk. bei 40—50°, Verdünnen mit Ae. u. Waschen; 11,3 g unverändertes IX wurden zurückgewonnen neben 10,4 g einer bananenähnlich riechenden, bei 80°/4 mm sd. Fl. als Mittelfraktion. — [*Cycloocten-(1)-yl-(1)-cyclooctan* (X), C₁₆H₂₈, entstand aus 33 g IX durch Eintragen in 80% ig. H₂SO₄, 2std. Schütteln, Verdünnen mit W. u. Ausäthern; Ausbeute 23 g; Kp.₃ 135—140°. Durch katalyt. Hydrierung wurden aus 10 g X mit 5% ig. Pd-Kohle in Eisessig 9 g *Cyclooctylcyclooctan*, C₁₆H₃₀, gewonnen; Kp.₁ 135—140°. — *Cyclooctancarbonsäure* (XII) (unter Mitarbeit von H. Kröper), aus 110 g IX, 30 g Ni(CO)₄ u. 25 g W. unter 50 at CO-Druck im Autoklaven durch Erhitzen auf 270°, 16std. Weitererhitzen bei 200 at CO-Druck, Beseitigung des Ni(CO)₄, Neutralisation mit KOH, Entfernung des unumgesetzten IX mit PAe., Ansäuern u. Dest.; Ausbeute 48 g; Kp._{3,3} 135—138°; SZ. 359. — *7,8-Epoxyoctatrien-(1,3,5)* (XIII), C₈H₈O, wird aus 78 g Benzopersäure in Chlf. durch 2std. Rk. mit 58 g II bei 0°, Erwärmung auf Zimmertemp., mehrstd. Stehen, Waschen der Chloroformlsg. mit verd. NaOH u. W. u. Dest. neben unverändertem II gewonnen; Ausbeute 30 g; Kp.₁₂ 73°. XIII bildet beim Erwärmen mit verd. H₂SO₄ *Phenylacetaldehyd* (XIV) in quantitativer Ausbeute; *Phenylhydrazon*, F. 154°. — XIII nimmt in CH₃OH bei Raumtemp. 3 Mol, unter Kühlung dagegen 4 Mol H₂ auf; im ersten Fall entstehen aus 8 g XIII in CH₃OH nach Schütteln mit 5 g Pd-CaCO₃-Katalysator u. H₂ bei 25—30° 8 g Rohprod. der *Verb.* C₈H₁₄O, die noch nicht näher untersucht worden ist (Kp.₁₈ 104—105°; n_D²⁰ 1,4968; D.₂₀ 0,9844); werden jedoch 39 g XIII in CH₃OH mit 20 g Pd-CaCO₃-Katalysator bei —5 bis 0° mit H₂ geschüttelt, so werden 39 g Rohprod. erhalten, von dem die letzte Fraktion aus *Cyclooctanol* (XV), C₈H₁₆O, besteht; Kp.₁₅ 100—101°; D.₂₀ 0,9740; n_D²⁰ 1,4871. *Phenylurethan*, aus Ligroin Prismen, F. 60°. Die Oxydation von XV mit HNO₃ (1,4) führt zu XXV. — *Cyclooctylcarbinol* (XVI) aus je 1/2 Liter IX u. Cyclohexan u. 20 g Kieselgur mit 20% Co durch Aufpressen von CO + H₂ (1 : 1) auf 200 at, Heizen auf 120° unter fortwährendem Nachpressen u. 1std. Rk. bei dieser Temp., Abkühlen, Entspannen, Entfernen der Gase durch N₂, Hydrierung aus 160—180°, Abkühlen, Filtration u. fraktionierte Dest.; Kp.₃ 106°. *Phenylurethan*, aus XVI u. C₆H₅NCO in Bzl. unter Kühlung durch mehrstd. Rk., Verdünnen mit Bzl., Ausschüteln mit W., Beseitigung des Lösungsm. u. Hochvakuumdest.; F. 49—50° (Ligroin). XVI kann ebenso auch aus II erhalten werden; seine Oxydation mit HNO₃ (1,4) führt zu XXV. — Rk. von II mit Alkalimetallen (bearbeitet von H. Schlenk): Nach mehrstd. Schütteln von 60 g II in Ae. mit 7 g feinverteiltem Li in N₂-Atmosphäre, Einleiten von CO₂ in die entstandene Suspension unter Kühlung, Abgießen vom Li, Auflösen des gebildeten Li-Salzes in W., Einengen u. Ansäuern fällt *Cyclooctatrien-(1,3,6)-dicarbonsäure*- (5,8) (XVII) aus, die über das Na-Salz oder durch Sublimation bei 220°/1 mm gereinigt wird; Rohausbeute 80%; schwer lösl. in organ. Lösungsmitteln, umkristallisierbar aus Propanol. In 70% ig. Ausbeute (bezogen auf Li) ist die *Verb.* auch aus II u. Li durch Umsetzen mit trockenem CO₂ sowie in 65% ig. Ausbeute aus II u. Na unter N₂ durch späteres Einleiten von CO₂ erhältlich. Werden 15 g Li in absol. Ae. unter N₂ eingetragen u. 104 g II zugetropft, so werden nach 48std. Rühren, Zugabe von weiteren je 3 g Li nach jeweils 24 Stdn., Zers. mit überschüssigem CH₃OH, Verdünnen mit W. u. Ausäthern durch fraktionierte Vakuumdest. verschied. Fraktionen erhalten, von denen die bei 47—49°/22 mm (41 g) übergehende sich als *Cyclooctatrien-(1,3,6)* (XVIII), C₈H₁₀, erweist; Kp.₇₆₀ 145—146°. XVIII liefert mit Maleinsäureanhydrid (LXII) in Bzl. durch Erhitzen

ein Dienaddukt $C_{12}H_{12}O_3$, F. 144—145°. Durch Hydrierung mit RANEY-Ni in CH_3OH bei 200 at u. 80° entstand eine Verb., die nach Dest. u. Oxydation mit HNO_3 (1,4) XXV lieferte. II konnte aus XVIII durch Dibromierung, Umsetzung der entstandenen Verb. mit $(CH_3)_2NH$, erschöpfende Methylierung u. Dest. der Ammoniumbase im Vakuum regeneriert werden. — XIV, C_8H_8O , wurde aus II durch Zutropfen zu $HgSO_4$ in W. bei Zimmertemp. unter Selbsterwärmung auf 70—80° u. Ausäthern gewonnen; Ausbeute 70%; Kp._{0,7} 57—58°. $KMnO_4$ -Oxydation bildet daraus *Phenyllessigsäure*. XIV *Oxim*, F. 99—100°. *Semicarbazon*, F. 151—152°. — Wird analog zur Darst. von XIV $Hg(OCOCH_3)_2$ in CH_3OH mit II umgesetzt u. nach Abscheiden der Hg-Additionsverb. 4 Stdn. auf 65° erhitzt, filtriert u. dest., kann *Phenylacetaldehyddimethylacetal* (XX), $C_{10}H_{14}O_2$, in 78% ig. Ausbeute isoliert werden; Kp.₂₂ 110°. — Ähnlich entstehen aus $Hg(OCOCH_3)_2$ in Eisessig u. II durch 2std. Erhitzen auf 70—80°, Abtrennen des Hg, Filtrieren u. Eingeben in viel W. mehr als 96% *Phenyläthylidendiacetal* (XIX), $C_{12}H_{14}O_4$; F. 64—65° (verd. Essigsäure). — Die katalyt. Oxydation von II (K. Schuster) im Porzellanrohr mit einem Katalysator aus 13,7% MoO_3 , 4,9% V_2O_5 , 6,4% TiO_2 u. 75% Bimsstein durch Überleiten eines Luftstromes mit 0,05 g II/Liter bei 370° führte zu 70% C_6H_5COOH neben wenig C_6H_5CHO in den Restgasen. — Nach Lösen von 10,4 g II in Eisessig, Versetzen mit CrO_3 in W. + Eisessig bei 20—30°, Verdünnen mit W., Ausschüteln mit Ae., Zerlegung in eine saure (2,4 g) u. eine neutrale (0,6 g) Fraktion erwies sich diese als C_6H_5CHO (*Semicarbazon*, F. 220—221°); jene lieferte nach Veresterung *Terephthalsäure* (XXII)-*dimethylester*, $C_{10}H_{10}O_4$; F. 138—140°. — 5% ig. $KMnO_4$ -Lsg. oxydiert 5,2 g II in W. nach Beseitigung des MnO_2 mit $NaHSO_3$ + H_2SO_4 , Ätherextraktion, Zerlegung in saure u. neutrale Fraktion zu mit *Semicarbazidhydrochlorid* + CH_3COONa abzufangendem C_6H_5CHO u. 1,23 g C_6H_5COOH . — 150 g II in Eisessig führen mit einer bei 0—5° zugegebenen Lsg. von 100 g HBr in Eisessig durch 4std. Rk. bei 5—10°, 50std. Stehen bei Zimmertemp., Abdest. des Eisessigs im Vakuum u. fraktionierte Dest. zu 175 g einer Verb. C_8H_8Br , die sich durch die im folgenden aufgeführten Vers. eindeutig als α -*Bromäthylbenzol* (XXIII) erwies; Kp.₁₃ 85°; n_D^{20} 1,5612; D_4^{20} 1,3605; unbeständig an der Luft. Br in Eisessig wird zwar nicht entfärbt, doch ist HBr-Entw. zu beobachten; es tritt unter Substitution Bldg. von *Styrolidbromid*, $C_8H_8Br_2$, ein; Nadeln, F. 74—75° (A.). $KMnO_4$ -Oxydation von XXIII in W. führt zu C_6H_5COOH , Oxydation mit 65% ig. HNO_3 bei 80° hauptsächlich zu *p-Nitrobenzoesäure*, $C_7H_5O_4N$, F. 236° (verd. Essigsäure); durch diesen Vers. ist der arom. Ring in XXIII bewiesen. Wird CH_3COOK in Eisessig bei 80° mit XXIII umgesetzt, kann nach 3std. Erwärmen auf 90°, Abdest. des Eisessigs aus dem Filtrat im Vakuum u. Aufnehmen des Rückstandes in Ae. α -*Phenyläthylacetat*, $C_{10}H_{12}O_2$, isoliert werden; Kp.₁₂ 94—95°; n_D^{20} 1,4964; D_4^{20} 1,0310. Die Verb. gibt bei Verseifung mit KOH in wss. CH_3OH α -*Phenyläthylalkohol*, $C_8H_{10}O$, Kp.₁₀ 87°. *Dinitrobenzoat*, F. 95°. — Dieses konnte auch durch direkte Verseifung von XXIII mit wss.-methanol. KOH u. Versetzen des entstandenen Öls mit *Dinitrobenzoesäure* dargestellt werden. Wird die Verseifung von XXIII oder des daraus hergestellten Acetats mit methanol. KOH oder methylalkoh. NH_3 durchgeführt, wird [α -*Methoxyäthyl*]-*benzol*, $C_9H_{12}O$, erhalten; Kp.₁₁ 55—57°. Der Alkohol läßt sich mit CrO_3 zu *Acetophenon* oxydieren. Die Hydrierung von 37 g XXIII in CH_3OH in Ggw. von Pd- $CaCO_3$ u. NaOH in wenig W. + CH_3OH führte nach Aufnahme von $\frac{4}{5}$ Mol H_2 zu einem Öl, aus dem 3 g [α -*Methoxyäthyl*]-*benzol*, Kp.₇₂₂ 181—182°, herausdest. werden konnten. Daneben konnte aus den höhersd. Fraktionen *symm. Dimethyldiphenyläthan*, $C_{16}H_{18}$, isoliert werden; aus A. prismat. Tafeln, F. 126°. — 7,8-*Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4)* (XXVI), a) aus 104 g II u. 208 g CH_2Cl_2 durch Zufließen von 140 g SO_2Cl_2 bei 25°, 1—2std. Rühren u. Vakuumdest. neben *Tetrachloriden* der Zus. $C_8H_8Cl_4$ als höhersd. Anteil; Ausbeute 120 g XXVI; b) aus 2,08 g II in trockenem CCl_4 durch langsame Zugabe zu einer Lsg. von 1,4 g Cl_2 in CCl_4 bei -20 bis -30°, Erwärmung auf Zimmertemp. u. Dest.; Ausbeute 2,2 g; XXVI, $C_8H_8Cl_2$, terpeninartig riechende Fl., nicht unzers. bei n. Druck destillierbar; Kp._{1,2} 67—68°; n_D^{20} 1,5417; D_4^{20} 1,2468. Durch Stehen bildet sich das *Dimere* LXXXVI, $C_{16}H_{16}Cl_4$, F. 191° (viel Eisessig), das noch schneller beim Erwärmen von XXVI für sich oder in Lösungsmitteln entsteht. — Die Hydrierung von 70 g LXXXVI in KOH führt mit RANEY-Ni in CH_3OH bei 120° unter 120 at H_2 -Druck nach Filtrieren, Abgießen vom entstandenen Öl, Abdest. des CH_3OH , Aufnehmen des Öls u. Salzgemisches in Ae. + W. u. Aufarbeiten der äther. Lsg. zu dem *gesätt. KW-stoff* $C_{10}H_{24}$; Ausbeute 31 g; Öl, Kp._{1,5} 132—133°; n_D^{20} 1,5318; D_4^{20} 1,0231. — 7,8-*Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octen-(2)* oder -(3) (LI), $C_8H_{10}Cl_2$, aus XXVI u. vorred. Pd- $CaCO_3$ -Katalysator in Diisopropyläther durch Hydrierung u. Unterbrechung nach Aufnahme der berechneten H_2 -Menge; Kp.₁₃ 104°; n_D^{20} 1,5242. Das Vorliegen einer Doppelbindung ist dadurch bewiesen, daß 9 g LI u. 9 g Br_2 in CH_2Cl_2 5 g 7,8-*Dichlor-2,3-* bzw. -3,4-*dibrombicyclo-[0.2.4]-octan* (XLIX bzw. LI), $C_8H_{10}Cl_2Br_2$, liefern; aus CH_3OH prismat. Nadeln, F. 124—125°. — 7,8-*Dichlorbicyclo-[0.2.4]-octan* (XXVII), a) aus LI durch Schüttern mit Pd- $CaCO_3$ -Katalysator in CH_3OH

bei Zimmertemp. mit H₂; b) aus 35 g XXVI in CH₃OH mit 1% ig. Pd-CaCO₃-Katalysator durch ca. 2std. Schütteln bei -5 bis 0° mit H₂; Ausbeute 30 g; c) aus 100 g XXVI in IV durch Schütteln mit 10 g RANEY-Ni bei 150 at H₂-Druck u. Vakuumdest. der 90 g entstandenen Öls; d) aus 25 g XLIV bzw. XLV in IV mit durchred. Pd-CaCO₃-Katalysator in CH₃OH durch Schütteln mit H₂, Zugeben von KOH in wenig W. + CH₃OH nach Aufnahme von etwas mehr als der für 1 Doppelbindung berechneten Menge H₂, wobei nach mehreren Stdn. 3 Mol H₂ aufgenommen werden; Rohausbeute 18 g; XXVII, C₈H₁₂Cl₂, Kp.₁₅ 110°; n_D²⁰ 1,5070; D.²⁰ 1,1884. — *Bicyclo-[0.2.4]-octan* (XXIV), C₈H₁₄, aus dem Gemisch von 106 g XXVII, CH₃OH, 15 g RANEY-Ni, KOH u. W. durch Schütteln unter 200 at H₂-Druck bei Zimmertemp., Erwärmen auf 100° nach Abnehmen des Druckes, Absaugen nach Druckkonstanz u. Abkühlen, Ausschütteln des Filtrats mit Ae. u. W. u. Dest. der äther. Lsg.; Ausbeute 50 g; Kp.₇₆₀ 136°; D.²⁰ 0,8573; n_D²⁰ 1,4613. — 2.5.7.8-*Tetrachlorbicyclo-[0.2.4]-octen-(3)* bzw. 2.3.7.8-*Tetrachlorbicyclo-[0.2.4]-octen-(4)* (XLIV bzw. XLV), C₈H₈Cl₄, aus 52 g II in CH₂Cl₂ durch langsames Zutropfen von 136 g SO₂Cl₂ + CH₂Cl₂ bei 0—5°, 8std. Rk., Abdest. des CH₂Cl₂ u. Vakuumdest. der erhaltenen 122 g Rohprod.; Blättchen, F. 111—112° (CH₃OH oder Isobutanol). — Aus 12,3 g dieser Verb. u. 8,5 g Br₂ wird in Chlf. bei 20° durch mehrtägiges Stehen 2.5.7.8-*Tetrachlor-3.4-dibrombicyclo-[0.2.4]-octan* bzw. 2.3.7.8-*Tetrachlor-4.5-dibrombicyclo-[0.2.4]-octan* (XLVII bzw. XLVIII), C₈H₈Cl₂Br₂, erhalten; Ausbeute 19,2 g; aus viel CH₃OH Prismen, F. 101—102°. — 2.3.4.5.7.8-*Hexachlorbicyclo-[0.2.4]-octan* (XLVI), C₈H₈Cl₆, aus II in Chlf. durch Einleiten von Cl₂ bei -30 bis -25° bis zur Sättigung, Erwärmen auf Zimmertemp. u. Abdest. des Chlf.; aus Isobutanol flache, sechsseitige Prismen, F. 126—127°. Flüssige Hexachloride werden als Nebenprod. gebildet. Die Chlorierung kann auch bei 0 bis -5° vorgenommen werden. — 7.8-*Dibrombicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4)* (LXXXVII), C₈H₈Br₂, wird aus 52 g II in CH₂Cl₂ durch langsame Zugabe von 80 g Br₂ in CH₂Cl₂, 2std. Rühren, 2std. Rk. bei Zimmertemp. u. Vakuumdest. erhalten; Rohausbeute 132 g; terpeninähnlicher Geruch; Kp.₁ 90—91°; n_D²⁰ 1,5951; D.²⁰ 1,7755; bei n. Druck nicht unzers. destillierbar. Nach längerem Stehen oder Erhitzen mit oder ohne Lösungsm. Dimerisation zu der LXXXVI analogen Verb. C₁₆H₁₆Br₄; aus Eisessig, Toluol oder C₆H₆Cl oder entsprechenden Gemischen Prismen, F. 217—218°. — 7.8-*Dibrombicyclo-[0.2.4]-octan*, C₈H₁₂Br₂, analog der Darst. von XXVII aus 53 g LXXXVII u. 30 g Pd-CaCO₃-Katalysator in CH₃OH durch Schütteln mit H₂ bei 0° bis zur Aufnahme der theoret. Menge H₂ unter Nachgeben von 5 g Katalysator, Absaugen u. Dest.; Ausbeute 35 g; terpeninartig riechende Fl., Kp._{1.2} 91°; D.²⁰ 1,7050; n_D²⁰ 1,5583. Aus dem abdest. CH₃OH kann durch Versetzen mit W., Ausäthern u. Waschen mit W. etwa: XXIV isoliert werden. — 2.5.7.8-*Tetrabrombicyclo-[0.2.4]-octen-(3)* bzw. 2.3.7.8-*Tetrabrombicyclo-[0.2.4]-octen-(4)* (XLIV bzw. XLV), C₈H₈Br₄, aus 32 g II in CH₂Cl₂ durch 2std. Zutropfen von 98 g Br₂ in CH₂Cl₂ bei 0—5°, mehrstd. Stehen, Abdest. des CH₂Cl₂ im Vakuum u. Absaugen der 35 g gebildeten Kristalle; aus Isobutylalkohol u. danach aus wenig Bzl. Prismen, F. 147—148°. Ein weiteres *Tetrabromid* C₈H₈Br₄ vom F. 94° (Ligroin) läßt sich aus den Mutterlaugen isolieren. Die Tetrabromierung kann auch in Chlf. oder CS₂, auch bei tieferen Temp. (-50 bis -60°), vorgenommen werden; in jedem Fall wurden beide Tetrabromierungsprod. gewonnen. — 2.3.4.5.7.8-*Hexabrombicyclo-[0.2.4]-octan* (XLVI), C₈H₈Br₆, aus 10 g II in Chlf. durch allmähliche Zugabe von 64 g Br₂ in Chlf. bei 0—5°, 36std. Stehen, Abdest. des Chlf. im Vakuum u. Verreiben des Rückstandes mit Ae.; Ausbeute 25 g; aus Bzl. glasklare Prismen, F. 155—156°. Bei niedrigerer Temp. wurde ein *Isomeres* vom F. 150—151° erhalten. — 7.8-*Diacetoxibicyclo-[0.2.4]-octadien-(2.4)* (XXVIII), C₁₂H₁₄O₄, aus 100 g XXVI durch ½ std. Zugabe zu 120 g CH₃COOK in Eisessig bei 70°, 2std. Erwärmen auf dem Wasserbad, Absaugen, Befreien des Filtrats vom Eisessig, Aufnehmen in Ae., Waschen u. Dest.; Ausbeute 50 g; aus Ligroin lange prismat. Nadeln, F. 66°. Daneben wurden aus dem Rückstand der Dest. nach Behandeln mit CH₃OH Prismen des *Dimeren*, C₂₄H₂₈O₈, erhalten; F. 140°. — 34 g XXVIII führen mit 10 g Pd-CaCO₃ (1% ig) in CH₃OH durch Schütteln in W. mit H₂ zu 34 g rohem 7.8-*Diacetoxibicyclo-[0.2.4]-octan* (XXIX), C₁₂H₁₈O₄; esterartig riechende Fl., Kp._{0.4} 105°; n_D²⁰ 1,4662; D.²⁰ 1,1025; VZ. 501. — Aus 69 g dieser Verb. entstanden mit 3% ig. methanol. HCl durch 1std. Kochen, Abdest. von CH₃COOCH₃ u. CH₃OH 43 g rohes 7.8-*Dioxybicyclo-[0.2.4]-octan* (XXX), C₈H₁₄O₂; aus viel Bzl. glitzernde Blättchen, F. 142°. Die Oxydation mit HNO₃ (1,4) führt nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad u. Verdünnen mit W. zu *cis-Hexahydrophthalsäure* (XXXI), C₈H₁₀O₄, aus W. Prismen, F. 190—191° (Zers.). XXX liefert in Bzl. durch Oxydation mit Pb(OCOCH₃)₄ bei Zimmertemp. *cis-Hexahydrophthalaldehyd* (XXXII), C₈H₁₂O₂, stechend riechendes Öl, Kp.₃ 92 bis 94°. — *Phenylglykoldimethyläther* (LIII), C₁₀H₁₄O₂, entsteht aus 100 g XXVI durch Zutropfen zu 1 Liter CH₃OH bei höchstens 30°, mehrstd. Stehen bei derselben Temp., Erhitzen zum Sieden unter Abdest. der größten Menge CH₃OH, Aufnehmen in Ae. u. Aufarbeiten des noch Cl-haltigen Prod. durch Schütteln im Gemisch mit KOH, W. u.

CH₃OH mit H₂ in Ggw. von Pd-CaCO₃; Ausbeute 58 g; Kp.₁₂ 94°; n_D²⁰ 1,4941; D.₄²⁰ 1,0032. Die Oxydation mit KMnO₄ führt zu C₈H₅COOH. Entsprechende Diäther wurden mit anderen Alkoholen gebildet. — *Styrylacetal* (LII), aus 50 g XXVI u. 150 cm³ Eisessig durch 4std. Erhitzen auf dem Wasserbad neben LXXXVI; LII konnte nicht völlig Cl-frei erhalten werden; Rohausbeute 30 g; Kp.₁₄ 118—120°; D.₄²⁰ 1,0739; n_D²⁰ 1,5512. Die Hydrierung mit Pd-CaCO₃ in CH₃OH führt zu β-Phenyläthylacetal, C₁₀H₁₂O₂, Kp.₁ 80°, D.₄²⁰ 1,0765, das durch Überführung mittels methanol. KOH u. C₆H₅NCO in β-Phenyläthylalkoholphenylurethan identifiziert wurde; aus Ligroin Nadeln, F. 81°. — Die Einw. von 50 g Na in CH₃OH bei 0—5° auf 175 g XXVI führte dagegen nach 2std. Rk. unter Kühlung, Erwärmung auf Zimmertemp., 3std. Kochen u. Ausschütteln mit Ae. u. W. zu 160 g des Dimethyläthers LIV, C₁₀H₁₄O₂, Kp.₈ 80°; n_D²⁰ 1,0588; D.₄²⁰ 1,0206. LIV wurde in ähnlicher Weise aus LXXXVII gebildet. — *1-Methoxy-1-[methoxymethyl]-cycloheptan* (LV), C₁₀H₂₀O₂, aus 33 g der vorst. Verb. u. Pd-CaCO₃-Katalysator in CH₃OH durch Schütteln mit H₂ bis zur Aufnahme von 3 Mol; Ausbeute 32 g; Kp.₁ 65°; n_D²⁰ 1,4530; D.₄²⁰ 0,9480. Wird LIV unter Zusatz von etwas Alkali in CH₃OH mit RANEY-Ni bei 100 at druckhydriert, wird die gesätt. Verb. C₁₀H₂₀O, Kp.₁₃ 88°; n_D²⁰ 1,4539, D.₄²⁰ 0,9472, erhalten. — *Cycloheptylaldehyd* (Suberanaldehyd, LVII), aus LV durch Behandeln mit konz. HCl oder höchstens 60% ig. H₂SO₄ neben der entsprechenden trimeren Verb., wobei bei geringer konz. Säuren bei 90—95°, bei höher konz. bei 0—25° gearbeitet wird; die trimere Verb., (C₈H₁₄O₃)₃, krist. aus Eisessig in Nadeln, F. 112°, die in Ae., Aceton u. Ligroin leicht, in A. u. Eisessig schwerer lösl. sind. Das Filtrat liefert nach Dampfdest. u. Aufnehmen des Destillats in Ae. die monomere Verb., C₈H₁₄O, Kp.₈ 60—62°. *Semicarbazon*, C₈H₁₇ON₃, aus Bzl. glitzernde Nadeln, F. 155—156°; leicht lösl. in CH₃OH, schwerer in Bzl. u. Ligroin. Die Oxydation der trimeren Verb. mit HNO₃ (1,4) führt zu *Pimelinsäure* (LVI), C₇H₁₂O₄, F. 100°. Wird der monomere Aldehyd LVII in W. aufgeschlämmt u. wird bei 20—25° KMnO₄ eingetragen, entsteht nach 2std. Oxydation, Lösen mit NaHSO₃ + H₂SO₄, Ausäthern, Ausziehen mit NaOH, Ansäuern mit H₂SO₄ u. Aufnehmen in Ae. *Cycloheptylcarbon säure*, C₈H₁₄O₂, Kp.₈ 130—131°; n_D²⁰ 1,4753; D.₄²⁰ 1,0423. Das *Amid*, C₈H₁₅ON, wurde über das mit SOCl₂ gewonnene Säurechlorid erhalten; aus Bzl. + wenig CH₃OH oder aus C₆H₅Cl perlmutterglänzende Blättchen, F. 195°. — 16,8 g LV liefern nach langsamem Zugeben zu HNO₃ (1,4) bei 60°, Eindampfen auf dem Wasserbad, mehrfachem Versetzen des Rückstandes mit W. u. Eindampfen, Aufnehmen in Ae., Ausziehen mit 5% ig. NaOH, Ansäuern u. Ausäthern eine Säure, von der 4,2 g nach Verestern 0,3 g *p-Nitrobenzoesäuremethylester*, C₈H₇O₄N, F. 96—98° (Ligroin) bilden. Die Mutterlauge führt nach Abdest. des Ligroins, Verseifung mit methanol. KOH, Ansäuern mit verd. H₂SO₄ u. Ausäthern zu LVI. — *7,8-Dichlor-2,3-epoxybicyclo-[0,2,4]-octen-(4)* (XXVI-Monoxyd) (LVIII), C₈H₈OCl₂, aus 90 g XXVI u. 6,4% ig. Benzopersäurelsg. in Chlf. durch mehrstd. Rk. unter Eiskühlung u. danach bei Zimmertemp., Ausschütteln mit verd. NaOH u. W. u. Dest. der Chloroformlsg.; Ausbeute 23 g; F. 74—75° (Ac.). Die höheren Fraktionen haben dieselbe Zus., es dürfte sich bei ihnen um ein *raumisomeres Oxyd* handeln. — Werden 9 g LVIII in Diisopropyläther gelöst u. mit vorred. Pd-CaCO₃ u. H₂ geschüttelt, entstehen nach Beendigung der H₂-Aufnahme, Absaugen u. Abdest. des Lösungsm. 7 g *7,8-Dichlorbicyclo-[0,2,4]-octanol-(3)* bzw. -(2) (LIX bzw. LX), C₈H₁₂OCl₂, aus PAe. Nadeln, F. 79°. — Mit 50 cm³ CH₃OH geben 9 g LVIII durch Erwärmen auf dem Wasserbad 7,5 g der Verb. C₈H₁₂O₂Cl₂, aus PAe. langgestreckte Prismen, F. 80—81°. — Die zu LVIII analoge Verb. C₈H₈OBr₂ wurde aus 50 g Benzopersäure in Chlf. u. 50 g LXXXVII nach 20std. Rk. erhalten; Ausbeute 22 g; aus Ligroin prismat. Nadeln, F. 88°. — II—LXII-Addukt (LXIII), C₁₂H₁₆O₃, a) aus 10,4 g II u. 10 g LXII durch ½ std. Erhitzen auf 165—170° u. Waschen der Kristalle mit Ae.; Ausbeute 19,6 g; Reinigung durch Hochvakuumsublimation (160°/0,1 mm); b) aus 250 g II durch Zugeben zu 250 g LXII in ½ Liter wasserfreiem o-Dichlorbenzol u. 1std. Rk. bei 160—170°; Ausbeute 425 g; F. 166—168°. — Das II-Acrylsäureaddukt (LXIV), C₁₁H₁₂O₃, wird aus 15 g II u. 15 g Acrylsäure durch 5std. Erhitzen auf 180—200° im Bombenrohr, Lösen des Harzes in CH₃OH, Filtration u. fraktionierte Vakuumdest. erhalten, wobei die Fraktion 150—170°/12 mm gesondert aufgefangen wurde; Ausbeute 7,4 g; aus Ligroin u. danach aus W. Kristalle, F. 112—113°. *Methylester*, leichtbewegliches Öl, Kp.₁₂ 135—140°. — Die *Tetrahydro säure* LXV, C₁₁H₁₆O₂, wird aus 20 g LXIV in wss. KOH durch Zugeben zu 2% ig. vorred. Pd-Kohle, Hydrierung u. Ansäuern des Filtrats gewonnen; Ausbeute 18,6 g; F. 85—86°. — Das *Amin* LXVI entsteht aus LXV in Bzl. u. konz. H₂SO₄ nach tropfenweisem Zusatz von 10% ig. HN₃ in Bzl. bei 35—40°, Dampfdest. zur Beseitigung des Bzl., Alkalisieren des Rückstandes mit 35% ig. NaOH, Ausschütteln mit Ae. u. Dest.; Ausbeute 75%; leichtbewegliches Öl, Kp.₁₈ 110—111°. *Benzoylverb.*, C₁₇H₂₁ON, F. 162—163°. — LXVI liefert nach Eindampfen mit n. H₃PO₄ Erhitzen der M. auf 260—280°/10 mm, Aufnehmen des Destillats in Ae. u. Dest. den *KW-stoff* LXVII, C₁₀H₁₄; Ausbeute 43%; Kp.₃₀ 80—82°.

— Die Hydrierung von 1 g dieser Verb. mit 3% ig. Pd-Kohle in Eisessig führt zu 0,8 g gesätt. KW-stoff LXVIII, C₁₀H₁₆; siedet bei 100° Badtemperatur/15 mm. — 2 g LXVI geben in n/10 H₂SO₄ mit NaNO₂ in W. nach 8std. Kochen, Zusatz von verd. H₂SO₄ u. Ausziehen mit Ae. 1 g der Verb. C₁₀H₁₅OH, F. 138—140° (Ligroin). — Das II—LXIX-Addukt (LXX), C₁₄H₁₂O₂, entsteht aus 31,2 g II u. 32,4 g Benzochinon (LXIX) in o-Dichlorbenzol durch 5std. Erhitzen auf 140° unter Zusatz von wenig Hydrochinon; aus CH₃OH oder A. gelbe Nadeln, F. 141°. Es kann durch 2std. Erhitzen auf 180—200° im Ölbad, Dest. bei 230 bis 250°/3 mm, Lösen in sd. Bzl. u. Wiederausfällen in die Verb. LXXI, C₁₄H₁₂O₂, umgelagert werden, die auch direkt aus 10,4 g II u. 10,8 g LXIX durch 3std. Erhitzen auf 180—200°, Dest. des Harzes bei 200—250° Luftbadtemp./10 mm u. Kristallisation aus C₆H₅Cl entsteht; aus W. Nadeln, F. 132—133°. *Diacetylverb.*, C₁₈H₁₆O₄, aus LXXI u. Acetanhydrid durch 2std. Kochen u. Gießen in W.; F. 136—137° (CH₃OH). LXXI-Dimethyläther, C₁₆H₁₆O₂, aus LXXI in W. mit Dimethylsulfat u. NaOH; F. 105—106° (Ae. oder CH₃OH). Das Di-Addukt LXXII, C₂₂H₂₀O₂, wird aus 31,2 g II u. 16,2 g LXIX in Bzl. durch 5std. Erhitzen im Autoklaven unter 30 at N₂ auf 140—150° gebildet; aus Butanol gelbe Prismen, F. 225°; in CH₃OH sehr schwer löslich. — Die Hydrierung von 3 g LXXI in Eisessig mit vorbehandelter 2% ig. Pd-Kohle führt nach Aufnehmen des Filtrats in Ae. u. Vakuumdest. zu 2,7 g der Verb. C₁₄H₁₆O₂, F. 178—180° (Bzl.). Ähnlich liefert die Hydrierung des LXXI-Dimethyläthers in CH₃OH die Verb. C₁₆H₂₀O₂, F. 119—120°. — II—XXXIII-Addukt (LXXIII), aus 158 g Naphthochinon (XXXIII), 104 g II u. Xylol durch 7std. Kochen, Waschen des abgesaugten Reaktionsprod. mit Bzl., Kristallisation des Rückstandes aus Toluol (25 g grünlichgelbe Kristalle unbekannter Konst., F. 243—247°), Umkristallisation des aus der Toluollsg. in der Kälte ausgeschiedenen Anteils aus Ae. (*1,4-Dioxy-naphthalin*, 24,7 g, F. 180—186°), Dampfdest. der vereinigten Filtrate zur Beseitigung des Lösungsm., Alkalisieren der Lsg. mit NaOH, Ausblasen mit Luft u. Waschen des Nd. bis zur neutralen Rk.; Ausbeute 100 g; Lösen in der 10fachen Menge Bzl., Filtrieren u. Einengen führt zu 42 g LXXIII, C₁₆H₁₂O₂, F. 192° (viel Eisessig). Die therm. Zers. liefert nach 4std. Erhitzen auf 210—220°, Sublimation im Hochvakuum, Kristallisation aus Eisessig u. dann aus Toluol *Anthrachinon* (XXXVII), C₁₄H₈O₂, F. 278—280°. — Nach 5std. Erhitzen von 10 g II u. 17 g Acetylendicarbonsäure (XLI)-dimethylester im Bombenrohr auf 160—170° u. fraktionierter Vakuumdest. wurde eine Hauptfraktion (Kp. 138—145° nach Rektifikation) isoliert, die durch 2std. Kochen mit 33% ig. NaOH, W. u. CH₃OH, Abdest. des CH₃OH, Ansäuern u. Ausziehen mit Ae. nach Waschen des krist. Rückstandes mit Ae. *Phthalsäure* lieferte, die mit Acetanhydrid durch Kochen in ihr *Anhydrid*, C₈H₄O₃, verwandelt wurde; Nadeln, F. 131—132°. Aus dem Waschäther der Phthalsäurefraktion wurde mit Bzl. das XLI—II-Addukt (LXXIV) gefällt, das zur Reinigung mit Essigsäureanhydrid in sein *Anhydrid*, C₁₂H₈O₃, übergeführt wurde; F. 168—170° (Bzl.). Aufspaltung mit NaOH gibt LXXIV, C₁₂H₁₀O₄, F. 158—160° (Zers.). Die Hydrierung des Anhydrids mit 3% ig. Pd-Kohle in Eisessig liefert die Verb. C₁₂H₁₄O₃, F. 154—155° (Bzl.-Ligroin, dann Cyclohexan). — LXIII gibt nach Erhitzen mit verd. NaOH bis zur Lsg., Ansäuern u. Waschen bis zur neutralen Rk. die *cis-Dicarbonsäure* C₁₄H₁₄O₄, F. 167° (Zers.), die durch Vakuumdest. wieder anhydriert werden kann. *Dimethylester*, C₁₄H₁₆O₄, F. 52—55° (Ligroin). *Diäthylester*, C₁₆H₂₀O₄, F. 57—58°. *Diisobutylester*, C₂₀H₂₆O₄, mit Isobutanol, Xylol u. sehr wenig konz. H₂SO₄, durch Kochen bis zur Beendigung der Wasserabscheidung, Zusetzen von Bzl., Waschen u. Abdest. des Lösungsm.; Ausbeute 98%; F. 52—55°. *Di-n-butylester*, C₂₀H₂₈O₄, F. 35—38°. *Diisoamylester*, C₂₂H₃₂O₄, F. 58—60°. *Imid*, C₁₂H₁₁O₂N, aus 20 g LXIII durch 5std. Erhitzen mit 20% ig. NH₄OH im Autoklaven auf 210°, Absaugen u. Waschen; Rohausbeute 12,2 g; Reinigung durch Hochvakuumsublimation, F. 251°. — Der *trans-Dicarbonsäure* C₁₃H₁₂O₄ entsteht aus 100 g *cis*-Dimethylester in CH₃OH durch 5std. Kochen mit 6 g Na in CH₃OH, Versetzen des nach Vakuumdest. erhaltenen Rückstandes mit 35% ig. NaOH u. W., 1std. Kochen u. Ansäuern mit verd. H₂SO₄; Ausbeute 90 g; F. 218° (CH₃OH-W.); leicht lösl. in CH₃OH, schwer in Chlf., umgekehrt wie die „endo-*cis*-Säure“. *Dimethylester*, C₁₄H₁₆O₄, leicht bewegliches Öl, Kp. 160—180°. — Die Hydrierung der *cis*-Dicarbonsäure mit 5% ig. Pd-Kohle sowohl bei 100 at in wss. KOH als auch bei n. Druck im gleichen Medium sowie mit pyrophorem Cr-Ni-Kontakt in wss.-methanol. KOH bei 100 at führt zu der *Tetrahydro-säure* C₁₂H₁₆O₄, F. 168° (CH₃OH-W. oder Ae.). *Anhydrid*, C₁₂H₁₄O₃, aus der Säure durch Schmelzen u. Vakuumdest.; F. 126—128°. *Imid*, C₁₂H₁₅O₂N, aus dem Anhydrid durch 6std. Erhitzen im Autoklaven mit 20% ig. NH₄OH auf 120—130°; F. 212—214°. *Dimethylester*, C₁₄H₂₀O₄, F. 60—62°. *Diäthylester*, aus der Tetrahydro-säure, A. u. H₂SO₄ in Bzl. durch azeotropes Kochen bis zur Beendigung der Wasserabscheidung u. Waschen der Benzollsg.; leichtbewegliches Öl, Kp. 177—178°. *Dibutylester*, Kp. 210°. *Methylestersäure*, durch 5std. Erhitzen der Tetrahydro-säure mit CH₃OH im Autoklaven auf 160°, Abdest. des CH₃OH u. Trocken im Vakuum; F. 95°. — Das Addukt LXIII kann mit 5% ig. Pd-Kohle in Alkali bei Unter-

brechung der Hydrierung nach Aufnahme von 1 H₂ u. Ansäuern auch zur *cis*-Dihydrosäure C₁₂H₁₄O₄ hydriert werden; F. 150° (Zers.). Die Verb. entsteht auch bei Druckhydrierung mit Cr-Ni-Kontakt (100 at). *Anhydrid*, C₁₂H₁₂O₃, durch Schmelzen, Abdest. des W. u. Dest.; F. 140—142° (Bzl.). *Dimethylester*, C₁₄H₁₈O₄, F. 28—31°. *Diäthylester*, C₁₆H₂₂O₄, leichtbewegliches Öl; Kp.₂ 164—166°. *Dibutylester*, C₂₀H₃₀O₄, leichtbewegliches Öl, Kp.₂ 188—189°. Mit 5% ig. Pd-Kohle in Alkali kann die Dihydrosäure zu Tetrahydrosäure durchhydriert werden. — *trans-Tetrahydrosäure* C₁₂H₁₆O₄, a) aus 111,9 g Dimethylester der *cis*-Verb. u. 6 g Na in CH₃OH durch 3std. Kochen, Abdest. des CH₃OH, Verseifung des Rückstandes mit verd. NaOH u. Ansäuern; Ausbeute 98 g; b) durch Hydrierung der *trans*-Dicarbonsäure aus LXIII mit 3% ig. Pd-Kohle in Alkali; F. 228—230° (CH₃OH-W.). — *trans-Dihydrosäure* C₁₂H₁₄O₄, a) durch Umlagerung des Dimethylesters der *cis*-Verb.; b) durch Hydrierung der aus LXIII gewonnenen LXIII-*trans*-Dicarbonsäure mit 0,5% ig. Pd-CaCO₃ in CH₃OH bis zur Aufnahme der theoret. Menge H₂; F. 209—211° (CH₃OH u. W.). — 20,2 g LXIII geben nach Lösen in KOH, Versetzen mit 18 g Br₂ in CH₃OH u. Ansäuern 25,7 g der *Bromlactonsäure* C₁₂H₁₁O₄Br; F. 238° (Zers.). *Monomethylester*, C₁₃H₁₃O₄Br, F. 177—178° (Chlf.-Ligroin oder verd. Essigsäure). Der Ester entsteht auch aus LXIII-*cis*-Säure in CH₃OH durch Bromierung u. Eindampfen oder aus dem *cis*-Dicarbonsäuredimethylester. *Dimethylesterdibromid*, C₁₄H₁₄O₄Br₂, aus LXIII-Dimethylester durch Bromierung in Chlf. unter Feuchtigkeitsausschluß; F. 227° (Eisessig, dann Essigester); daneben der Monomethylester der Bromlactonsäure. Dieser gibt durch Verseifung mit 14% ig. methanol. KOH die Bromlactonsäure, das LXIII-Dimethylesterbromid dagegen die *Verb.* C₁₂H₁₂O₄Br₂, F. 234—236° ohne Zers. (CH₃OH-W.). Mit konz. H₂SO₄ wird bei dieser Verseifung dagegen ein *Anhydrid* der LXIII-Dibromverb., C₁₂H₁₀O₃Br₂, gebildet, aus dem bei der alkal. Verseifung keine Bromlactonsäure entsteht. — Die *Chlorlactonsäure* C₁₂H₁₁O₄Cl wurde aus LXIII u. NaOH durch Lösen in der Hitze u. Einleiten von Cl₂ unterhalb 70° in 77,5% ig. Ausbeute erhalten; F. 240—241°; leicht lösl. in CH₃OH u. heißem W., schwer in kaltem Wasser. *Methylester*, F. 180—181°. Der LXIII-Dimethylester bildet in Chlf. mit Benzopersäure-Chlf. (11,7%) durch Waschen nach mehrstd. Stehen u. Abtreiben des Chlf. die *Oxidoverb.* C₁₄H₁₀O₅, F. 85—86° (Ac.-Pae., dann Cyclohexan). — Die aus LXIII erhaltene *cis*-Dihydrosäure kann mit HNO₃ (1,4) auf dem Wasserbad zu der *Säure* C₁₂H₁₂O₈N₂ oxydiert werden, F. 206° (Zers.); aus der Mutterlauge u. dem Waschwasser wurde die *Säure* C₁₂H₁₂O₅ isoliert; F. 249—250°. Die erste Verb. gibt einen *Methylester* C₁₃H₁₄O₅N₂, F. 177° (Ac.), die zweite den *Methylester* C₁₀H₁₄O₅, F. 144—145° (Ac.). — 17,5 g XXVI geben nach 4std. Kochen mit 10 g LXII in Bzl. 11 g des *Adduktes* LXXV, C₁₂H₁₀O₃Cl₂, aus Chlorbenzol Blättchen, F. 267 bis 268°; 10 g einer *isomeren Verb.* C₁₂H₁₀O₃Cl₂ konnten aus dem Filtrat durch Einengen gewonnen werden; aus Chlorbenzol oder Bzl. Nadeln, F. 195—196°. Das erste Addukt gibt einen *Dimethylester* C₁₄H₁₄O₃Cl₂, aus C₆H₅Cl Nadeln, F. 220°, das zweite einen *Methylester*, der aus CH₃OH in Blättchen krist.; F. 125°. — Ähnlich liefern 53 g LXXXVII mit 20 g LXII in Bzl. nach 4std. Erhitzen nur ein *Addukt* C₁₂H₁₀O₃Br₂; Ausbeute 68 g; aus C₆H₅Cl oder Bzl. Prismen, F. 205°. Die Verb. wird schon aus 35 g II in CH₂Cl₂ durch 1½ std. Zugeben von 54 g Br₂ in CH₂Cl₂ bei 0—5°, Erwärmung auf Zimmertemp., Addition von 34 g LXII u. mehrstd. Stehen erhalten; Ausbeute 72 g, nach Einengen der Mutterlauge insgesamt 107 g. — Die aus 35 g XXVI, 30 g XLI-Dimethylester u. Bzl. durch 4std. Kochen, Abdest. des Bzl. im Vakuum, Behandeln des Rückstandes mit wenig Ae. erhaltenen 35 g *Addukt* XXXIX, C₁₄H₁₄O₄Cl₂ (aus CH₃OH Tafelchen, F. 126—127°) wurden therm. gespalten: 32 g lieferten nach Erhitzen auf 180—200° zunächst 11 g *1,2-Dichlorcyclobuten*-(3) (XXXVIII), C₄H₄Cl₂, aus Ligroin Blättchen, F. 43—44°, dann als höhersd. Anteil 17 g *Phthalsäuredimethylester* (XL), C₁₀H₁₀O₄, Kp.₇₅₀ 278—280°. — Ähnlich wie XXXIX entsteht das LXXXVII—XLI-Dimethylester-Addukt (LXXXVI), C₁₄H₁₄O₄Br₂, aus CH₃OH Blättchen, F. 134—135°. Die beiden Doppelbindungen konnten durch Hydrierung mit Pd-CaCO₃-Katalysator in CH₃OH zu der *Verb.* C₁₄H₁₆O₄Br₂ bewiesen werden; aus CH₃OH sechsseitige flache Prismen, F. 148°. Die aus LXXXVI durch methanol. KOH erhaltliche freie *Säure* C₁₂H₁₀O₄Br₂ schm. bei 205—207° (verd. Essigsäure). Die wie bei XXXIX durchgeführte therm. Spaltung lieferte XL u. *1,2-Dibromcyclobuten*-(3) (LXXXVII), C₄H₂Br₂, Kp. 173—175°; n_D²⁰ 1,5948; D.²⁰ 1,9592. — XXVI—XXXIII-Addukt (XXXIV), C₁₈H₁₄O₂Cl₂, aus 175 g XXVI, 155 g XXXIII u. Bzl. durch 3std. Kochen; Gesamtausbeute 321 g; aus Bzl., Chlorbenzol oder Dichlorbenzol Nadeln, F. 221°; in Alkalien mit roter Farbe löslich. — 167 g dieses Adduktes können in CH₃OH durch 3std. Kochen mit 23 g Na in CH₃OH u. Oxydation der zunächst gebildeten Verb. XXXV durch Luftzutritt in 160 g XXXVI, C₁₈H₁₂O₂Cl₂, übergeführt werden; aus Bzl.-CH₃OH hellgelbe Blättchen, F. 170—180°; therm. instabil: Nach Erhitzen über den F. wird die Verb. wieder fest, spaltet eine Fl. ab u. schm. endgültig bei 270—280°. *Dibromid*, C₁₈H₁₂O₂Cl₂Br₂, aus 17 g XXXIV in Chlf. durch Versetzen mit 9 g Br₂ in Chlf. u. mehrstd. Stehen; Ausbeute 10,5 g;

aus C₆H₅Cl Prismen, F. 247° (Zers.). Wird die Lsg. nach der Bromierung nicht auf Zimmer-temp. gehalten, sondern 8 Stdn. auf 45° erwärmt, entstehen 1,5 g einer höherschm. Verb. C₁₅H₁₂O₂Cl₂Br₂, aus Trichlorbenzol citronengelbe flache Prismen, F. 298—300° (Zers.), die in besserer Ausbeute bei der Bromierung in fl. Br₂ erhalten wird. 66 g XXXVI lassen sich durch Erhitzen im Metallbad in 22 g XXXVIII, das abdest. wird, u. 40 g XXXVII als Rückstand zersetzen. — 1.2-Dichlor-3.4-dibromcyclobutan, C₄H₄Cl₂Br₂, aus 28 g XXXVIII u. 38 g Br₂ in CH₂Cl₂ bei Zimmertemp. ohne Kühlung; Ausbeute 43 g; Kp.₁₈ 119 bis 120°; n_D²⁰ 1,5757; D.²⁰ 2,0784. Die Weiterbromierung sowohl dieser Verb. in Eisessig als auch von XXXVIII in CCl₄ führt nach 5std. Erwärmen auf 50—60° zu 1.2-Dichlor-3.4.4.4-tetrabromcyclobutan, C₄H₂Cl₂Br₄; aus Eisessig derbe langgestreckte Prismen, F. 129°. Mit Cl₂ in Chlf. bei höchstens 40—45° lieferte XXXVIII unter Ringöffnung 1.1.2.3.4.4-Hexachlorbutan, C₄H₂Cl₆; aus Bzl. glasklare Prismen, F. 109—110°. Daneben konnte ein fl. Hexachlorbutan aus den öligen Filtraten isoliert werden; Kp.₁₀ 111°; n_D²⁰ 1,5258; D.²⁰ 1,6460. — 23,9 g XXXVIII in CH₃OH konnten nur unter Zusatz von KOH mit 10% ig., vorbehandelter Pd-Kohle unter CO₂-Kühlung bis zur Aufnahme von 3 Mol H₂ hydriert werden; aus dem Reaktionsgemisch wurden 10 cm³ Cyclobutan (XLIII), C₄H₈, herausdest.; Kp. 2—7,5°. Ohne Vorsichtsmaßregeln, bei gewöhnlicher Temp., entsteht unter Aufnahme von 4 Mol H₂ n-Butan, C₄H₁₀, Kp. — 0,1 bis 1,5°. — Durch Kochen mit CH₃COOK in Eisessig oder mit Zn-Staub in CH₃OH wird XXXVIII nicht verändert, ebenso kaum durch Benzopersäure in CHCl₃. Dagegen entstehen durch vorsichtige Behandlung mit HNO₃ (1,4) bei langsamem Erwärmen gelbe Nadelchen der Zus. C₄H₂O₄N₂Cl₂, bei denen es sich um 1.2-Dichlor-3.4-dinitrocyclobuten-(3) handeln dürfte; aus CH₃OH grünstichiggelbe Prismen, F. 127°. Aus der Mutterlauge wurde Fumarsäure (XLII) isoliert. — 1.2.3.4-Tetrabromcyclobutan, C₄H₄Br₄, aus 20 g LXXVII durch allmähliche Bromierung mit 17 g Br₂ in Chlf. bei selbständiger Temperaturerhöhung; Reinausbeute 20 g; Kp._{1,5} 110°; n_D²⁰ 1,6303; D.²⁰ 2,5673. — Mit KCN in CH₃OH führt diese Verb. nach 2std. Kochen u. Aufarbeiten mit Ac. u. W. zu einem Öl u. Kristallen, wahrscheinlich von 1.2-Dioxy-3.4-dibromcyclobutan, C₄H₂O₂Br₂; aus wenig Bzl. + PAc. Blättchen, F. 115—116°. — Die Rk. von XXVIII mit LXII in Bzl. führt zu dem LXXV analogen Addukt C₁₆H₁₀O₂; aus Bzl. + Ligroin flache Prismen, F. 130—131°. — Ähnlich gab XXVIII mit XLI-Dimethylester durch Kochen in Bzl., Abdest. des Lösungsm. u. Durchreiben des Harzes mit wenig CH₃OH das zu LXXVI analoge Addukt C₁₆H₂₀O₈, aus Bzl.-Ligroin Prismen, F. 84°. Die Hydrierung dieser Verb. mit der gleichen Menge Pd-CaCO₃-Kontakt in CH₃OH lieferte unter Aufnahme von 2 Mol H₂ LXXXVIII, C₁₈H₂₄O₈; aus Ligroin prismat. Nadeln, F. 137—138°. Dieses Hydrierungsprod. gab nach Rk. mit HNO₃ (1,4) u. mehrfachem Eindampfen das Tetracarbonsäureanhydrid LXXIX, C₁₄H₁₂O₆; aus Acetanhydrid wetzsteinförmige Kristalle, F. 353° (Zers.). Die therm. Zers. des XLI-Dimethylester-XXVIII-Adduktes durch Erhitzen bei 18 mm führt zunächst zu Prismen von 1.2-Diacetoxycyclobuten-(3), C₈H₁₀O₄, F. 99—100° (Ligroin), die sich bei längerem Stehen zers. u. dann sauer reagieren, neben XL als höhersd. Anteil. — Wird das Gemisch aus 29 g XXVIII, 2 g XXXIII u. Bzl. 6 Stdn. gekocht, das Bzl. abdest. u. das zurückbleibende Öl mit CH₃OH aufgekocht, entstehen 56 g Addukt LXXX, C₂₂H₂₀O₆; aus CH₃OH oder Essigester Prismen, F. 159—161°. Die Verb. kann in CH₃OH + Na unter Luftzutritt nach ½std. Rk. u. Verdünnen mit W. quantitativ zu dem Chinon LXXXI, C₂₂H₁₈O₆, dehydriert werden; aus Bzl.-CH₃OH gelbe Blättchen, F. 195—200° (Zers.). Bei der therm. Zers. des Addukts konnte nur XXXVII gefaßt werden. — Das XIII—LXII-Addukt (LXXXII), C₁₂H₁₀O₄, in Bzl. dargestellt, krist. als C₆H₅Cl in Nadelchen, F. 203°. Ohne Lösungsm. ist die Rk. außerordentlich heftig. Das Addukt läßt sich in CH₃OH mit vorred. Pd-CaCO₃-Katalysator unter Aufnahme von 1 Mol H₂ zu der Verb. C₁₂H₁₂O₄ hydrieren; aus Bzl. flache Prismen, F. 240—245°. — Aus 49 g XIII u. 59 g XLI-Dimethylester in Bzl. läßt sich durch 8std. Kochen, mehrstd. Erwärmen des nach Abdest. des Bzl. zurückbleibenden Öls auf dem Wasserbad u. Dest. das Addukt C₁₄H₁₄O₅ darstellen; Ausbeute 30 g; F. 103° (Bzl.). Die Verb. kann auch ohne Lösungsm. gewonnen werden. Wird das rohe, ölige Reaktionsprod. mehrere Stdn. auf 120—130° erhitzt, werden erhebliche Mengen XL bei der Dest. aufgefangen. Die Hydrierung des Adduktes mit Pd-CaCO₃ in CH₃OH führt unter Absorption von 2 H₂ zu der Verb. C₁₄H₁₈O₅, aus Ae. Nadelchen, F. 86—87°. — Aus 18 g XXVI, 11 g LXIX u. Bzl. entstehen nach 2std. Kochen 12 g rohes Addukt C₁₄H₁₂O₄Cl₂; 6 g Reinausbeute; aus Bzl. Nadeln, F. 170—185°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Oberhalb des F. beginnt Zers., dabei kann XXXVIII als Destillat isoliert werden. — Werden 500 g II 48 Stdn. im N₂-Strom gekocht u. schnell dest., gehen zunächst 281 g unverändertes II über, wonach heftiges Aufkochen eintritt u. aus dem Rückstand 113,4 g fl. II-Dimeres (LXXXIV), C₁₆H₁₆, dest. werden können; Kp.₄ 149—150°. Als Rückstand bleibt gelbes, sprödes Harz. Unter Luftzutritt bildet sich nach 24std. Kochen von II im Metallbad neben dieser fl. Verb. ein festes Dimeres, C₁₆H₁₀, F. 43—44°. In o-Dichlor-

benzol oder höhersd. KW-stoffen (Kp. > 150°) bilden sich ebenfalls beide Isomere nebeneinander. Die feste Verb. kann mit vorrod. Pd-Kohle in Eisessig unter Aufnahme von 3 H₂ zu dem KW-stoff C₁₆H₂₂ hydriert werden; Kp.₁₀ 170—190°. Die Hydrierung gelang auch in Bzl. mit Cr-Ni-Kontakt bei zunächst 100, dann 200 at. Das fl. LXXXIV nimmt bei der Red. mit 3% ig. Pd-Kohle in Eisessig dagegen nur 2 H₂ auf unter Bldg. der Verb. C₁₆H₂₀, F. 33—35°. — Einw. von CO + H₂O auf II (H. Kröber): a) 110 g II in 60 g W. liefern mit 60 g Ni(CO)₄ nach Erhitzen auf 270° unter 100 at CO-Druck, 16std. Erhitzen unter 200 at CO-Druck, Verseifen des Reaktionsgemisches mit KOH, mehrfachem Ausziehen mit Dimethyltetrahydrofuran u. Veresterung der entstandenen Säure mit CH₃OH 51% eines Gemisches, aus dem der Dimethylester der Dicarbonsäure des dimerisierten II, C₂₀H₂₄O₄, herausdest. werden konnte; Kp._{0.3} 200—205°; sehr schwer verseifbar; VZ. 333. Die entsprechende Verb. mit etwas höherem Kp. wurde aus 50 g C₁₆H₁₆ mit 25 g W. u. 25 cm³ Ni(CO)₄ in ähnlicher Weise erhalten; Ausbeute ca. 78%; Kp._{0.3} 208—212° (Liebig's Ann. Chem. 560. 1—92. 1948. Ludwigshafen/Rh., Bad. Anilin- u. Sodafabrik, Hauptlabor. NITZSCHKE. 1810

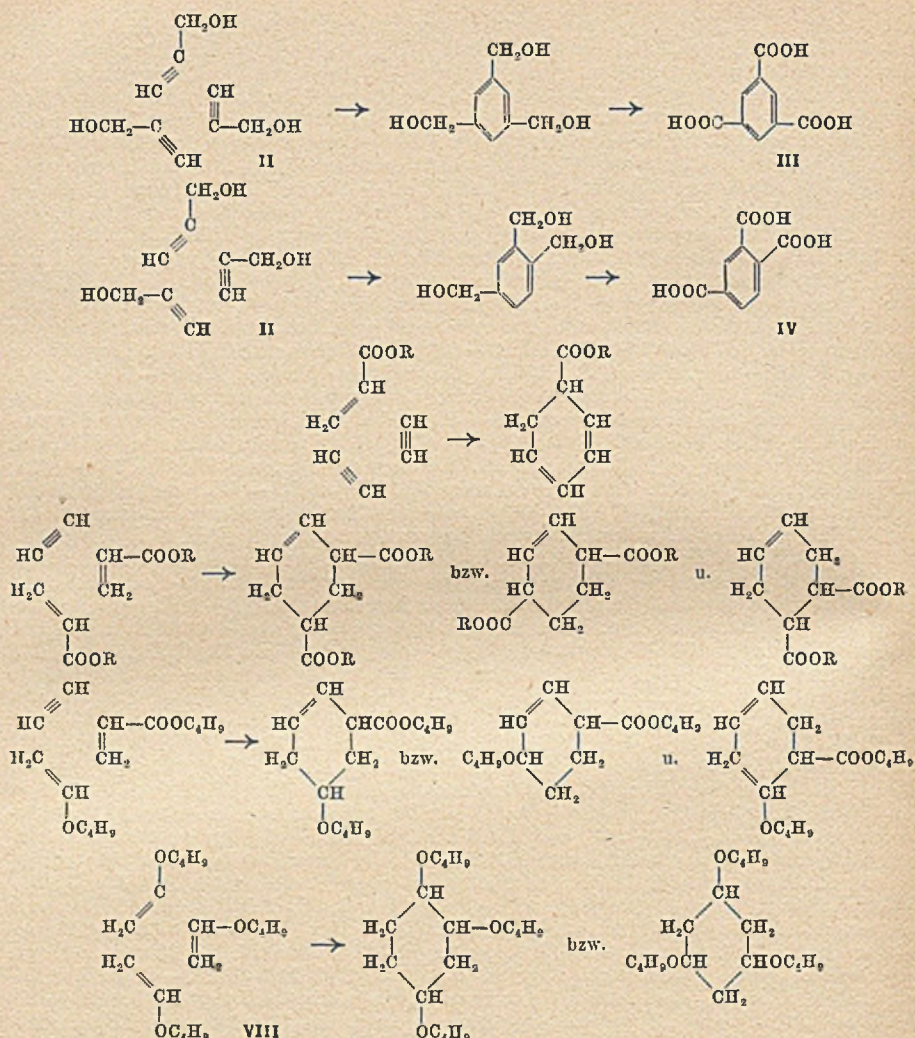
Walter Reppe, Otto Schlichting und Herbert Meister, Cyclisierende Polymerisation von Acetylen. 2. Mitt. Über die Kohlenwasserstoffe C₁₀H₁₀, C₁₂H₁₂ und Azulen. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der cyclisierenden Polymerisation von Acetylen zu Cyclooctatetraen (IV) (vgl. vorst. Ref.) werden die Verbb. C₁₀H₁₀ (I bzw. VIII) u. C₁₂H₁₂ (II) zu 5—10% als Nebenprod. gebildet, die durch chromatograph. Adsorption rein gewonnen wurden u. von denen II stets von geringen Mengen Azulen (III) begleitet war. Je höher die Temp. zur Darst. von IV gewählt wurde, umso größer war die Ausbeute an III; sie bleibt jedoch im Verhältnis zu I bzw. VIII u. II immer noch außerordentlich gering. — Die Konst. der früher als Cyclodecapentaen vermuteten u. bei der Darst. von IV unter den gewöhnlichen Bedingungen (60—90°) als orangefarbene Fl. anfallenden Verb. I konnte noch nicht aufgeklärt werden. Bei Hydrierung mit Pd-CaCO₃ nimmt sie bei Zimmertemp. unter gewöhnlichen Bedingungen 3 H₂ auf unter Bldg. des gesätt. KW-stoffes C₁₀H₁₆ (V), mit RANEY-Ni bei höherer Temp. unter Druck jedoch 5 H₂ unter Bldg. des gesätt. KW-stoffes C₁₀H₂₀ (VI), der auch aus V unter den gleichen Bedingungen zugänglich ist. Die mit KMnO₄ erhaltenen Oxydationsprod. von V u. VI wurden noch nicht näher untersucht. Mit CuCl in NH₄Cl bildet I ebenso wie IV eine feste Additionsverb., mit Maleinsäureanhydrid (VII) ein Di- u. ein Triaddukt. — Wird die Darst. von IV bei höherer Temp. (120—130°) durchgeführt, entsteht ebenfalls eine Verb. C₁₀H₁₀ (VIII), die jedoch hellgelb ist u. mit I nicht ident. sein kann, denn sie gibt nicht wie I eine Additionsverb. mit CuCl + NH₄Cl, wohl jedoch dieselben Addukte mit VII wie I. Die Hydrierung von VIII bei gewöhnlicher Temp. u. n. Druck führt zur Aufnahme von etwas weniger als 2 Mol H₂; bei Druckhydrierung entsteht auch hier ein KW-stoff C₁₀H₂₀ (IX), jedoch mit etwas anderen Eigg. als VI. Es wird vermutet, daß VIII aus zunächst entstehendem I durch Umlagerung bei der höheren Reaktionstemp. entsteht. — II, das sowohl bei niederer Temp. als auch bei höherer als gleiches Prod. gebildet wird, gibt mit Benzopersäure ein Oxyd u. liefert beim Überleiten über Pd-Kohle bei höherer Temp. im Vakuum 1,2-Dimethylnaphthalin (X). Die drucklose Hydrierung von II führt zur Aufnahme von durchschnittlich 2 Mol H₂ unter Bldg. von C₁₂H₁₆; oftmals wurde jedoch auch nur 1 H₂ aufgenommen unter Bldg. von C₁₂H₁₄. Bei der Druckhydrierung wurden wohl die KW-stoffe C₁₂H₂₀ u. C₁₂H₂₂ isoliert, nicht jedoch C₁₂H₂₄. An II ließ sich nur 1 Br₂ anlagern.

V e r s u c h e: Wurde Acetylen unter den in vorst. Ref. beschriebenen Bedingungen bei 60—70° polymerisiert, konnte nach Absaugen von Katalysator u. Cupren, Abdest. von Tetrahydrofuran, entstandenem Bzl. u. Cyclooctatetraen (IV) u. Fraktionierung des Rückstandes im Vakuum orangefelbes I gewonnen werden, das zur Entfernung geringer Mengen O-haltiger Verbb. mit der gleichen Menge Cyclohexan vermischt u. durch Al₂O₃ filtriert wurde, wobei mit dem gleichen Lösungsm. nachgewaschen wurde; I, C₁₀H₁₀, Kp. 189—190°; F. —31°; D.₂₀ 0,9310; n_D²⁰ 1,5783. Die nach Abtrennung von I aus dem ursprünglichen Rückstand erhaltene höhersd. Fraktion (Kp.₃ 80—120°) war grün bis blaugrün gefärbt u. wurde zur Abtrennung von Azulen (III) nach Zusatz von Cyclohexan mit 80% ig. H₃PO₄ ausgeschüttelt; nach Waschen der Cyclohexanlsg. bis zur Neutralität wurde wie bei I durch Al₂O₃ gereinigt; II, C₁₂H₁₂, gelb, Kp.₇₅₃ 240—241°; D.₂₀ 1,0227; n_D²⁰ 1,5885. — Nach Behandeln von 1800 g absol. Tetrahydrofuran, 100 g Äthylenoxyd u. 30 g Ni-Cyanid bei 90—100° mit Acetylen (15—20 at) wurden 140 g IV, 40 g rohes I, 25 g rohes II, 15 g Destillat vom Kp.₂ 100—120° u. braunes Harz als Rückstand erhalten; I war durch Spuren von III blaugrün, II blau gefärbt; III kann durch Lösen in PAe- u. Schütteln mit H₃PO₄ entfernt werden; Reinigung von I durch Filtration in PAe. durch Al₂O₃. — Die entsprechende Rk., jedoch bei 120—130° durchgeführt, lieferte ebenfalls höher als IV sd. Verbb.; das Destillat wurde in Ac. aufgenommen, zur Entfernung von Glykolen mit W. geschüttelt u. die äther. Lsg. entweder durch Chromatographie oder

mittels der H₃PO₄-Meth. aufgearbeitet: a) der Ätherrückstand lieferte nach Mischen mit der gleichen Menge PAe., Filtrieren durch Al₂O₃, Nachwaschen mit PAe. (wobei die einzelnen Fraktionen getrennt aufgefangen wurden) u. Beseitigen des Lösungsm. aus den ersten Fraktionen ein gelbes Öl, aus den folgenden blaue Öle bzw. krist. III, das auf Ton abgepreßt u. sublimiert wurde. Aus den gelben Fraktionen konnte durch Abkühlen mit CO₂-Aceton wenig *Naphthalin* isoliert werden, sie bestanden jedoch hauptsächlich aus VIII, die blauen aus II mit ca. 3% III. II wurde nach der H₃PO₄-Meth. rein gewonnen. b) 60 g Ätherrückstand führten in 300 cm³ PAe. + 120 cm³ H₃PO₄ nach Schütteln bis zur Entfärbung, Abtrennen der H₃PO₄-Lsg., Waschen dieser Lsg. mit PAe. u. der vereinigten Petrolätherauszüge mit NaOH u. W. u. Dest. zu 20 g VIII, C₁₀H₁₀, Kp._{6,4} 33 bis 36°; D.₄²⁰ 0,9400; n_D²⁰ 1,5790; daneben 15 g II. VIII gibt im Gegensatz zu I mit CuCl + Ammoniak keine Additionsverbindung. III, C₁₀H₈, wurde aus der H₃PO₄-Lsg. durch Zugabe von Eiswasser + Ae., Waschen der äther. Lsg. bis zur Neutralität, Abpressen des nach Dest. verbleibenden Rohprod. auf Ton u. Sublimation isoliert; Ausbeute 0,292 g; aus CH₃OH blaue Blättchen, F. 99–100°. *Trinitrobenzolol*, C₆H₃N₃O₆, rotbraune Nadeln, F. 167–168°. *Pikrat*, C₆H₁₁O₇N₃, braunviolette Nadeln, F. 144–148° (Zers.). III konnte auch mit Pikrinsäure, allerdings unter größeren Verlusten, aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch isoliert werden. — V, C₁₀H₁₀, aus I durch Hydrierung mit vorbehandeltem 2% ig. Pd-CaCO₃-Katalysator in CH₃OH bis zur Aufnahme von 3 H₂ (ca. 1 Stde.), Aufnehmen des Filtrats in Ae. u. Waschen der Lsg. mit W.; Kp. 182–183°; D.₄²⁰ 0,8601; n_D²⁰ 1,4830. Verh. wie ein ungesätt. KW-stoff. — Werden jedoch 10 g I mit 5 g RANEY-Ni in CH₃OH bei 150 at H₂ zunächst bei Zimmertemp. u. dann bei 170 bis 180° bis zum Ende der Druckabnahme hydriert, entstehen 10 g VI, C₁₀H₂₀, Kp. 185 bis 186°; D.₄²⁰ 0,8365; n_D²⁰ 1,4581. VI, das sich gesätt. verhält, entsteht auch aus V durch Druckhydrierung. — VIII nahm dagegen bei der Red. mit Pd-CaCO₃-Kontakt in CH₃OH unter gewöhnlichem Druck u. bei n. Temp. nur ca. 1,5–2 H₂ auf; das entstehende Prod. ist ungesättigt. Unter 200 at bei Anwendung von RANEY-Ni in CH₃OH bei einer Temp. von 130–140° entstand dagegen die gesätt. Verb. IX, C₁₀H₂₀, Kp.₇₅₅ 175 bis 179°; n_D²⁰ 1,4522. — Die Hydrierung von 2 g II mit 0,2 g Pt-Mohr in Eisessig lieferte nach Aufnahme von 1 H₂ 2 g C₁₂H₁₄, Kp._{9,2} 75–85°; n_D²⁰ 1,5608. Mit Pd-CaCO₃-Katalysator wurde nach Aufnahme von 2 Mol H₂ die Verb. C₁₂H₁₆ erhalten; Kp.₇₅₅ 240–241°; n_D²⁰ 1,5419. Die Druckhydrierung (150 at) von II mit RANEY-Ni in CH₃OH bei 130–140° führte zu C₁₂H₂₂; terpenartig riechendes Öl, Kp.₇₅₅ 240–241°; D.₂₀ 0,9141; n_D²⁰ 1,4913. Schließlich konnte der KW-stoff C₁₂H₂₀ erhalten werden, wenn II in CH₃OH mit RANEY-Ni bei 100 at H₂ zunächst bei Zimmertemp. bis zur Druckkonstanz u. dann bei 160° weiterhydriert wurde, Kp.₇₆₃ 240–242°; n_D²⁰ 1,4987; D.₄²⁰ 0,9221. — 2 g I geben mit 3 g Maleinsäureanhydrid (VII) durch Erhitzen auf 130–140°, Erwärmen des Auskristallisierten mit Aceton u. Absaugen 18% des in den meisten Lösungsmitteln unlös. Addukts C₁₀H₁₀·3 C₄H₂O₃; aus der Acetonmutterlauge wurde das Addukt C₁₀H₁₀·2 C₄H₂O₃ isoliert. Das erste Addukt entstand auch aus VIII in 13% ig. Ausbeute. — 18 g II liefern mit 4,5% ig. Benzopersäurelsg. in Chlf. durch mehrstd. Stehen, Ausschütteln mit verd. NaOH u. W. u. Dest. das Oxyd C₁₂H₁₀O; Rohausbeute 23 g; gelbliches Öl, Kp.₃ 110–113°. — 1,2-Dimethylnaphthalin (X), C₁₂H₁₂, entsteht aus 10 g II durch zweimaliges Überleiten über Pd-Kohle bei 225–250° u. 10 mm, Versetzen des überdest. Prod. mit Pikrinsäure in CH₃OH, Absaugen der 4 g Pikrat, Zerlegung mit verd. NaOH u. Ae., Befreiung des erhaltenen X von wenig Naphthalin durch Ausfrieren mit CO₂ u. Dest.; Kp. 255°. *Pikrat*, C₆H₁₅O₇N₃, orangefarbene Nadeln, F. 127–129°. (Liebigs Ann. Chem. 560. 93–104. 1948.)

NITZSCHE. 1810

Walter Reppe und Walter Joachim Schweckendiek, *Cyclisierende Polymerisation von Acetylen*. 3. Mitt. *Benzol, Benzolderivate und hydroaromatische Verbindungen*. (2. vgl. vorst. Ref.) Komplexverb. tert. Phosphine, Arsine u. Stibine mit Metallhalogeniden, -pseudohalogeniden oder -carbonylen, [R₃P]₂·MeX₂ bzw. [R₃P]·Ni(CO)₃ bzw. [R₃P]₂·Ni(CO)₂ (R = Alkyl oder Aryl, X = Halogen), katalysieren unter sehr milden Bedingungen die Cyclisierung von Acetylen (I) bzw. seiner *Monosubstitutionsprodd.* zu *Bzl.* bzw. *Benzolderiv.* u. die Cyclisierung von *Vinylverb.*, auch in Mischung mit Acetylenen, zu *Hydroaromaten*. Für die Cyclisierung von Acetylenen sind am besten die Triphenylphosphin-Nickelcarbonylverb. geeignet, für die von Vinylverb. Triphenylphosphin-Nickelhalogenide. — Aus *Propargylalkohol* (II) wurde nach Oxydation des Reaktionsprod. *symm. u. asymm. Benzoltricarbonsäure* (III bzw. IV), aus I *Bzl.* + *Styrol* (VII) erhalten; aus 2 Mol I + 1 Mol *Acrylsäure* (VI)-*Ester* entsteht *Δ-2,4-Dihydrobenzoesäure* (V)-*Ester*, während aus 1 Mol I u. 2 Mol VI-Ester *isomere Tetrahydrophthalisäureester* gebildet werden. Gleiche mol. Mengen VI-*Butylester* u. *Vinylbutyläther* (VIII) konnten mit I zu *isomeren Tetrahydrobutoxybenzoesäurebutylestern* cyclisiert werden, VIII allein führte zu *Hexahydrotributoxybenzolen*:



Zwar konnte die Wirkungsweise der Katalysatoren noch nicht geklärt werden, festgestellt wurde jedoch, daß es zur Entw. der Kontaktwrkg. der Komplexverb. nötig ist, die als Katalysatoren eingesetzten Verb. vor der bei 60–70° stattfindenden eigentlichen Cyclisierungs-Rk. bei 100–120° mit I unter Druck zu behandeln, andernfalls finden die Cyclisierungs-Rkk. nicht statt. Vff. nehmen an, daß dabei unter teilweise oder völligem Ersatz der R₃P-Reste durch I Nickelcarbonylacetylide oder Ni-Acetylide mit mehr oder weniger lose gebundenem I entstehen, die jedoch anders gebaut sein müssen als die in der 1. Mitt. erwähnten, bei der Cyclisierung von I entstehenden, denn sie sind nur bei I-Überdruck beständig u. verlieren ihre Wirksamkeit bei gewöhnlichem Druck durch Zerfall sehr rasch. — Die Cyclisierungs-Rkk. sind exotherm; die Katalyse wird von W., etwas weniger von A. gestört. — Die Cyclisierungskatalysatoren wurden durch Mischen der Komponenten, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. dargestellt, Ni- u. Co-Carbonylverb. am besten in Ggw. eines Lösungsm. (A.). Die Carbonylverb. können auch aus halogenhaltigen Komplexen gewonnen werden: (C₆H₅)₃P + Ni(CO)₄ → [(C₆H₅)₃P]·Ni(CO)₃ + CO; 2(C₆H₅)₃P + Ni(CO)₄ → [(C₆H₅)₃P]₂·Ni(CO)₂ + 2 CO; [(C₆H₅)₃P]₂·ZnCl₂ + Ni(CO)₄ ^{50°} → [(C₆H₅)₃P]₂·Ni(CO)₂ + ZnCl₂ + 2 CO. Fe-Carbonylverb. werden bei 150–200° gewonnen. Eine Umsetzung mit tert. Bi-Verb. gelang nicht. Metallhalogenkomplexe entstehen aus den Carbonylkomplexen mit Halogen oder Halogenwasserstoffsäuren. Einfach substituierte Ni-Carbonyle werden beim Erhitzen disproportioniert:

$2[(C_6H_5)_3P] \cdot Ni(CO)_3 \xrightarrow{123^\circ} Ni(CO)_4 + [(C_6H_5)_3P]_2 \cdot Ni(CO)_2$. Die halogenhaltigen Komplexe lagern in Lösungsmitteln durch Erhitzen Halogenwasserstoff u. Alkyl- bzw. Arylhalogenid an, in einigen Fällen sogar 2 Mol; die so entstehenden Komplexe werden auch aus R_3P , Ni-Halogenid u. quartären Phosphoniumverbb. oder aus Halogenwasserstoffsäuren, Halogenalkyl- oder -arylverbb. mit $[R_3P]_2 \cdot Ni(CO)_2$ bei höheren Temp. u. Drucken erhalten: $(C_6H_5)_3P \cdot C_4H_9Br + (C_6H_5)_3P + NiBr_2 \xrightarrow{118^\circ} [(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2 \cdot C_4H_9Br$;
 $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot Ni(CO)_2 + 3 C_4H_9Br \xrightarrow[160^\circ]{\text{Butanol}} [(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2 \cdot C_4H_9Br + 2 C_4H_9COOC_6H_5$.

Alle Komplexverbb. sind gut krist.; sie unterscheiden sich in ihren Löslichkeitseigg. u. der Beständigkeit gegenüber W.: Einfache Trialkylphosphinmetallhalogenide sind in fast allen organ. Lösungsmitteln lösl., entsprechende Triarylphosphinverbb. wenig lösl. in Ae. u. arom. Lösungsmitteln; $(C_6H_5)_3P$ -Metallcarbonylverbb. sind gut lösl. in Bzl., Toluol, Pyridin, schwer in Alkohol. Co-Carbonylkomplexe sind in fast allen organ. Lösungsmitteln unlöslich. Die Abnahme der Dipolmomente von $(C_6H_5)_3P$ über die entsprechende As- u. Sb-Verb. zum $(C_6H_5)_3Bi$ geht parallel zur Abnahme der Beständigkeit der entsprechenden Komplexverbindungen.

Versuche: $[(C_6H_5)_3P] \cdot Fe(CO)_3$, F. 203°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot Fe(CO)_3$, F. 270°. $[(C_6H_5)_3P] \cdot Ni(CO)_3$, F. 123°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot Ni(CO)_2$, F. 206–209°. $[(C_6H_5)_3P] \cdot Co(CO)_2$, F. 221°. $[(C_6H_5)_3P] \cdot Ni(CO)_3$, F. 158°. $[(C_6H_5)_3P] \cdot Fe(CO)_3 \cdot [(C_6H_5)_3Sb]$, F. 242°. $[(C_6H_5)_3As] \cdot Ni(CO)_3$, F. 105°. $[(C_6H_5)_3Sb] \cdot Ni(CO)_3$, F. 96–100°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot Ni(CO)_2$, flüssig. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2$, F. 223°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot ZnCl_2$, F. 209°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot ZnBr_2$, F. 220–221°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot CuCl$, F. 173–175°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2 \cdot C_4H_9Br$, F. 177°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2 \cdot (C_6H_5Br)_2$, F. 269–270°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiCl_2 \cdot C_4H_9Br$, F. 148–150°. $[(C_6H_5)_3P]_2 \cdot NiBr_2 \cdot 2 HBr$, F. 117–118°. — Bzl. u. Styrol (VII) aus Acetylen (I) (unter Mitarbeit von A. Magin): Nach Aufheizen von 3 g $Ni(CO)_2 \cdot [(C_6H_5)_3P]_2$ in 47 g CH_3CN in einem Edeltstahl-Schüttelautoklaven unter 10 at I u. 5 at N_2 auf 100–120°, Erniedrigen der Temp. auf 60–70° nach wenigen Min., dauerndem Nachpressen von I, Absaugen des Reaktionsgemisches unter Einschaltung einer mit CO_2 gekühlten Vorlage, Waschen der M. mit Ae. u. Dest. des Filtrats wurden 88% Bzl. u. 12% VII erhalten. — Trimerisation von Propargylalkohol (II) (K. Klager) durch tropfenweises Eintragen von 280 g wasserfreiem II in die sd. Lsg. von 20 g $Ni(CO)_2 \cdot [(C_6H_5)_3P]_2$ in Bzl., so daß die Mischung immer von selbst im Sieden bleibt, 6std. Kochen, Abdekantieren des Bzl., Lösen des Harzes in W., Dampfdest. zur Beseitigung von nicht umgesetztem II, Kochen der Lsg. mit Kohle, Abdest. des W. im Vakuum u. Dest. des in fast quantitativer Ausbeute gebildeten bräunlichgelben rohen 1.3.5- + 1.2.4-Trimethylolbenzols, $C_9H_{12}O_3$. Die benzol. Lsg. enthielt lediglich Triphenylphosphin, $C_{18}H_{15}P$, F. 80–82°. Ohne Verdünnungsmittel ist die Rk. so heftig, daß Selbsterwärmung auf über 200° u. Zers. eintritt. In A., CH_3OH oder Butanol tritt höchstens 40% ig., in Tetrahydrofuran als Lösungsm. 50–60% ig. Umsatz ein. Wss. Lsgg. von II konnten nicht polymerisiert werden. Bei der Acetylierung des Rohprod. mit Eisessig + Acetanhydrid wurden 55% der reinen Triacetylverbb., $C_{15}H_{18}O_6$, erhalten (Kp.₁ 187–188°), während die Umsetzung von ungereinigtem Trimerisat mit HBr in Eisessig nach 2tägiger Rk., Eindampfen im Vakuum, Lösen in Ae., Waschen, Abdest. des Ae., Lösen in Bzl., Eindampfen u. Umkristallisation aus Ae. (CO_2 -Kühlung) zu $\omega.\omega'.$ -Tribrommesitylen, $C_9H_6Br_3$, führte; F. 97–99°. Aus dem rohen Trimerisat konnte durch Animpfen *symm.* Trimethylolbenzol, F. 78–79° (Essigester) isoliert werden; 1.2.4-Trimethylolbenzol ist bei Zimmertemp. wahrscheinlich flüssig. 75 g rohes Trimerisat lieferten in W. nach langsamem Zugeben zu HNO_3 bei 50–60°, Erhitzen auf 100° u. Waschen der abgeschiedenen Kristalle 35 g Trimesinsäure (III); Trimylester, $C_{12}H_{12}O_6$, F. 143–144°. Aus der Oxydations-Mutterlauge wurden nach Eindampfen 51,5 g Trimellithsäure (IV) isoliert; F. 210° (Zers.). — Nach 20std. Erhitzen von 1,3 Liter Bzl., 1 Mol Acrylsäure (VI)-Butylester u. 15 g Triphenylphosphin-NiBr₂ in einem Edeltstahlautoklaven unter 5 at N_2 u. 15 at I auf 150° unter fortwährendem Nachpressen des verbrauchten I u. Dest. des filtrierten Autoklaveninhalts wurden 10 g einer bei 80°/1 mm übergehenden Fraktion erhalten, die mit alkoh. KOH verseift wurde; Δ^2 -4-Dihydrobenzoesäure (V), $C_7H_8O_2$, F. 120–121° (W.). Die Hydrierung mit Pd-CaCO₃ in CH_3OH führt unter Aufnahme von 2 Mol H_2 zu Hexahydrobenzoesäure, F. 131°. Der V-Äthylester kann auch aus 3 g $Ni(CO)_2 \cdot [(C_6H_5)_3P]_2$ in 40 g A. durch Aufheizen in einem Schüttelautoklaven unter 6 at N_2 u. 10 at I auf 90–100° bei mehrmaligem Nachpressen von I, Erkalten, Entsäugen, Zugeben von 20 g VI-Äthylester, Erwärmen auf 80° unter Schütteln bei 6 at N_2 u. 10 at I, Nachpressen von I bis zur Gesamtaufnahme von 80 at (I:VI-Ester = 2:1), Erkalten, Absaugen u. Dest. gewonnen werden; Ausbeute 23 g; Kp.₁₄ 103–106°. — 50 g VI-Äthylester führen mit 3 g $CuCl \cdot [(C_6H_5)_3P]_2$ nach Erhitzen auf 145° unter 5 at N_2 u. 10 at I, Ergänzen des I durch Nachpressen, Versetzen des Reaktionsgemisches mit Ae. u. Filtration neben anderen Prodd. wahrscheinlich zu isomeren Tetrahydrophthalsäureestern; Ausbeute 24,5 g Roh-

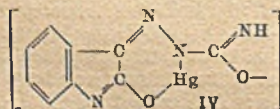
prod.; Kp.₁₄ 120—190; VZ. ca. 500. — Ähnlich gaben 256 g VI-Butylester u. 300 g Vinylbutyläther (VIII) in 1,3 Liter Bzl. mit 20 g Triphenylphosphin-NiBr₂ unter 5 at N₂ u. 10 at I bei 160° 50 g Acetaldehyddibutylacetal (IX) neben 80 g des Gemisches der Butylester isomerer Butoxytetrahydrobenzoesäuren, C₁₅H₂₀O₃, Kp._{0,6} 120° (VZ. 215) u. (wenig) Kp._{0,6} 160°. Deren Verseifung mit alkoh. KOH lieferte aus der ersten Fraktion die entsprechende Tetrahydrobutoxybenzoesäure, C₁₁H₁₆O₃, Kp._{0,8} 125°, SZ. 275, die Hydrierung unter 200 at H₂ in Ggw. von RANEY-Ni bei 120° Butoxyhexahydrobenzoesäurebutylester, C₁₅H₂₄O₃, Kp._{0,6} 109°. Wird statt Bzl. IX als Lösungsmittel verwendet, kann die Ausbeute auf 50% (bezogen auf VI-Ester) erhöht werden. — Nach 8std. Erhitzen von 1500 g VIII in 2000 g IX unter Zusatz von 30 g Triphenylphosphin-NiBr₂ auf 160° im Autoklaven u. Vakuumdest. wurden neben 150 g Butanol u. etwas eingesetztem Acetal 660 g einer Fraktion vom Kp._{0,8} 110—160° erhalten, die durch weitere mehrmalige Dest. in eine aus 1 Mol IX u. 1 Mol VIII entstandene Verb. C₁₀H₃O₂, Kp.₂ 110—120°, die mit konz. H₂SO₄ CH₃CHO abspaltet, u. gesätt., trimere VIII-Verbb., C₁₈H₃₆O₃, zerlegt wurde. (Liebig's Ann. Chem. 560. 104—06. 1948.) NITZSCHKE, 1810

Robert H. Cundiff und Reodus Ray Estes, *Sulfonamide der Thiophenreihe*. 1. Mitt. *Sulfonamide von 2-Chlorthiophen*. (Alle FF. korr.) 5-Chlor-2-thiophensulfonamid (I), C₄H₃O₂·NClS₂, durch 1/4 std. Erhitzen eines Gemisches von 5-Chlor-2-thiophensulfonylchlorid (II) u. überschüssigem, trockenem (NH₄)₂CO₃, Ausäthern nach Zugabe von wenig W., F. 113,5° (W.); 57% (Ausbeute). — *N-Chlor-5-chlor-2-thiophensulfonamid-Na-Salz*, C₄H₂O₂NCl₂·S₂Na·3 H₂O, aus I, 5,25% ig. NaOCl u. gesätt. NaCl-Lsg.; filtrieren, waschen mit gesätt. Salzlsg. u. Extrahieren mit absol. Ac.; F. 124,5° (Zers.); 71%. — *N-Methyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₅H₆O₂NClS₂, aus Methylamin u. II in Ae.; nach Filtration wurde die äther. Lsg. mit verd. HCl gewaschen, das Lösungsm. verdampft u. der Rückstand in Skellysolve A gelöst; F. 44° (CH₃OH + W.); 33%. — Ebenso wurden dargestellt: *N-Äthyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₆H₈O₂NClS₂, Darst. in Benzollsg.; F. 52° (A. + W.); 33%. — *N-Propyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₇H₁₀O₂NClS₂, F. 14°; 9%. — *N-[1-Methyläthyl]-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₈H₁₀O₂NClS₂, F. 41°; 18%. — *N-Butyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₈H₁₂O₂NClS₂, F. 19°; 22%. — *N-Amyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₉H₁₄O₂NClS₂, F. 32°; 31%. — *N-Hexyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₁₀H₁₆O₂NClS₂, F. 47° (A. + W.); 42%. — *N-Heptyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₁₁H₁₈O₂NClS₂, F. 46°; 46%. — *N-Phenyl-5-chlor-2-thiophensulfonamid*, C₁₀H₈O₂NClS₂, F. 83° (50% ig. A.); 28%. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1424—25. März 1950. Lexington, Univ. of Kentucky.)

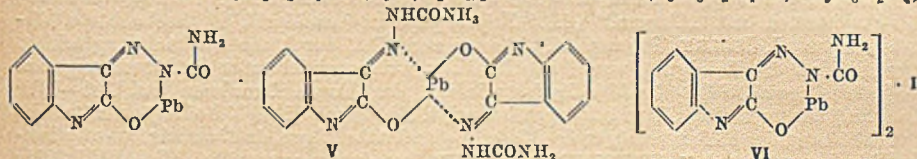
HILDEGARD BAGANZ, 3071

V. Hovorka und Z. Holzbecher, *Metallsalze der β-Semicarbazone des Isatins und seiner Derivate*. Im Rahmen von Unterr. über das Verh. von Isalinderiv. gegenüber Metallsalzen u. die mögliche Anwendung in der analyt. Chemie untersuchen Vff. die Bldg. von Salzen der β-Semicarbazone von Isatin (I), *N-Methylisatin* (II) u. *N-Benzylisatin* (III).

Versuche: Die Semicarbazone wurden aus A. oder Aceton umkrist.; ihre Löslichkeit in A. nimmt in der Reihenfolge I > II > III ab. Zur Umsetzung mit Metallsalzen wurde einerseits die 0,5% ig. alkoh. Lsg., andererseits eine 1% ig. wss.-alkoh. Lsg. verwendet. Die Lsg. wurde im Überschub zur 5% ig. Lsg. des betreffenden Metallsalzes gegeben. Die erhaltenen Salze erwiesen sich in den meisten Fällen als unlösl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, so daß sie nicht umzukrist. sind. — Bei I wurde eine 0,5% ig. Lsg. in 90% ig. A. u. eine 1% ig. Lsg. in 35% ig. A. + 2 g NaOH/Liter verwendet. Mit den Nitraten von Ag⁺, Hg₂²⁺, Hg⁺ u. Bi³⁺ entstehen mit der neutralen I-Lsg. orange- oder gelbe Ndd., von denen die des Hg₂²⁺ u. Hg⁺ in verd. Säuren schwer lösl., die des Bi³⁺ u. Ag⁺ leicht lösl. sind; das Ag-Salz ist auch in NH₄OH löslich. Mit Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, UO₂²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ u. Mg-Salz gibt die alkoh. I-Lsg. keine Fällungen, auch nicht nach Pufferung mit CH₃COONa. Alkal. I führt mit Ag⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Hg²⁺ u. Bi-Salz zu orangefarbenen bis braunen Ndd., mit Hg₂²⁺ entsteht eine braungrüne Fällung; ferner geben Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ u. Zn-Salz gelbe bis braune Fällungen, die im Überschub des Reagens unter Komplexsalzbdg. lösl. sind. Fe²⁺ gibt mit alkal. I einen dunkelbraunen Nd., der nach der Filtration rostbraun ist. Ca²⁺, Sr²⁺ u. Ba-Salz liefern, manchmal erst nach Stdn., mit alkal. I eine gelbe Fällung. Ce³⁺, Zr⁴⁺ u. Th-Salz geben nur orange bis braune Lsgg., jedoch keine Fällungen. Analysiert wurden die Salze mit Hg²⁺, Pb²⁺, Tl⁺, Sr²⁺ u. Ba²⁺. — Das Hg²⁺-Salz wurde aus 300 cm³ 0,3% ig. Hg-Nitratlsg. durch Zugabe von 80 cm³ 0,5% ig. alkoh. I-Lsg. u. 30 cm³ 10% ig. CH₃COONa-Lsg. bei 80° gefällt; Trocknen bei 70° im Vakuumexsiccator führt zu orangefarbenem Pulver; unlösl. in A., Aceton, CS₂, Ae., Bzl., Chlf., CCl₄ u. heißem Wasser. Analyse durch Lösen in HCl oder wss. KCN u. Ausfällen von HgS. Das Salz hat die Zus. (C₉H₆O₂N₄)₂Hg₂; ihm wird die Konst. IV zugesprochen. — Das Tl-Salz, gefällt aus 1% ig. Tl-Sulfatlsg. mit 1% ig.



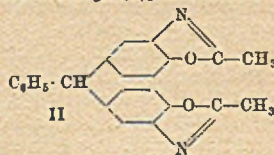
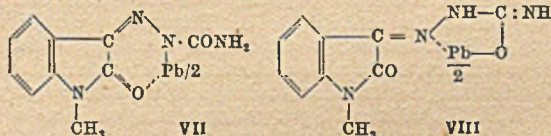
alkal.-alkoh.-I-Lsg., ist gelb u. schwer lösl. in heißem W., etwas lösl. in A.; es wurde aus ammoniakal. Lsg. nach Oxydation mit H₂O₂ in der Hitze als Ti₂CrO₄ analysiert u. hat die Zus. C₉H₇O₂N₄·Ti. — Ähnlich wurde die orangefarbene *Sr-Verb.* hergestellt u. nach dem Calczinieren als SrSO₄ bestimmt; sie hat die Zus. (C₉H₇O₂N₄)₂Sr. — Das ebenfalls mit alkal. I gefällte *Ba-Salz*, (C₉H₇O₂N₄)₂Ba, wurde als BaSO₄ bestimmt. — Ti-, Ba- u. Sr-Verb. werden, wie ihre relativ gute Löslichkeit in W. vermuten läßt, n. Isatinsalze sein, in denen das Metall dem cycl. N-Atom bzw. dem enolierten O-Atom in 2-Stellung zugeordnet ist. — Das *Pb-Salz*, dargestellt aus sehr verd. Pb-Nitratlsg. bei 80° mit 0,5% ig. alkoh. I-Lsg. u. 2,5% ig. NH₄OH, ist fast unlösl. in heißem W., Amylalkohol, A., CH₃OH, Essigester, Aceton, CCl₄, Bzl., Cyclohexan, Tetralin, Chlf., Ae. u. CS₂; Pb wurde als PbSO₄ ausgewogen. Das Salz hat die Zus. (C₉H₇O₂N₄)₂Pb₂·(C₆H₅O₂N₄), wofür die Konstitutionen V, C₉H₇O₂N₄Pb·(C₉H₇O₂N₄)₂Pb, u. VI, 2 (C₉H₇O₂N₄Pb)·C₆H₅O₂N₄,



möglich sind. — II wurde als Lsg. von 10 g mit 2,25 g NaOH in 1 Liter 50% ig. A. angewendet. Mit Salzen von Ag, Hg⁺⁺ u. Pb entstehen orangefarbene oder gelbe Ndd., die sich in verd. Säuren unter Abscheidung von II lösen; Hg₂⁺⁺ gibt eine schmutzgrüne Fällung. Cu-, Cd-, Ni-, Co-, Mn-, Zn- u. Fe⁺⁺-Salz geben grüne bis braune Ndd., die sich im Überschuß von II-Lsg. nicht lösen u. ebenfalls mit verd. Säuren II wieder abscheiden. Mit Ausnahme von Mn- u. Fe⁺⁺-Salz sind die erhaltenen Salze in NH₄OH löslich. Sr- u. Ba-Salz führen zu gelben Ndd., ebenfalls Ca⁺⁺ nach einiger Zeit. Reine II-Salze konnten nicht isoliert werden, da die in der Hitze erzeugten Fällungen immer noch Metall eingeschlossen, vermutlich durch geringe Zers. gebildet, u. wegen der schlechten Löslichkeitsverhältnisse nicht umkryst. werden konnten. — Am reinsten wurde das *Pb-Salz* isoliert, das in A., Aceton, Ae., Chlf., Bzl., CS₂ unlösl., in heißem W. so gut wie unlösl. ist. Es hat, wie durch Best. als PbSO₄ festgestellt wurde, die Zus. (C₁₀H₉O₂N₄)₂Pb, wofür die Konstitutionen VII oder VIII in Frage kommen. — Als Reagens wurden 10 g III + 2 g NaOH in 1 Liter 60% ig. A. verwendet. Mit Ag⁺, Hg₂⁺⁺, Hg⁺⁺, Pb⁺⁺ u. Tl⁺ entstehen braune oder gelbe bis orangefarbene Ndd., die sich in Säure wieder zers., nur das Ag-Salz ist in NH₄OH löslich. Mit Cu-, Cd-, Ni-, Co-, Zn-, Mn- u. Fe⁺⁺-Salz werden gelbe, braune oder braungrüne Fällungen gebildet, die sich ebenfalls in verd. Säuren wieder zers. u. mit Ausnahme des mit Fe u. Mn erhaltenen III-Salzes lösl. sind; das Zn-Salz ist auch in NaOH löslich. Die gelben Ca-, Sr- u. Ba-Salze sind durch Säuren sehr leicht zersetzbar. — Das in der Hitze gefällte gelbe *Mn-Salz*, das in Amylalkohol wenig, in CH₃OH, A., Aceton, CS₂, Bzl., Chlf. u. heißem W. unlösl. ist, wurde als Mn₃O₄ bestimmt; es hat die Zus. (C₁₆H₁₃O₂N₄)₂Mn. — Ebenso hat das als PbSO₄ quantitativ bestimmte *Pb-Salz* die Zus. (C₁₆H₁₃O₂N₄)₂Pb. Beiden Vertretern muß daher ebenfalls die zu VII oder VIII analoge Konst. zukommen. — Der charakterist. Unterschied zwischen den Metallsalzen von I u. denen von II u. III, die am heterocycl. N substituiert sind, ist, daß die Cu-, Cd-, Ni-, Co- u. Zn-Salze von II u. III in überschüssigem Reagens nicht lösl. sind, wohl jedoch die entsprechenden Salze von I, was nur der unsubstituierten >NH-Gruppe zugeschrieben werden kann. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 14, 186—200. 1949. Prag, Ecole Polytechnique tchèque, Inst. de Chim. analyt. I.) NITZSCHKE. 3091

Lucas C. Galatis, *o-Aminophenolderivate*. Die Richtigkeit der früher (C. 1939, I. 1964) geäußerten Vermutung, wonach beim Erhitzen von 3,3'-Diacetylamino-4,4'-dioxytriphenylmethan (I) die entsprechende Anhydrobasc Phenyl-bis-[2-methylbenzoxazolyl-(5)]-methan entsteht, wird bewiesen durch Überführen von II in das auch aus I erhaltene Phenyl-bis-[3-amino-4-oxyphenyl]-methan (IV). Außerdem wird gefunden, daß bei tieferer Temp. nur 1 Mol W. austritt unter Bldg. des entsprechenden Semianhydrids (III).

Versuche: 3,3'-Diacetylamino-4,4'-dioxytriphenylmethan (I), aus Acetylamino-phenol in konz. HCl u. Benzaldehyd u. Hydrolyse des Hydrochlorids nach zwei Wochen; Reinigung durch Auskochen mit A. oder Aceton, 75—80% Ausbeute. — Phenyl-bis-[2-methylbenzoxazolyl-(5)]-methan (II), C₂₃H₁₈O₂N₂, aus I durch 1,5std. Erhitzen auf 275° bei 10 mm

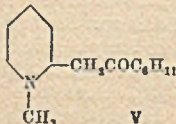


Hg. Extraktion des Reaktionsprod. mit sd. Ligroin, Dest. bei 1—2 mm u. 250° gibt durchsichtiges Harz, das mit HgCl₂ in 5% alkoh. Lsg. krist. Nd. bildet: C₂₃H₁₈O₂N₂·HgCl₂, F. 182°; mit FeCl₃ fällt ein blaßgelber, amorpher Niederschlag. — *Phenyl-[3-acetylamino-4-oxyphenyl]-[2-methylbenzoxazolyl-(5)]-methan (III)*, C₂₃H₂₀O₃N₂, aus I durch 2std. Erhitzen auf 230° bei 10 mm Hg, weißes, krist. Pulver aus sd. Bzl., F. 190—191°; mit FeCl₃ blaßgelber, amorpher Niederschlag. — *Phenyl-bis-[3-amino-4-oxyphenyl]-methan (IV)*, aus I oder II durch Erhitzen mit 25% ig. HCl; *Bis-benzylidenderiv.*, C₃₃H₂₆O₂N₂, aus IV mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad, aus Bzl. u. Ligroin blaßgelbe Kristalle, F. 183°. (J. org. Chemistry 15, 333—36. März 1950. Salamis, Griechenland, Labor. of the Royal Hellenic Navy.) F. FISCHER. 3122

Elsie Atkinson, Samuel Melvin und Sidney W. Fox, *Einige Eigenschaften von 2.3.5-Triphenyltetrazoliumchlorid und mehreren Jodderivaten*. Bei der Durchführung von Keimfähigkeitstesten mit „Tetrazol“ (2.3.5-Triphenyltetrazoliumchlorid, I) beobachtete Abweichungen (J. ISELEY, Privatmitt.) können zum Teil durch die Beobachtung erklärt werden, daß die Reinigung von I aus HCl-Lsg. bei anschließender Lufttrocknung das Di-[tetrazoliumchlorid]-hydrochloridhydrat liefert, das durch Trocknen bei 105—110° (5 Stdn.) wieder in das Chlorid übergeführt wird. Die durch die HCl bedingte zusätzliche Acidität kann das Färbvermögen des Materials beeinträchtigen, da diese Eig. pH-empfindlich ist. I wurde nach V. PECHMANN u. RUNGE (Ber. dtseh. chem. Ges. 27, [1894.] 2928) hergestellt, doch wurde an Stelle von Isoamylnitrit Butylnitrit verwendet. Wird I (F. 243° [Zers.]) in 10 (Teile) warmem W. gelöst, mit 3 konz. HCl gefällt u. an der Luft getrocknet, so werden seidenartige Nadeln vom F. 180° der Zus. (C₁₉H₁₅N₄Cl)₂·HCl·H₂O erhalten, die durch Trocknen bei 105—110° oder durch Lösen in A. u. Ausfällen mit Ae. in I übergehen. Schnelleres u. intensiveres Färbvermögen als I zeigen dessen Jodderiv. (FOX u. ATKINSON, unveröffentlicht). Kornkeimfähigkeitsteste ergaben, daß die gleiche Färbung, wie sie von I in 30 Min. erzeugt wird, von 2.5-Diphenyl-3-[p-jodphenyl]-tetrazoliumchlorid (II) in 15 Min., von 2.3-Di-[p-jodphenyl]-5-phenyltetrazoliumchlorid (III) in 10 Min. u. von 2-[p-Jodphenyl]-3-[p-nitrophenyl]-5-phenyltetrazoliumchlorid (IV) bereits in 4 Min. erreicht wird. Antärbungsvers. von Schnitten von Sonnenblumenstengeln mit durch Phytonomas tumefaciens hervorgerufenem Tumor werden beschrieben. I gibt bei Red. eine blaß- bis karminrote, II eine rote, III eine violettrote u. IV eine bräunliche Färbung. Durch starkes reflektiertes Sonnenlicht sind die Tetrazoliumsalze in Ggw. einiger Medien photoreduzierbar, in Ggw. anderer jedoch nicht. Wurde Sonnenblumentumorgewebe auf I-haltigem Agar ernährt, so wurde das farblose Medium bei Einw. von Sonnenlicht mit photograph. Geschwindigkeit karminrot; ein ähnliches Verh. zeigten auch I-Lsgg. in Ggw. von KH₂PO₄ + K₂HPO₄, während Ggw. geringer Mengen Riboflavin die Red. verhindert. Die photochem. Schwelle für diese Photored. scheint bei ca. 450 mμ zu liegen. (Science [New York] 111, 385—87. 14/4. 1950. Ames, Iowa State Coll.) CORTE. 3154

D. R. Howton und D. R. V. Golding, *Vom α-Phenacylpiperidin abgeleitete Reduktionsprodukte*. α-Phenacylpiperidin (I) wird durch Zufügen von α-Picolin u. Äthylbenzoat zu einer Lsg. von Kaliumamid in fl. NH₃ dargestellt. Katalyt. Red. von I mit PtO₂ oder RANEY-Ni ergab zwei rac. Formen von 2-[β-Oxy-β-phenyläthyl]-piperidin (II), entsprechend wurde aus I-Brommethylal (III) 1-Methyl-2-phenacylpiperidin (IV) erhalten, daneben bei fortgesetzter Red. eine zweite Verb., wahrscheinlich V. Red. von IV mit Al-Isopropylat führte zu verschied. Prodd., u. a. Phenylmethylcarbinol u. wahrscheinlich 1-Methyl-2-[β-oxypropyl]-piperidin.

Versuche (FF. korr.): α-Phenacylpiperidin (I), zu KNH₂ in fl. NH₃ in Ggw. von FeCl₃ unter Rühren α-Picolin u. dann Äthylbenzoat zugeben, die ziegelrote Suspension, die nach 20 Min. Rühren gelb wird, mit Ae. verdünnen u. nach weiteren 6 Stdn. NH₃Cl zusetzen. Aus der dunkelgrünen organ. Schicht wurde I abgetrennt u. über das Hydrobromid gereinigt, aus Isopropyläther-A. rhomb. Plättchen, F. 157,2—157,9°; 44% (Ausbeute). Freies I, gelbe Nadeln aus n-Hexan-Ae., F. 59,1—60,7°, schnelle Zers. beim Stehen. I-Oxim, F. 116°. I-Pikrat, aus Acetonitril gelbe rechteckige Stäbchen, F. 181,8—182,3°. Die UV-Spektren von I in n-Hexan u. in A. sowie von I-Hydrobromid in W. werden angegeben. — 2-[β-Oxy-β-phenyläthyl]-piperidin (II), C₁₃H₁₉ON: Hydrierung von 27,7 g I-Hydrobromid mit PtO₂ bei Raumtemp. unter n. Druck während 31 Stdn. gab nach Aufarbeitung 7,4 g α-II-Hydrobromid, aus Aceton-A. dünne Blättchen, F. 156,4—157,0°, u. 4,2 hygroskop. Hydrobromidgemisch. α-II, aus Ligroin-Isopropyläther Stäbchen, F. 112—112,5°. β-II, aus dem hygroskop. Hydrobromidgemisch, aus PaE. Plättchen, F. 97,8—98,5°. Die Pikrate beider Formen waren Öle. Behandlung von β-II mit 48% ig. HBr unter gelinden Bedingungen führte zum Ersatz der OH-Gruppe, Verb. C₁₃H₁₈NBr·HBr, Plättchen aus A.-W., F. 186—187° (Zers.). Hydrierung von I in Ggw. von RANEY-Ni



gab ebenfalls α -II u. β -II. — α -Phenacylpyridinbrommethylat (III), C₁₄H₁₄ONBr, aus I u. Methylbromid in A. während 7 Tagen bei Raumtemp., aus A. Plättchen, F. 214—214,2° (Zers.); 74%. — 1-Methyl-2-phenacylpiperidin (IV), C₁₄H₁₉ON, durch Hydrierung von III in CH₃OH in Ggw. von PtO₂ während 21 Min. bei Raumtemp. unter n. Druck, blaßgelbes Öl, Kp. 124°; 93%. Hydrobromid, C₁₄H₂₀ONBr, aus A.—Aceton (1:1), F. 148,8—149,4°. Hydrochlorid, C₁₄H₂₀ONCl, aus A. bei Zugabe von 10 Vol. Ac., Mikronadeln, F. 172—173° (Zers.). Pikrat, C₂₀H₂₂O₈N₄, aus A.—Acetonitril, F. 159,2—159,4°. Saures Oxalat, C₁₄H₁₉ON·C₂H₂O₄, Nadelbüschel aus Isopropyläther—A., F. 131—133°. 2,4-Dinitrophenylhydrazon, orangefarbene Blätter aus Isopropyläther—Acetonitril, F. 138,1—138,6°; Hydrobromid, F. 234—240° (Zers.). — Hydrierung von III in Methanol wie vorst. während 7 Stdn. gab ebenfalls IV, 28%, u. daneben V, C₁₄H₂₅ON, Kp._{1.5} 127—132°; 20%. Pikrat, C₁₄H₂₅ON·C₆H₅O₇N₃, aus Methanol—Acetonitril, F. 131,4—131,8°. Jodmethylat, C₁₄H₂₅ON·CH₃J, aus Äthylacetat—A. Tafelchen, F. 163,1—163,5° (sintert ab 159°). — Die Red. von IV mit Al-Isopropylat in Isopropanol während 7 Stdn. unter Rückfluß ergab Phenylmethylcarbinol, Kp.₁₃ 94°; 42%; α -Naphthylurethan, Nadeln aus Ligroin—Isopropyläther, F. 105,6 bis 106°, u. 1-Methyl-2-[β -oxypropyl]-piperidin (?) als Gemisch der Racemate; 15%. Jodmethylat, C₁₀H₂₂ONJ, F. 150—165° (trübe, klar bei 175°). (J. org. Chemistry 15. 1—7. Jan. 1950. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. of Chem.)

STEIN. 3221

Henry Gilman und Mary Alys Plunkett, Einige Dialkylaminoalkylmercaptochinoline. Im Zusammenhang mit Unters. über die pharmakolog. Wrkg. gewisser Mercaptochinoline wurde eine Anzahl von Dialkylaminoalkylmercaptochinolen durch Kondensation von Chlorchinolinen mit Na-Alkylmercaptiden oder von Na-Chinolylmercaptiden mit Alkylchloriden dargestellt. Als Lösungsm. für die Rkk. mit Chlorchinolen erwies sich absol. A. geeignet, 2-Chlor-6-methoxy-4-methylchinolin wurde in sd. Methylcellosolve kondensiert, während die Rkk. der Chinolylmercaptide in einer Mischung aus Äthylenglykol u. Methylcellosolve (1:1) vorgenommen wurden. Für die Darst. von 6-Methoxy-2-[β -diäthylaminoäthylmercapto]-chinolin lassen sich sowohl das Chinolyl- als auch das Alkylmercaptid verwenden. 6-Methoxy-2-[γ -diäthylaminopropylmercapto]-4-methylchinolin wurde erhalten durch Einw. von überschüssigem Na-Äthylat auf eine Mischung von γ -Diäthylamino-propylisothiuroniumchloridhydrochlorid u. 2-Chlor-6-methoxy-4-methylchinolin in Methylcellosolve oder aus dem Alkylmercaptid u. dem Chlorchinolin. Die Mercaptochinoline wurden als Hydrochloride isoliert. Über die pharmakol. Wrkg. der beschriebenen Verbb. gegen Malaria erzeugende Plasmodien wird an anderer Stelle berichtet.

Versuche: 2-Mercapto-6-methoxychinolin, C₁₀H₉ONS, beim Kochen von 2-Chlor-6-methoxychinolin mit KSH in absol. A. (15 Stdn.), Kristalle aus absol. A., F. 185—187°; 33% (Ausbeute). — 2-[β -Diäthylaminoäthylmercapto]-chinolinhydrochlorid, C₁₆H₂₀N₂S·HCl, F. 192—193°; 64%. — 2-[γ -Diäthylaminopropylmercapto]-chinolinhydrochlorid, C₁₆H₂₂N₂S·HCl, F. 141—142°; 50%. — 2-[β -Diäthylaminoäthylmercapto]-4-methylchinolinidihydrochlorid, C₁₆H₂₂N₂S·2HCl, F. 216—217°; 43%. — 2-[γ -Diäthylaminopropylmercapto]-4-methylchinolinidihydrochlorid, C₁₇H₂₄N₂S·2HCl, F. 199—200°; 60%. — 2-[β -Diäthylaminoäthylmercapto]-6-methoxychinolinidihydrochlorid, C₁₆H₂₂ON₂S, F. 168—170°; 33%. — 2-[β -Piperidinoäthylmercapto]-4-methylchinolin, C₁₇H₂₂N₂S, F. 75—76°; 40%. — 2-[β -Morpholinoäthylmercapto]-4-methylchinolin, C₁₆H₂₀ON₂S, F. 85—85,5°; 40%. — 2-[γ -Diäthylaminopropylmercapto]-6-methoxy-4-methylchinolinhydrochlorid, C₁₈H₂₆ON₂S·HCl, F. 200—201°; 50%. — 2-[β -Diäthylaminoäthylmercapto]-chinolincarbonsäure-(4)-hydrochlorid, C₁₆H₂₀O₃N₂S·HCl, F. 240—242°; 70%. — 4-[β -Diäthylaminoäthylmercapto]-6-methoxychinolinidihydrochlorid, C₁₆H₂₂ON₂S·2HCl, F. 219—220°; 23%. — 7-Chlor-4-[β -diäthylaminoäthylmercapto]-chinolinidihydrochlorid, C₁₇H₁₉N₂ClS·2HCl, F. 236 bis 238°; 75%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3667—68. Nov. 1949. Ames, Io., Chem. Labor. of Iowa State Coll.)

HILLGER. 3221

J. H. Burckhalter, H. A. DeWald und F. H. Tendick, Eine weitere Synthese des Camochins. 7-Chlor-4-[4'-oxyanilino]-chinolin, C₁₅H₁₁ON₂Cl, aus dem Hydrochlorid (BURCKHALTER u. Mitarbeiter, C. 1948. II. 603) u. überschüssigem NH₃, Kristalle aus A., F. 254—256°; 95 bis 100% (Ausbeute). — 4-[7'-Chlorchinolyl-(4')-amino]- α -diäthylamino-o-kresol, Camochin (I), beim Kochen von vorst. Verb. mit 95% ig. Paraformaldehyd u. 9fachem Überschuß von Diäthylamin in Isopropylalkohol (8 Stdn.), schwach cremefarbene Kristalle, F. 200—205° (Zers.); 84%; Dihydrochloridmonohydrat, gelbe Kristalle, F. 179—183° (95—99%). (J. Amer. chem. Soc. 72. 1024—25. Febr. 1950. Detroit 32, Mich., Res. Laborr. Parke, Davis and Co.)

HILLGER. 3221

Z. Buděšinský, Über einige neue Derivate von 2-Methylpyrimidin. VI. stellt aus Mucobrom(I)- bzw. Mucochlorsäure (II) u. Acetamidin (III) in 4- u. 5-Stellung substituierte

2-Methylpyrimidine dar. Die Rk. verläuft am besten in absol. A. mit 3 Mol III bei 40 bis 50° (Verwendung von I) bzw. 50–60° (Verwendung von II). Statt 3 Mol III pro Mol I bzw. II können auch 2 Mol C₂H₅ONa u. 1 Mol III eingesetzt werden. Die so erhaltenen, beim F. decarboxylierbaren *2-Methyl-5-halogenpyrimidin-4-carbonsäuren* sind stark sauer u. bilden in W. lösl. Salze; farblos werden sie nur bei Kristallisation aus verd. HNO₃ oder bei Verseifung ihrer Ester erhalten; im allg. fallen sie, vermutlich durch Nebenprodd., die auch durch chromatograph. Adsorption beseitigt werden können, gelb an. Mit konz. HNO₃ führen sie zu *5-Halogenpyrimidin-2,4-dicarbonensäuren*. — Es werden ferner die *Ester* u. aus diesen oder aus den Chloriden die *Amide* gewonnen; aus letzteren werden die *Nitrile* dargestellt. Die Amide lassen sich ferner nach HOFMANN zu *Aminen* abbauen, in denen die in 5-Stellung befindlichen Halogenatome trotz Anwendung verschied. Versuchsbedingungen nicht durch —CN ersetzbar sind. — *2-Methyl-5-aminopyrimidin-4-carbonsäure* wurde aus der 5-Bromverb. (IV) dargestellt; die Aminogruppe konnte nach SANDMEYER nicht durch —CN ersetzt werden. Br ließ sich in IV ebenfalls nicht durch —CN ersetzen, da dazu Temp. über 150° nötig sind, bei denen Decarboxylierung eintritt.

Versuche: *2-Methyl-5-brompyrimidin-4-carbonsäure* (IV), C₆H₇O₂N₂Br, aus Na in A. durch Zugabe zu Acetamidin(III)-Hydrochlorid bei 40° u. schnelle Addition von Mucobromsäure (I) unter Aufrechterhaltung der Temp., Eindampfen des Filtrats im Vakuum u. Ansäuern mit 2nHCl; Ausbeute 40–60%; aus wss. CH₃OH, A. oder Aceton mkr. citronengelbe Prismen, F. 172–173° (Zers.); bei der Darst. aus dem Ester ist IV farblos; lösl. in CH₃OH, A., Aceton, Essigsäure, weniger in Ae. u. W., unlösl. in Bzl. u. CHCl₃. *Cu-Salz*, C₁₂H₉O₄N₂Br₂Cu, hellgrün. *Äthylester*, mit A. u. HCl unterhalb 50°; Ausbeute 71,4%; Kp._{3–3,2} 109–110°; unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln. *Amid*, C₆H₆ON₂Br, aus dem Ester mit 25% ig. NH₄OH zu 87% oder aus dem mit SOCl₂ gewonnenen rohen Chlorid mit konz. NH₄OH in Bzl. zu 86%; F. 157–158° (W.). Es gibt nach Kochen mit POCl₃ in Toluol, Beseitigung des POCl₃, Gießen in Eis, Neutralisation u. Ausäthern 89,8% *2-Methyl-5-brom-4-cyanpyrimidin*, Kp.₁₃ 115–117°; F. 39,5–40° (60% ig. A.). — *2-Methyl-5-brom-4-aminopyrimidin*, C₆H₆N₂Br, aus dem Amid u. NaOCl in Eis nach langsamer Temperaturerhöhung auf 83° unter Verfolgung der Rk. durch Titration; Ausbeute 70,3%; F. 137–137,5° (Bzl.); krist. aus W. als *Hydrat*, F. 103–104°. Die in W. wenig lösl. Base zers. sich bis 250° nicht. *Hydrochlorid*, C₆H₆N₂Br·HCl, F. 263–264° (Zers.). *Pikrat*, F. 204–205°. — *2-Methyl-5-brompyrimidin*, durch Decarboxylierung von IV; aus wss. A. Nadeln, F. 83–84°; ziemlich flüchtig. — *2-Methyl-5-aminopyrimidin-4-carbonsäure*, C₆H₇O₂N₃, aus IV u. 25% ig. NH₄OH in Ggw. von CuSO₄ im Rohr auf dem sd. Wasserbad, Lösen in W. u. Füllen mit Eisessig; Ausbeute 60,5%; aus W. mkr. gelbe Prismen, F. 191–192° (Zers.); wenig lösl. in kaltem, gut in heißem W., Alkali u. NH₄OH. *NH₄-Salz*, C₆H₁₀O₂N₃, gelb, Zers. bei 228–232°. — *2-Methyl-5-chlorpyrimidin-4-carbonsäure* (V), C₆H₅O₂N₂Cl, Darst. wie IV, jedoch bei 50–60°; gelb, bei Gewinnung aus dem Ester farblos; aus Aceton, F. 160° (Zers.). *Äthylester*, Ausbeute 55%; Kp.₃ 98 bis 99°. *n-Butylester*, über das Säurechlorid gewonnen, Kp._{3,0–3,1} 118–119°. *Amid*, C₆H₆ON₂Cl, aus dem Äthylester zu 91%, zu 86,5% aus dem rohen Chlorid; aus W. Nadeln, F. 165–166°. — *2-Methyl-5-chlor-4-cyanpyrimidin*, zu 87% aus dem Amid; Kp.₁₃ 100 bis 102°; unlösl. in W., lösl. in organ. Lösungsmitteln. — *2-Methyl-5-chlor-4-aminopyrimidin* (VI), C₆H₆N₂Cl, aus dem Amid durch HOFMANNschen Abbau; Ausbeute 72%; F. 145 bis 146° nach Beseitigung des W. durch Kochen in Bzl. oder Xylol. *Hydrochlorid*, F. 263° (Zers.). *Pikrat*, F. 203–205°. — *2-Methyl-5-chlorpyrimidin*, F. 56–57°; wenig lösl. in W., gut in organ. Lösungsmitteln. — *5-Chlorpyrimidin-2,4-dicarbonsäure*, C₆H₅O₄N₂Cl, aus V u. rauchender HNO₃; F. 168–169° (CH₃COOH); wenig lösl. in W., unlösl. in organ. Lösungsmitteln. — *2-Methyl-4-aminopyrimidin*, aus VI in wss. HCl durch Neutralisation u. Hydrierung bei 808 mm u. n. Temp. in Ggw. von Pd-BaSO₄, Einengen des Filtrats im Vakuum u. Ausziehen des alkalisierten Rückstandes mit Chlf.; Ausbeute 37%; F. 204° (Aceton). Die Verb. wurde zum Vgl. auch durch Hydrierung von 2-Methyl-4-amino-6-chlorpyrimidin mit Pd-Kohle bei n. Temp. u. 810 mm dargestellt; Ausbeute 82%. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 14. 223–35. 1949. Chrást-Chrudim, United Chemical and Metallurg. Works.)

NITZSCHKE. 3252

Richard E. Reeves, *Die Form der Pyranosidringe*. Vf. führte zahlreiche Unterss. an bekannten u. an 2 neuen Glykosiden (Anhydridbidg., Mutarotation, Pb-Tetraacetatoxydation, Cuprammoniumglykosidbidg.) über die Form von *Pyranoseringen* in Lsg. aus. Er fand folgende allg. Regeln: 1. Pyranoseringformen von Aldosen, die 6 oder mehr C-Atome enthalten, sind unbeständig, wenn das 6 C-Atom u. eine OH-Gruppe oder eine substituierte OH-Gruppe in die senkrechte Stellung auf der gleichen Seite des Pyranoserings tritt. Die Regel umfaßt Glykoside u. substituierte Glykoside der Hexosen, Methylpentosen u. Heptosen. 2. Pyranoseringe ziehen die Sessel- vor der Wannenform vor, wenn beide Formen strukturell möglich sind. Jeder senkrechte Substituent (außer H) führt

ein Element der Labilität in den Ringbau ein. Ein bes. bedeutender Effekt wird beobachtet, wenn das O-Atom an C₍₂₎ aufgerichtet wird u. seine C—O-Valenz den Tetraederwinkel der 2 C—O-Valenzen von C₍₁₎ halbiert.

Versuche: *Methyl-β-D-altropyranosid*, C₇H₁₄O₆; a) aus Methyl-2.3.4.6-tetraacetyl-β-D-altropyranosid in CH₃OH-NH₃, Sirup, [α]_D²⁵ - 30° (c = 2,7 in W.); b) aus Methyl-4.6-benzyliden-β-D-altropyranosid mit H₂ u. Pd-Tierkohle, [α]_D²⁵ - 34° (c = 1,2 in W.). — *Methyl-2-methyl-α-D-idopyranosid*, C₈H₁₆O₆, aus Methyl-2-methyl-4.6-benzyliden-α-D-idopyranosid, Sirup, [α]_D + 68° (c = 2 in Aceton). (Tabellen u. Figuren s. Original.) (J. Amer. chem. Soc. 72. 1499—1506. April 1950.) AMELUNG. 3400

Laurence W. Mazzeno jr., *Tetrabenzoyl-α-D-glucopyranosylbromid-tetrachlorkohlenstoff-Additionsverbindung. Tetrabenzoyl-α-D-glucopyranosylbromid-Tetrachlorkohlenstoff*, C₂₄H₂₇O₅Br·CCl₄. Pentabenzoyl-α-D-glucopyranose in Eisessig mit HBr-Essigsäure (30—32%) bei Zimmertemp. behandeln, Reaktionsprod. in CCl₄ lösen. Aus CCl₄-Pae. Nadeln, F. 103 bis 105°; [α]_D²³ + 120° (c = 2,26 in Toluol), [α]_D²⁵ + 99° (c = 3,95 in Chlf.). Umkristallisieren aus Ae.-Pae. ergibt das bekannte *Tetrabenzoyl-α-D-glucopyranosylbromid*, F. 127 bis 128°; [α]_D²⁵ + 146° (c = 2,05 in Toluol), + 119° (c = 3,62 in Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 72. 1039. Febr. 1950. New Orleans, La., South. Reg. Res. Laborr.) AMELUNG. 3400

J. M. Sugihara und M. L. Wolfrom, *Maltotriose und ihr kristallines β-D-Undekaacetat*. Das von WOLFROM u. Mitarbeitern (J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 2873 u. früher) aus Amylopektin durch enzymat. Hydrolyse u. Acetylierung erhaltene krist. Trisaccharid-undekaacetat wird als β-*Maltotrioseundekaacetat* erkannt. Es liefert nach Methylierung u. saurer Hydrolyse krist. *2.3.6-Trimethyl-D-glucose u. 2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose* im mol. Verhältnis 2:1. Beide lassen sich durch chromatograph. Adsorption trennen u. als *2.3.6-Trimethyl-β-D-glucose-1.4-diacetat* bzw. *2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucoseanilid* charakterisieren. Die durch Entacetylieren des Undekaacetats erhaltene amorphe *Maltotriose* wird von Bäckerhefe nicht vergoren, von Emulsin nicht hydrolysiert u. von Maltase nur teilweise in D-Glucose u. Maltose gespalten, die sich als β-Acetate chromatograph. trennen lassen.

Versuche: *Methyldekamethylmaltotriosid*, C₁₅H₂₁O₅(OCH₃)₁₁, aus dem Undekaacetat durch Methylieren mit NaOH u. Dimethylsulfol nach HAWORTH, HIRST u. WEBB (J. chem. Soc. [London] 1928. 2681), darauf mit Ag₂O + CH₃J nach PURDIE u. IRVINE [1903; 1904], u. schließlich mit CH₃J u. Na in fl. NH₃ nach HENDRICKS u. RUNDLE (J. Amer. chem. Soc. 60. [1938.] 2563); Sirup, [α]_D²⁵ + 122° (c = 1,91, Chlf.); Ausbeute 72%. — Die Hydrolyse der Verb. wird mit 2nHCl durchgeführt, das Hydrolysat chromatographiert, eine Zone in der Magnesol-Celite-Säule enthält *2.3.6-Trimethyl-D-glucose*, F. 117,5—118°, [α]_D²⁷ + 67,5° (c = 1,69, CH₃OH), *1.4-Diacetat*, F. 67—68°, die zweite Zone *2.3.4.6-Tetramethyl-D-glucose*, F. 91—92°, [α]_D + 84,3° (c = 1,62 in A.), *Anilid*, F. 134—135°. *Maltotriose*, C₁₅H₃₂O₁₆, aus dem Undekaacetat durch Entacetylieren mit Ba-Methylat in Methanol bei 0° (24 Stdn.); amorphes Prod., [α]_D²³ + 160° (c = 2,36, W.). — Die Hydrolyse durch Maltase in acetatgepuffertter Lsg. wird polarimetr. verfolgt; nach 44 Stdn. zu einem Sirup eingeeengt u. dieser acetyliert zu β-*D-Glucopyranosepentaacetat*, F. 129—130°, [α]_D²⁵ + 5° (c = 3,58, Chlf.), u. β-*Maltoseoktaacetat*, F. 152—153,5°, die durch chromatograph. Adsorption getrennt werden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3357—59. Okt. 1949. Columbus, Ohio State Univ., Dep. of Chem.) ZINNER. 3400

N. W. Bristow und B. Lythgoe, *Versuche zur Synthese von Purinnucleosiden*. 25. Mitt. *1.2.3.5-Tetraacetyl-D-arabofuranose und die D-Arabofuranoside von Theophyllin und Adenin*. (24. vgl. C. 1950. II. 1817.) Aus dem nach E. FISCHER [1894] hergestelltem D-Arabinosediäthylmercaptopal wird durch Tritylierung *5-Trityl-D-arabinosediäthylmercaptopal* gewonnen, das mit HgCl₂ + HgO zur *5-Trityl-D-arabinose* entmercaptopalisiert wird. Die daraus durch Acetylieren bereitete *5-Trityl-1.2.3-triacetyl-D-arabinose* besteht aus einem Gemisch aus α- u. β-Form u. läßt sich durch katalyt. Abspaltung des Tritylrestes u. anschließende Acetylierung der freigewordenen OH-Gruppe in *1.2.3.5-Tetraacetyl-D-arabofuranose* überführen. Bei der Einw. von roher *Acetobromarabofuranose*, erhältlich aus vorst. Tetraacetat + fl. HBr, auf Theophyllin-Ag gewinnen Vf. nach Entacetylierung krist. *Theophyllin-7-α-D-arabofuranosid*. Die Furanosestruktur wird durch Oxydation mit Metaperjodat bewiesen. Durch Umsetzung von *Acetobromarabofuranose* u. 2.8-Dichloradenin-Ag u. Entacetylierung stellen Vf. *2.8-Dichlor-9-α-D-arabofuranosidoadenin* dar, das katalyt. zu *9-α-D-Arabofuranosidoadenin* red. wird.

Versuche: *5-Trityl-D-arabinosediäthylmercaptopal*, C₂₈H₃₄O₄S₂, aus D-Arabinosediäthylmercaptopal (F. 126°) mit Tritylchlorid in Pyridin; Ausbeute 91%; Prismen aus Bzl.-Bzn., F. 107°, [α]_D¹⁵ - 37,5° (c = 3,1, Chlf.). — *5-Trityl-D-arabinose*, C₂₄H₂₄O₅, aus vorst. Verb. durch Abspalten der Mercaptanreste mit HgCl₂ + HgO in Aceton + W.; Ausbeute 76%; feine Nadeln aus A., F. 68°, [α]_D¹⁵ + 26,5° nach 6 Min., + 16,5° nach

25 Stdn. (c = 2,0, A.). Aus Essigester-Ac.-Pae. eine Kristallform mit F. 98° bei gleicher spezif. Drehung wie zuvor. — Daraus 98% *1.2.3-Triacetyl-5-trityl-D-arabinose*, C₃₀H₃₀O₈, mit Essigsäureanhydrid + Pyridin; dicker Sirup, [α]_D¹⁶ 28,5° (c = 2,0, Chlf.). Variierte Acetylierungsbedingungen liefern Prodd. mit etwas anderer spezif. Drehung (α-β-Isomere). — *1.2.3.5-Tetraacetyl-D-arabinose*, C₁₈H₁₈O₉, aus vorst. Verb. durch katalyt. Abspaltung des Tritylrestes mit PdO + H₂ bei 40° in Eisessig; aus Chlf. Sirup, [α]_D¹⁶ + 16° bis + 29° (c = 2,5, Chlf.). — *Theophyllin-7-α-D-arabofuranosid*, C₁₂H₁₀O₆N₂, aus roher Acetobromarabofuranose [aus Tetraacetyl-arabofuranose mit fl. HBr bei Zimmertemp. (30 Min.) darstellbar] u. Theophyllin-Ag durch Erhitzen (30 Min.) in Xylol u. anschließende Abspaltung der Acetylgruppen mit Ba-Methylat in Methanol; Ausbeute 62%; aus A., F. 173°, [α]_D¹⁶ + 21° (c = 1,3, W.). — *2.8-Dichlor-9-α-D-arabofuranosidoadenin*, C₁₀H₁₁O₄N₅Cl₂, aus roher Acetobromarabofuranose u. 2.8-Dichloradenin-Ag in Xylol u. Entacetylierung mit methanol. NH₃; Ausbeute 28%; Nadeln aus W., F. 222° (Zers.). — *9-α-D-Arabofuranosidoadenin*, C₁₀H₁₃O₄N₅, aus vorst. Verb. durch Hydrierung mit H₂ u. Pd-BaSO₄ in verd. NaOH bei Zimmertemp.; Ausbeute 75%; Nadeln aus W., F. 208°, [α]_D¹⁷ + 69° (c = 1,1, W.). *Pikrat*, C₁₀H₁₃O₄N₅·C₆H₃O₂N₃, F. über 360°. (J. chem. Soc. [London] 1949, 2306—09. Sept. Cambridge, Univ., Chem. Labor.) ZINNER. 3450

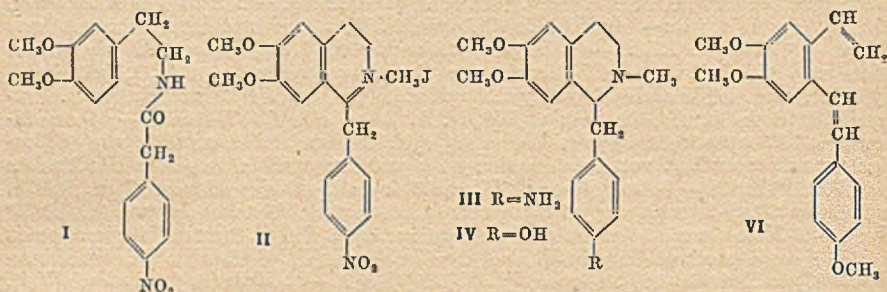
K. J. M. Andrews, Nity Anand, A. R. Todd und A. Topham, *Versuche zur Synthese von Purinnucleosiden*. 26. Mitt. *9-D-Glucopyranosidoisoguanin*. (25. vgl. vorst. Ref.) An einer Reihe von Pyrimidinderiv. untersuchen Vff. die Bldg. von *Purinnucleosiden* mit Hilfe der von ihnen früher angegebenen Methoden (vgl. 22. u. 23. Mitt., C. 1950. II. 1815, 1817). Die direkte Darst. von Guaninnucleosiden gelingt nicht. Dagegen wird aus 2-Methylsulfonyladenin (VII) u. 9-Methyl-2-methylsulfonyladenin (VIII) durch Austausch der Sulfonylgruppe gegen die OH-Gruppe entweder direkt mit NaOH oder auf dem Umweg über die entsprechenden Äthoxy- oder Benzyloxyverb. *Isoguanin* u. *9-Methylisoguanin* erhalten. Ebenso entsteht aus 2-Methylsulfonyl-9-[tetraacetyl-D-glucopyranosido]-adenin das *9-D-Glucopyranosidoisoguanin*.

Versuche: *4.6-Dichlor-2-[2'-phenyl-2'-methylhydrazino]-pyrimidin*, C₁₁H₁₀N₄Cl₂, aus 2.4.6-Trichlorpyrimidin (XIV) (Darst. nach BADDILEY u. TOPHAM, J. chem. Soc. [London] 1945, 678) mit 1.1-Phenylmethylhydrazin in A.; Prismen, F. 163—165° (Glykolmonoäthyläther). — *2-Benzylamino-4.6-dioxy-pyrimidin*, C₁₁H₁₁O₂N₃, aus Benzylguanidinhydrochlorid (XV) u. NaOC₂H₅ nach Filtration u. Zugabe von Malonester; Nadeln, F. 270—272° (Zers.), aus wss. Essigsäure. — *4.6-Dichlor-2-benzylaminopyrimidin*, C₁₁H₉N₃Cl₂, aus vorst. Verb. durch Behandeln mit POCl₃ oder aus XIV mit Benzylamin in A.; Nadeln aus A., F. 129—131°. — *4-Amino-2-benzylamino-6-oxypyrimidin*, C₁₁H₁₂ON₄, aus XV u. Cyanessigester (XVIII) unter Zusatz von NaOC₂H₅ in A.; Prismen aus A., F. 202 bis 204°. — *N,N-Dibenzylguanidinhydrochlorid* (XVII), C₁₅H₁₅N₃Cl, aus Dibenzylaminhydrochlorid u. Cyanamid in Glykolmonoäthyläther u. wenig mit HCl gesätt. Glykolmonoäthyläther durch Kochen, Einengen u. Zugabe von Essigester; Prismen aus n-Butanol + Essigester, F. 193—195°. — *4.6-Diamino-2-dibenzylaminopyrimidin* (I), C₁₆H₁₆N₆, aus XVII mit Malonitril (XVI) in alkoh. NaOC₂H₅; Reinigung durch Sublimation bei 100°/0,001 mm; Prismen, F. 124,5—125,5°. — *4-Amidinomorpholinhydrochlorid*, C₅H₁₂ON₃Cl, aus S-Methylisothioharnstoffsulfat u. Morpholin in W. durch Kochen. Nach Zugabe von BaCl₂ u. erneutem Erhitzen wird über Kieselsgur filtriert u. im Vakuum eingedampft; Prismen aus A. + Aceton, F. verschied. zwischen 130 u. 160°. — *4.6-Diamino-2-[4'-morpholino]-pyrimidin*, C₈H₁₂ON₅, aus vorst. Verb. u. XVI; Nadeln aus A. oder W., F. 205 bis 206°. — *4.6-Diamino-2-dimethylaminopyrimidin* (II), C₆H₁₁N₅, aus N,N-Dimethylguanidin u. XVI; Prismen aus A. oder durch Sublimation bei 100°/0,0001 mm, F. 261 bis 263°. — *4-Amino-2-dibenzylamino-6-oxypyrimidin*, C₁₅H₁₅ON₄, aus XVII u. XVIII in A. unter Zugabe von NaOC₂H₅. Nach Kochen, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen in verd. NaOH u. Filtration wird mit Essigsäure angesäuert; Prismen aus W., F. 221 bis 222°. — *4-Amino-2-[4'-morpholino]-6-oxypyrimidin*, C₈H₁₂O₂N₄, aus 4-Amidinomorpholin wie vorst.; Prismen aus W., F. 274—277°. — *4-Amino-2-dimethylamino-6-oxypyrimidin*, C₈H₁₀ON₄, wie vorst. aus Dimethylguanidin; Nadeln aus W., F. 289 bis 293°. — *6-Amino-4-D-glucosidamino-2-dimethylamino-5-[2'.5'-dichlorbenzolazo]-pyrimidin*, C₁₈H₂₃O₆N₄Cl₂: Aus einer Mischung von 15 g II, 17,7 g D-Glucose, 0,5 g NH₄Cl, A. u. Bzl. werden unter Rühren über eine Kolonne während 43 Stdn. 100 cm³ abdestilliert. Die Lsg. wird über Al₂O₃ chromatographiert, mit W. eluiert, zur Trockne eingedampft, mit W. u. Pyridin aufgenommen u. unter Kühlung diazotiertes 2.5-Dichloranilin zugegeben. Aus Pyridin + A. goldgelbe Prismen, F. 258°. — *4.6-Diamino-2-dibenzylamino-5-nitrosopyrimidin* (III), C₁₅H₁₅ON₆, durch Nitrosieren von I; violette Prismen aus A., F. 189°. — *4.6-Diamino-2-dibenzylamino-5-thioformamidopyrimidin* (IV), C₁₀H₂₀N₆S, durch Hydrieren von III mit PtO₂, Verdünnen mit A., Filtrieren u. Zugabe von wss.

Na-Dithioformiat; Nadeln aus A., F. 199° (Zers.). — 4,6-Diamino-2-dimethylamino-5-nitro-pyrimidin (V), C₆H₁₀ON₆, durch Nitrosieren von II; rotviolette Nadeln aus Glykolmonoäthyläther, F. 281—283°. — 4,6-Diamino-2-dimethylamino-5-thioformamidopyrimidin (VI), C₇H₁₂N₄S, aus V ähnlich IV; Hydrierung mit RANEY-Ni bei 100° u. 100 at; Prismen aus W., F. 180° (Zers.); Sintern bei ca. 120°. — 2-Dibenzylaminoadenin, C₁₉H₁₈N₆, durch Erhitzen von IV in Chinolin u. Versetzen mit Pae.; Prismen aus n-Butanol + Bzl., F. 225°. — 2-Dimethylaminoadenin, C₇H₁₀N₆, aus VI wie vorst.; Nadeln aus W., F. 295°. — 4,6-Diamino-2-methylsulfonylpyrimidin, C₆H₈O₂N₄S, durch Oxydation von 4,6-Diamino-2-methylthiopyrimidin in verd. HCl mit NaOCl u. Versetzen mit Sodalsg.; Plättchen aus 85% ig. A. oder W., F. 197—198°. — 4-Amino-6-oxy-2-carbäthoxymethylthiopyrimidin, C₈H₁₁O₃N₃S, durch Umsetzung von Chloressigsäure mit einer Lsg. von 4-Amino-6-oxy-2-mercaptopyrimidin in n. NaOH; Nadeln aus A., F. 180° (Zers.). — 4-Amino-6-oxy-2-[dicarbäthoxymethylthio]-pyrimidin, C₁₁H₁₅O₅N₃S, aus 4-Amino-6-oxy-2-mercaptopyrimidin u. Brommalonester; Plättchen aus wss. A., F. 173° (Zers.). — 5-Nitro-4-amino-6-oxy-2-methylthiopyrimidin, C₇H₈O₃N₄S, durch Nitrierung von 4-Amino-6-oxy-2-methylthiopyrimidin mit rauchender HNO₃, Gießen in W., Umfällung aus NaOH mit Essigsäure; Nadeln aus W., F. 299° (Zers.). — 2-Methylsulfonyladenin (VII), C₉H₇·O₂N₅S, durch Behandeln einer wss. Suspension von 2-Methylthioadenin mit Cl₂; Plättchen aus W., F. über 350°. — 2-Methylsulfonyl-9-methyladenin (VIII), C₇H₉O₂N₅S: a) durch Oxydation von 2-Methylthio-9-methyladenin mit Cl₂ entsteht zunächst 6-Chloramino-2-methylsulfonyl-9-methylpurin, C₇H₈O₂N₅ClS, F. 248—250°, das beim Behandeln mit NaHSO₃ VIII liefert; Nadeln aus W., F. 313—314° (Zers.); b) Durch Oxydation mit H₂O₂ in Eisessig. — 2-Methylsulfinyl-9-methyladenin, C₇H₉ON₅S, durch Behandeln von 2-Methylthio-9-methyladenin mit Cl₂ in Dioxan bei 45°; Nadeln aus W., F. 295° (Zers.). — 2-Äthoxy-9-methyladenin (IX), C₈H₁₁ON₅, durch Erhitzen von VIII mit NaOC₂H₅ in A. u. Eindampfen im Vakuum; Nadeln aus W., F. 214—215° im Gegensatz zu FALCONER, GULLAND u. STORY (C. 1940, I. 1844), die eine M. vom F. 252—254° beschreiben. — 6-Benzylamino-2-benzyloxy-9-methylpurin, C₂₆H₁₆ON₅, aus VIII durch Erhitzen mit einer Lsg. von Na in Benzylalkohol u. Eindampfen im Vakuum zur Trockne; Nadeln aus W., F. 170—171°. Daraus durch Verseifung 6-Benzylamino-2-oxy-9-methylpurin, C₁₃H₁₃ON₅, Nadeln aus W., F. 266—267°. — 2-Benzyloxy-9-methyladenin (X), C₁₃H₁₃ON₅, aus VIII wie vorst.; Nadeln aus A., F. 200°. — 9-Methylisoguanin (2-Oxy-9-methyladenin), C₆H₇ON₅: a) Aus VIII mit NaOH (10% ig), Ansäuern mit Essigsäure, Reinigen des Rohprod. über das Chlorhydrat, Lösen des letzteren in NaOH u. Ansäuern mit Essigsäure; amorphes Pulver, Dunkelfärbung über 250°; Pikrat, C₁₂H₁₀O₈N₅, gelbe Nadeln aus W., Zers. über 310°. b) Aus IX mit HBr in Eisessig oder ClCOOC₂H₅. c) Aus X durch Hydrierung in Methanol + verd. HCl mit Pd-Oxyd u. Pd-Kohle bei Zimmertemperatur. — Isoguanin, aus VII mit NaOH (10% ig); Sulfat, C₁₀H₁₂O₈N₁₀S·2H₂O, Plättchen aus n H₂SO₄, Zers. oberhalb 260°. — 9-D-Glucopyranosido-2-methylthioadenin (XI), C₁₂H₁₇O₈N₅S, durch Erhitzen von 6-Amino-5-thioformamido-4-D-glucosidamino-2-methylthiopyrimidin (dargestellt nach HOLLAND, LYTHGOE u. TODD, C. 1949, I. 693) in absol. A. mit NaOCH₃ unter N₂ u. Einengen der Lsg.; Plättchen aus A. oder Dioxan, F. 269—271° (Zers.). — 9-[Tetraacetyl-D-glucopyranosido]-2-methylthioadenin (XII), C₂₀H₂₂O₈N₅S, durch Acetylierung von XI mit Essigsäureanhydrid in Pyridin; gelbliche Blättchen aus Bzl., F. 141°. Daraus durch Entschwefelung mit RANEY-Ni u. Entacetylierung 9-D-Glucopyranosido-adenin, F. 205—210°, identifiziert durch Pikrat, F. 248—250° (vgl. FISCHER u. HELFERICH, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, [1914.] 210). — 9-[Tetraacetyl-D-glucopyranosido]-2-methylsulfonyladenin (XIII), C₂₀H₂₅O₁₁N₅S, durch Oxydation von XII mit H₂O₂ in Eisessig; Plättchen aus W., F. 150—151°. — 9-D-Glucopyranosidoisoguanin, C₁₁H₁₅O₈N₅, durch Verseifen von XIII mit NaOH (10% ig); Reinigung über das Pb-Salz; Blättchen aus W., Zers. bei 265—275°. Pikrat, C₁₇H₁₈O₁₃N₈, gelbe Blättchen aus W., F. 200—205° (Zers.). Durch Hydrolyse Bldg. von Isoguaninsulfat, C₁₀H₁₂O₆N₁₀S·2H₂O. (J. chem. Soc. [London] 1949, 2490—97. Okt.) AROLD. 3450

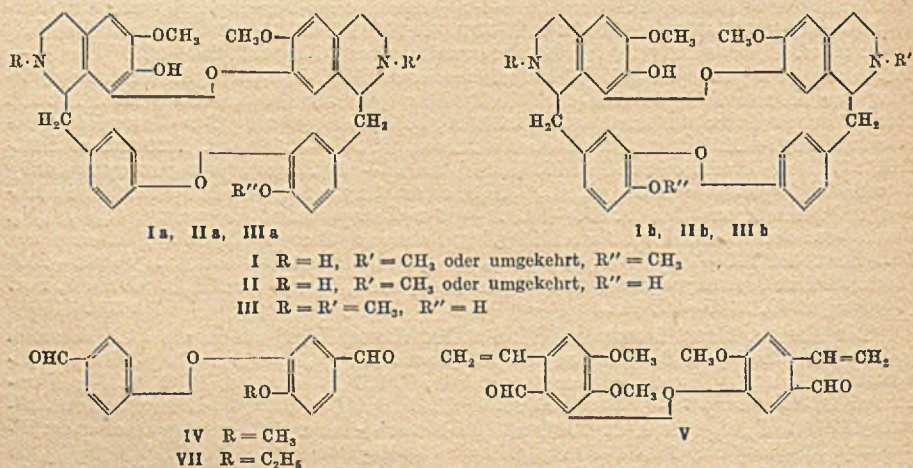
Léo Marion, Lionel Lemay und Vincent Portelance, Die Synthese von dl-Arme-pavin. [p-Nitrophenylaceto]-β-3,4-dimethoxyphenyläthylamid (I), C₁₈H₂₀O₃N₂, aus p-Nitrophenylacetylchlorid u. 3,4-Dimethoxyphenyläthylamin, F. 120°, wird durch POCl₃ zu 1-[p-Nitrobenzyl]-6,7-dimethoxy-3,4-dihydroisochinolin, C₁₈H₁₈O₄N₂, F. 122°, cyclisiert, dessen Jodmethylat (II), C₁₉H₂₁O₄N₂J, F. 194°, mit Zn-Staub + konz. HCl zu 1-[p-Aminobenzyl]-2-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolinidihydrochlorid (III), C₁₉H₂₆O₂N₂Cl₂, F. 268°, red. u. dieses durch Diazotierung u. Verkochen mit verd. H₂SO₄ in dl-Arme-pavin (IV), C₁₉H₂₃O₃N, F. 166°, übergeführt. Die Strukturidentität von IV u. natürlichem l-Arme-pavin (V; vgl. JUNUSSOFF, KONOWALOWA u. OREGHOW, C. 1941, I. 2530) ergibt sich aus der Oxydation von IV mittels KMnO₄ in Aceton zu 1-Oxo-2-methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, C₁₂H₁₅O₃N, F. 124—125°, sowie aus dem nachst. HOFMANN-

schen Abbau, der die gleichen Prodd. wie der Abbau von V liefert: *O*-Methyl-*dl*-armepavin, C₂₀H₂₅O₃N, F. 92°. *Jodmethylat*, C₂₁H₂₈O₃NJ, F. 135—136°. — *Des-O,N*-dimethyl-armepavin, C₂₁H₂₇O₃N, aus vorst. Verb. u. methanol. KOH, F. 87°. *Jodmethylat*, C₂₂H₃₀O₃NJ, F. 234°. — *4,4',5-Trimethoxy-2-vinylstilben* (VI), C₁₀H₂₀O₃, aus vorst. Verb.



u. methanol. KOH, F. 79,5°, liefert mit KMnO₄ in Aceton *m*-Hemipinsäure (F. 185—186°) u. *Anissäure* (F. 183,5—184,5°). (Alle FF. kor.) (J. org. Chemistry 15. 216—20. Jan. 1950. Ottawa, Can., Nat. Res. Council, Div. of Chem., u. Montreal, Univ., Inst. de Chimie.)
BOIT. 3500

I. R. C. Bick, E. S. Ewen und A. R. Todd, *Alkaloide von Daphnandra-Arten*. 2. Mitt. *Daphnandrin*, *Daphnolin* und *Aromolin*. (1. vgl. C. 1950, I. 294.) Für *Daphnandrin* (I), *Daphnolin* (II) u. *Aromolin* (III) (vgl. PYMAN, J. chem. Soc. [London] 105. [1914.] 1679; BICK u. WHALLEY, Univ. Queensland Pap., Dep. Chem. 1. [1948.] Nr. 33) werden auf Grund ihrer Methylierbarkeit zu *O*-Methyloxyacanthindijodmethylat, des HOFMANN-schen Abbaus (vgl. v. BRUCHHAUSEN u. GERICKE, C. 1931. I. 2761) u. der positiven MILLON-Rk. (vgl. KING, C. 1937. II. 3755) die untenst. Formeln (jeweils a oder b) abgeleitet. II ist höchstwahrscheinlich ident. mit *Trilobamin* (vgl. TOMITA, C. 1935. II. 3512). — I, C₃₄H₃₈O₆N₂, F. 280°, besitzt 1 (N)CH₃- u. 3 OCH₃-Gruppen, ist schwach phenol., bildet amorphes Nitrosoderiv., F. 80—90°. — *O,N*-Dimethyldaphnandrin*dijodmethylat*, C₄₀H₄₈O₆N₂J₂ + 4 H₂O, aus I in CH₃OH, CH₃J u. NaOCH₃, F. 255—265° (Zers.), ident. mit *O*-Methyloxyacanthindijodmethylat (DEBYE-SCHERRER-Diagramm). — *O,N*-Dimethyldaphnandrin*methin* (VI), aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit 50%ig. KOH, [α]_D²⁰ 0,0° (Chlf.); *Dijodmethylat*, C₄₂H₅₂O₆N₂J₂, F. 250—260°, ident. mit *O*-Methyloxyacanthinmethindijodmethylat. — *O*-Methyl-*des-N*-daphnandrin, C₃₆H₃₂O₆, aus vorst. Verb. durch Erhitzen mit 10%ig. NaOH, F. 218—220°. — *2-Methoxy-5,4'-diformyl-diphenyläther* (IV), C₁₅H₁₂O₄, aus VI durch Ozonolyse in verd. H₂SO₄, F. 74—77°; *Disemi-*



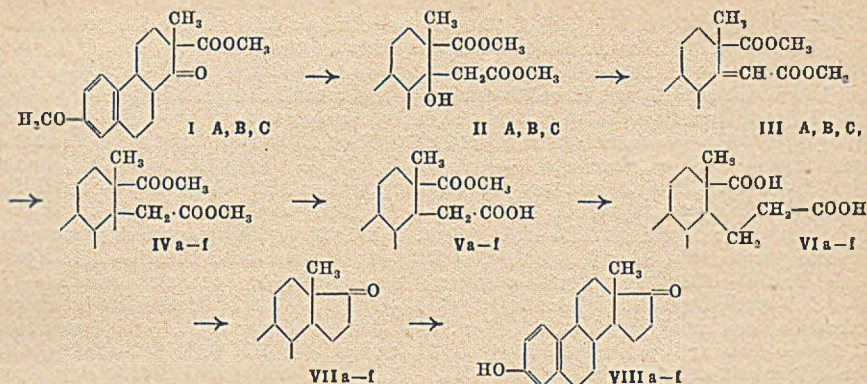
carbazon, F. 235°. Als 2. Spaltprod. der Ozonolyse wird ein *Aminoaldehyd* erhalten; *Dijodmethylat*, C₂₇H₃₈O₆N₂J₂ + H₂O, F. 217°, ident. mit der aus Repandin erhaltenen Verb. (vgl. I. Mitt.). — *5,4'-Dicarboxy-2-methoxydiphenyläther*, C₁₅H₁₂O₆, a) aus VI u. KMnO₄ in H₂SO₄; b) aus IV u. CrO₃ in Eisessig, F. 300—303°. — *2,3,2'-Trimethoxy-6,5'-diformyl-*

5.4'-divinyldiphenyläther (V), C₂₁H₂₀O₆, aus obigem Aminoaldehyd durch HOFMANNschen Abbau, F. 135—136°, ident. mit der Verb. aus Oxyacanthin; *Dioxim*, C₂₁H₂₂O₆N₂ + ³/₄ H₂O, F. 160°. — *N-Methyl-O-äthyl-daphnandrindijodmethylat*, C₄₁H₅₀O₆N₂J₂ + 3 H₂O; a) aus I durch Umsetzung mit Diazoäthan in CH₃OH u. anschließend mit CH₃J + NaOCH₃; b) aus I durch Umsetzung mit CH₃J in CH₃OH u. danach mit C₂H₅J + NaOC₂H₅, Zersetzungspunkt 240—250°; liefert beim HOFMANNschen Abbau eine Methinbase, aus der durch Ozonolyse IV erhalten wird. — II, C₃₃H₃₆O₆N₂ + CHCl₃, F. 194—196°, besitzt 1 (N)CH₃- u. 2 OCH₃-Gruppen, hat phenol. Figg., bildet Nitrosoderivat. — *O.O.N-Tri-methyl-daphnolindijodmethylat*, C₄₀H₄₈O₆N₂J₂ + 2,5 H₂O, aus II in CH₃OH, CH₃J u. CH₃ONa, Zersetzungspunkt 255—260°, ident. mit O-Methyloxyacanthindijodmethylat. — *O-Methyl-daphnolin*, aus II u. CH₃N₂ in CH₃OH; *Hydrochlorid*, F. 275—276; *Hydrobromid*, F. 283—284° (Zers.); beide ident. mit den entsprechenden Salzen von I. — *N-Methyl-O-O-diäthyl-daphnolindijodmethylat*, C₄₂H₅₂O₆N₂J₂ + 3,5 H₂O, aus II wie die entsprechende Verb. aus I, F. 250—260° (Zers.). — *Methinbase*, aus vorst. Verb. durch HOFMANNschen Abbau; *Dijodmethylat* (VIII), C₄₅H₆₆O₆N₂J₂ + 3,5 H₂O, F. 230—240° (Zers.). — *2-Athoxy-5.4'-di-formyldiphenyläther* (VII), C₁₆H₁₄O₄, aus vorst. Methinbase durch Ozonolyse, F. 60°; liefert mit CrO₃ 5.4'-Dicarboxy-2-äthoxydiphenyläther, C₁₆H₁₄O₆, F. 285—287°. — III, C₃₄H₃₆O₆N₂ + CHCl₃, F. 174—175°; [α]_D¹⁷ 327° (Chlf.), besitzt phenol. Figg.; *Hydrochlorid*, [α]_D²² 295° (W.). — *O.O-Dimethylaromolindijodmethylat*, C₄₄H₄₈O₆N₂J₂ + 4,5 H₂O, ident. mit O-Methyloxyacanthindijodmethylat. — *O.O-Diäthylaromolindijodmethylat*, C₄₄H₅₂O₆N₂J₂ + 5 H₂O, F. 250—260°. — *O.O-Diäthylaromolindijodmethylat*, aus vorst. Verb. durch HOFMANNschen Abbau u. Umsetzung des Methins mit CH₃J, F. 230—240° (Zers.), ident. mit VIII. — Das papierchromatograph. Verh. von I, II, III, Repandin, Oxyacanthin u. Trilobamin wird beschrieben. Die Absorptionsspektren von I, II, III, Repandin u. Oxyacanthin sind abgebildet. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2767—74. Nov. Ca mbridge, Univ., Chem. Labor.) BOIT. 3500

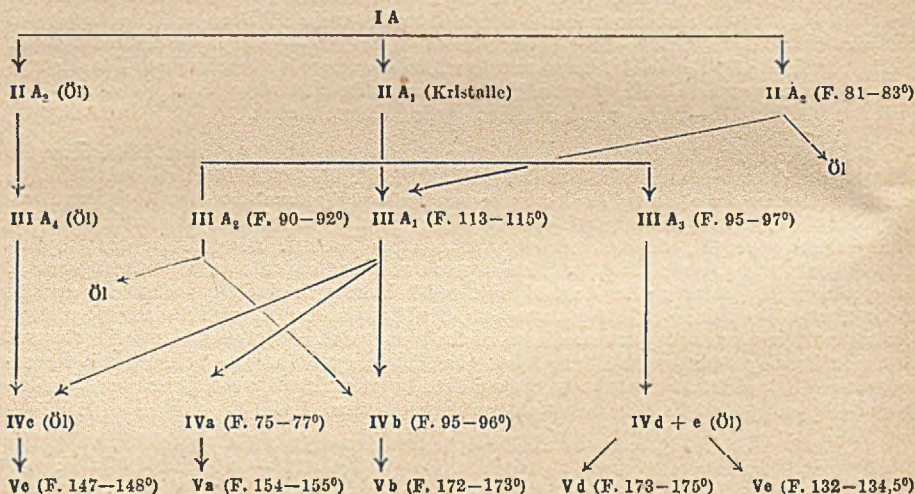
N. P. Kirjalow, *Zur Untersuchung des Sesquiterpenalkohols Schairol*. 2. Mitt. *Über die Anzahl der Doppelbindungen im Schairol*. (Vgl. C. 1940. II. 2825.) Der *Schairol*, C₁₅H₂₆O, ein im äther. Öl der Wurzeln der Ferula pyramidata vorkommender ungesätt. Sesquiterpenalkohol, enthält nach Ansicht des Vf. einen Fünfer- u. einen Siebenering, da die Dehydrierung des Schairols zu einem Azulen C₁₅H₈ führt. Die Anzahl der Doppelbindungen war noch nicht bekannt, da es noch nicht gelungen war, Hydrierungsprod. zu erhalten. Vf. kommt zu der Feststellung, daß *Schairol* nur eine Doppelbindung enthält u. begründet dies wie folgt: In Ggw. von PtO₂ wird *Schairol* zu *Dihydroschairol* (I) hydriert. Dehydratisierung von I führt zu einem einfach ungesätt. *Dihydroschairoin* (II), das mit PtO₂ zu *Tetrahydroschairoin* (III) hydriert wird. Die Oxydation von *Schairol* mit Benzopersäure führte nicht zu einem einheitlichen Prod., sondern zu einem Gemisch des *Schairol-oxyds* (IV) u. -peroxyds, aus dem sich das Oxyd isolieren ließ.

Versuche: I, C₁₅H₂₆O, durch katalyt. Hydrierung von *Schairol* in Eisessig. Die Menge des PtO₂ betrug 30% des Schairols, ölige Fl., Kp., 125—127°; D.²⁰ 0,9554; n_D²⁰ 1,4932; α_D¹⁴ + 16,8°; MR_D (Mol.-Ref.) 68,11. — II, C₁₅H₂₆, durch Erhitzen von I mit 90%ig. HCOOH, Kp., 98—102°; D.²⁰ 0,8982; n_D²⁰ 1,4906; α_D¹⁵ + 18,84°; MR_D 66,38. — III, C₁₅H₂₆, durch katalyt. Hydrierung von II mit der gleichen Menge PtO₂ wie bei I, Kp., 83—86°; D.²⁰ 0,8835; n_D²⁰ 1,4788; α_D¹⁶ + 26,67°; MR_D 66,74. — IV, C₁₅H₂₆O₂. Durch Behandlung von *Schairol* mit Benzopersäure entsteht Gemisch von IV mit höheren Oxyden vom Typ des Peroxyds. Bei Behandlung des Gemisches mit KMnO₄ u. KOH erfolgt nach 24 Stdn. Kristallisation von IV, F. 88—89,5°; Ausbeute 25%. (Журнал Обществ. Химии [J. allg. Chem.] 20. (82.) 188—94. Jan. 1950. Bot. Komiarow-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR, Abt. für pflanzl. Hilfsquellen, chem. Labor.) FROELICH. 3550

G. Anner und K. Miescher, *Über Steroide*. 93. Mitt. *Die Synthese von weiteren Östron-Racematen. Totalsynthesen in der Östronreihe*. IV. (92. vgl. C. 1950. II. 1822, III. vgl. Helv. chim. Acta 31. [1948.] 2173.) Ausgehend von den bereits früher (l. c.) beschriebenen isomeren *Keloestern* I A, B u. C werden die Racemate 5 isomerer *Östrone* (VIII) a, c, d, e u. f dargestellt u. mit dem Racemat des natürlichen VIII b verglichen. Die Synth. aus den 3 Keloestern I erfolgt über die Stufen *Oxyester* II, ungesätt. Ester III, *Marrrianolsäuredimethylester* (IV), *Marrrianolsäurehalbester* (V), *Homomarrrianolsäure* (VI) u. *Östronmethyläther* (VII). Der Zusammenhang zwischen den aus I A erhaltenen Isomeren mit den von den Vff. gewählten Indices ergibt sich aus dem nachst. Schema, wobei auch frühere Arbeiten der Vff. berücksichtigt wurden. Die Tatsache der Entstehung 5 isomerer V u. damit auch 5 isomerer VIII statt der erwarteten 2 aus I A stellt die Einheitlichkeit von I A in Frage; es konnte gezeigt werden, daß sich I A in Ggw. saurer Mittel, wie Eisessig + HBr, zu I C isomerisiert, so daß man annehmen kann, daß auch bei der REFORMATSKI-Rk. von I A mit Bromessigester u. Zn



teilweise Isomerisierung eingetreten ist u. II aus IA auch II C enthält. VIII b leitet sich zweifellos von IA ab, VIII d u. e sind offenbar Abkömmlinge von IC, da sie auch aus diesem erhalten wurden, während die Zuordnung von VIII a u. c noch ungeklärt ist. VIII a ist wahrscheinlich ident. mit dem „estrone-a“ von BACHMANN u. Mitarbeitern (C. 1943. I.



1060), VIII e ist ident. mit dem von Vff. früher (l. c.) als *cis*-Östron bezeichneten Präparat. Mit den Östronen VIII a-f sind 6 der 8 möglichen Racemate bekannt. — Die Best. des östrogenen Schwellenwertes von VIII a-f an kastrierten weiblichen Ratten: 1. durch einmalige Verabreichung oral in wss.-alkoh. Lsg.; 2. durch Verabreichung subcutan unterteilt in 2 Dosen in ölgiger Lsg. ergab: VIII a: —; 1 mg; VIII b: ca. 80 γ ; 2,5–3 γ ; VIII c: —; 100 γ negativ; VIII d: —; ca. 1 mg; VIII e: ca. 30 γ ; 7–10 γ ; VIII f: —; über 1 mg.

Versuche (FF. korr.): Aus 120 g IA wurden, wie früher (l. c.) beschrieben, 84,5 g Oxyester II A₁ dargestellt u. abgetrennt, deren Dehydratisierung 55,2 g des bereits bekannten ungesätt. krist. Dimethylesters III A₁ lieferte. Die ölige Mutterlauge gab nach Chromatographie an Al₂O₃ u. Anspritzen mit CH₃OH 18,3 g III A₃, C₂₁H₂₂O₅, aus CH₃OH sechsseitige Platten, F. 95–97°. — Hydrierung von III A₁ in Eisessig in Ggw. von Pd-Kohle ergab nach üblicher Aufarbeitung hauptsächlich den *rac.* Marrianolsäuredimethylester IV b, F. 95–96°, daneben in geringer Menge IV a, C₂₁H₂₈O₅, derbe Kristalle, F. 75–77°. Halbverseifung von IV a lieferte den Marrianolsäurehalbester Va, C₂₀H₂₆O₅, aus CH₃OH, F. 154–155°. — Hydrierung von III A₃ wie vorst. gab ein Gemisch von IV d + e, das auch durch Chromatographie nicht getrennt werden konnte. Halbverseifung durch Kochen in CH₃OH mit 0,1 n wss. KOH u. fraktionierte Kristallisation aus Aceton-CH₃OH u. Ae.-PaE. gab V d, F. 173–175°, u. V e, F. 132–134,5°. — Die Mutterlauge II A₂ der Oxyester II A₁ u. II A₃ gab nach Dehydratisierung u. Dest. im Hochvakuum III A₄, dessen Hydrierung rohen IV c als hellgelbes Öl lieferte. Durch Verseifung mit KOH bei 170° wurden ein unbekanntes schwerlös. K-Salz sowie das leicht lös. K-Salz der schon beschriebenen

schwerlös. *Marrrianolsäure* vom F. 249—251° erhalten, letztere gab durch Veresterung IV e u. daraus Vc, F. 147—148°. — *Oxyester* IIC, C₂₁H₂₆O₆, aus IC (F. 87—89°) mit Bromessigsäuremethylester u. Zn in Ggw. von J₂ in Bzl.-Ac. während 18 Stdn. bei 60—70°, aus CH₃OH Prismen, F. 86—87°. — IIIC, durch Dehydratisierung von IIC mit POCl₃ in Pyridin, Öl. — Die Hydrierung von IIIC ergab ein untrennbares Gemisch von IV d + e, das mit der berechneten Menge KOH halbverseift wurde. Fraktionierte Kristallisation ergab an V d u. V e angereicherte Fraktionen. — VI. IB (F. 127—128°) wurde in Bzl.-Ac. mit Bromessigsäuremethylester u. Zn in Ggw. von J₂ umgesetzt, der als braunes Öl erhaltene *Oxyester* IIB wie üblich zu IIIB (dunkles Öl) dehydratisiert u. dieses zu IVI hydriert, Öl, Kp._{0,05} 165—170°, daraus VI, konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden. Die isomeren Halbesteier V wurden über die üblichen Zwischenstufen in die isomeren *Östrone* VIII übergeführt. — *Homomarrrianolsäure* VI a, C₂₀H₂₆O₅, F. 225—227° (Aceton). VI d, F. 170—171° (Aceton-W.). VI e, F. 201—203° (Aceton). VII, Öl. — *Rac. Östron-methyläther* VII a, C₁₉H₂₄O₂, F. 114—116° (CH₃OH-W.). VII b, F. 143—144°. VII c, F. 159 bis 161°. VIII d, Öl. VII e, F. 146—147° (CH₃OH). VII f, Öl. — *Östron* VIII a, C₁₈H₂₂O₂, F. 214 bis 216° (Aceton); *Benzoat*, C₂₃H₂₆O₃, F. 175—176° (CH₃OH). VIII b, F. 251—254°; *Benzoat*, F. 184—186°. VIII c, F. 126—128°. VIII d, F. 184—186° (CH₃OH); *Benzoat*, F. 150—152°. VIII e, F. 230—232° (CH₃OH; Aceton); *Benzoat*, F. 134—136° (CH₃OH). VIII f, F. 188—190° (CH₃OH); *Benzoat*, F. 161—163° (CH₃OH). — Isomerisierung von 1 g IC (F. 87—89°) in CH₃OH mit 2nNaOH bei Raumtemp. gab 0,93 g IA, aus Aceton Prismen, F. 132—134°. Umgekehrt wurden aus 5 g IA in Eisessig mit 48%ig. HBr über Nacht bei 0° mit nachfolgendem kurzem Erwärmen u. 3tägigem Stehen bei Raumtemp. neben unverändertem Ausgangsmaterial 0,88 g IC erhalten. (Helv. chim. Acta 32. 1957 bis 1967. 15/10. 1949. Basel, Forschungslabor. der Ciba Akt.-Ges., pharmazeut. Abt.) SPAETH. 3750

Ch. Meystre und A. Wettstein, *Über Steroide*. 94. Mitt. *Weitere Steroidhormone mit zusätzlicher Doppelbindung in 11-Stellung*. (93. vgl. vorst. Ref.) Vff. beschreiben die Darst. von *11-Dehydroandrostendion* (IX) ausgehend von *Atiocholan-3 α .12 α .17 β -triol* (I) bzw. seinem *Triacetat* II auf 3 verschieden. Wegen. Die ersten beiden Wege benutzen eine partielle Verseifung von II u. unterscheiden sich dadurch, daß die beiden Kerndoppelbindungen getrennt bzw. gleichzeitig eingeführt werden. Der 3. Weg beruht auf der partiellen Acetylierung von I u. führt über *11-Dehydrotestosteron* (VII), welches durch Oxydation IX liefert. IX gibt mit Tetranitromethan eine deutliche Gelbfärbung u. zeigt im UV-Spekt. die für α , β -ungesätt. Ketone charakterist. starke Absorption bei 238 μ ($\log \epsilon = 4,22$ in A.). Die Konst. von IX wurde ferner durch Überführung in das *Adrenosteron* bewiesen. An Stelle der Überführung von VII in IX gelang auch der umgekehrte Weg, indem IX mit Orthoameisensäureäthylester zum *3-Enoläther* VI umgesetzt wurde, dessen Red. mit LiAlH₄, Hydrolyse der Enolgruppe u. Acetylierung VII-Acetat (III) lieferte. Ferner wurde VI mit CH₃MgJ umgesetzt u. das Reaktionsprod. zu *11-Dehydro-17-methyltestosteron* (V) hydrolysiert; VI ergab weiter mit KC = CH u. nachfolgender Hydrolyse *11-Dehydro-17-äthynyltestosteron* (X). — Im Vgl. mit den bekannten, im Ring C gesätt. Hormonen zeigten die neuen 11-Dehydroverb. IX, III u. V gleiche oder etwas geringere androgene Wrkg., während sich durch die Einführung einer Doppelbindung in 11-Stellung (X) die gestagene Wrkg. des Anhydrooxyprogesterons um etwa 40% verminderte.

Versuche (FF. korr.): *Atiocholan-3 α .12 α .17 β -triol-12-monoacetat*, durch partielle Hydrolyse von 27,6 g *Atiocholan-3 α .12 α .17 β -trioltriacetat* (II) in 0,5%ig. methanol. HCl bei 20° während 20 Stdn.; nach Eindampfen bei 20° wurde in Aceton-Ae. aufgenommen u. die durch völlige Verseifung entstandenen 4,12 g I auskristallisieren gelassen. Der Rückstand der Mutterlaugen (21 g) wurde ohne weitere Reinigung weiter verwendet. — *Atiocholan-3.17-dion-12 α -olacetat* (IV), C₂₁H₃₀O₄, durch CrO₃-Oxydation der vorst. Verb., aus Aceton-Isopropyläther, F. 198—202°; $[\alpha]_D^{24} + 179^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,041$ in Chlf.); Ausbeute 13,8 g. — *Δ^4 -12 α -Acetoxyandrosen-3.17-dion*, C₂₁H₂₈O₄, durch Bromierung von 7 g der vorst. Verb. in Eisessig zum *4-Bromid* u. Abspaltung von HBr durch 5std. Kochen mit Pyridin, aus Aceton-Isopropyläther, F. 186—187°; $[\alpha]_D^{23} + 251^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ($c = 0,981$ in Chlf.); Ausbeute 3,1 g. — *Δ^4 -Androsen-3.17-dion-12 α -ol*, C₁₈H₂₂O₂, durch Hydrolyse des vorst. Prod. mit K₂CO₃ in wss. CH₃OH während 1 Stde. unter Rückfluß, aus Aceton-Isopropyläther Blättchen, F. 188—190°; $[\alpha]_D^{22} + 246^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ($c = 1,010$ in Chlf.); Ausbeute 2,4 g. — *Δ^4 -12 α -Tosyloxyandrosen-3.17-dion*, C₂₈H₃₂O₃S, aus 6,32 g der vorst. Verb. mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin während 6 Tagen bei 40°, aus Aceton-Ae., F. 220—224° (Zers.); $[\alpha]_D^{23} + 122,5^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ($c = 1,037$ in Chlf.); Ausbeute 4,21 g. — *11-Dehydroandrostendion* (*Δ^4 -¹¹-Androstadien-3.17-dion*) (IX), C₁₈H₂₄O₂, aus 1,3 g des vorst. Tosylats durch 18std. Erhitzen mit Kollidin auf 155°; Ausbeute nach Chromatographie 480 mg Rohprod., das durch Sublimation u. dann Kristallisation aus Essigester-Isopropyläther gereinigt wurde, F. 175—177°; $[\alpha]_D^{23} + 200^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 1,240$ in Chlf.). — *Atiocholan-3.17-dion-12 α -ol*, C₁₉H₂₈O₃, durch Verseifung von 28,3 g IV mit

K_2CO_3 in wss. CH_3OH durch 1std. Kochen, aus Aceton-Isopropyläther Nadeln, F. 178 bis 180° ; $[\alpha]_D^{23} + 158^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1,116$ in Chlf.); Ausbeute 22,6 g. — *12 α -Tosyloxyätiocholan-3.17-dion*, $C_{26}H_{44}O_6S$, aus 22 g vorst. Verb. in üblicher Weise, aus Aceton-Isopropyläther-Ae., F. 164—167°; $[\alpha]_D^{23} + 81^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,839$ in Chlf.); Ausbeute 19,3 g, daneben 8,5 g nicht umgesetztes Ausgangsmaterial. — *4-Brom-12 α -tosyloxyätiocholan-3.17-dion*, $C_{26}H_{43}O_6BrS$, durch Bromierung von 5 g des vorst. Prod. in Eisessig, aus Aceton-Ae., F. 180—182° (Zers.); Ausbeute 5,4 g. Abspaltung von p-Toluolsulfosäure u. HBr mit Kollidin während 15 Stdn. bei 155° gab 910 mg IX. — Δ^4 -*12-Bromandrost-3.11.17-trion*, aus IX mit Bromacetamid u. Na-Acetat in Aceton-Eisessig-W. während 2 Stdn. bei 20° über das *Bromhydrin* u. dessen Oxydation mit CrO_3 ; wurde roh weiterverarbeitet. — *Andrenosteron* (im Orig. *Adrenosteron*) aus vorst. Verb. mit Zn-Staub in Eisessig erst bei 20° , dann bei 80° ; nach Sublimation im Hochvakuum bei 170° u. Chromatographie aus Ae.-Pentan Blättchen, F. u. Misch-F. 214—222°. — *Ätiocholan-3 α .12 α .17 β -triol-3.17-disuccinat*, aus 10 g I u. Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin während 1 Stde. bei 60° , Öl. *Dimethylester*, mit CH_2N_2 , amorph; Ausbeute 15,7 g. — *Ätiocholan-3 α .12 α .17 β -triol-3.17-disuccinat-12-tosylatdimethylester* (VIII), $C_{36}H_{60}O_8S$, durch Tosylierung vorst. Dimethylesters, aus Aceton-Isopropyläther Kristalle, F. 155—158°; $[\alpha]_D^{20} + 75,5^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,654$ in Chlf.); Ausbeute 12,5 g. — *Ätiocholan-3 α .12 α .17 β -triol-12-tosylat-17-monosuccinatmethylester*, $C_{31}H_{44}O_8S$, aus 1 g vorst. Verb. in Bzl. mit K_2CO_3 in wss. CH_3OH während 15 Stdn. bei 20° , aus Aceton-Isopropyläther Kristalle, F. 180 bis 181° (Zers.); Ausbeute 520 mg. — *Ätiocholan-3-on-12 α .17 β -diol-12-tosylat-17-succinatmethylester*, $C_{31}H_{42}O_8S \cdot H_2O$, durch CrO_3 -Oxydation vorst. Verb. in Äthylenchlorid-Essigsäure während 24 Stdn. bei 0° , aus Ae., Kristalle, F. 170—172°. — *Ätiocholan-3-on-4-brom-12 α .17 β -diol-12-tosylat-17-succinatmethylester*, durch Bromierung vorst. Verb. in Eisessig, F. 188—189° (Zers.). — Δ^4 -*11-Androstadien-3-on-17 β -ol* (*11-Dehydrotestosteron*) (VII), durch 20std. Erhitzen vorst. Verb. mit Kollidin auf 155° u. Verseifung durch 1std. Kochen mit K_2CO_3 in wss. CH_3OH , amorph. — Δ^4 -*11-Androstadien-3-on-17 β -olacetat* (*11-Dehydrotesteronacetat*) (III), $C_{21}H_{28}O_2$, durch Acetylierung von VII, aus Ae.-Pentan, F. 165—167°; $[\alpha]_D^{23} + 111^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1,407$ in Chlf.). — Oxydation von VII mit CrO_3 in CH_3COOH während 15 Stdn. bei 20° gab IX. — Δ^{11} -*Ätiocholan-3 α .17 β -dioldisuccinatdimethylester*, aus VIII durch 20std. Erhitzen mit Kollidin auf 155° ; konnte nicht krist. erhalten werden. — Δ^{11} -*Ätiocholan-3 α .17 β -diol*, $C_{16}H_{20}O_2$, durch Verseifung vorst. Verb. mit K_2CO_3 in wss. CH_3OH , aus Aceton-Isopropyläther, F. 226—228°. — *3-Enoläthyläther des Δ^4 -11-Androstadien-3.17-dions* (VI), $C_{21}H_{28}O_2$, aus IX mit Orthoameisensäureäthylester in A. in Ggw. von etwas H_2SO_4 während 30 Min. auf dem Wasserbad, aus Aceton-Isopropyläther Nadeln, F. 156—166°; $[\alpha]_D^{22} - 19,5^\circ \pm 2^\circ$ ($c = 0,890$ in Chlf.). — *Enoläthyläther des 11-Dehydrotestosterons*, durch Red. vorst. Verb. mit $LiAlH_4$ in Ae., Nadeln, F. 100—120°; gab durch Hydrolyse in CH_3OH mit 2n HCl während 15 Stdn. VII, daraus durch Acetylierung III. — *Enoläthyläther des 11-Dehydro-17-methyltestosterons*, aus VI in Ae. mit CH_3MgJ . — *11-Dehydro-17-methyltestosteron* (Δ^4 -*11-17 α -Methyl-17 β -oxyandrostadien-3-on*) (V), $C_{20}H_{28}O_2$, durch Hydrolyse des vorst. Rohprod. in CH_3OH mit 2n HCl während 15 Stdn. bei 20° , nach Sublimation im Hochvakuum bei 150° aus Ae.-Pentan oder Isopropyläther Nadeln, F. 170—172°; $[\alpha]_D^{27} + 94^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,974$ in Chlf.). — *Enoläthyläther des 11-Dehydro-17-äthinylltestosterons*. 500 mg K wurden mit 8,5 cm³ Amylalkohol in 1 cm³ Toluol bei 90° unter N_2 umgesetzt u. bei 20° 100 mg VI in Toluol zugefügt. Während 15 Stdn. wurde ein langsamer C_2H_2 -Strom eingeleitet u. das Rohprod. nach Versetzen mit W., Ansäuern u. Ätherextraktion erhalten. — *11-Dehydro-17-äthinylltestosteron* (Δ^4 -*11-17 α -Äthynyl-17 β -oxyandrostadien-3-on*) (X), $C_{21}H_{26}O_2$, durch Hydrolyse des vorst. Enoläthers durch 15std. Stehen in CH_3OH mit 2n HCl, aus Aceton-Isopropyläther, F. 244—247° (unter Sublimation); $[\alpha]_D^{23} + 89^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 0,796$ in Chlf.); Ausbeute 80 mg. (Helv. chim. Acta 32. 1978—92. 15/10. 1949.) SPAETH. 3750

S. P. Lighthelm und H. M. Schwartz, *Isolierung einer konjugiert ungesättigten Säure aus dem Öl von Kernen von Ximenia caffra*. Bei der Bearbeitung des Kernöles von *Ximenia caffra* Sond., *X. caffra* var. *natalensis*, Sond. u. *X. americana* var. *microphylla* Welw. wurde auf Grund opt. Messungen auf die Anwesenheit bisher nicht bekannter ungesätt. Säuren geschlossen. Durch fraktionierte Tieftemp.-Kristallisation des Säurengemisches aus *X. caffra*-Kernöl wurde eine Säure $C_{18}H_{30}O_2$ (Platten, F. 40—41°; JZ. 142,9; *p*-Phenylphenacylester, F. 61,5—62°) erhalten, die bei der katalyt. Hydrierung unter Aufnahme von 3 Mol H_2 Stearinsäure ergab. Da Oxydation mit $KMnO_4$ zu Azelain-, Oxal- u. n-Heptansäure führte, nehmen Vf. für diese Säure, der sie den Namen *Ximenyinsäure* (*ximenyinic acid*) zuteilen, eine der folgenden Strukturformeln an: $[R = CH_2(CH_2)_5 \cdot ; R' = (CH_2)_6 \cdot]$ R·CH:CH·C:C·R'·COOH, R·C:C·CH:CH·R'·COOH, R·CH:CH·R'·C:C·COOH u. R·C:C·R'·CH:CH·COOH. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1868. April 1950. Kapstadt, Südafrika, Univ.)

D₃. Makromolekulare Chemie.

F. S. Dainton und K. J. Ivin, *Änderung der Entropie und des Wärmeinhaltes während der Polymerisation*. In Fortführung der früher (vgl. C. 1949. II, 399) angestellten Betrachtungen geben Vff. zunächst eine Zusammenstellung der verschied. Methoden zur Best. der Polymerisationswärme ΔH u. der Polymerisationsentropie ΔS (je bezogen auf 1 Mol polymerisiertes Monomeres.) ΔH wird erhalten entweder aus der Verbrennungswärme des Monomeren u. des Polymeren oder durch direkte isotherme oder adiab. calorimetr. Messungen oder durch kinet. Analyse in der Nähe der durch $T_x = \Delta H_x / \Delta S_x$ definierten Gleichgewichtstemp. (bei T_x ist also die freie Energie der Bldg. des Polymeren aus dem Monomeren gleich Null) oder durch Messung von T_x in Abhängigkeit von der Monomerkonz. oder schließlich durch empir. Schätzung. ΔS läßt sich bestimmen aus T_x u. dem zugehörigen ΔH_x (s. oben) oder aus den ΔS -Werten des Monomeren u. Polymeren oder aus dem Verhältnis der Frequenzfaktoren der Wachstums- u. der Spaltungs-Rk. oder schließlich durch empir. Schätzung. Die entsprechenden thermodynam. Beziehungen werden angegeben. Für eine größere Zahl von Monomeren werden so aus Literaturdaten berechnete ΔH - u. ΔS -Werte mitgeteilt. Auf die Anwendung der entwickelten Vorstellungen auf die Mischpolymerisation wird kurz hingewiesen. (Trans. Faraday Soc. 46. 331 bis 348. April 1950. Cambridge, Univ., Dep. of Phys. Chem.) FUCHS, 4000

Alwyn G. Evans und G. W. Meadows, *Die Polymerisation von Isobuten durch Bortrifluorid*. Beim Zusammenbringen von gasförmigem Isobuten (I) u. BF_3 (II) bei Raumtemp. findet keine Rk. statt; wird das Gemisch aber auf -80° kondensiert, so erfolgt eine sofortige Polymerisation von I unter Bldg. eines hochmol. Produkts. Werden jedoch I durch 12—18std. Überleiten über $100-110^\circ$ heißes Na-Metall u. II durch Stehenlassen über kaltem Na gereinigt, so findet nach der Kondensation des Gemisches auch nach mehreren Std. keine Rk. statt. Die zur Reinigung von I u. II verwendete, in sich geschlossene App. aus Pyroxglas wird ausführlich beschrieben. Sie muß zuvor durch längeres Ausheizen im Hochvakuum gereinigt werden; wird die App. weniger gründlich gereinigt, so findet die Polymerisation auch trotz der Reinigung von I u. II statt. Vff. nehmen an, daß zur Polymerisation von I neben II auch ein Kokatalysator der Art $X-OH$ anwesend sein muß. Die Rk. soll durch einen Protonenübergang von dem Kokatalysatorkomplex zur $C=C$ -Bindung von I eingeleitet werden: $F_3BOH + H_2C=C(CH_3)_2 \rightarrow F_3B-O^-(CH_3)_3C^+$,

das Wachstum erfolge dann durch Übergang der positiven Ladung auf die $C=C$ -Bindung des nächsten Mol. I. (Trans. Faraday Soc. 46. 327—31. April 1950. Manchester, Univ., Chem. Dep.) FUCHS, 4010

P. H. Plesch, *Die Tieftemperaturpolymerisation von Isobuten*. 2. Mitt. (1. vgl. C. 1948. II, 175.) Es wird die FRIEDEL-CRAFTS-Polymerisation von Isobuten (I) in Hexanlsng. mittels $TiCl_4$ nach einer adiab. Technik (vgl. 1. Mitt.) zwischen -90 u. 0° untersucht. Es zeigt sich, daß hierbei eine dritte Substanz, ein Kokatalysator erforderlich ist. Als solcher können W. oder Trichloressigsäure fungieren. Die Rk. ist erster Ordnung, bezogen auf den Katalysator. Die Aktivierungsenergie der Kettenanregung ist wahrscheinlich kleiner als 4 kcal/Mol, u. die Aktivierungsenergie des Kettenabbruchs beträgt ca. 10 kcal/Mol. Dies wird durch Umlagerung der Ionenpaare am Ende der wachsenden Kette beim Kettenabbruch erklärt. Aus analyt. Unters. des gereinigten Polymeren geht hervor, daß die Trichloressigsäure in das Polymere eingebaut wird. Für die Polymerisation wird eine Carbonium-Ionen-Theorie angegeben. (J. chem. Soc. [London] 1950. 543—56. Febr. Manchester, Univ.) LANTZSCH, 4010

Harold Kwart, H. Smith Broadbent und Paul D. Bartlett, *Neubestimmung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten bei der Polymerisation flüssigen Vinylacetats*. Es wird eine verbesserte App. beschrieben zur Best. der absol. Geschwindigkeitskonstanten bei der Blockpolymerisation im fl. Vinylacetat (I) nach der Meth. des rotierenden Sektors. Fehler aus früheren Unters. werden weitgehend ausgeschaltet. Die Ergebnisse einer Neubest. der absol. Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Stufen der Polymerisation von fl. I werden berichtet u. mit den Daten anderer Autoren verglichen. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1060—66. März 1950. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) LANTZSCH, 4010

Paul D. Bartlett und Harold Kwart, *Dilatometrische Untersuchungen über das Verhalten einiger Inhibitoren und Verzögerer bei der Polymerisation flüssigen Vinylacetats*. 1. Mitt. Es wird das Verh. von 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl (freie Radikal), Durochinon, Dinitrodurol, Nitrobenzol, p-Nitrotoluol, Jod u. o-, m- u. p-Dinitrobenzol als Inhibitoren bzw. Verzögerer bei der durch Benzoylperoxyd induzierten Polymerisation von sorgfältig gereinigtem Vinylacetat bei 45° kinet. nach der dilatometr. Meth. untersucht. Die Inhibitoren u. Verzögerer werden bei Konz. von ca. 10^{-5} m untersucht. Polymerisation bis zum Verbrauch

des Inhibitors. Berechnung der Geschwindigkeit der Keimbildg., der Ordnung u. relativen Geschwindigkeit des Kettenabbruchs u. der Zahl der von einem zugesetzten Mol. abgebrochenen Ketten. Durochinon u. 2,2-Diphenyl-1-pikrylhydrazyl wirken jeweils auf eine wachsende Kette abbrechend. Jod u. die Dinitrobenzole wirken zu Anfang, solange sie als starke Inhibitoren wirken, auf zwei wachsende Ketten abbrechend. Die Ordnung der Rk.: nach der Jod abbrechend wirkt, ist 3/2 bezogen auf Jod. Es wird angenommen, daß zweiatomiges Jod mit dreiatomigen Jodradikalen in Gleichgewicht steht, das mit den wachsenden Ketten reagiert. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1051—59. März 1950. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.) LANTZSCH. 4010

Maurice Prober, *Die Mischpolymerisation einiger fluorierten Olefine*. Es werden Mischpolymerisate hergestellt von jedem der Fluorolefine: *Chlortrifluoräthylen, asymm. Dichlordifluoräthylen, symm. Dichlordifluoräthylen, 1,1,2-Trichlor-3,3,3-trifluorpropen, 2,3-Dichlor-1,1,1,4,4,4-hexafluorbuten-(2), 1,2-Dichlor-3,3,4,4,5,5-hexafluorcylopenten u. Hexafluorcylobuten* mit *Vinylacetat, Styrol, Vinylchlorid, Methacrylsäuremethylester u. Acrylnitril*. Polymerisation äquimol. Mengen je zweier Monomerer mit 2% Benzoylperoxyd bei 60—65 unter Luftausschluß. Angaben über Löslichkeit u. Zus. der Polymeren. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1036—37. Febr. 1950. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) LANTZSCH. 4010

Hershel Markovitz und George E. Kimball, *Wirkung von Salzen auf die Viscosität von Polyacrylsäurelösungen*. Vff. untersuchen die Änderung der Viscosität von *Polyacrylsäure* (I) (Durchschnitts-Mol.-Gew. 35000, Temp. 30,0°) bei Zugabe von *NaCl* (II) als Funktion des Neutralisationsgrades bei einer gegebenen I-Konzentration. Ferner wird die Viscosität als Funktion der Konz. des II betrachtet. Der Einfl. anderer Salze, wie *Na₂SO₄, KCl, BaCl₂ u. MgSO₄*, wird ebenfalls bestimmt. Die Wrkg. hängt mehr von der Ladung u. der Konz. des Kations ab als von der Kraft der Ionen: ein doppelt geladenes Kation hat einen größeren Einfl. als ein einfach positiv geladenes Ion. Dieser Befund wird zum großen Potential des I-Ions in Beziehung gebracht. Empir. Gleichungen für die Viscosität als Funktion der Salzkonz. u. für die Änderung des Parameters bei Konzentrationsänderung des I werden aufgestellt. Anschließend werden die verschied. Theorien für das Verh. von I-Lsgg. (elektr., Kettenfaltungs- u. Schwarmtheorie) verglichen: die erste gilt wahrscheinlich bei niedrigen I- u. Salzkonz. u. die zweite bei höheren Konzentrationen. Die von HERMANS u. OVERBEEK (Bull. soc. chim. belges 57. [1948.] 154) aufgestellte Theorie des elektroviscosen Effekts trifft hier nicht zu, da die Ladung u. die Konz. des Kations u. nicht die Ionenkraft von Einfl. sind. (J. Colloid. Sci. 5. 115—39. April 1950. New York, Columbia Univ., Dep. of Chem.) SCHÄFF. 4010

William Dvonceh, H. J. Yearian und Roy L. Whistler, *Verhalten von Amylose mit niedrigem Molekulargewicht gegen komplexbildende Agenzien*. Vff. untersuchten das Verh. komplexbildender Agenzien, wie *n-Butylalkohol, 2-Nitropropan, n-Amylacetat, n-Amylmethylketon u. Nitrobenzol*, gegenüber *Amylose* von niedrigem Mol.-Gewicht. Die *Amylose* wurde durch saure Hydrolyse abgebaut, bis sie nur zum Teil in Ggw. jedes einzelnen Lösungsm. nach 2—4 Tagen bei langsamem Kühlen ausfällt. Im Gegensatz zur *Amylose* mit hohem Mol.-Gew. war die Fällung an diesem Punkt nicht vollständig, sondern dauerte mehrere Wochen. Alle Ndd. wurden gesammelt u. die Fraktionen analysiert (Mol.-Gew., Jodaufnahme, Röntgenogramme). Bei den vorliegenden Verss. liegt die Konz. der *Amylose*-fällbarkeit für *n-Butylalkohol* unterhalb eines Polymerisationsgrades von 20, für *2-Nitropropan* bei 30—40 u. für *Nitrobenzol, n-Amylacetat u. n-Amylmethylketon* bei über 40. — Tabellen u. Figuren s. Original. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1748—50. April 1950. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Agricult. Exp. Stat. and the Dep. of Physics, Dep. of Agricult. Chem.) AMELUNG. 4050

Tore Timell, *Verteilung der Substituenten in einigen hochsubstituierten Celluloseäthern*. Es wurden 3 hochsubstituierte Celluloseäther, eine *Methylcellulose* eigener Herst. (I), mit 2,29 OCH₃-Gruppen pro Glucoseeinheit, u. 2 handelsübliche *Äthylcellulosen*, mit 2,32 (II) u. 2,48 (III) OC₂H₅-Gruppen pro Glucoseeinheit untersucht. Herst. von I erfolgte durch fünfmalige aufeinanderfolgende Methylierung von Baumwollinters mit Dimethylsulfat in 35%ig. NaOH. I behielt die Faserstruktur des Ausgangsproduktes. Die prim. OH-Gruppen wurden nach der Tosylierungs-Jodierungs-Meth. ermittelt, die der Glykolgruppen bei I durch Oxydation sowohl mit Pb-Tetraacetat in Essigsäure als auch mit NaJO₄ in W., bei II u. III durch Oxydation mit Pb-Tetraacetat nach MAHONEY u. PURVES (C. 1943. II. 721). Ferner wurden Proben mit HCl in Methanol in die entsprechenden Methylglucoside umgewandelt, bei denen die Glykolgruppen in 2,3- u. 3,4-Stellung durch Oxydation mit Perjodat bestimmt wurden. Der größere Teil der Methylglucoside wurde zur Best. der mono-, di- u. trisubstituierten Methylglucoside im Vakuum fraktioniert. Ein kleinerer Anteil wurde mit verd. HCl hydrolysiert, wonach das erhaltene Gemisch alkylir-

ter Glucosen mit Pb-Tetraacetat oxydiert wurde. Die Anzahl der Glykolgruppen in 1.2-Stellung wurde aus dem anfänglich schnellen Verbrauch an Oxydationsmittel berechnet. Es ergab sich, daß die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppen bei I in der Ordnung $k_2 > k_6 \gg k_3$ u. bei II u. III in der Ordnung $k_2 = k_6 \gg k_3$ abnahm. Anscheinend wird die Alkylierung der prim. OH-Gruppen in den höheren Umwandlungsstadien gehemmt. Die Anzahl der Glykol-Gruppen in 2.3-Stellung wurde durchweg niedriger gefunden als berechnet, was auf eine gewisse gegenseitige Beeinflussung der Substituenten in diesen Stellungen schließen läßt. Die Substitution hatte bei allen 3 Proben sehr gleichmäßig stattgefunden. (Svensk kem. Tidskr. 62. 49—60. 1950. Stockholm, Königl. TH, Inst. für techn. organ. Chem.) EBEN. 4050

W. T. Astbury, *Strukturen von α -Keratin und synthetischen Polypeptiden*. Die Analogien zwischen der α -Struktur von Keratin-, Myosin-, Epidermis-Faserproteinen u. synthet. Proteinen werden kurz besprochen. Vf. hält die α -Struktur der synthet. Proteine noch nicht für vollkommen gesichert. Von dem *Poly-dl-phenylalanin* kann jedoch auf Grund der Röntgendiagramme angenommen werden, daß in der Faserform α -Struktur u. in der Pulverform β -Struktur vorliegt. (Nature [London] 164. 439—40. 10/9. 1949. Leeds, Univ., Dep. of Biomol. Structure.) O. ENGEL. 4070

Caell Ernest Board and others, *Laboratory outlines and notebook for organic chemistry*. 2nd ed. New York: Wiley. 1940. (293 S.) § 3,—.

Frederick Prescott and Dudley Rldge, *Organic chemistry. A text-book for science and medical students*. 2nd ed. London: University Tutorial Pr. 1950. (723 S. m. Abb. u. Diag.) s. 14. d. 6.

J. I. Routh, *Fundamentals of Organic and Biological Chemistry*. 2nd ed. Philadelphia and London: W. B. Saunders. 1949. (346 S.) s. 16. d. 6.

Cajetan Wanner, *Grundriß der organischen Chemie*. München: Ehrenwirth. 1940. (100 S. m. Abb.) 8°. DM 4,80.

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

H. Cauer, *Chemisch-bioklimatische Studien in Königstein im Taunus*. Die bioklimat. Bedeutung von Ozon wird heute unter der Bezeichnung „Aranproblem“ vielfach diskutiert. Vf. tritt daher für ausgedehnte O₃-Unterss. ein, die die Basis für vergleichende krit. ärztliche Studien an Kranken u. Gesunden schaffen sollen. Es wurden in Königstein 600 Ozonbestimmungen durchgeführt (verschied. Meßplätze), wobei Stand der Sonne, Einw. von Kalt- u. Warmfronten, Absinkvorgänge aus geringen Höhen mit u. ohne Turbulenz, Föhninflüsse, Ndd., Gewitter u. Wolkenbildg. berücksichtigt wurden. Ergebnisse in 8 Tabellen. Nachw. von O₃ vgl. CAUER (C. 1936. I. 2396). — Ausführliches Schrifttum. (Arch. physik. Therap. 1. 87—103. Nov./Dez. 1949. Königstein/Taunus, Privatklin. Dr. Amelung.) DOSSMANN. 4100

Wilhelm Oltmann, *Züchterische Auswertung röntgeninduzierter Mutationen an physiologischen Merkmalen bei Winterweizen*. Von verschied. Winterweizensorten wurden in 8jährigen Verss. durch Röntgenbestrahlung ca. 10000 Mutationen erhalten, von denen 930 züchterisch brauchbar waren. Es konnten verschied. erbliche physiol. Änderungen (Kleberqualität, Klebermenge, Backqualität, Frosthärte) erzielt werden. (Z. Pflanzenzücht. 29. 76—89. Mai 1950. Weende b. Göttingen.) MOEWUS. 4101

Johanna Blumel, *Die Wirkung radioaktiven Phosphors auf Drosophila*. Unters. über den Einfl. von β -Strahlen auf *Drosophila virilis* (I) u. *Drosophila melanogaster* (II). 3,2 cm³ akt. H₃PO₄ (mit etwa 1,54 mC/cm³) werden zu 300 cm³ üblicher *Drosophila*-Nahrung gegeben. Messung mit dem GEIGER-Rohr ergab 265000 cpm/cm³. Je ein Paar geschlechtsreifer Tiere erhält 6 cm³ der Nahrung. 12 Tage danach wird die Radioaktivität im Körper der Imagines u. der Larven bestimmt. Verwendet werden ganze Tiere bzw. Gehirn, Gonaden u. Speicheldrüsen. Die Nachkommen von I zeigen Veränderungen an Augen, Extremitäten, Abdomen, Flügel, Genitale. Nur 30% der Weibchen sind fruchtbar. Die Zahl der Nachkommen mit unbehandelten Männchen ist normal. Bei II waren etwa 60% der Weibchen u. 50% der Männchen fruchtbar u. ergaben mit unbehandelten Partnern n. Nachkommenszahlen. Die mutierende Wrkg. des radioakt. ³²P beschränkt sich auf I, wobei eine hohe Toleranz der Tiere vorliegt. (Science [New York] 111. 205—06. 24/2. 1950. Austin, Univ. of Texas, Genetics Labor.) LÜPNITZ. 4101

Mark A. Griffin jr., Philip P. Goland und Richard H. Chamberlain, *Lokalisierung von radioaktiven Substanzen im Phantomgehirn*. Es handelt sich um eine Art von Spurenecephalographie, bei der das rechtwinklige Koordinatensyst. zur Lokalisierung der Konz. von γ -Strahlern verwendet wird. Die Unters. wurde mit einem Phantomhirn, das in eine Hirnschale eingesetzt wird, unternommen. Bei der Anordnung war es möglich, den kugel-

förmigen „Tumor“ in jeden Quadranten des Phantoms u. in jeder gewünschten Tiefe zu bewegen. Der „Tumor“ war mit einer ¹³¹J-Lsg. gefüllt, die eine um 2,5—5,5fache Aktivität der Füllung des übrigen Raumes innerhalb des Phantoms aufwies. An der Hirnschale wurde ein Rahmen angebracht, der die Bewegung von GEIGER-Zählern in zueinander senkrechten Richtungen ermöglichte. Die nach der Meth. der rechtwinkligen Koordinaten erhaltenen Ergebnisse der Phantomunterss. wurden mit denen der Radialmeth. verglichen, wobei sich zeigte, daß in allen Fällen, in denen der „Tumor“ mittels der Radialmeth. lokalisiert wurde, auch der Nachw. nach der Koordinatenmeth. gelang. Tiefgelagerte Tumoren konnten nicht mit Gewißheit durch die Radialmeth. lokalisiert werden, was sich bes. bei Tumoren im Mittelpunkt des Hirns als sehr störend erwies. Zur Durchführung schneller Unterss. wird eine App. vorgeschlagen, die mehrere Zählerröhrchen verwendet. (Nucleonics 6, Nr. 4. 37—43. April 1950. Philadelphia, Pa., Hospital of the Univ., Dep. of Neurology and Radiology.) G. SCHMIDT, 4160

E. Glatthaar, *Erfahrungen mit der heteroplastischen Transplantation als Malignitätstest*. Nachprüfung der von GREENE u. Mitarbeitern als biol. Testmeth. zur Differenzierung gutartiger u. bösartiger Tumoren bezeichneten Vordorkammertransplantation beim Meerschweinchen. Die Prüfung von 7 Fällen undifferenzierten Plattenepithelcarcinoms in 31 Transplantationen zeigte nur in 1 Falle positiven Ausfall. Ergebnis: Die Meth. vermag über die Gut- oder Bösartigkeit eines Gewebes nicht zu entscheiden, gibt aber vielleicht Aufschlüsse über den Malignitätsgrad eines bösartigen Tumors. Bei weiterer Nachprüfung dieser Meth. von anderer Seite (5 verschied. bösartige Tumoren an jeweils 8—10 Meerschweinchen) erfolgte außer bei 2 Implantaten (Rhabdomyosarkom) spontane Regression bzw. Nekrose. (Schweiz. med. Wschr. 80, 435—37. 29/4. 1950. Zürich, Univ., Frauenklin.) HOHENADEL, 4160

Herbert E. Carter, *Biochemical preparations*. Vol. 1. London: Chapman & H. 1949. (76 S.) s. 15.—

Geo K. Schweltzer and Ira B. Whitney, *Radioactive tracer techniques*. New York: D. Van Nostrand Co. 1949. (VI + 241 S.) § 3,26.

E₂. Enzymologie. Gärung.

J. De Ley, *Mikrochemie in der Biochemie*. Übersicht über die in der Biochemie, bes. in der *Enzymologie*, gebräuchlichsten mikrochem. Methoden. Die Aktivität der Enzyme wird physikal., physikochem., chem. u. biol. untersucht. Es zeigt sich, daß weite Gebiete der Biochemie noch nicht über geeignete Mikroverf. verfügen. (Meded. vlaam. chem. Vereen. 12, 27—41. Jan./Juni 1950. Gent, Univ., Labor. voor Biochemie.) FREYTAG, 4200

André de Spoelberch, *Die proteolytischen Fermente*. Bericht über Einteilung, Wirksamkeit u. Literatur der proteolyt. Fermente. (Bull. Assoc. anciens Etudiants Brasserie Univ. Louvain 45, 125—37. Okt.; 159—83. Dez. 1949.) GRAU, 4210

Jo Anne Sinden und Ernst Scharrer, *Verteilung von bestimmten Enzymen im Hirn der Taube*. Mittels histochem. Methoden wurde die Ggw. von alkal. u. saurer Phosphatase, Phosphamidase u. Cholinesterase im Taubenhirn untersucht. Es wurden unterschiedliche Enzymgehh. in verschied. Hirnteilen festgestellt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72, 60—62. Okt. 1949. Colorado, Univ., Med. Center, Dep. of Anatomy.) SCHUCHARDT, 4210

Walter C. Schneider und George H. Hogeboom, *Intracelluläre Verteilung der Enzyme*. 5. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Verteilung von Cytochrom c in Rattenleberbrei*. (4. vgl. C. 1950. I. 734.) Der Cytochrom c (I)-Geh. u. die Succinoxydase (II)-Wrkg. wurden in Rattenleberfraktionen bestimmt, die durch differenziertes Zentrifugieren in 0,88 mol. bzw. 0,25 mol. Saccharose (III) gewonnen wurden. III-Lsgg. verhindern die Agglutination der Mitochondria (IV). Die Anwendung isoton. bzw. hyperton. III-Lsgg. zur Isolierung der Leberfraktionen verbesserte den Aufschluß u. die Ausbeuten. In der so isolierten IV-Fraktion wurden 50% des gesamten I u. 60% der gesamten II-Wrkg. des Rattenleberbreis gefunden. Dies ist ein weiterer Beitrag zu der Hypothese, daß die IV die Respirationszentren der Leber sind. Hiermit wäre ein lösl. Protein an einen unlösl. Zellbestandteil gebunden. Aus der Tatsache, daß man Enzyme in lösl. Form erhält, folgt nicht zwingend, daß sie auch in der Zelle in lösl. Form vorliegen. Es ist noch nicht geklärt, ob die restlichen Mengen I in der Leberzelle in lösl. Form vorliegen oder durch das Homogenisierungs- u. Fraktionierungsverf. in Lsg. gebracht wurden. (J. biol. Chemistry 183, 123—28. März 1950. Bethesda, Md., Nat. Inst. of Health, Nat. Cancer Inst.) CARLS, 4210

Bertram Eichel, W. W. Wainio und P. Person, *Teilweise Trennung und Charakterisierung von Cytochromoxydase und Cytochrom b*. Cytochromoxydase (I) u. Cytochrom b (II) aus Säugetierherzmuskel (Rinderherz) wurden nach Reinigung durch dreimalige Acetäufällung durch Verreiben mit desoxycholsaurem Na (III) im kalten Mörser u. Zentrifugieren (25000 × g) fast vollständig voneinander getrennt. II befindet sich in der Lsg. u. wurde als trockenes Präp. fast frei von I dargestellt. Weitere Behandlung des unlösl. Teiles mit

III u. darauffolgendes Zentrifugieren lieferte ein trockenes Präp. von I. Die Absorptionskurve von oxydierter I (in Ggw. von III) hat ein spitzes Maximum bei 418μ u. ein flaches Maximum bei $590-595 \mu$. Im red. Zustand hat es zwei starke Absorptionsbanden bei 440 u. 601μ . Das Fehlen der dritten Spitze der Absorptionskurve, die für das *Cytochrom c* (IV) charakterist. ist, zeigt, daß I u. IV verschied. Zus. haben. Oxydiertes II (in Ggw. von III) zeigt eine Absorptionsspitze bei 414μ , in red. Zustand absorbiert es bei $428, 525$ u. 560μ . Auf Grund der Absorptionskurve scheint II ein *Eisenporphyrinenzym* zu sein. Das Absorptionsmaximum von I bei 601μ steht in konstanter Beziehung zum Cu-Geh. des Präp., aber nicht zum Eisen-Gehalt. I scheint also ein Cu enthaltendes Enzym zu sein. Präpp. mit einem Absorptionsmaximum bei 601μ haben einen hohen Protein-O₂-Quotienten. Beziehungen zwischen O₂-Aufnahme u. der Absorptionsspitze (601μ) waren nicht aufzufinden. (J. biol. Chemistry 183. 89-103. März 1950. Cleveland, Western Reserve Univ., School of Med., Dep. of Anatomy.) CARLS. 4210

M. Rabinovitz und Paul D. Boyer, *Die Hemmung des Succinoxydasesystems durch α -Tocopheryolphosphat und Natriumdodecylsulfat*. Die Hemmung des Succinoxydase-System (I) des Rattenherzens durch α -Tocopheryolphosphat (II) beruht auf der Verhinderung einer Wrkg. der Succinodehydrogenase auf Cytochrom c (III). Die Hemmung der Komponenten von I durch Natriumdodecylsulfat ist analog der Wrkg. von II. Beide Verbb. vermindern in gleicher Weise die charakterist. Lichtabsorption von red. III. Aus bisher bekannten u. eigenen Ergebnissen schließen Vff., daß die beobachteten Wirkungen von II auf Enzymensysteme auf seiner Eig. als Anion mit einer großen unpolaren Gruppe u. nicht auf seiner Vitaminwrkg. beruhen. (J. biol. Chemistry 183. 111-21. März 1950. St. Paul, Minn., Univ., Div. of Agricult. Biochem.) CARLS. 4210

J. H. Copenhaver jr., W. H. McShan und Roland K. Meyer, *Die Bestimmung der Glutaminsäuredehydrogenase in homogenem Gewebeprei*. Der O₂-Verbrauch von Leber, Niere, Herz, Lunge u. Gehirn von 3-4 Monate alten männlichen Ratten (Stamm HOLTZMANN) wurde in mit kaltem dest. W. hergestelltem homogenem Brei bei 38° im WARBURG-App. bestimmt. Diphosphopyridinnucleotid („DPN“), aber nicht Triphosphopyridinnucleotid („TPN“) (I), war für die manometr. Meth. als Coenzym erforderlich. Das Versagen der O₂-Aufnahme in Ggw. von I kann auf einem Mangel an I-Cytochrom c-Reduktase beruhen, so daß es sich hier nicht um eine Coenzympezifität der Dehydrogenase (II) handelt, da spektrometr. die Red. von I durch II nachweisbar war. (J. biol. Chemistry 183. 73-79. März 1950. Madison, Univ. of Wisconsin, Dep. of Zool.) CARLS. 4210

Joseph V. Fiore und F. F. Nord, *Lipasebestimmungen mit Hilfe von Polyvinylalkohol*. An Hand einer krit. Betrachtung der Schwierigkeiten bei der Best. der Lipasewrkg. (inhomogenes Substrat, nichtbeständige Emulsion, unsichere Ermittlung des Titrationsendpunktes) wird auf die Verwendung von Polyvinylalkohol als Emulgierungsmittel für wasserunlös. Substrate hingewiesen. Über Herst. der Emulsionen, der geprüften Kulturen (*Fusarium lini* Bolley) u. Bestimmungsmeth. s. Original; die neue Arbeitsweise ist für Verss. in vitro gut geeignet. Es wird gezeigt, daß *Fusarium lini* Bolley eine echte Lipase enthält, u. daß das Lipase-System dieses Mikroorganismus (u. auch des Pankreas) das *p*-Methoxymethylcinnamat sowohl in fester wie in emulgierter Form hydrolysiert. (Arch. Biochemistry 23. 473-79. Okt. 1949. New York, Fordham Univ., Dep. of Org. Chem.) TÄUFEL. 4210

Karlheinz Neumann, *Über eine Methode der quantitativen Bestimmung der Phosphataseaktivität in $2,5 \cdot 10^{-7}$ -Milligramm Gewebe mittels histologischer Technik*. Die GOMORI'sche Meth. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 42. [1939.] 23) zum Nachw. der alkal. Gewebsphosphatase in histolog. Schnitten wird quantitativ meßbar gestaltet: Nach Umsetzung des aus organ. Phosphorsäureester in Ggw. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ entstandenen unlös. Ca-Phosphats über das Co-Phosphat zum nun sichtbaren schwarzen Co-Sulfid wird dieses nach Auflegen geeigneter kleinster Blenden u. unter Verwendung starker Lichtquellen photometriert. Es kann so die Phosphataseaktivität günstigenfalls noch in Bereichen von 7μ Durchmesser bzw. $2,5 \cdot 10^{-7}$ mg Gewebe mit einer Genauigkeit von 3-5% bestimmt werden. (Naturwiss. 36. 89. 1949.) GIBIAN. 4210

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

—, *Die sowjetische Mikrobiologie in den Jahren der Stalinschen Fünfjahrespläne*. Fortschrittsbericht. (Микробиология [Mikrobiologie] 19. 3-10. Jan./Febr. 1950.) RENTZ. 4300

H. Adamek und K. Stenger, *Tierzexperimentelle Untersuchungen zur Bedeutung der Darmflora in der Pathogenese der parenteral bedingten Dyspepsie und Intoxikation*. (Mschr. Kinderheilkunde 97. 401-07. Dez. 1949. Göttingen, Univ., Hygien. Inst. u. Kinderklinik.) K. MAIER. 4300

Helen R. Skeggs, John Spizien und Lemuel D. Wright, *Konkurrenzantagonismus zwischen Ribonucleinsäure und Desoxyribonucleinsäure bei Lactobacillus bifidus*. *Lactobacillus bifidus* (ATCC 4963) (der Organismus wird in der American Type Culture collection als *Lactobacillus acidophilus* geführt; Verss. mit anderen derart klassifizierten Stämmen ergaben jedoch nicht das hier beobachtete charakterist. Verh.) kann *Desoxyribonucleinsäure* (I) in Abwesenheit von *Vitamin B₁₂* (II) u. *Thymidin* als Wachstumsfaktor verwenden. Zwischen 5—50 γ I/10 cm³ erfolgte entsprechender Wachstumszuwachs (gemessen an der Säureproduktion). Die biol. u. die chem. Bestimmungsmeth. stimmten überein. Der Wachstumszuwachs mit I war größer als der bei entsprechender Zugabe von II. Die Wachstumswirkg. von I wird durch *Ribonucleinsäure* (III) gehemmt. Vff. schließen daraus, daß eine der Funktionen von III im Zellstoffwechsel in der Regulation der Zellteilung durch Erhaltung eines Gleichgewichts zwischen I u. III bestehen könnte. — Die verwendete Nährlg. (doppelt konz.) hatte folgende Zus.: (g) *Na-Acetal (anhyd.)* 1,2; *Glucose* 4; *Caseinhydrolysat* 1.0 (Univ. Texas Pub. No. 4137. 82. 1941); (mg) *Tryptophan* 20, *Cystin* 20, *Adenin* 1, *Guanin* 1, *Xanthin* 1, *Uracil* 1, *Salze A* 1, *Salze B* 1 (vgl. SNELL u. WRIGHT, C. 1942. II. 2048); (γ) *Biotin* 1, *Pyridoxin* 400, *Pyridoxal* 400, *Riboflavin* 200, *Nicolinsäure* 200, *Pantothensäure* 200, *Thiamin* 200, *Folsäure* 100, *p-Aminobenzoessäure* 100; *Tween 80* 0,2 cm³, *dest. W.* 10 cm³. — Bei Führung des Stammes auf der Standardnährlg. unter Zugabe von II blieb er nicht lebensfähig, während er unter I-Zugabe serienmäßige ohne Empfänglichkeitsverlust weitergeimpft werden konnte. (J. Amer. chem. Soc. 72. 811—13. Febr. 1950. Glenolden, Pa., Sharp and Dohme, Inc.)

BERGANG. 4310

H. O. J. Collier, Iris F. Hall und Pamela D. Waterhouse, *Untersuchungen zur Chemotherapie der Cholera*. 1. Mitt. *Auswertung von Choleramitteln im Laboratorium*. Zur Bewertung von Choleramitteln schlagen Vff. folgende Unterss. vor: Best. der Konz. in γ /cm³, die das Wachstum von 10⁸ Vibriolen/cm³ in Pepton-W. 24 Stdn. lang bei 37° hemmt (a); desgl. bei 10³ Vibriolen/cm³ (b); desgl. bei 10² Vibriolen/cm³ für 4 Tage (c); Löslichkeit in W. bei 37° in γ /cm³ (d); Best. der Toxizität durch Festlegen der intraperitonealen LD₅₀ bei Mäusen (e) u. durch den maximalen %-Satz, der bei Verfütterung noch vertragen wird (f); Best. des in den Mäusefaeces wiedergefundenen %-Satzes an Chemotherapeuticum (g), wenn wie unter (f) gefüttert wurde; Best. des vibriostat. Titers der Faeces von Mäusen, die mit einer Diät wie unter (f) gefüttert worden sind, bei einer Beimpfung mit 10³ Vibriolen/cm³ (h); desgl. mit 10⁶ Vibriolen/cm³ (i). Das Verhältnis b/a zeigt den Effekt der eingeimpften Vibriolenmenge an, b/c das „Durchhalte“-Vermögen, d/a den Spielraum zwischen Löslichkeit u. vibriostat. Aktivität u. g/f das Verweilen des Chemotherapeuticums im beweglichen Inhalt des Verdauungstraktes. Zur Best. der vibriostat. Aktivität, die Faeces von Mäusen annehmen, wurde eine besondere Technik entwickelt. Als Beispiel für eine derartige labormäßige Auswertung wurden *Sulfaguavidin* (I) u. „*Formocibazol*“ (II) gewählt, bei denen die Werte für (f) 4 bzw. 1% betragen. Gesätt. Lsgg. dieser Verb. hemmten das Wachstum von 10⁶ Mikroorganismen (*Vibrio cholerae*) pro cm³ für 24 Stdn. nicht vollständig, dagegen hemmten geringere Konz., das Wachstum von 10³ Vibriolen/cm³. Beide Verb. übertrugen auf die Faeces von Mäusen beträchtliche vibriostat. Wirksamkeit gegen 10³, aber nicht gegen 10⁶ Vibriolen/cm³. II war hier wirksamer, g/f betrug 2/1 (6/4 bei I). (Ann. trop. Med. Parasitol. 43. 155—63. Okt. 1949. Ware, Hertfordshire, Allen and Hanburys Ltd.)

A. HEUSNER, 4320

A. G. Ogston, *Sedimentation und Diffusion von Polysacchariden aus Penicillium luteum*. *Deutung der Resultate, die im Guy-Diffusimeter von dem polydispersen Material gewonnen wurden*. Vff. untersuchte das rechts- u. das linksdrehende Polysaccharid aus *Penicillium luteum* auf Sedimentation in der Ultrazentrifuge u. Diffusion. Aus den Verss. ergab sich, daß beide Polysaccharide polydispers sind. Das rechtsdrehende besteht aus homogenen u. heterogenen Fraktionen, das linksdrehende ist völlig heterogen. Die hauptsächlichsten Sedimentationskonstanten sind zwar als gesichert anzusehen, doch lassen in der Arbeit erwähnte Unsicherheiten u. Fehlerquellen für den Anteil der Komponenten u. ihre Diffusionskonstanten nur Annäherungswerte zu. Dasselbe gilt für die Werte der Mol.-Gew., die aus Sedimentations- u. Diffusionskonstante ermittelt wurden unter Annahme eines Wertes von 0,62 für das partielle spezif. Volumen. Für das rechtsdrehende Polysaccharid wurde der monodisperse Anteil zu 0,27 u. dessen Mol.-Gew. zu etwa 50000, der polydisperse Anteil zu 0,73 mit dem Mol.-Gew. 170000 berechnet; das Mol.-Gew. des polydispersen linksdrehenden Polysaccharids wurde zu etwa 15000 ermittelt. (Biochemic. J. 45. 189—91. 1949. Oxford, Univ., Dep. of Biochemistry.) SCHORRE. 4330

G. G. Freeman und Catherine S. Macpherson, *Untersuchungen über Stoffwechselprodukte bei Penicillium luteum*. Vff. beschreiben die Isolierung von 2 bisher nicht beschriebenen Polysacchariden durch Äthanolextraktion von dialysierten Kulturfiltraten von *Penicillium luteum*. Die Kulturen wurden im Medium nach CZAPEK-DOX bei 25° im Dunkeln gehalten

u. nach völligem Verbrauch der Glucose herausgenommen. Glucosekonz. zu Beginn u. am Ende wurde nach FEHLING-SOXHLET, Cu-Oxyd jodometr., Kohlenstoff mit einer Verbrennungsmeth. bestimmt. Die isolierten Polysaccharide zeigten folgende Eigg.: Das neutrale *d*-Polysaccharid ($[\alpha]_D^{20} + 29^\circ$ in W. $[c = 1]$) war in wss. Lsg. nicht viscos. *d*-Galaktose war mit 88% der Hauptbestandteil, Glucose, Mannose u. Fructose fehlten. *Acetyl*-u. *Benzoylderiv.* zeigten spezif. Drehung von $[\alpha]_D^{17} + 41^\circ$ in Chlf. ($c = 0,4$) u. $[\alpha]_D^{18} + 18^\circ$ in Chlf. ($c = 0,6$). — Das *l*-Polysaccharid $[\alpha]_D^{18} - 16^\circ$ in W. ($c = 1$) reagierte sauer (Säureäquivalent 800). Den Hauptbestandteil bildete mit 64% die *Glucose*; Galaktose, Mannose u. Fructose fehlten. Das acetylierte Polysaccharid war in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln unlösl., das Benzoylderiv. hatte eine spezif. Drehung von $[\alpha]_D^{15} + 3,3^\circ$ in Chlf. ($c = 0,6$). Die biol. Rolle der von den Pilzen in der Erde gebildeten hydrogroskop. Polysaccharide als austrocknungshindernd wird besprochen, u. die bei der Synth. des galaktosehaltigen Polysaccharids in der Erde als Grundstoffe möglichen Substanzen werden aufgezählt. (Biochemic. J. 45. 179—89. 1949. Stevenson, Ayrshire, Imp. Chem. Ind. Ltd., Nobel Div., Res. Dep.)

SCHORRE. 4330

G. G. Freeman, R. I. Morrison und S. E. Michael, *Stoffwechselprodukte von Trichothecium roseum Link.* Vff. beschreiben die Isolierung von 3 krist. Stoffwechselprod. von *Trichothecium roseum Link.* Zwei dieser Stoffe, die hauptsächlich in den Micellen u. nur in geringerer Konz. in der Kultur-Fl. vorkommen, wurden *Rosein I* u. *Rosein II* genannt; ein *Rosein III* benannter Stoff wurde nur in der Kultur-Fl. gefunden. — Kulturmedium war nach CZAPEK-DOX bereitet mit verschied. Zusätzen. Es werden 2 Methoden der Extraktion u. Isolierung beschrieben, die beide übereinstimmende Resultate brachten. Micellen u. Kulturmedium wurden getrennt untersucht. — *Rosein I*, $C_{19}H_{26}O_3$, tetraederförmige Kristalle, F. 210° , $[\alpha]_D^{24} - 112,5^\circ$, ist ein neutrales Keton (*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{25}H_{30}O_6N_4$, F. 239° ; *Oxim*, $C_{19}H_{22}O_3N$, F. 215°), welches mit 1 Äquivalent heißem alkoh. Alkali unter Lactonbildg. zu *Isorosein I*, $C_{10}H_{16}O_3$, F. 144° , $[\alpha]_{3461} + 40^\circ$ ($c = 1$, A.), reagierte. Dieses hat eine Hydroxylgruppe (*Benzoylverb.*, F. 156°), keine Ketongruppe. Nach Oxydation mit $KMnO_4$ gab *Rosein I* eine einbas. Säure $C_{16}H_{24}O_4$, F. 242° . — *Rosein II*, $C_{19}H_{28}O_3$, Nadeln aus verd. A., F. 186° , $[\alpha]_D^{23} + 59^\circ$ ($c = 2$, Chlf.). Es zeigte keine Keton- u. Hydroxylgruppen, seine Eigg. entsprechen denen eines Lactons. Oxydation mit $KMnO_4$ ergab eine einbas. Säure $C_{16}H_{26}O_5$, F. 296° . — *Rosein III*, $C_{20}H_{28}O_4$, aus Toluol in Plättchen, F. 221° , $[\alpha]_D^{19} - 124^\circ$ ($c = 1$, Chlf.). Es ist ein neutrales Keton (*2,4-Dinitrophenylhydrazon*, $C_{26}H_{32}O_6N_4$, F. 280°), welches nach Behandlung mit heißem Alkali *Isorosein III*, $C_{20}H_{28}O_4$, F. 155° , ergab. — Bei der Austestung der Präpp. gegen verschied. Bakterien erwies sich *Rosein II* gegen *Bacillus subtilis* als wachstumshemmend, nur gering wirksam gegen *Mycobact. tuberculosis*, hemmte *Mycobact. phlei* in Konz. 1:81000 u. hatte keinen Einfl. auf das Wachstum von *Mycobact. butyricum* in der Konz. 1:1000. *Rosein I* u. *III* hatten keine Wrkg. auf die getesteten Bakterien u. auf *Penicillium digitatum*. — Endlich konnte gezeigt werden, daß das bittere Prinzip von *Trichothecium roseum* von IWANOFF [1904] *Trichothecin* (Biochem. J. 44. [1949.] 1) enthält. (Biochemic. J. 45. 191—99. 1949. Stevenson, Ayrshire, Nobel Div., Res. Dept. u. London, W. C. 1, School of Hyg. and Tropical Med.)

SCHORRE. 4330

Ernst Gäumann, St. Naef-Roth und L. Ettliger, *Zur Gewinnung von Enniatinen aus dem Mycel verschiedener Fusarien.* Im Oberflächen- u. Submersmycel von *Fusarium oxysporum Schlecht* u. verschied. anderen Fusariumstämmen (Nährsg. nach RICHARD, modifiziert nach LUZ, CZAPEK-DOX u. Mitarbeitern) wurden Hemmstoffe, die *Enniatine (I)*, nachgewiesen (vgl. PLATTNER u. Mitarbeiter, C. 1949. I. 898). I-A ($C_{22}H_{32}O_6N_2$, F. 122°) ist ident. mit dem von COOK, COX u. FARMER aus *Fusarium lateritium Nees* isolierten *Lateritin I*. I-B ($C_{22}H_{30}O_6N_2$, F. 175°) liegt ebenfalls in reiner Form vor, I-C ist noch nicht rein isoliert. — Für die bakteriol. Auswertung eignet sich die Plattenmeth. wegen der geringen Löslichkeit von I in W. nicht. Die Testungen wurden in Reihenverdünnung der 10% Aceton enthaltenden Probelsg. gegen einen Stamm von *Paratuberkelbacillus* (E.T.H. 2001) durchgeführt. Die Resultate wurden von der Keimzahl nicht beeinflusst. — I-A war gegen einige Mycobakterien wirksam (1:1000000). Die Hemmwirkg. gegen *Staphylokokken*, *B. subtilis*, *Salmonellen* u. *B. coli* war geringer. I-B u. I-C waren schwächer wirksam als I-A. Die Wrkg. wurde durch Serum verringert. Gegen Pilze erwies sich I-A bis 1:200000 wirksam. Im Tiervers. wurde I-A nicht resorbiert u. läßt daher in vivo keine Wrkg. erwarten. (Phytopathol. Z. 16. 289—99. März 1950. Zürich, ETH, Inst. für spez. Botanik.)

IRRGANG. 4340

J. W. Czeczalowski, *Penicillininaktivatoren bakterieller Herkunft.* Mikroorganismen mit Anti-Penicillin-Wrkg. können in 3 Gruppen eingeteilt werden: solche mit nur *endocellularem Inaktivator (Ia)* (z. B. *Lactobacillus*, *Chromobacterium*, *Clostridia*, *C. diphtheriae*, *Diphtheroide*, *Streptococcus faecalis*, vereinzelt *Staphylococcus*), mit *endo- u. exocellularem*

Inaktivatoren (I) (z. B. *B. aerogenes*, *Bact. cloacae*, *Bact. coli* var. *commune*, *Achromobacter*, *B. pyocyaneum* u. *fluorescens*, *B. subtilis*, *B. mycoides*, *Proteus vulgaris*) u. ohne Inaktivator (z. B. *Salmonella*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Pneumococcus*, *Meningococcus*, *Pasteurella*). Die weite Verbreitung von I deutet auf eine wichtige Rolle dieser Stoffe im bakteriellen Stoffwechsel hin. Zur I-Bldg. ist die Ggw. von Eiweiß unentbehrlich. Jedoch vermag dieses nicht die Fähigkeit zur I-Bldg. hervorzurufen. Beim Wachstum in Ggw. von *Penicillin* (II) wird die inaktivierende Eig. der Bakterien lediglich gesteigert, jedoch nicht unterdrückt oder erzeugt. Hierbei wird im wesentlichen nur die Bldg. der exocellularen Komponente (Ib) merklich gefördert. Die I-Bldg. findet in der Wachstumsphase statt. Ia ist an die Bakterienzelle gebunden. Der Ib-Geh. ist von der Zahl der lebenden Bakterienzellen abhängig. Mit deren Verschwinden geht der Ib-Geh. völlig zurück. Verschied. *Achromobacter*- u. *Pseudomonas*stämme bilden unter gleichen Bedingungen Ib in wechselnder Stärke. Die Ib-Bldg. wird stark von der Temp. beeinflusst. Die zur Inaktivierung von II benötigte Zeit steht in umgekehrtem Verhältnis zur Ib-Konzentration. Die von verschied. Bakteriengattungen gebildete Ib wirkt auf reine Penicilline nicht gleichmäßig ein; die Inaktivierung von krist. II F, G, K u. X erfolgt vollständig, die Inaktivierungsgeschwindigkeit ist je nach Herkunft von Ib verschieden. Zur Reinigung der anti-II-wirksamen Substanzen erwiesen sich SEITZ-Asbestfilter u. CHAMBERLAND-Kerzen wegen starker I-Adsorption als ungeeignet. Sterilisation der Bakterienkulturen durch UV-Bestrahlung inaktivierte Ib. Ib kann durch Adsorption an Al_2O_3 bei 0°, Abzentrifugieren u. Elution mit 1,5 mol. Phosphatpuffer (pH 7) gereinigt werden. Durch A., Na-Wolframat oder $(NH_4)_2SO_4$ wird die akt. Substanz nicht gefällt. Ib verhält sich wie ein Enzym mit Temperaturoptimum bei 37° u. pH-Optimum bei 7 u. wird durch kurzes Erhitzen inaktiviert. Eine Anzahl Bakterien zerstört II, obwohl bei ihnen weder Ia noch Ib nachweisbar ist. Ib scheint auf saprophyt. Bakterien beschränkt zu sein. Ib wird stets nur bei Stämmen, die gleichzeitig Ia bilden, angetroffen. (J. Pathol. Bacteriology 62. 85—102. Jan. 1950. Leeds, Univ., School of Med., Dep. of Bacteriol.) K. MAIER. 4340

J. G. Marchal, Der Harnstofftest zur Diagnose der Proteusbakterien. *Bact. proteus* (I) ist das einzige Darmbakterium, welches in stark gepuffertem synthet. Nährlg. (II) eine schnelle Harnstoffspaltung bewirkt. Nach FERGUSON u. HOOK (1943) soll II enthalten: 2 g Harnstoff, 0,1 g K_2HPO_4 , 0,1 g KH_2PO_4 , 0,5 g NaCl, 1 cm³ A. (95% ig), 100 cm³ *Aqua dest.* Mit Phenolrot erhält man eine gelbe Lösung. Nach Sterilisieren durch Filtration werden Reagensgläser mit 0,5 cm³ beschickt, gut beimpft u. bei 37° gehalten. Abgelesen wird von 5 zu 5 Min. innerhalb ¼ Stunde. In Ggw. von I Violettfärbung. (Bull. Assoc. Diplômés Microbiol., Fac. Pharmac. Nancy 1950. 15—16. April.) v. PECHMANN. 4350

H. R. Vickers, Kontaktdermatitis. Übersichtsbericht über Kontaktdermatitis, ihre Entstehung durch Pflanzen, Medikamente, Kleidung u. kosmet. Präpp. u. ihre Behandlung. (Practitioner 164. 226—33. März 1950. Sheffield, Roy. Infir., Rupert Hallam Dep. of Dermatol.) KUNZMANN. 4372

Kenneth M. Smith, Viruskrankheiten von Insekten. Viren, die in Insekten gefunden werden, können in 3 Gruppen eingeteilt werden: 1. Für andere Lebewesen pathogene Viren, die von Insekten übertragen werden, ohne bei ihnen Krankheiten zu verursachen. 2. Viren, die für andere Lebewesen wie auch für die übertragenden Insekten pathogen sind. 3. Viren, die nur Insekten angreifen. Die meisten Viren der 3. Gruppe entwickeln in den Wirtszellen Einschlußkörper, z. B. die *Polyederviren* (I). I kann bei Ausschluß äußerer Infektion spontan eine Polyederkrankheit entwickeln, was durch Übergang von I aus einem latenten in ein akt. Stadium erklärt wird. Nach BERGOLD ist I in einer Art Kammer der Einschlußkörper enthalten. Es konnten verschied. Formen an einer Virusart beobachtet werden, die durch einen Entwicklungszyklus erklärt werden. Zur Bekämpfung von Schadinsekten wurden in den letzten Jahren einige Arten von I angewandt. (Discovery 11. 175—78. Juni 1950. Cambridge, Molteno Inst., Plant Virus Res. Unit.) ARMBRUSTER. 4374

Maurice J. Strauss, Ernest W. Shaw, Henry Bunting und Joseph L. Melnick, „Kristalline“, virusähnliche Teilchen aus Hautpapillomen, die durch intranucleare Einschlußkörper charakterisiert sind. In Präpp. verschied. Hautpapillome konnten elektronenmkr. Teilchen sichtbar gemacht werden, die bei Anordnung in kristallähnlichen Mustern einen Durchmesser von 52 m μ hatten. Entsprechend wurden aus *Molluscum contagiosum* die dafür charakterist. Einschlußkörper dargestellt. Präpp. aus gewöhnlichen Warzen u. n. Haut ergaben verschieden geformte amorphe Teilchen wechselnder Größe. Das histolog. Bild der die virusähnlichen Teilchen ergebenden Papillome war übereinstimmend. Es wurden hier kennzeichnende intranucleare Einschlußkörper gefunden, die durch *Eosin*, nicht aber durch Hämatoxylin zu färben waren. Sie waren FEULGEN-negativ u. wenig oder nicht basophil (gegenüber Methylenblau). (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 46—50. Okt. 1949. Yale Univ., School of Med. u. Dep. of Pathol.) ARMBRUSTER. 4374

H. M. Powell und C. G. Culbertson, *Die Auffindung von Mumpsvirus in Mäusen, die in verschiedenen Zeitabständen nach der Injektion getötet wurden.* Da Mumpsvirus bisher auf kleine Laboratoriumstiere nicht übertragen werden konnte, untersuchen Vff. den Verbleib des Virus in Mäusen zu verschied. Zeitpunkten nach der Injektion. 1 Stde. nach der Injektion war das Virus in Milz, Lunge u. Leber, vereinzelt auch im Gehirn, nachzuweisen. Nicht nachgewiesen werden konnte es in Hoden, Pankreas, Herzmuskel u. Blut. Intranasale Infektion ergab nur $\frac{1}{200}$ der Menge, die bei intraperitonealer Infektion gefunden wurde. 24 Stdn. nach der Infektion waren nur noch Spuren des Virus nachzuweisen, später blieben alle Rkk. negativ. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 145—47. Okt. 1949. Indianapolis, Ind., Lilly Res. Laborr.) ARMBRUSTER. 4374

Paul B. Szanto und Oscar Felsenfeld, *Der Einfluß von Malonitril auf Poliomyelitis bei Mäusen.* Da durch Malonitril, $CH_2(CN)_2$ (I) der Ribonucleinsäure-Geh. (NISSL-Substanz) der Nervenzellen gesteigert wird, untersuchen Vff. seine Wrkg. auf Poliomyelitis. 6 mg I/kg Körpergewicht erwiesen sich bei Mäusen als tödlich. Mäuse, die nach der Infektion mit Poliomyelitis 10 Tage lang 3 mg I/kg/Tag erhielten, überlebten zu 58% die Infektion. Bei Infektion mit hoher Virusdosis starben alle behandelten Tiere, I verlängerte jedoch die paralyt. Periode beträchtlich. Wurde mit dem Beginn der Behandlung mit I nach Erscheinen der Paralyse eingesetzt, so wurde bei hoher Impfdosis an Virus die paralyt. Periode verlängert, bei geringer Dosis zeigte $\frac{1}{3}$ der behandelten Tiere Verschwinden der Paralyse, starb aber nach Beendigung der Gabe von I. Es wird der Wirkungsmechanismus von I auf das Virus in der Zelle diskutiert. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 72. 15—17. Okt. 1949. Chicago, Ill., Hektoen Inst. for Med. Res., Northwestern Univ., Cook County Hosp., Dep. of Pathol. and Bakeriol., u. Univ. of Illinois, Coll. of Med.) ARMBRUSTER. 4374

Max A. Lauffer und Jerry H. Geller, *Zerstörung der Infektionskraft von Influenza-A-Virus durch Aminoverbindungen.* 4 verschied. Präpp. von PR8-Influenza-A-Virus, bestehend aus Allantois-Fl. infizierter Hühnerembryonen, wurden 100- bzw. 1000fach mit 0,1 mol. K-Phosphat-Puffer (pH 7) verd., Lsgg. der Aminoverbb. in W. oder Puffer in gleicher Menge zugegeben u. nach bestimmten Zeiten die Infektiosität an Hühnerembryonen ermittelt. Neutrale Lsgg. mit 0,5% oder weniger Anilin beschleunigten sehr die Zerstörung der Virulenz des Virus, wobei kein einfacher kinet. Ablauf zu erkennen war. Bei 35° erfolgte weitergehende Inaktivierung als bei 24,5°. Methylanilin u. Dimethylanilin inaktivierten ebenfalls, letzteres weniger stark. Neutrale Lsgg. von Aminoäthanol (0,5% oder weniger) inaktivierten bei Raumtemp., wobei ein neutralisiertes Hofenucleinsäurepräp. (3,3%) die Wrkg. merklich herabsetzte. (Arch. Biochemistry 25. 363—68. Febr. 1950. Pittsburgh, Pa., Univ. Dep. of Phys. and Chem.) K. MAIER. 4374

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

J. Sri Ram und P. L. Narasimha Rao, *Vorkommen von D-Mannit in der Ausscheidung von Olea glandulifera.* Die mannaähnliche gelbe Ausscheidung des „Zuckerbaumes“ *Olea glandulifera*, wahrscheinlich durch Insekten hervorgerufen, löst sich nach Beseitigung von ca. 5% faserigem Material in heißem W., ist aschefrei u. enthält nur Spuren an gallertartiger M. u. an reduzierenden Zuckern. Aus der wss. Lsg. scheidet sich nach Zusatz von A. D-Mannit, F. 165—166°, in 95% ig. Ausbeute, bezogen auf das wasserlösl. Prod., ab. (Current Sci. 18. 404. Nov. 1949. Bangalore, Ind., Inst. of Sci., Dep. of Biochem.) NITZSCHKE. 4420

J. C. Sadana, *Carotinoide der japanischen Mispel (Eriobotrya japonica).* Eriobotrya japonica bildet gelborange gefärbte, wertvolle Früchte. In 6 verschied. Varietäten wurden durch chromatograph. Trennung folgende Carotinoide nachgewiesen (Gesamtgeh. 5,1—56,5 γ /g frischer Fruchtsaft): Kryptoxanthin (0,1—12,5 γ /g), andere Xanthophylle (1,4—6,6 γ /g), β -Carotin (2,1—33,7 γ /g) sowie die 2 von SADANA (Indian J. med. Res. 34. [1946.] 59) beschriebenen Neo- β -Carotin-U (0—1,6 γ /g) u. Neo- β -Carotin-B (0,4—4,9 γ /g). Kryptoxanthin u. β -Carotin sind die wichtigsten Komponenten (15,7—33,8% bzw. 36,5—59,6% des Gesamtpigmentgehaltes). (Biochem. J. 44. 401—02. 1949. Delhi, India, Chem. Labor.) MOEWUS. 4420

C. Montfort, *Zur Frage der Atmungssteigerung grüner Laubblätter durch ultraviolett-reiche Strahlung.* Um zu beweisen, daß durch Licht eine Steigerung der Atmung erzielt werden kann, werden Spinatblätter nach Ermittlung ihrer Atmungswerte im Dunkeln u. ihrer Assimilationsüberschüsse in n. UV-freiem Licht 1—2 Stdn. lang in W. der Bestrahlung mit UV-Licht ausgesetzt u. danach im Dunkeln der Verlauf der CO₂-Abgabe geprüft. Die Steigerung ist sehr erheblich; sie erfolgt in 2 Phasen: auf eine Stimulationsphase folgt eine Ausgleichsphase. Wird der UV-Anteil der UV-Lampe weggenommen, dann unterbleibt die Förderung. Durch Variation der UV- u. Normallichtbestrahlung kann man erreichen, daß es im Licht statt der Photosynth. zu einer Atmungssteigerung

kommt. Diese Nachwirkungen werden einer direkten anregenden Wrkg. auf den Atmungsmechanismus bzw. auf die Fermentaktivität zugeschrieben. Sie haben nichts mit photodynam. Chlorophyllzerstörungen zu tun. (Planta 38. 119—22. 1950. Frankfurt/M., Univ., Botan. Inst.) MOEWUS. 4460

René Heller, *Über die Empfindlichkeit pflanzlicher Gewebekulturen bei bestimmtem Mineralsalz-mangel*. Auf einem Agar- bzw. Cellulose- (aschefreies Filtrierpapier) Substrat werden die Wirkungen von N-, P-, S-, K-, Ca- bzw. Mg-Mangel auf Karotten- u. Reben-gewebekulturen studiert. Die Kulturen erweisen sich als sehr empfindlich gegenüber einem Mangel an diesen Mineralnährstoffen. Der Mangel an S, Ca u. Mg manifestiert sich nach einigen Monaten, der an N, P u. K nach einigen Wochen. Die Lebensdauer der Mangelkulturen, die je nach Gewebsart u. Element schwankt, überschreitet in keinem Fall ein Jahr. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 229. 845—46. 24/10. 1949. Paris.) KEIL. 4470

D. W. Goodall, *Wachstumsanalysen von Kakaokeimlingen*. 30 Wochen lang, von Beginn des Auspflanzens der Kakaosämlinge an, werden in Abständen von 6 Wochen Frisch- u. Trockengewicht, Wassergeh. jedes Organs u. die Fläche jedes Blattes bestimmt. Den Hauptanteil des Gewinns an Trockensubstanz zeigen Wurzeln u. junge Blätter. In älteren Blättern nimmt der Geh. an Trockensubstanz ab, in den Stämmen allmählich zu. Die mittlere Assimilationsrate zwischen 6 u. 30 Wochen ist 0,072 g/dm²/Woche, die mittlere relative Wachstumsrate 1,29% pro Tag. Der Wassergeh. geht parallel mit dem Geh. an Trockensubstanz, nur ältere Blätter enthalten weniger W., obwohl der Geh. an Trockensubstanz noch ansteigt. Der prozentuale Wassergeh. nimmt in allen Organen, bes. in den Wurzeln, ab. In jungen Blättern bleibt der Wassergeh. konstant, bis die endgültige Größe erreicht ist; dann kommt es zur Abnahme. (Ann. Botany [N. S.] 14. 291—306. April 1950. Tafo, Gold Coast, West African Cacao Res. Inst.) MOEWUS. 4480

G. Bond, *Symbiose zwischen Leguminosenpflanzen und Knöllchenbakterien*. 3. Mitt. *Beobachtungen über das Wachstum von Sojabohnen in Wasserkultur*. (2. vgl. Ann. Botany [N.S.] 5. [1941.] 647; 1. vgl. C. 1942. II. 2918.) Es wird das Wachstum von Sojabohnenpflanzen verglichen, u. zwar a) mit Knöllchen, in N-freier Nährlsg., b) ohne Knöllchen in nitrathaltiger Nährlsg. Die a)-Pflanzen wachsen am besten, wenn in der Nährlsg. auch die unlösl. Bestandteile enthalten sind, während die b)-Pflanzen nur gut wachsen, wenn diese unlösl. Bestandteile fehlen. Die Nährsalzansprüche von a) u. b) sind also verschieden. Das Anfangs-pH von 6,2 der Nährlsg. sinkt bei a)-Pflanzen sehr schnell, bei b)-Pflanzen nicht. Der Sauerstoffgeh. der Nährlsg. ist von besonderer Bedeutung. Fehlt die Belüftung der Kulturgefäße, dann ist in der Lsg. von a) der Sauerstoffgeh. geringer als bei b). Hierfür kann keine Erklärung gegeben werden. (Ann. Botany [N. S.] 14. 245—61. April 1950. Glasgow, Univ., Botany Dep.) MOEWUS. 4480

Else Meyer, *Über den Wuchsstoff-Hemmstoff-Gehalt gesunder und abbaukranker Kartoffelknollen*. In dreijährigen Verss. mit Hilfe eines Koleoptilen- u. eines Zylinder-testes wird der Wuchsstoffgeh. von gesunden u. abbaukranken Kartoffelknollen während der Winter- u. Frühjahrsmonate bestimmt. In kranken Knollen ist der Gesamtwuchsstoffgeh. auf die Hälfte reduziert. Es wird bei den Bestimmungen zwischen Auxin (I), empfindlich gegen H₂O₂, Heteroauxin (II), empfindlich gegen H₂O₂, u. HCl, wenig I u. II, empfindlich gegen HCl, unterschieden. In gesunden Knollen ist viel III, wenig I u. II, in kranken Knollen wenig III vorhanden. Außerdem ist stets ein Hemmstoff nachweisbar, in kranken Knollen mehr als in gesunden. Dieser ist empfindlich gegen H₂O₂. (Planta 38. 213—32. 1950. Münster, Univ., Botan. Inst.) MOEWUS. 4485

W. B. Neely, C. D. Ball, C. L. Hamner und H. M. Sell, *Wirkung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure auf die Aktivität von α - und β -Amylase in Stengeln und Blättern von roten Bohnen*. Behandlung von Pflanzen mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I) führt zu einer Verringerung der Kohlenhydratrate u. zu einer Anhäufung von Stickstoff (vgl. SELL, Plant Physiol. 24. [1949.] 295). Werden Bohnenpflanzen zu einem bestimmten Zeitpunkt an der Basis des Stiels der Primärblätter mit 1 Tropfen I (0,05 cm³ einer 1 : 1000-Lsg.) versehen u. 6 Tage später an der Luft getrocknet, dann ergibt sich, daß in den Stengelteilen die Aktivität beider Amylasen beträchtlich verringert ist. In den Blättern behandelte u. unbehandelte Pflanzen ist keine α -Amylaseaktivität feststellbar. (Science [New York] 111. 118. 3/2. 1950. East Lansing, Michigan State Coll., Dep. of Agric. Chem.) MOEWUS. 4485

A. Rhodes, W. G. Templeman und M. N. Thruston, *Die Wirkung des pflanzlichen Wachstumsregulators 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure auf den Salz- und Stickstoffgehalt der Pflanzen*. Die 3 untersuchten Arten, *Brassica campestris*, *Anthemis arvensis* u. Frühhafer (Victory) verhalten sich gegenüber ihrer Rk. auf 4-Chlor-2-methylphenoxyessigsäure (I) deutlich verschieden. Das Wurzelsyst. von *Brassica* ist schon nach 7, das von *Anthemis* nach 17, von Hafer erst nach 28 Tagen bei einer Konz. von 1 : 2000000 gehemmt. Auch bei Trockengewichtsbestimmungen zeigt sich die verschied. Empfindlichkeit der Arten:

das von Hafer wird selbst bei höchsten Konz. nicht beeinflusst. Der Geh. an P_2O_5 u. Mg wird durch I nicht beeinflusst. Der K_2O -Geh. ist nur bei Brassica reduziert. So scheint I vor allem den K-Stoffwechsel zu beeinflussen. Diese Frage wird an der sehr empfindlichen Tomate bes. untersucht. Im wesentlichen gleichen die Ergebnisse den an Anthemis erhaltenen. Der K_2O -Geh. ist red., in den Wurzeln findet man aber mit steigenden I-Konz. schnelle Zunahme des K_2O -Gehaltes. Unbeeinflusst bleibt der CaO- u. MgO-Geh., während der Geh. an P_2O_5 u. Gesamt-N wenig abnimmt. I führt sehr wahrscheinlich zu einer Red. der K-Aufnahme, ohne daß die absorbierende Oberfläche der Wurzeln red. ist. — Im Anhang werden die analyt. Methoden beschrieben. Der Gesamt-N-Geh. u. der Phosphatgeh. konnten nach bekannten Verff. befriedigend bestimmt werden. Alle anderen Elemente wurden spektrograph. bestimmt. Für Ca, Mg u. K wird eine modifizierte Bestimmungsmeth. mitgeteilt. (Ann. Botany [N. S.] 14. 181—98. April 1950. Bracknell, Bersks., Jealott's Hill Res. Stat.)

MOEWUS, 4485

Ludwig Laven, Erklärung der wissenschaftlichen Pflanzennamen. Hannover: Bruno Wilkens, 1949. (120 S.)

E₅. Tierchemie und -physiologie.

A. G. Ogston, J. E. Stanier, B. A. Toms und D. J. Strawbridge, *Elastische Eigenschaften der Synovialflüssigkeit des Rindes*. Die Viscosität der Synovial-Fl. (I) variiert mit der Scherbeanspruchung. Es wurden rheolog. Unters. durchgeführt, ob I auch Scherelastizität besitzt. Verwendet wurde Rinder-I, die 0,08 mg *Hyaluronsäure* in 100 cm³ enthielt u. im OSTWALD-Viscosimeter eine relative Viscosität von 16,8 aufwies. Im Elastoviscosimeter wurde ein ähnliches Verh. wie bei verd. Polymethylmethacrylat beobachtet. Das deutet auf Scherelastizität. (Nature [London] 165. 571. 8/4. 1950. Oxford, Univ., Dep. of Biochem.)

LÜPNITZ, 4500

J. H. Bowes und R. H. Kenten, *Einige Beobachtungen über die Aminosäureverteilung von Kollagen, Elastin und Reticulargewebe verschiedenen Ursprungs*. Um festzustellen, ob zwischen den drei hauptsächlich Gewebetypen größere Unterschiede in der Zus. bestehen u. ob ähnliche Gewebepräpp. verschied. Ursprungs gleiche Zus. aufweisen, sind Gesamt-N u. Amid-N von Kollagen aus Ochsenhaut, *Elastin* aus Ligamentum nuchae u. von Reticulargewebe aus Lymphknoten u. Fottdepos ermittelt worden. Außerdem wurden die Hydrolysate papierchromatograph. untersucht. Vgl. der Chromatogramme haben gezeigt, daß Elastin u. Reticulargewebe verschied. Ursprungs in ihrer Zus. merklich variieren können. Die Aminosäureverteilung in Kollagen u. Reticulargewebepräpp. ist, abgesehen von einem niedrigeren Prolin- u. Oxyprolineh., ähnlich. (Biochemic. J. 45. 281—85. 1949. London, British Leather Manufacturers' Res. Assoc.)

ROHRLICH, 4525

Ferdinand Vergin, *Biologie des Speichels*. Der Wassergeh. des Speichels liegt bei 98,8—99,5%. In der Trockensubstanz sind rund 38% Epithel u. Mucin, 24% Albumin u. Ptyalin, 38% anorgan. Salze u. 1% K-Rhodanid enthalten. Unter den anorgan. Salzen überwiegen K-Verbb., neben geringen Mengen Na-, Ca-, Mg- u. Fe-Chloriden, -Phosphaten u. -Bicarbonaten. — VI. behandelt bes. die Rolle des Rhodanids (carieshindernde Wrkg., Heilungsvorgänge in der Mundhöhle), ferner das Mucin u. die Fermente Ptyalin, Maltase u. Lipase (bes. im Sekret der Ohrspeicheldrüsen). Außerdem wurden ein harnsäurespaltendes u. ein eiweißspaltendes Ferment im Speichel nachgewiesen. Letzteres gehört zu den natürlichen Abwehreinrichtungen gegen die Caries. — Der p_H-Wert des Speichels (im Durchschnitt 6,9) schwankt im 24std. Rhythmus u. ist morgens am höchsten. Die baktericide Wrkg. des Speichels ist eine Folge des Vorhandenseins von bakterienauflösenden u. -hemmenden Stoffen (Lysozymen, Inhibinen, Mudinen u. Cidinen). (Dtsch. dentist. Z. 4. 41—43. 18/1.; 59—61. 25/1. 1950. Marburg/Lahn.)

KLESSE, 4555

Ruth Okey, Richard Pencharz und S. Lepkovsky, *Sexualhormoneffekte bei beginnendem Biotinmangel*. Bericht über Verss. an Ratten, von denen 116 intakte Tiere, 36 Kastraten beiderlei Geschlechts u. 48 Tiere waren, die mit Sexualhormonpräpp., wie implantierten *Testosteronpropionat*- u. *Diäthylstilböstrol*-Preßlingen, behandelt wurden. Der (beginnende) *Biotin*-Mangel wurde durch eine Diät hervorgerufen, die 36% Gesamttrockenei, 5% vitaminfreie Casein, 4% Salzgemisch u. 55% Zucker enthielt, dazu bestimmte Zusätze der anderen bekannten Vitamine. Die Symptome bestanden u. a. in Haarausfall ohne echte Dermatitis, Empfindlichkeit gegen Berührung, Verlust von Unterhaut- u. Eingeweidefett u. in atret. Veränderungen im Ovar. Der Haarausfall entwickelte sich viel schneller u. vollständiger bei intakten Männchen als bei Weibchen. Biotingaben bewirkten prompt neuen Haarwuchs. Tiere beiderlei Geschlechts zeigten trotz des hohen Cholesteringeh. der Diät eine charakterist. Unfähigkeit, Leberlipide zu speichern. Kastration bewirkte bei männlichen Tieren nur geringe Veränderungen der Mangelsymptome, weibliche Tiere zeigten dagegen deutlich stärkere Mangelercheinungen. Die Implantation

von Testosteronpropionatpreßlingen beschleunigte das Auftreten u. vermehrte die Stärke der Mangelsymptome bei intakten u. kastrierten Tieren beiderlei Geschlechts. (Amer. J. Physiol. 161. 1—13. April 1950. Berkeley, Calif., Univ. of California, Coll. of Agricult. Dep. of Home Economics and Div. of Poultry Husbandry u. Stanford, Calif., Stanford Res. Inst., Res. Labor. for Exp. Biol.) VINCKE. 4559

Je. K. Kalantarowa, *Gegenwärtiger Stand der Lehre vom gelben Körper und Metabolismus seines Hormons*. Fortschrittsbericht. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 27. 369—84. Mai/Juni 1949. Moskau.) LEBTAG. 4559

L. Nürnberger, *Über die Behandlung der gynäkologischen Blutungen*. Mitt. über die Behandlung verschied. patholog. Regelblutungen mit *Follikelhormon (Progynon)* bzw. *Corpus luteum-Hormon (Proluton)*. Zur Heilung von cyst.-glandulärer Hyperplasie eignen sich am besten Corpus luteum-Hormon, Transfusion von Schwangerenblut u. Milzbestrahlung. Die vegetative Dystonie kann durch Herabsetzung der Erregbarkeit des Parasympathicus mit Atropinpräpp. beeinflusst werden. Die orale oder subcutane *Bellafolin*-Verabreichung kann durch intraglutäale Ca-Injektionen unterstützt werden. (Med. Mschr. 4. 81—87. Febr. 1950. Köln, Univ., Frauenklin.) HILDEGARD BAGANZ. 4559

N. B. Myant und E. E. Pochin, *Die Clearance der Schilddrüse für Plasmajod als Maß ihrer Aktivität*. Es werden Personen mit n. u. Überfunktion der Schilddrüse mit ¹³¹I behandelt u. Urin-, Schilddrüsen- u. Plasmageh. an ¹³¹I festgestellt. Die Jodideclearance der n. Schilddrüse beträgt 25 ml Plasma pro Min., bei Überfunktion 100—150, bei Myxödem nur wenige, bei nichttox. Kropf ca. 60 ml/Minute. Die renale Clearance für Jodid ist 30 ml/Min.; sie ist unverändert bei Thyreotoxikose. (Proc. Roy. Soc. Med. 42. 959—61. Dez. 1949.) HEERDT. 4562

W. W. Tatarski und W. D. Zinserling, *Über den Einfluß von Thyreoidin auf die Rückbildung der experimentellen Atherosklerose beim Kaninchen*. Kaninchen erhielten 1—3½ Monate lang täglich 0,5 g *Cholesterin (I)* in Form einer 5% ig. Lsg. in Sonnenblumenöl mit der Sonde in den Magen. Nach Beendigung der I-Fütterung wurden den Tieren in gleicher Weise 42—50 Tage lang täglich 0,05—0,2 g *Thyreoidin* pro kg Körpergewicht in wss. Lsg. zugeführt. Dadurch kam es im Vgl. zu den Kontrollen zu einer rascheren Normalisierung des I-Spiegels im Blut u. zu einer geringeren (dafür großtropfigen) Ablagerung von Lipoiden in den Zellen. Stellenweise fehlten in dem bindegewebigen Verdickungen die Lipoider völlig. (Архив Патологии [Arch. Pathologie] 12, Nr. 1. 44—55. Jan./Febr. 1950. Leningrad, Inst. für exp. Med. der Akad. der Med. Wiss. der UdSSR, Abt. für pathol. Anatomie.) RENTZ. 4562

Georg R. Constam, *Genügt eine „freie Kost“ zur Behandlung der Zuckerkranken?* Vf. hält eine dauernde Hyperglykämie, die bei „freier Kost“ auftreten kann, für nicht ganz harmlos. Eine richtig zusammengestellte u. exakt durchgeführte Diät mit genau abgestimmter *Insulin (I)*-Dosierung ist unbedingt erforderlich für eine erfolgreiche, langdauernde Diabetestherapie. Zu hohe I-Gaben sind ebenso zu vermeiden wie eine zu geringe Dosierung. (Schweiz. med. Wschr. 79. 1103—05. 19/11. 1949. Zürich.) DÖRNER. 4564

A. Lichtenstein, *Die Behandlung des Diabetes in der Kindheit*. Vf. hält die n. Kost gegenüber der eingeschränkten Diät bei ärztlicher Kontrolle für besser, bes. auch im Hinblick auf die geistige Entw. jugendlicher Diabetiker. Ein Mehrverbrauch an *Insulin* ist nicht damit verbunden. (Arch. Disease Childhood 24. 237—44. Dez. 1949. Stockholm, Caroline-Inst., Kinderklin.) GRAU. 4564

Helmut Widmann, *Tierexperimentelle Untersuchungen über die Beziehungen der Leukocytenregulation zum „Ausgangswertgesetz“ von Wilder*. In Tierverss. ließen sich zu 76,6% die Angaben WILDERs für die Regelung der Granulopoese bestätigen. Die nach *Prontosil* (100 mg/kg subcutan) u. *Colchicin* (0,35 mg/kg subcutan) nachweisbaren Granulocytosen sind vom Ausgangswert der Granulocyten abhängig. Beziehungen zum Ausgangswert zeigen aber nur die Granulocyten, nicht die Lymphocyten. Es wird daher verschied. Steuerung des granulopoiet. u. lymphat. App. vermutet. (Klin. Wschr. 28. 331—35. 15/5. 1950. Tübingen, Univ., Med. Klin.) BALZER. 4573

N. N. Trankwilitati, *Über Phagocytose des Glykogens durch Leukocyten in vitro*. Defibriniertes Menschenblut wurde mit *Glykogen-MERCK* versetzt, in sterile Ampullen gefüllt u. für 30 Min. bei Körpertemp. im Thermostaten gehalten. Es erwies sich (im Abstrich), daß die neutrophilen Leukocyten während dieser Zeit viel Glykogen aufgenommen hatten, das sich nicht, wie im n. Blut, diffus verteilt, sondern häufig in Körnchenform vorfand. (Архив Патологии [Arch. Pathologie] 12, Nr. 1. 65—68. Jan./Febr. 1950. Charkow, Med. Inst., Lehrst. für pathol. Physiol.) RENTZ. 4573

John D. Ferry und Sidney Schulman, *Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin*. 1. Mitt. *Einfluß von Hydroxylverbindungen auf die Gerinnungszeit und die Opacität des Gerinnsels*.

Nach FERRY u. MORRISON (C. 1948. I. 105) verlängern Glycerin u. andere Oxyverb. die Gerinnungszeit von Fibrinogen u. setzen die Opacität des Gerinnsels herab. Der Effekt wurde auf eine Verringerung der Anziehungskräfte zwischen den Fibrinogenmoll. zurückgeführt, so daß deren Polymerisation zu Fibrin verzögert wird. Vff. untersuchen den Einfl. von 24 Oxyverb. [*2-Methylpentandiol-(1,3)*, *Hexamethylenglykol (I)*, *Cyclohexanol*, *Pinakol*, *Trimethylenglykol*, *Tetrahydrofurfurylalkohol*, *Mannit*, *Pentaerythrit*, *Glucose*, *Saccharose*, *Pentamethylenglykol (II)*, *Bis-[2-oxyläthyl]-sulfid (III)*, *Propanol*, *Butanol*, *1,3-Butandiol*, *Tetramethylenglykol*, *2-Methylpentandiol-(2,4)*, *Propylenglykol*, *Äthylenglykol*, *Diäthylenglykol*, *Glycerin*, *A.*, *Stärke (IV)*, *Polyvinylalkohol (V)*] auf die Umwandlung von Rinderfibrinogen in Fibrin in Ggw. von Thrombin, wobei die Gerinnungszeit u. die Opacität der Gerinnung gemessen wurde. Lediglich IV u. V verkürzen die Gerinnungszeit, während alle anderen Reagenzien die Gerinnung verzögern. Die Wirksamkeit wurde durch $d \log t/c$ ausgedrückt, wobei c die Konz. bedeutet. Am wirksamsten erwiesen sich Verb. mit einer oder zwei Oxygruppen u. mehreren Methylen- oder Methylgruppen. I, II u. III verhindern die Gerinnung schon in geringen Konz. völlig, ohne Fibrinogen oder Thrombin irreversibel zu verändern (Dialysevers.). Vff. diskutieren den Reaktionsmechanismus, wonach diese Reagenzien mit Fibrinogen Nebenvalenzbindungen eingehen u. auf diese Weise sowohl die „Ende an Ende“-als auch die „Seite an Seite“-Vernetzung der Fibrinogenmoll. ster. verhindern. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3198—3204. Sept. 1949. Univ. of Wisconsin, Dep of Chem.)
ZAHN. 4573

Armand J. Quick und Mario Stefanini, *Die Natur der Wirkung des labilen Faktors bei der Thrombinbildung*. Zur Bldg. des Thrombins (I) aus Prothrombin (II) ist bekanntlich neben Thrombokinase u. Ca-Ionen ein weiterer Faktor notwendig, der 1943 von QUICK u. unabhängig von ihm von OWREN entdeckt wurde. QUICK bezeichnete dieses neue Agens wegen seines Aktivitätsverlustes beim Lagern als „labile factor“, während OWREN es Faktor V nannte. Bei Zusatz eines Überschusses an Thrombokinase u. einer optimalen Ca-Menge zu aufbewahrttem menschlichem Oxalratplasma wird nur eine kleine II-Menge in I umgewandelt. Fügt man steigende Mengen des labilen Faktors in Form von verd. II-freiem Kaninchenplasma zum Reaktionsgemisch hinzu, so nimmt die Menge des umgewandelten II fortlaufend zu. Vff. schließen aus ihren Vers., daß der labile Faktor bei der Umwandlung von II in I ebenso wie Thrombokinase u. Ca-Ionen in stöchiometr. Verhältnissen wirkt. (Amer. J. Physiol. 160. 572—75. März 1950. Milwaukee, Wis., Marquette Univ., School of Med., Dep. of Biochem.)
VINCKE. 4573

Adrien Schoch, *Warum kommt es nach Injektion von gerinnungsaktiver Substanz 733 nicht zu intravasculärer Gerinnung oder Thrombenbildung?* Injektion von wasserlösli. Thrombokinase (I) (*Thromboplastin 733*) erhöht die Gerinnungsbereitschaft des Blutes, aber nicht die Gefahr einer Thrombose, da die hierzu nötigen sek. Bedingungen (Gefäßläsionen u. Thrombocystenstörungen) fehlen. Die zugeführte I wird wie die unter biol. Umständen freierwende durch den Plasmaeiweißkörperkomplex gebunden, so daß die intravasculäre Gerinnung ausbleibt. Geringe Mengen Thrombin werden durch die Gegenwrkg. von Heparin + Albumin neutralisiert. Die Prothrombinbest. nach QUICK in vitro mit I erfolgt in nichtströmendem Blut unter künstlich veränderten, für die Gerinnung optimalen Bedingungen u. ist mit der Wirkungsweise intravenös injizierten Thromboplastins nicht vergleichbar. (Med. Klin. 45. 666—67. 26/5. 1950. Bern, Zeitglockenlaube 2.)
SCHULENBURG. 4573

Wallace Peters, *Beobachtungen über das Vitamin B₂-Komplex-Mangelsyndrom bei westafrikanischen Soldaten*. Auftretende Cheilosis, anguläre Stomatitits, Glossitis, scrotale Dermatitis u. Follikulosis wurden durch *Aneurin*-, *Riboflavin*-, *Nicotinamid*- u. *Ascorbinsäure*-Gaben schnell behoben. (J. Roy. Army med. Corps 94. 293—301. Juni 1950.)
HANNS SCHMIDT. 4587

Gerd K. Döring und Hans Hermann Loeschcke, *Über die Wirkung der Folsäure auf die Erythropoese normaler Ratten*. Um zu entscheiden, ob die Folsäure (I) ein n. humoraler Regulator der Erythrocytenbildg. u. mit dem oxydablen Hämopoietin (II) ident. ist, injizierten Vff. Ratten intraperitoneal I (in menschlichem Serum bzw. in isoton. NaCl-Lsg. gelöst). In einer 1. Versuchsreihe wurden 10^{-6} g I/g Ratte verabreicht, unmittelbar nach Zugabe von I zum Serum, während bei der 2. Versuchsreihe das Serum vor dem Vers. 15 Min. mit Luft durchperlt wurde, um Spuren von oxydablem II zu inaktivieren. Anschließend wurde das Serum im Vakuum entgast u. I hinzugegeben. Die durchgeführten Kontrollen des roten Blutbildes ergaben, daß diese hohen I-Dosen bei n. ernährten u. gesunden Ratten nicht die Erythropoese erhöhten. I scheint also humoral die Bldg. der roten Blutkörperchen nicht zu steuern u. besitzt keine bestimmte Beziehung zum oxydablen II. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 252. 231—34. 1950. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.)
U. JAHN. 4587

A. Ch. Chamidullina, *Die Anwendung von Vikasol zur Prophylaxe der Hypoprothrombinämie bei Neugeborenen.* Die Konz. des Prothrombins (I) im Blute von Neugeborenen ist niedrig. Das ist eine Folge des ungenügenden Geh. des Körpers an Vitamin K. Durch Verabreichung von Vikasol (Vitamin K) (II) an die Mutter unmittelbar vor der Geburt bzw. beim Neugeborenen 10 Stdn. nach der Geburt konnte man die Konz. des I erheblich erhöhen. 40 mg II, der Mutter verabreicht, genügten, um die Konz. des I bei Neugeborenen auf 68% derjenigen der Erwachsenen zu heben (in den nächsten Tagen weiterer Anstieg auf ca. 87%). (Акушерство и Гинекология [Geburtshilfe u. Gynäkol.] 1950. Nr. 1. 57—60. Jan./Febr. Kasan, Med. Inst., Lehrst. für Propäd. der Kinderkrankheiten.) DU MANS. 4587

Herbert Esser, *Über Stoffwechselstörungen bei reaktiven Reticulosen.* 5 Fälle einer ungewöhnlich starken reticulären Rk., ausgelöst durch chron. Infekte bzw. lymphat. Leukämie, u. die gleichzeitig u. gleichartig dabei beobachteten Stoffwechselstörungen legen eine Unters. der Beziehungen dieser Störungen zueinander u. zum reticuloendothelialen Syst. (RES) nahe. Die Störungen betreffen den Plasmaeiweißhaushalt, angezeigt durch eine Hyper- u. Paraproteinämie; den Vitamin B₂-Haushalt, kenntlich an Ausfallerscheinungen, wie Mundrhagaden, Cheilosis, Lichtscheu; die Fe- u. nicht-Fe-haltigen Zellatmungsfermente, ausgedrückt als „Insuffizienz der Zellkatalysatoren“ (VANNOTTI), manifestiert durch Müdigkeit, Kopfschmerz u. Herzklopfen; den Porphyrinstoffwechsel, die Ursache der Photosensibilität der Haut. Die dargelegten Beziehungen lassen die Stoffwechselstörungen als Folgen der morpholog. u. funktionellen Umstellung des RES erscheinen. (Dtsch. med. Wschr. 75. 706—08. 26/5. 1950. Düsseldorf, Med. Akad., I. Med. Klin.) SCHULENBURG. 4596

Emil Bücherl und Max Schwab, *Zur Frage der intrapulmonalen Oxydationen.* Das Vork. intrapulmonaler Oxydationen bei n. O₂-Versorgung u. länger dauerndem O₂-Mangel infolge Blutenzug wird mit Hilfe der Best. der Milchsäure (I)-Konz. im Blut des rechten Herzens u. der Brachialarterie untersucht. Bei ungestörter O₂-Versorgung fand sich bei n. Tieren im Arterienblut eine höhere Konz. als im Blut des rechten Herzens. Bei O₂-Mangel kommt es nach einer gewissen Latenzzeit zur I-Beseitigung (bei splenektomierten Tieren schon bei ungestörter O₂-Versorgung). Das beweist die intrapulmonalen Verbrennungsvorgänge. Bei O₂-Mangel fanden sich keine Unterschiede bei n. u. splenektomierten Tieren. Der Höhe der I-Konz. scheint für das Ausmaß des I-Schwundes bei der Lungenpassage keine entscheidende Bedeutung zuzukommen. (Klin. Wschr. 28. 321—26. 15/5. 1950. Göttingen, Univ., Physiol. Inst.) BALZER. 4596

M. Gaida, *Die Leberfunktion bei Diabetikern, gemessen an der Testacidprobe.* Die Testacid-Probe (TAP) nach FELIX u. TESKE (Belastung mit 2g p-Oxyphenylbrenztraubensäure [I]) ist, wie alle Leberfunktionsprüfungen, unsicher u. gestattet keine Rückschlüsse auf den absol. Leberschaden. Vf. berichtet über Ergebnisse der TAP bei 35 klin. kompensierten Diabetikern. Meth.: An 4 aufeinanderfolgenden Tagen (käse- u. milchfreie Diät) wird der 24 Stdn.-Urin gesammelt. Am 2. Tage werden nach dem Frühstück mit etwas W. 2g I verabreicht. Ausscheidungsgrenzwert = 15%. Bei 18 Patienten (also rund 50%) lag die I-Ausscheidung unter 15%; es bestand also eine Leberinsuffizienz mittleren Grades. Auffallenderweise zeigten einige Fälle in schlechtem Allgemeinzustand niedrige Zucker- u. niedrige I-Ausscheidung. Die ausgeschiedene I-Menge geht jedoch nicht konform mit der Glykosurie. (Dtsch. med. Wschr. 75. 334. 10/3. 1950. Wandsbeck, Allg. Krankenh. Barmbeck.) WESSEL. 4597

T. W. Wenkstern, *Metabolismus und lichtempfindliche Substanzen der Netzhaut.* Die Strukturunterschiede der am Aufbau von Rhodopsin u. Porphyropsin beteiligten Vitamine A₁ u. A₂ sind noch ungeklärt. Die Darst. des vom Stäbchenpigment freien Iodopsins ist noch nicht gelungen. Die Daten über Glykolyse u. Atmung der Netzhaut sind ungenügend für die Beurteilung ihrer Rolle als Energiequelle des Gewebes u. für die physiol. Funktion der Netzhaut. Es kann als erwiesen angesehen werden, daß zwischen dem pH der Netzhaut u. den Belichtungsbedingungen eine Beziehung besteht. Für die erwiesene verstärkte NH₃-Bldg. durch die belichtete Netzhaut sind der Charakter der NH₃-Quelle u. die Einzelheiten seiner Bldg. noch unerforscht. Wegen der Uneinheitlichkeit der Versuchsergebnisse sind Schlußfolgerungen über die Rolle von Phosphokreatin u. a. P-Verbb. unsicher. Welche biochem. Vorgänge für den Sehakt bestimmend sind, bleibt unsicher. Zwischen dem anaeroben Zerfall der Kohlenhydrate in der Netzhaut u. der Muskelglykolyse besteht große Ähnlichkeit. Die Milchsäure-Bldg. erfolgt in beiden Fällen in gleicher Weise. Citrat u. Dicarbonsäuren sind im Metabolismus der Netzhaut von untergeordneter Bedeutung. Eine Beziehung zwischen dem Glykogen-Geh. u. dem physiol. Zustand der Netzhaut konnte nicht festgestellt werden. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 27. 227—56. März/April 1949. Moskau.) LEBTAG. 4597

M. Fossel, *Zur Diagnose der Urämie der Leiche*. Meistverwendete Meth. zum Nachw. einer Urämie an der Leiche ist die Feststellung von ammoniakal. Geruch der Magen- u. Dickdarmschleimhaut. Dieser Geruch kann jedoch fehlen, wenn z. B. durch relativ hohe Magensäurewerte das NH_3 gebunden ist. Die beim Lebenden übliche Best. des Rest-N im Blut ist an der Leiche nicht durchführbar, da schon wenige Stdn. nach dem Tode ein ganz unregelmäßiger Anstieg des Rest-N stattfindet. Vf. gibt zwei Methoden zur Best. des NH_3 -Geh. der Magenschleimhaut an, die sich gut bewährt haben. In einer Schnellmeth. macht man aus der Magenschleimhaut mit nNaOH das Ammoniak frei u. läßt es auf einen hängenden Tropfen NESSLER-Reagens einwirken. Aus der Zeit der Gelbfärbung des Tropfens u. der Intensität kann man auch quantitative Schlüsse ziehen. In Fällen, wo es auf eine genauere quantitative NH_3 -Best. ankommt, hat sich die VAN SLYKE-Meth. bewährt. Meth. u. App. werden ausführlich beschrieben. (Wiener klin. Wschr. 62. [N. F. 5.] 350—52. 19/5. 1950.)

CORDS. 4599

E. Darrassen, R. Florio et L. Joubert, *Les Sérums salés en médecine vétérinaire, physiologie, pathologie comparée thérapeutique*. Paris: Vigot frères. 1949. (128 S.) fr. 360.

D. Nachmansohn, *Metabolism and Function* (In Honor of Otto Meyerhof). New York: Elsevier Pub. Co. 1950. (348 S.) \$ 6.—

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

H. G. Scholtz, *Stellt die Ultraschalltherapie eine Bereicherung der physikalischen Therapie dar?* Vf. bejaht diese Frage entschieden. Wegen etwaiger Spätschäden tritt Vf. dafür ein, die Schalldosis immer mehr zu verkleinern. Eine Dosis von 0,6—1,8 Watt/cm² wird vom Vf. für alle vorkommenden Fälle als ausreichend erachtet. Es wird eine Reihe von Indikationsgebieten diskutiert, wobei die rheumat. Erkrankungen einen weiten Raum einnehmen. Bei der BECHTEREWSCHEN Krankheit u. bei Spondylitis deformans ist Ultraschall (US)-Therapie jeder anderen Therapie weit überlegen. Die Wrkg. von US wird vom Vf. weniger auf eine Beeinflussung der Knochenveränderung zurückgeführt als auf eine Lsg. der Spasmen tieferer Muskeln, die z. B. durch Bindegewebsmassage nicht mehr erfaßt werden. Ganz allg. scheint das Hauptcharakteristikum der US-Wrkg. eine gewisse Lockerung im Gewebegefüge zu sein. — Schrifttum. (Arch. physik. Therap. 1. 12—18. Sept./Okt. 1949. Berlin.)

DOSSMANN. 4604

Rudolf Schröder, *Nebenwirkungen und klinische Erfolge bei Ultraschallbehandlung*. Als häufigste Nebenerscheinung wurden (im Laufe von 2 Jahren) bei ca. 10% der Fälle Müdigkeit u. Appetitlosigkeit festgestellt. Ferner treten beim Arzt am Arm u. an der Hand, die den Beschallungskopf bedient, Koordinationsstörungen auf. Bei Herzgeschädigten wurden stenocard. Beschwerden beobachtet. — Anäm. gemachte Hautbezirke (mit *Suprarenin*) wurden unter Beschallung stärker durchblutet als unter mechan. u. therm. ähnlichen anderen Bedingungen. Die besten Erfolge wurden erzielt bei Muskelrheumatismus, Lumbago u. reiner Ischiasneuralgie. Zufriedenstellend waren die Ergebnisse bei Periarthritis humeroscapularis, Arthrosis deformans, Sklerodermie u. Psoriasis arthropathica. Bei allen anderen für diese Therapie gegebenenfalls in Frage kommenden Krankheiten wurden nur vereinzelt günstige Resultate erzielt. — Umfangreiches Schrifttum. (Arch. physik. Therap. 2. 111—18. März/April 1950. Essen, Städt. Krankenanstalten, Hautklin.)

DOSSMANN. 4604

G. Badtke, *Ultraschallwellenwirkung am Auge*. Vf. hält die bisherigen Erfahrungen bei der Anwendung von Ultraschall (US) in der Augenheilkunde für vielversprechend. Die Wirkungsweise von US ist noch nicht genügend erforscht, z. B. weiß man noch nicht sicher, ob der Zellehismus durch US verändert wird. Beim Heilungsprozeß dürften die erzielte Hyperämie, die Belebung des Zellstoffwechsels u. die gesteigerte Resorptionsfähigkeit die Hauptrolle spielen. (Arch. physik. Therap. 2. 119—22. März/April 1950. Frankfurt/Oder, Poliklin.)

DOSSMANN. 4604

Erwin Schliephake und Elisabeth Schmidt, *Die Wirkungen der Kurzwellen auf das Blutbild bei akuten und chronischen Eiterungen und bei fraglich aktiven Herden*. Unters. an 36 Patienten mit a) akuten, b) chron. Eiterungen, c) fraglich akt. Herden hinsichtlich 1. Leukozytenzahl, 2. Blutbild, 3. Senkungsreaktion. Ergebnis: 1a: Vermehrung auf 1. mindestens 3000 bereits nach ½ Stde.; 1b: Steigerungen über die physiol. Norm, beeinflusst durch den Aktivitätsgrad der Entzündung; 1c: ähnlich 1b — 2.: Bei a, b, c keine charakterist. Änderung. 3a: Regelmäßige u. konstante Steigerung von Durchflutung zu Durchflutung; 3b: geringe Rk.; 3c: keine charakterist. Beeinflussung. (Arch. physik. Therap. 1. 19—43. Sept./Okt. 1949. Würzburg, Univ., Med. Poliklin.)

DOSSMANN. 4604

H. Reichel und U. Mielke, *Die Trinkkur mit Eisenwässern während der Badebehandlung*. Vf. machen es sich zur Aufgabe, die Trinkkuren mit Eisenwässern ihrer Bedeutung

nach wieder an die richtige Stelle zu setzen. Die Trinkkur ist in ihrer Wrkg. abhängig von der Temp. des W., vom W. selbst u. von den darin enthaltenen Mineralien. Die pharmakol. Wirkungsmöglichkeiten der *Ferrohydrocarbonat*-Wässer werden beschrieben u. die Wirkungen der einzelnen in ihnen enthaltenen *Fe-, Mn-, Cu-, Ca-, Na-, SO₄-*, *Cl*-Ionen besprochen. Patienten, für die eine Behandlung mit CO₂, Eisenmoor- u. Solbädern in Frage kommt, zeigen Störungen, die durch die erwähnten Ionen ausgeüht werden können. Daraus wird geschlossen, daß Trinkkuren im Rahmen der Gesamtkur unerläßlich sind. (Arch. physik. Therap. 1. 43—49. Sept./Okt. 1949. Bad Pyrmont, Staatl. Inst. für Balneo- u. Physiotherapie.)

DOSSMANN. 4606

Eugene G. Rochow und Bernice M. Sindler, *Dimethylgermaniumoxyd. Toxizität und Wirkung auf Blutzusammensetzung*. Darst. von polymerem *Dimethylgermaniumoxyd* (I) aus Dichlorid nach ROCHOW (C. 1949. I. 1221). Bereitung einer 18,9%ig. wss. Lsg. [entsprechend 10,0 g Ge für (CH₃)₂GeO]. Subcutane Verabfolgung dieser Lsg. von I an Hamster u. ein Kaninchen in Dosen bis zu 1 g Ge/kg Körpergewicht erzeugte keine tox. Symptome; Hämoglobingeh. u. Erythrocytenzahl blieben unbeeinflusst. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1218—20. März 1950. Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.)

VINCKE. 4608

Dietrich Jerchel und Josef Kimmig, *Über Invertseifen*. 12. Mitt. *Invertseifen als Antimykotica. Zusammenhänge zwischen Konstitution und Wirkung*. (11. vgl. C. 1943. II. 931.) Es wird über die hemmende Wrkg. verschied., zum Teil bisher unbekannter *Ammonium-, Phosphonium- u. Arsoniumverbb.* auf das Wachstum der Hautpilze *Epidermophyton Sabouraud* u. *Trichophyton gypseum* berichtet (Tabelle vgl. Original). Unter den Ammoniumverbb. erwiesen sich *Dimethyl-dodecylbenzylammoniumchlorid* (I) u. das *Dimethyl-cetylcarbäthoxymethylammoniumchlorid* am wirksamsten; der Unterschied in der Kettenlänge von C₁₂ u. C₁₆ ist nicht bemerkbar. Rhodan-Ion (*Dimethyl-dodecylbenzylammonium-rhodanid*) ergab gegenüber Halogen-Ion ein Absinken der Wirkung. Von den Phosphoniumverbb. waren *Dimethyl-dodecylbenzylphosphoniumchlorid* (u. -jodid) u. *Triäthyl-cetylphosphoniumjodid* am wirksamsten. Im Vgl. zu den Ammoniumsalzen ist die Wirksamkeit der Phosphoniumverbb. größer, die der Arsoniumverbb. etwa von derselben Größenordnung. *Dodecyltriphenylphosphoniumbromid* war am leichtesten zugänglich u. noch sehr gut wirksam u. wurde deshalb weiter gegen *Trichophyton niveum* u. *granulosum*, *Mikrosporon Audouini* u. *gypseum* sowie einige pathogene Bakterien geprüft, außerdem klin. gegen *Epidermophytie*, *Trichophytie*, *Mikrosporie*, *interdigitale Sooromykose*, *Erythrasma* u. *Trichomonaden* erfolgreich verwendet.

Versuche: *Dimethyl-dodecylbenzylammoniumchlorid* (I), [C₂₁H₃₉N]Cl, aus *Dimethyl-dodecylamin* u. *Benzylchlorid* im Rohr bei 100°, aus *Essigester/Ae.* wachsartige Masse. — *Dimethyl-dodecylbenzylammoniumrhodanid*, [C₂₁H₃₉N]SCN, wie vorst. mit *Benzylrhodanid* (II), aus A./Ae., F. 45°. — *Dodecylphenylcyl-tetramethylenammoniumbromid*, [C₂₂H₃₈N]Br, aus *Phenylpyrrolidin* u. *Dodecylbromid* (III) bei 70°, aus *Essigester/Ae.*, F. 122—124°; 40% (Ausbeute). — *Dimethyl-cetylbenzylammoniumrhodanid*, [C₂₅H₄₆N]SCN, aus *Dimethyl-cetylamin* u. II in Ggw. von wenig A., F. 60°. — *Dimethyl-dibenzylammoniumrhodanid*, [C₁₀H₂₀N]SCN, F. 128°. — *Triäthyl-dodecylphosphoniumbromid*, [C₁₈H₄₀P]Br·H₂O, aus III u. *Triäthylphosphin* bei 90°, aus *Essigester/Ae.*, F. 86—88°; 80%. — *Dimethyl-dodecylphenylphosphoniumbromid*, [C₂₀H₃₆P]Br, aus III u. *Dimethylphenylphosphin* u. wenig A. bei 110°, aus *Essigester*, F. 138°; 85%. — *Dimethyl-dodecylphenylphosphoniumchlorid*, [C₂₀H₃₆P]Cl, aus *Essigester*, F. 156—158°. — *Diäthyl-dodecylphenylphosphoniumbromid*, [C₂₂H₄₀P]Br·CH₃COOC·H₅, aus III u. *Diäthylphenylphosphin* (Kp.₁₄ 98—99°), aus *Essigester/Ae.*, F. 62°; 75—80%. — *Tripopyl-dodecylphosphoniumbromid*, [C₂₁H₄₆P]Br·2H₂O, aus *Tripopylphosphin* u. III bei 100°, Öl aus *Essigester/Äther*. — *Dodecyltriphenylphosphoniumbromid*, [C₃₀H₄₀P]Br, aus *Triphenylphosphin* (F. 48°) u. III u. wenig A. bei 100°, aus *Essigester/Ae.*, F. 87—88°; 90%. — *Dodecyltri-p-tolylphosphoniumbromid*, [C₃₃H₄₆P]Br·H₂O, aus *Tri-p-tolylphosphin* u. III, Öl. — *Diphenyl-dodecyl-p-tolylphosphoniumbromid*, [C₃₁H₄₂P]Br·1,5H₂O, aus *Diphenyl-p-tolylphosphin* (Kp.₁₄ 250°, dargestellt aus *p-Tolyldichlorphosphin*, *Chlorbenzol* u. *Na* in *Ae.*) u. III bei 100°, Öl. — *Dodecylphenyl-cyclotetramethylenphosphoniumbromid*, [C₂₂H₃₈P]Br·H₂O, aus *Cyclotetramethylenphenylphosphin* u. III bei 100°; 30%. — *Cetyltriphenylphosphoniumbromid*, [C₃₄H₄₈P]Br·H₂O, aus *Essigester*, F. 47—49°. — *Methyl-dioctylphenylphosphoniumjodid*, F. 64—66°. (Chem. Ber. 83. 277—87. Mai 1950. Heidelberg, KWI für Medizin. Forschung u. Univ.-Hautklinik.)

BÜTSCHLI. 4608

C. H. Best, W. Stanley Hartroft, C. C. Lucas und Jessie H. Ridout, *Leberschädigungen durch Alkohol-beziehungsweise Zuckerfütterung und ihre Verhütung durch Cholin*. Bei weißen Ratten hat reiner A. keine größere tox. Wrkg. als Zucker auf die Leberzellen, wie sich aus Diätvers. ergab. Eine adäquate Zugabe von *Cholin* (I) oder *Methionin* (frei oder in Casein)

schützt die Leber. Die A.-Schäden werden auf I-Mangel zurückgeführt. (Brit. med. J. 1949. II. 1001—06. 5/11. Toronto, Univ., Banting and Best Dep. of Med.) KUNZMANN. 4608

Gerhard Kärber, *Über die Verwendung von Äthylenglykol zum Feuchthalten von Rauchtobak*. Von mehr als 25 Versuchspersonen wurde Rauchtobak mit 3% Äthylenglykol (I) in 2—3monatigen Rauchverss. erprobt. Laufende Harnunterss. erbrachten keine Anzeichen beginnender Leber- oder Nierenschädigungen. — Beim Rauchen von 10 g des Versuchstobaks gelangen weniger als 0,06 g I in den Körper u. werden auch bei längerer Zufuhr ohne Schaden vertragen. Es bestehen somit keine Bedenken gegen die Verwendung von I (Reinheit vorausgesetzt) für den angegebenen Zweck. Für Kau- u. Schnupftobak sollte dagegen nur 1,2-Propylenglykol benutzt werden. (Dtsch. Gesundheitswes. 5. 550 bis 553. 4/5. 1950. Berlin-Dahlem, Robert Koch-Inst. für Hyg. u. Infektionskrankheiten.) E. LEHMANN. 4608

S. D. Simpson und L. Young, *Biochemischer Versuch mit toxischen Stoffen*. 1. Mitt. *Experimente mit radioaktivem 2,3-Dimercaptopropanol (British Anti-Lewisit)*. Um den BAL (I)-Stoffwechsel im Organismus kennenzulernen, wurde I mit radioakt. Schwefel (II) hergestellt. Radioakt. I stellten Vff. aus radioakt. Sulfas über H₂S, Natriumhydrosulfid u. 2,3-Dibrompropanol her. Als Versuchstiere dienten Ratten, denen unter einer kleinen Glasglocke auf die enthaarte Rückenhaut I gebracht wurde. II wurde 6, 12 u. 24 Stdn. nach der Applikation in den Organen u. Körper-Fll. der Tiere bestimmt. In einer 2. Versuchsreihe wurde I in den linken Beinmuskel der Ratten eingespritzt u. in dem gleichen Zeitraum wie im vorangegangenen Verss. II bestimmt. Aus der 1. Versuchsreihe ergab sich, daß je nach Zeitdauer 60—65% I nicht resorbiert worden sind. 20—25% wurden im Harn u. Kot ausgeschieden, 3—10% verteilten sich im Körper, während 5—10% nicht mehr nachgewiesen werden konnten. In der 2. Versuchsreihe gleiche Ergebnisse. Der überwiegende Teil des in I applizierten II wurde im Urin nachgewiesen, während nur ein kleiner Teil im Körper zurückgeblieben war. Weitere Verss. machen wahrscheinlich, daß I nicht als ursprüngliche Verb., sondern zum überwiegenden Teil zers. den Organismus verläßt. Es besteht jedoch die Möglichkeit, daß I zu einem kleinen Teil unverändert im Urin erscheint, hier aber eine schnelle Zers. stattfindet u. sich I daher nicht in der ursprünglichen Form nachweisen läßt. Nach Ansicht der Vff. könnte ein Teil von I auch mit Glucuronsäure gekoppelt ausgeschieden werden. — Literaturübersicht. (Biochemic. J. 46. 634. Mai 1950. Toronto, Univ., Biochem. Inst.) ARNOLD. 4608

Werner Förster, Gustav Kuschinsky und Heinz Lüllmann, *Über adrenolytische Wirkungen von dl-1-(4-Oxyphenyl)-1-oxy-2-n-butylaminoäthan*. Die u. a. von R. DUESBERG gefundene blutdrucksenkende Wrkg. von *Butylsympatol* (I) wurde von Vff. im Tiervers. analysiert (Katze, Hund, Froschherz, Darm, Uterus u. Samenblase). I hob die pressor. Blutdruckwrkg. von *Adrenalin* (II) auf oder schwächte diese ab. Das Dosisverhältnis von I:II war hierbei wie 1:20000—1:50000. Froschherz u. Samenblase gegenüber verhielt sich I wie Dihydroergotamin. Am Kaninchendarm hemmt I ähnlich wie II. Vff. diskutieren die Deutungsmöglichkeiten, u. a. als Verdrängung von II durch I an den Zellrezeptoren. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 210. 23—30. 1950.) HAUSCHILD. 4608

Albert Funke und France Depierre, *Anticurare-Wirkung einiger quaternärer Ammoniumsalze von Aminophenolderivaten*. Geprüft wurden die *Dijodmethylate* von ω,ω' -Bis-[*p*-dimethylaminophenoxy]-äthan, -propan (I), -butan u. -pentan gegenüber der tox. Wrkg. von *d-Tubocurarin-HCl* u. dem *Trijodäthylat* des 1,2,3-Tri- $[\beta$ -triäthylammoniumäthoxy]-benzols. Die Darst. der Verbb. erfolgte durch Umsetzung von 2 Mol des entsprechenden N-acetylierten Aminophenols mit 1 Mol Dihalogenalkan u. erschöpfende Alkylierung des desacetylierten Reaktionsprod. zur quaternären Ammoniumverbindung. Im Gegensatz zu dem üblicherweise indizierten *Prostigmin* (II) erfordert die Applikation des bes. wirksamen I keine Vorbehandlung mit Atropin u. zieht auch keine Herzrhythmusstörungen nach sich. Die tox. Dosis beträgt bei I das 15fache, bei II dagegen das 2fache der Präventivdosis. Die bei Dosen von 10—15 mg/kg auftretende Potenzierung der Curarewrkg. ist offenbar auf die Anticholinesterasewrkg. der genannten Verbb. zurückzuführen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 230. 245—47. 9/1. 1950.) LAUBSCHAT. 4608

Bernard Johnson, *Die Inhalationsnarkose*. Vf. bespricht ausführlich Vor- u. Nachteile der wichtigsten Inhalationsnarkotica. N₂O reicht nicht aus, um völlige Muskelentspannung zu bewirken, Ae. hat neben seiner Reizwrkg. auf den Atemtrakt häufig unangenehme Nachwirkungen. Die Giftigkeit des CHCl₃ läßt sich durch reichliche Gaben von Traubenzucker vor u. nach der Operation u. gleichzeitige Verabfolgung von *Methionin* (25—50 mg) erheblich verringern. Diese 3 Narkotica werden fast vollständig durch die Lunge wieder ausgeschieden, *Trichloräthylen* (*Trilen*) hingegen nicht. *Cyclopropan* gibt Anlaß zu vermehrten Blutungen. (Semaine Hôpitaux Paris 26. 1522—26. 2/5. 1950.) LAPP. 4614

Ernst Krönke, *Die Anwendungsmöglichkeit der Periduralanästhesie in der Praxis des Allgemeinkrankenhauses*. VI. beschreibt ausführlich Technik u. Anwendungsgebiete der Periduralanästhesie. (Dtsch. Gesundheitswes. 4. 1130—36. 3/11. 1949. Klettwitz/NL, Bergmanns-Krankenhaus.) LAPP. 4614

Hans-Jürgen Hauch, Lotte Ludwig und Karl Mülhens, *Die Sulfapyrimidine in der Chemotherapie. Klinische Erfahrungen mit 6-Sulfanilamido-2,4-dimethylpyrimidin, L 30 der Nordmarkwerke*. Die Wrkg. des 6-Sulfanilamido-2,4-dimethylpyrimidins (Aristamid-NORDMARK, *Elkosin*-CIBA AKT.-GES.) (I) wurde mit derjenigen der übrigen Pyrimidin-deriv. verglichen. Die Prüfung auf antibakterielle Wirksamkeit geschah im Plättchenverf. (vgl. MÜLHENS, Med. Rundschau 1. [1947.] 8) gegen Pneumokokken, Gonokokken, Staphylokokken, Streptokokken u. B. coli. I war hierbei dem *Sulfathiazol* (II) u. dem *Methyldebenal* überlegen, nur bei Gonokokken war II stärker wirksam. Die Blutspiegelunters. ergaben einen langsamen Abfall der Konz.; nach einmaliger oraler Gabe von 4 g I kam es nach 2 Stdn. zum Maximum mit 12,5 mg-%; nach 24 Stdn. war der Wert von 1 mg-% eben erst unterschritten. Ähnlich waren die Ergebnisse bei intravenöser Injektion. Die therapeut. Wirksamkeit wurde bei 150 Patienten (zur Hauptsache Pneumonien) erprobt. Sie entsprach derjenigen anderer Sulfonamide, jedoch war die gute Verträglichkeit auffallend. Schädigungen, bes. des hämopoiet. u. uropoiet. Syst., wurden nicht beobachtet. Für die geringe tox. Wrkg. dürfte die gute Löslichkeit von I u. seinem Acetylierungsprod. verantwortlich sein. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 5. 159—68. März 1950. Hamburg, Allg. Krankenhaus St. Georg, I. Med. Abt.) A. HEUSNER. 4619

Manfred Baldermann, *Die subakute bakterielle Endocarditis*. Die von verschied. Autoren aufgestellte Forderung, vor jeder Behandlung eine bakteriolog. Diagnose u. Resistenzbest. durchzuführen, scheint in der Praxis nicht möglich. Das wesentlichste Therapeuticum bei der subakuten bakteriellen Endocarditis ist das *Penicillin* (I). Mittel der Wahl ist die kombinierte Behandlung mit I u. *Supronal* (II). Diese Behandlung kommt nur für stationäre Fälle in Frage. Dabei werden täglich 1 Million O.E. I u. 10 g II kombiniert mit der gleichen Menge NaHCO₃ gegeben. Nach 10 Tagen Pause in der Behandlung. Diese Kur wird 5mal wiederholt. Wegen der I-resistenten Stämme entspricht der Erfolg der Behandlung leider nicht den gestellten Erwartungen. Behandlungsvers. mit *Sulfonamiden*, *Pyramidon*, *Anoizol* u. *Salicyl* waren ohne Erfolg. Neben der bakteriostat. Therapie muß die Abwehrkraft des Körpers durch allg. Behandlung gestärkt werden. (Aerztl. Wschr. 5. 48—53. 30/1. 1950. Bad Kissingen, Staatl. Verschrtenkrankenhaus.) BALZER. 4619

Hermann Rupprecht, *Behandlung infektiöser Darmerkrankungen, besonders der Flexner-Y-Ruhr, mit Sulfapyrimidin*. Kurzer Erfolgsbericht. (Med. Mschr. 4. 29—30. Jan. 1950. Herzogssägmühle, Oberbayern.) LAUBSCHAT. 4619

Joseph Earle Moore, *Neuere Fortschritte in der Erforschung der Geschlechtskrankheiten*. Bericht über amerikan. Unters. von 1948—1949, bes. über die *Penicillin*- sowie die *Aureomycin*-Therapie. (Brit. J. vener. Diseases 25. 169—78. Dez. 1949. Baltimore, Md., Johns Hopkins Univ.) HANNS SCHMIDT. 4619

H. Schloßberger, *Moderne Chemotherapie in der Zahnheilkunde*. Vortrag über Bedeutung u. Wirkungsbereich von *Penicillin*, *Streptomycin*, *Sulfonamiden*, *Salvarsan-Präpp.*, bes. *Neosalvarsan*, bei Erkrankungen der Mundhöhle u. Hinweis auf Behandlung des Wurzelkanals mit sulfonamidhaltigen Einlagen bzw. *Penicillin*-Paste. — Zahlreiche Literaturzitate. (Zahnärztl. Rdsch. 1949. 449—54. 5/12.) KLESSE. 4619

Alphons Solé, *Über den Einfluß des Penicillins auf die Zelle*. Unter „Cytoanalyse“ versteht VI. eine Meth. zur Darst. von Veränderungen bzw. Schädigungen der Zellen, die der n. histolog. Unters. entgehen. Man verwendet das leicht zugängliche Epithel der Mundschleimhaut, bebrütet die Zellen 2 Stdn. bei 37° mit TYRODE-Lsg. u. betrachtet die Zellen nach GIEMSA-Färbung. Normale, unbehandelte Zellen wurden mit solchen verglichen, bei denen Lsgg. von *Penicillin G* (I) entweder lokal gepinselt oder der Versuchsperson intramuskulär injiziert worden waren. Es zeigten sich charakterist. Zellveränderungen, u. zwar um so ausgeprägter, je jünger der Mensch war. Bei Säuglingen waren Konz. von 500 E./cm³, 6mal gepinselt, regelmäßig wirksam, bei Erwachsenen die 10fache Menge. Die Veränderungen der Mundschleimhautzellen bestanden vor allem in Kernschädigungen bis zum Kernzerfall. Bei längerer Bebrütung im TYRODE-Bad wurden nur noch n. Zellen gefunden, d. h., die geschädigten Zellen sind vollständig untergegangen. Nach Injektionen von 15—20000 E./cm³ alle 3—4 Stdn. zeigten nur Säuglinge bisweilen Zellveränderungen in den ersten Tagen. Hitzeinaktiviertes I rief keine Veränderungen hervor, ebenso ergab ein Zusatz von I zu einer Aufschwemmung n. Zellen im TYRODE-Bad keine Veränderungen. *Streptomycin* (II) wirkte ähnlich wie I, nur bedeutend schwächer u. unregelmäßiger; beim Säugling ergab 6malige Pinselung mit 5—50 mg II/cm³ bisweilen die charakterist.

Veränderungen in der Cytoanalyse. Aus den Verss. folgt, daß bei I-Injektionen niemals zellschädigende Konz. erreicht werden, daß man dagegen bei lokaler Applikation Überdosierungen vermeiden soll. (Wiener klin. Wschr. 62. [N. F. 5.] 292—95. 28/4. 1950. Wien, Städt. Karolinen-Kinderspital.) A. HEUSNER. 4619

T. H. B. Bedford, *Die Toleranz des Hundes für suboccipitale Injektionen von kristallisiertem Penicillin*. Suboccipitale Injektion von Penicillin (I) kann beim Menschen Reizungen der Hirnhäute u. des Zentralnervensyst. zur Folge haben, indessen liegen noch keine exakten Messungen über den Grad der Verträglichkeit bei dieser Art der Verabfolgung vor. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß die Nebenwirkungen auf der bekannten hirnhautreizenden Wrkg. der häufig als Lösungsm. verwandten isoton. NaCl-Lsg. beruhen. Zur Klärung dieser Frage wurde die Wrkg. suboccipitaler Injektionen von krist. I-Na auf den Hund untersucht. Die Tiere erhielten Lsgg. von I in dest. W. u. in 0,9% ig. NaCl-Lsg. in den Subarachnoidalraum injiziert. Beobachtet wurden Druck u. Leukocytengeh. der Cerebrospinal-Fl. (C.S.F.) u. allg. nervöse Symptome, wie Schwäche der Vorderbeine, Retraktion u. Schütteln des Kopfes u. allg. Zuckungen. 20000 u. 100000 E. ergaben in jedem Fall stark ausgeprägte u. langandauernde nervöse Symptome, während diese bei geringeren Dosierungen meistens nach 1 Stde. verschwunden waren. 1000 E./1cm³ W. wurden ohne Reizung des Nervensyst. vertragen, die gleiche Menge in NaCl-Lsg. erhöhte bereits Druck u. Leukocytengeh. der C.S.F. Entsprechend verliefen die Verss. mit 2500, 5000 u. 7500 Einheiten. 10000 E. in W. gelöst ergaben keinen Druckanstieg der C.S.F., vorübergehende Erhöhung der Leukocytenzahl u. nur geringe nervöse Symptome. 10000 E. in NaCl-Lsg. riefen starken Druckanstieg der C.S.F. u. ausgeprägte nervöse Symptome hervor. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 4. 329—32. Dez. 1949. Manchester, Univ., Dep. of Pharmacol.) A. HEUSNER. 4619

J. Inglis Walker, *Streptomycin bei der Tuberkulosebehandlung*. Mit Erfolg wurden behandelt: Miliartuberkulose, tuberkulöse Meningitis, Luftröhren-, Bronchial-, Kehlkopf- u. Hauttuberkulose sowie gewisse Fälle von Lungentuberkulose. Ergebnisse: Erfolg bei akuten Füllen u. Mißerfolge bei chron. Lungentuberkulose. Nachteile, die die Anwendung von Streptomycin (I) einschränken: 1. deutliche Nervengiftwrkg. auf den Vestibularapp., die chron. werden kann; 2. Auftreten von I-resistenten Tuberkelbacillenstämmen. Ob eine kombinierte Therapie mit I u. *p-Aminosalicylsäure* sich wirksamer erweisen wird als die Anwendung je eines Medikamentes allein, muß abgewartet werden. — Schrifttum. (Edinburgh med. J. 57. 153—61. April 1950. East Kilbride, Hairmyres Hosp.) DOSSMANN. 4619

H. Behrens, *Der Einfluß des Phenothiazins auf das Blutbild der Schafe*. Nach Feststellung des n. Blutbildes wurden 1, 2, 4 g/kg Körpergewicht Phenothiazin mit der Magensonde auf einmal bzw. fraktioniert eingeführt. Es wird hämolyt. Anämie ausgelöst. Die stärkste Abnahme der Erythrocyten liegt zwischen dem 2.—6. Tage. Nach 15 Tagen sind die Erscheinungen wieder abgeklungen. Die Wrkg. auf die Blutkörperchen wird durch fraktionierte Applikation nicht verringert. Der hohe Geh. an Blutkörperchen im Schafblut bedingt, daß das Allgemeinbefinden nicht wesentlich gestört wird. Durch den Vitamin K-Komplex kann eine günstige Wrkg. auf das Blutbild erzielt werden. (Tierärztl. Umschau 5. 190—92. Juni 1950. Hannover, Tierärztl. Hochschule, Med. forens. Klinik.) LÜPNITZ. 4620

Walter Schauer, *Ein Fall von Phenothiazinvergiftung bei einer Ziege*. Die von WOLFANGER als ungefährlich angegebene Dosierung von je 25 g Phenothiazin (I) abends u. morgens bei Magenwurmseuche der Ziegen führte bei einer durch monatelange Erkrankung geschwächten Ziege mit Darmkatarrh zur tödlichen Vergiftung mit Ermüdungs- u. Lähmungerscheinungen bei gleichzeitiger Anämie. Veränderungen der Darmschleimhaut durch Wurmbefall hatten die Resorption des an u. für sich schwer resorbierbaren I erleichtert. Es empfiehlt sich, über die Dosierung von 0,5 g/kg Körpergewicht nicht hinauszugehen. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 57. 106—07. 1/4. 1950. Flensburg.) RUBENOW. 4620

Ulrich Wolff, *Neue Wege der Tuberkulosebehandlung*. Zusammenstellung der zur Tuberkulosebehandlung verwendeten Chemotherapeutica TBI/698 (Conteben, BAYER), Streptomycin, PAS (Pasalon, BAYER) u. Vigantol forte, auf das bes. die Tbc. der Mundhöhle gut anspricht. (Dtsch. dentist. Z. 4. 126. 22/2. 1950. Frankenberg/Sa.) KLESSE. 4626

Wilhelm Kappel, *Über die Wirkungsweise feuchter Umschläge, insbesondere bei drei pflanzlichen Lösungsmitteln*. Die experimentelle Nachprüfung ergab, daß die Wrkg. feuchter Umschläge nicht allein auf die von HERRMANN („Über die Wirkungsweise feuchter Umschläge“, Dermatol. Z. 50. [1927.] ausgesprochene „Kolloidkorrektur durch Quellungshemmung“ zurückzuführen ist, sondern daß sie als Summe vieler Einzelwirkungen (Desinfektion, Ausgleich des verschied. pH-Wertes u. der Entzündungswärme mit reflektor. Beeinflussung der Capillarweiten u. Strömungsgeschwindigkeit) aufzufassen ist.

So gesehen, ist die Beurteilung der zu feuchten Umschläge verwendeten Therapeutica nach der von HERRMANN vorgeschlagenen physikal. Meth. einseitig u. unzureichend u. allein durch klin. Prüfung möglich. Letztere ergab sehr befriedigende Ergebnisse für die Präpp. *Ergosol* (J. WOLF, Ludwigshafen; ein nicht näher definierter Pflanzenextrakt, der nach Maßgabe einer Analyse *Glucose*, *Oxalsäure*, *Tannin*, *Stickstoff*, *Eiweiß*, SiO_2 u. a. enthält), *Tannolact* (LACTRONE GMBH, Nürnberg; Zus.: 50% Blattgerbstoffpulver, 30% Ca-Lactat, 20% Milchsäure u. eine bes. fein pulverisierte Eichenrinde. Letztere zeigte infolge des hohen Zerkleinerungsgrades eine bessere Wrgk. als die grobpulverige u. erlaubt, mit sehr geringen Mengen auszukommen.) (Z. Haut- u. Geschlechtskrankh. 7. 369—72. 15/11. 1949. Mannheim, Städt. Krankenanstalten, Hautabt.) LAUBSCHAT. 4628

Arwyn Roberts, *Beobachtungen zur Toxizität von DDT*. Bei sorgfältiger Anwendung ist DDT im Haushalt ungefährlich. Die etwaige Vergiftung der Milch bei Anwendung des Präp. in Ställen muß noch weiter erforscht werden. (Practitioner 164. 258—60. März 1950.) KUNZMANN. 4650

Fred Siguier, M. Piette, B. Coblentz und J. Trélat, *Pikrotoxin in der Behandlung von Intoxikationen nach freiwilliger Aufnahme von Schlafmitteln. Pikrotoxin (I)* ist den bisher bekannten Präpp. zur Behandlung von Barbituratschäden überlegen. Es soll schweren Fällen mit Coma vorbehalten bleiben. Die Dosierung beginnt mit 1 mg I je Min. unter Beobachtung der Wirkung. Andere Dosierungen mit verschied. Intervallen werden besprochen. (Semaine Hôpitaux Paris 26. 1551—57. 2/5. 1950. Clin. Méd. de la Pitié.) KUNZMANN. 4650

R. P. Ssuchowolskaja, *Cariesprophylaxe in chemischen Betrieben*. Bei 22 Arbeitern aus der AgNO_3 -Abteilung wurden 302 Zähne prophylakt. mit 75% ig. Fluorpaste behandelt. Die Behandlung wurde alle 2—3 Monate wiederholt. Die Untersuchten standen 1—10 Jahre unter Beobachtung. Es ergab sich ein ausgezeichneter Schutz gegen die Einw. von HNO_3 -Gas, von AgNO_3 -Staub u. von SO_2 . Bei 20 der beobachteten Arbeiter traten keine neuen cariösen Zahnveränderungen auf. Die Empfindlichkeit der Zahnhälse gegen Kälte verschwand bereits nach einmaliger Behandlung mit der Fluorpaste. Die Stauungserscheinungen am Zahnfleisch — wohl eine Folge der Einw. der HNO_3 -Dämpfe u. des SO_2 — blieben unverändert. (Stomatologia [Stomatologie] 1949. Nr. 4. 29—30. Moskau, I. Med. Inst., Klinik für Kieferchirurgie.) DU MANS. 4671

Werner Kollath, *Lehrbuch der Hygiene*. 2. erw. Aufl. Bd. 1, 2. Stuttgart: Hirzel, 1949. T. 1. Allgemeine Hygiene. (258 S. m. 27 Abb.) DM 11,—. T. 2, 3. (In einem Bde.) 2. Individualhygiene. 3. Kommunalhygiene. (XVI + 502 S.) DM 22,—.

Jean Paraf, Jean Desbordes u. a., *Etudes chimiques sur la tuberculose*. „Expansion Scientifique Française“. (130 S.).

Albert Wiedmann, *Die Gonorrhöe des Mannes. Ihre Pathologie u. Therapie*. Wien: Maudrich, 1949. (VIII + 163 S. m. 39 Abb.) gr. 8° = Wiener Beiträge zur Dermatologie. Bd. 3. S 36,—.

F. Pharmazie. Desinfektion.

A. S. Thom, *Apparat zum Filtrieren mit vermindertem Druck*. Um bei der n. Unterdruckfiltration direkt in die Aufbewahrungsbehälter filtrieren zu können, wird ein zylindr. Zwischenstück verwendet, das sich an der einen Seite kon. erweitert. Der Konus ist mit Gummi ausgekleidet u. wird über den Flaschenhals gesetzt, während die zylindr. Seite des Zwischenstückes den durchbohrten Gummistopfen zur Aufnahme der Filternutsche trägt. Ein seitlicher Ansatz dient zum Anschluß der Wasserstrahlpumpe, ein zweiter enthält ein Belüftungsventil. (Pharmac. J. 164. ([4.] 110.) 225. 25/3. 1950.) CORTE. 4758

Ingo Mazurek, *Ein Beitrag zur Ampullenherstellung im Apothekenlabor*. Prakt. Anweisungen. (Pharmaz. Ztg. 86. 341. 343. 14/6. 1950.) HOTZEL. 4760

D. S. Smith und D. Stephenson, *Phenacetintabletten. Bemerkung zur Zerfallbarkeit*. Mit Hilfe eines bewegten Gazerings wurden 26 Sorten Phenacetintabletten (0,3 g) auf ihre Zerfallbarkeitsdauer (Z.) geprüft. 60% zerfielen nicht in der von der Brit. Pharmacopöe 1948 vorgeschriebenen Zeit von 15 Minuten. Die Z. der Tabletten lag teils über 1 Stde., während der Rest die geforderte Z. aufwies. Jeweils 5 Stück wurden im MONSANTO-Härteprüfer untersucht. Dabei ergab sich, daß die Härte bei den Tabletten mit Z. über 1 Stde. durchweg etwas höher lag als bei den übrigen mit kurzer Z. unter 15 Minuten. Vf. glauben, daß nicht die Härte die Erklärung für den Verlust der Zerfallbarkeit ist. Sie empfehlen eine einfache Prüfung der Tabletten in W. von 37° u. Feststellung der Bruchstücke mit Durchmesser unter 16 mm, deren Z. kleiner als 15 Min. ist. (Pharmac. J. 164. ([4.] 110.) 439. 3/6. 1950.) FRIESE. 4766

Hans Braun, *Untersuchungen über einige Vitamin C enthaltende Drogen des Ergänzungsbuches 6*. Es wurde von 15 Drogen des Handels (6 Folia, 4 Herba, 4 Fructus u. 1 Semen), die nach dem Ergänzungsband 6 *Vitamin C* (I) enthalten sollen, in den nach

DAB 6 hergestellten Infusionen I bestimmt (Dichlorphenolindophenol). Als durch Ascorbinsäure bedingt wurden nur die Werte angesehen, die 2,5 mg-% überstiegen u. eine merkliche Abnahme bei 24std. Aufbewahrung zeigten. Während in einigen zum Vgl. herangezogenen frischen Blättern bis zu 9 mg-% (Birkenblätter) gefunden wurden, waren die Drogen prakt. vitaminfrei; sehr geringe Mengen fanden sich in *Folia Rubi Idaei* u. *fruticosi* sowie *Folia Vitis Idaeae*. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 89. 75—79. März 1950. München, Univ., Med. Poliklinik.) OETTEL. 4782

—, *Neue Arzneimittel. Cynosid* (Dr. WILLMAR SCHWABE, Leipzig): Alkohol. Cymarinslg., 1 cm³ = 600 FD. — *Knaupmint-Hustentabletten* (J. KNAUP, kosmet.-pharmazeut. Fabrik, Berlin SO 36): Enthalten Anis, Eukalyptus u. Pfefferminz. — *Leandin* (Dr. WILLMAR SCHWABE, Leipzig): Lsg. des Oleanderglycosids, 1 cm³ = 250 FD. — *Mapha Blasen-u. Nierenlee* (MANSFELD-PHARMAZIE SCHNELL & TUSCH, Klostermansfeld): Herba Equiseti, Folia Betulae, Cortex Phaseoli, Herba Virgaureae, Hexamethylentetramin. — *Mediventrin* (BIOMED ARZNEIMITELFABRIK SUMMER & ELSNER, Berlin C 2): Bismuthum subnitricum, Bismutum subgallicum, Terra silicea, Magnesia usta, Carbo, Belladonna D 4, Mentha, Melissa u. pflanzliches Öl. Anwendung bei Hypersekretion, Ulcus, Dyspepsie. — *Myrtillin* (GALMEDA GMBH., Düsseldorf): Deklaration: Reine Apofermente mit Schutzkolloid. Zur Nachbehandlung des Diabetes mellitus. — *Nervosanol* (Dr. SCHWARZ KG., Reichelsheim/Odenwald): Enthält 4(%) NaBr, 1 Natriumphosphat, 0,5 Natriumdiäthylbarbituricum, 0,5 Aminophenazon, Baldrianextrakt, Hopfenextrakt u. Geschmacksstoffe. Nervinum, Sedativum. — *Neuralconil* (GODA GMBH., Bad Homburg v. d. H.): Tabletten mit Aconitin, Antipyreticum compositum, Salipyrin. — *Otren* (LUDWIG HEUMANN & CO., Nürnberg): Extrakte aus Scopolia, Chelidoneum, Uva ursi, Petroselinum, Levisticum u. Ononis, Aminophenazon, äther. Öle. Tropfen, 1 cm³ = 0,4 mg Tropanine. Anwendung bei Reizblase, Enuresis, beginnender Prostatitis. — *Rhinosan Rieche für Kinder* (Dr. A. RIECHE & CO. KG., Bernburg): Nasenemulsion mit Eucalyptol, Campher, Borsäure. — *Robonerv* (FEINCHEMIE GMBH., Jena): Tabletten mit 0,64 g eines Gemisches von prim. u. sek. Natriumphosphat. Anwendung bei Erschöpfungszuständen. (Pharmazie 5. 192. April 1950.) HOTZEL. 4800

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, *Herstellung von 9-(β-Dimethylaminoäthyl)-, 9-(β-Dimethylamino-n-propyl)- und 9-(β-Dimethylaminoisopropyl)-9,10-dihydroanthracen* durch Rk. von Estern der entsprechenden bas. Alkohole mit Alkalimetallverb. des 9,10-Dihydroanthracens (I) u. Zers. mit W. oder dergleichen. — Z. B. rührt man 36 (Teile) I mit 8 NaNH₂ in 70 Toluol, bis die NH₂-Entw. beendet ist, bei 100—110°, kühlt ab, rührt mit 24 β-Dimethylaminoäthylchlorid 8 Stdn. bei 100—110°, gießt in Eiswasser, säuert mit HCl an, macht mit NaOH alkal., extrahiert mit Ae., isoliert durch Dest. 9-(β-Dimethylaminoäthyl)-I, Kp._{0,2} 140—142°. *Hydrochlorid*, F. 244—246°. *Jodmethylat*, Zers. 115 bis 120°. *Bromäthylat. Aminoxyd.* — Aus der Li-Verb. von I u. β-Dimethylaminopropylchlorid 9-(β-Dimethylaminopropyl)-I, Kp._{0,3} 134—136°. — Analog: 9-(Dimethylaminoisopropyl)-I, Kp._{0,4} 148—149°. *Hydrochlorid*, F. 203—205°. — *Spasmolytica mit Antihistaminwirkung.* (F. P. 953 193 vom 17/9. 1947, ausg. 1/12. 1949. Schwz. Prior. 18/9. 1946.) DONLE. 4807

Konrad Brandenberger, Küsnacht bei Zürich, Schweiz, *Gewinnung von Alkaloiden der Mohnpflanze*. Man erntet die Mohnpflanzen oder Teile derselben im Zeitpunkt ihres experimentell durch Reihenanalysen an Vorkulturen ermittelten Alkaloidhöchstgeh., zerkleinert sie dann so weit, daß der Pflanzensaft, der mindestens den überwiegenden Teil der Alkaloide enthält, leicht abgetrennt werden kann, gewinnt die Alkaloide aus dem Saft u. arbeitet so, daß fermentative Verluste an Alkaloiden bis zur Isolierung derselben aus dem abgetrennten Saft prakt. vermieden werden u. diese Isolierung unter Ausschluß von Sauerstoff stattfindet. (Schwz. P. 263 797 vom 6/10. 1947, ausg. 16/12. 1949.) BRÜSAMLE. 4807

Paul Bartók, Budapest, Ungarn, *Herstellung von an Alkaloiden konzentrierten Auszügen aus der Mohnpflanze*. Man laugt den Rohstoff mit Kalk enthaltendem W. aus, unterwirft die gewonnene Lauge einer Behandlung mit CO₂, filtriert zum dabei ausgeschiedenen kohlensauren Kalk ab u. engt das Filtrat bei Unterdruck ein. (Schwz. P. 263 795 vom 8/3. 1947, ausg. 16/12. 1949. Ung. Prior. 12/3. 1946.) BRÜSAMLE. 4807

Ortho Pharmaceutical Corp., N. J., übert. von: Heron O. Singher, Redhook, und Helen Styles, New York, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Hyaluronidase*. Bei einer Temp. unter 5° setzt man zu fein verteilterm Testiculargewebe W., stellt das p_H dieser wss. Mischung auf 4,6 ein, trennt das feste Material von der Fl. ab, stellt dann auf ein p_H von 8,0—8,2 ein, wobei ein unwirksamer fester Stoff ausfällt, trennt ihn ab u. stellt dann das p_H der Fl. auf ca. 5,9—6,3, wobei wieder ein inakt., fester Stoff ausfällt, den man

abtrennt. Unter Zusatz von A. stellt man das pH auf 4,6—4,8 (27—30 Vol.-% A.), trennt den ausgefällten inakt., festen Stoff ab, fügt weiter A. zu (45—55 Vol.-%). Dabei fällt Hyaluronidase aus, man trennt sie ab, löst in W., dialysiert, filtriert u. dampft zur Trockne ein. (A. P. 2 488 564 vom 3/6. 1947, ausg. 22/11. 1949.) NEBELSIEK. 4807

Ortho Pharmaceutical Corp., N. J., übert. von: **Heron O. Singher, Redhook, und Helen Styles, New York, N. Y., V. St. A.**, *Herstellung von Hyaluronidase*. Bei einer Temp. zwischen 1 u. 5° setzt man zu fein verteiltem Testiculargewebe W., stellt das pH auf 4,5 bis 5,7 ein, trennt die feste M. von der Fl. ab u. stellt dann wieder auf ein pH von 7,5—9,2 ein, wobei ein inakt., fester Stoff ausfällt. Diesen trennt man ab u. fügt soviel $(NH_4)_2SO_4$ zu, daß die Lsg. ein pH von 4,6—7,1 hat u. die Fl. zu 25—30% an $(NH_4)_2SO_4$ gesätt. ist. Den dabei ausgefällten unwirksamen Stoff trennt man ab. Unter weiterer Zugabe von $(NH_4)_2SO_4$, wobei die Lsg. zu 60—80% gesätt. wird, stellt man wieder auf ein pH von 4,6 bis 7,1 ein. Dabei fällt Hyaluronidase aus, die man abtrennt, in W. löst, dialysiert, filtriert u. zur Trockne eindampft. (A. P. 2 488 565 vom 4/6. 1947, ausg. 22/11. 1949.)

NEBELSIEK. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Francis Leslie Rose, Blachley, Manchester, England**, *Gut in Wasser lösliche Derivate des 4,4'-Diaminodiphenylsulfons* (I) erhält man durch Umsetzen von I mit wasserlösl. Salzen von Oxyalkansulfonsäuren der allg. Formel $R-CH(OH)-SO_3H$, in der R eine Alkylgruppe mit nicht mehr als 3 C-Atomen darstellt, z. B. aus 1 Mol I u. 2 Mol α -oxyäthylsulfonsäurem Na. Auch 1 (Mol) I u. 2 Acetaldehydnatriumbisulfid ergeben eine in W. hochlösl. Verbindung. (Can. P. 465 369 vom 28/8. 1943, ausg. 23/5. 1950.)

GANZLIN. 4807

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **George Washington Anderson, Stamford, und Richard Owen Roblin Jr., Old Greenwich, Conn., V. St. A.**, *Herstellung von p-Aminobenzolsulfonylcyanamid* (I) aus p-Nitrobenzolsulfonsäurehalogenid u. Cyanamid in alkal. Medium u. Red. des dabei erhaltenen p-Nitrobenzolsulfonylcyanamids zu I ($H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CN$). (Can. P. 465 493 vom 10/7. 1941, ausg. 30/5. 1950. A. Prior. 19/11. 1940.)

GANZLIN. 4807

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **Stanley Birtwell und Charles Henry Vasey, Blackley, Manchester, England**, *Herstellung von Sulfanylguanidinen* aus p-Amino- oder p-Acylaminobenzolsulfonamid durch Erhitzen mit Guanidin, Guanidindihydrat, alkylsubstituierten Guanidinen oder ihren Hydraten, bes. in Ggw. eines inerten Lösungsm., z. B. einem Gemisch isomerer Methylcyclohexanole. (Can. P. 465 371 vom 3/5. 1944, ausg. 23/5. 1950.)

GANZLIN. 4807

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: **Richard O. Roblin Jr., Old Greenwich, und Richard C. Clapp, Stamford, Conn., V. St. A.**, *Herstellung von Derivaten des Pyridin-3-sulfonamids* durch Umsetzen eines Pyridin-3-sulfonsäurehalogenids mit Aminothiazol oder Aminothiodiazol zu *Pyridin-3-sulfonamidothiazol* bzw. -amidothiazol nach an sich bekannten Methoden. (Can. P. 465 282 vom 24/7. 1943, ausg. 23/5. 1950. A. Prior. 31/7. 1942.)

GANZLIN. 4807

Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: **Paul E. Spoerri, Blue Point, Long Island, N. Y., und Robert R. Joiner, Belleville, N. J., V. St. A.**, *Herstellung von 3-(p-Acylamino)- bzw. (p-Aminobenzolsulfonamido)-2,5-dialkylaminopyrazinen* durch Umsetzen von 3-Amino-2,5-dialkylpyrazinen mit N-Acylsulfanylhalogeniden in Ggw. von trockenem Pyridin u. gegebenenfalls Abspaltung des Acylrestes. — Aus 3-Amino-2,5-dimethylpyrazin u. einem N-Acetylsulfanylhalogenid: 3-(p-Acetylamino-benzolsulfonamido)-2,5-dimethylpyrazin. (Can. P. 465 393 vom 14/7. 1943, ausg. 23/5. 1950. A. Prior. 3/7. 1942.)

GANZLIN. 4807

Hoffmann-La Roche, Inc., übert. von: **Benjamin Tabenkin, Nutley, N. J., V. St. A.**, *Riboflavin-gewinnung durch Gärung*. *Ermotheecium ashbyii*-Pilze werden unter Belüftung submers bei 28—30° in einem Nährsubstrat gezüchtet, das Inosit, assimilierbaren Kohlenstoff, P, S, Zn, K u. anorgan. N enthält, wobei der pH -Wert zwischen 4,0 u. 7,5 liegen soll. Es wird nur NH_3 -Stickstoff verwendet, z. B. in Form von NH_4 -Phosphat, -Nitrat, -Chlorid, -Sulfat u. dergleichen. Als Kohlenstoffquelle (optimal 5% ig. Lsg.) werden neben Rohrzucker Invertzucker, Lävulose, Mannose, Mannit, Glucose, Glycerin, Sorbit, Maltose usw. genannt. (A. P. 2 493 274 vom 16/7. 1947, ausg. 3/1. 1950.)

KETTNER. 4809

Chinoin Gyógyszer és Vegyészeti Termékek (Dr. Kereszty és Dr. Wolf), Budapest, Ungarn, *Herstellung von Vitamin C*. Zu Belg. P. 452 811; C. 1945. I. 582 ist nachzutragen, daß man z. B. Diaceton-2-ketogulonsäure (I) oder deren K-Salz im Ameisensäuren Mittel der Einw. von trockenem Halogenwasserstoff, z. B. HCl, unterwirft. — 20 g des Hydrats von I werden in 70 cm³ einer 98% ig. oder noch konzentrierteren Ameisensäure gelöst u. unter Eiskühlung wird trockenes HCl-Gas eingeleitet. Gewichtszunahme 12—13 g. Das Gemisch bleibt 8 Tage in einer zugeschmolzenen Glasampulle 8 Tage bei Zimmertemp.

stehen. Danach wird im CO_2 -Strom der HCl u. die Ameisensäure unter Vakuum entfernt. Man erhält ein braunes Öl, welches kristallin erstarrt. Das erhaltene Vitamin C hat den F. 179° . (Oe. P. 164 552 vom 18/10. 1946, ausg. 25/11. 1949. Ung. Prior. 7/5. 1942.)

M. F. MÜLLER. 4809

Abbott Laboratories, North Chicago, übert. von: Norman A. Hansen, Lake Bluff, James W. Milne und William C. Risser, Waukegan, Ill., V. St. A., *Herstellung von Penicillin (I)-Alkalisalzen* durch Mischen von I in wasserfreien Ae. mit einer Lsg. von Na-Butylat in Butanol. Der Nd., das I-Na-Salz, wird abfiltriert u. getrocknet. (A. P. 2 497 769 vom 17/8. 1945, ausg. 14/2. 1950.)

SCHINDLER. 4811

Hoffmann-La Roche, Inc., Nutley, übert. von: Moses Wolf Goldberg, Upper Montclair, und Sidney Teitel, Rutherford, N. J., V. St. A., *Herstellung von Penicillinsalzen der Alkali- oder Erdalkalimetalle* durch Rk. von organ. Aminsalzen des Penicillins (I) in einem organ. Lösungsm. (II) mit einem Alkali- oder Erdalkalisalz der Dialkylmalonsäuren, Alkylacetessigsäuren oder Acetylaceton. Freies I-G wird in n-Butylacetat gelöst u. mit Triäthylamin das entsprechende Salz erhalten. Die Umsetzung zum Na-I-G-Salz erfolgt mit Diäthyl-Na-malonat. Als II dient bes. Aceton. — 12 Beispiele. (A. P. 2 493 625 vom 26/2. 1947, ausg. 3/1. 1950.)

SCHINDLER. 4811

Merck & Co., Inc., Rahway, übert. von: Robert L. Peck, Plainfield, N. J., V. St. A., *Herstellung von Dihydrostreptomycinsalzen*, wie Hydrochlorid, Sulfat oder Helianthat. Streptomycin wird in Form seines Salzes in Ggw. von Platinoxidkatalysator mit H_2 $1\frac{1}{2}$ Stde. behandelt u. das entsprechende Dihydrosalz nach Abfiltrieren, Ausfrieren u. Trocknen im Vakuum erhalten. (A. P. 2 498 574 vom 15/2. 1946, ausg. 21/2. 1950.)

SCHINDLER. 4811

Vereinigte Staaten von Nordamerika, übert. von: Balbina A. Johnson, Scarsdale, und Frank L. Melaney, New York, N. Y., V. St. A., *Gewinnung von Antibiotica (Bacitracin)*. Man züchtet *B. subtilis* I im Nährmedium bei 37° u. einem pH von 7 während 3 Tagen, extrahiert mit A., konz. im Vakuum, säuert an u. extrahiert das Antibioticum. Dann fällt man es mit üblichen Mitteln aus. (A. P. 2 498 165 vom 29/5. 1946, ausg. 21/2. 1950.)

NEBELSIEK. 4811

G. Analyse. Laboratorium.

P. A. Akolsin und W. W. Gluschenko, *Laboratoriumsapparat zur Gewinnung und Dosierung von Gasen unter Druck*. Die wichtigsten, hier einzeln beschriebenen u. abgebildeten Apparateile sind das Elektrolysongefäß, die Waschflasche u. die Capillare. Der App. ist speziell für die Feindosierung von H_2 gebaut worden, wobei eine Genauigkeit bis zu $0,01$ mg/Min. bei der Dosierung erreicht werden konnte bei einer Gesamtmenge bis zu 8 mg/Min., u. der erhaltene H_2 prakt. O_2 -frei war. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 117—18. Jan. 1950. Allunions-Wärmetechn. Inst.)

V. WILPERT. 5006

I. Ss. Artemow, *Apparat und neues Verfahren zur Destillation von Flüssigkeiten*. Es wird ein Destillierapp. beschrieben, bei welchem die Fl. in der Destillierblase (mit eintauchendem Thermometer) bis unterhalb des Kp. erhitzt wird; durch ein seitlich eintretendes Rohr wird Luft auf die Oberfläche geblasen. Die Dämpfe steigen durch einen senkrecht stehenden Kühler u. mehrere ineinander eingeschmolzene Glasröhren auf, u. aus ihnen kondensierte Anteile fließen in verschied. Höhe durch seitliche Stutzen in drei Vorlagen, der restliche Dampf gelangt in eine vierte abschließende Vorlage. Die Reinheit des Kondensats bei einmaliger Dest. ist erheblich, für W. z. B. war die Leitfähigkeit $0,5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}/\text{cm}$, wie bei einem guten Bistillat. Eine 18% ig. Äthylalkohollsg. ergab in Vorlage I 22% ig., II 61% ig., III 96% ig. Äthylalkohol. Es wird weder Vakuum noch Durchleiten eines Gases benötigt, die Destillationsgeschwindigkeit hängt von der Erhitzungstemp. u. der Menge übergeleiteter Luft ab. Einfache Gleichungen erläutern den Vorgang dieser prakt. neuen Apparateform. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 239—41. Febr. 1950. Inst. für physikal. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 5038

W. F. Oreschko, *Automatischer Laboratoriumsapparat zur Gewinnung von destilliertem Wasser*. Der App. besteht aus Kochkolben, Niveauflasche, Kühler u. Vorratsflasche (als Vorlage). Die Heizung erfolgt elektr. mit 120 oder 220 V ohne Rheostaten; die Elektroden sind perforierte, nicht rostende Stahlzylinder von 20 u. 25 mm Durchmesser. Die Teile bestehen sämtlich aus Glas. Einfache Selbstregulierung durch automat. Heizstromausschaltung verhütet Beschädigung. Leistung 0,7—0,75 Liter/Stde., d. h. 5—6 Liter je Arbeitstag. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 241—42. Febr. 1950. Inst. für fossile Brennstoffe der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 5038

W. I. Melik-Gaikasjan, *Anlage zur Wasserdestillation*. (Vgl. vorst. Ref.) Beschreibung einer ununterbrochen arbeitenden App. von 0,5 Liter/Stde. Leistung. Direkter Anschluß

an den Leitungswasserhahn, besonderer elektr. Außenheizkörper (600 W) für die Destillierblase, Überlaufabflüsse, automat. Zuleitung von KMnO_4 -Lsg. liefert in einem Gang W. von $2,0 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}/\text{cm}$ Leitfähigkeit in einem feinen Strahl. Verunreinigungen (oberflächenakt. Stoffe) werden ferngehalten. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 242—43. Febr. 1950. Physikochem. Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

V. WILPERT. 5038

L. de Brouckère, F. Bouillon und E. Zayetijt-Blairon, *Bemerkung über die Anwendung der elektrochemischen Methode zur Untersuchung von Kupfersulfidfilmen*. Zur Best. der Dicke von Filmen auf Metalloberflächen ist die elektrochem. Meth. die genaueste u. einfachste. Danach muß nur die Anzahl an COULOMB gemessen werden, die zur vollständigen kathod. Red. des Filmes nötig ist. Das zu untersuchende Metallstück wird in einer Elektrolyse als Kathode geschaltet, das Ende der Red. ist an einem plötzlichen Potential-sprung zu erkennen. Bei Kupfersulfidfilmen ist dies Verf., so wie es von DYESS u. MILEY vorgeschlagen wurde, nicht quantitativ. Vff. verändern die Meth. dahingehend, daß sie den p_{H} -Wert des Elektrolysenbades erhöhen: sie arbeiten in einer 0,2 mol. Na-Acetatlg. statt in einer NH_4Cl -Lsg. u. bestimmen so mit befriedigender Genauigkeit die Dicke von Filmen, die durch verschied. lange Sulfurierung erhalten wurden. (Bull. Soc. chim. belge 58, 528—31. Okt./Dez. 1949. Bruxelles, Univ., Labor. de Chimie générale.) JÄGER. 5052

H. Reumuth, *Phasenkontrastmikroskopie. Ergebnisse auf kolloidchemischen, textilchemischen und biologischen Anwendungsgebieten*. Das Phasenkontrastverf. (Phako), welches durch Unterschiede der Dicke, der Höhe u. der konvexen oder konkaven Krümmung verursachte Lichtkontraste zur Abb. eines Objekts ausnutzt, wird nach Gerät, einzuhaltenden Arbeitsbedingungen u. Leistungsgrenzen (Dicke, Struktur, Farbe) beschrieben. An Beispielen bes. von biol. Objekten (Lebendaufnahme), aus der Gelforschung (Seifenstrukturen), Textilfaserunters. (Wäscherei, Stoffeinlagerung bei Herst. u. Behandlung) wird die große Bedeutung des Phako für die Erkennung von auf anderen Wegen unsichtbar bleibenden Einzelheiten, auch infolge der verzerrungsfreien Abb. hervorgehoben. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 115, 44—53. Okt./Dez. 1949. Witten/Ruhr, Mikro-Foto-Film-Labor. der Imhausen-Forschung.) METZENER. 5056

Je. M. Brumberg und Ss. A. Gerschorin, *Die Anwendung von ultraviolettem Licht bei der chemischen Adsorptionsanalyse*. Vff. schlagen zur Best. der selektiven UV-Absorption von Adsorbaten deren photograph. Aufnahme mittels der Hg-Linien 365, 313 u. 280 bis 250 $\text{m}\mu$ bzw. ihre visuelle Betrachtung über einen Fluoreszenzschirm hinter geeigneten Filtern vor. Zur Orientierung genügt unter Umständen die Adsorption an einem UV-bestrahlten Filtrierpapier unmittelbar vor einem Uranglas bei schräger Beobachtungsrichtung. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 801—04. 21/12. 1949.)

AMBERGER. 5062

F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead und R. A. Wells, *Anorganische Chromatographie auf Cellulose*. 2. Mitt. *Trennung und Nachweis von Metallen und Säureradikalen auf Filtrierpapierstreifen*. (1. vgl. J. chem. Soc. [London] 1949. Suppl. Issue Nr. 1. S 311; vgl. auch C. 1949. II. 447. Die neue Technik besteht im Aufbringen eines bestimmten Vol. ($0,05 \text{ cm}^3$) der Prüflsg. auf das eine Ende eines Papierstreifens, Auhängen desselben nach dem Trocknen in einem Zylinder, wobei das behandelte Ende in ein oben angebrachtes Schälchen mit Lösungsm. taucht, während das andere Ende frei herabhängt, ohne in die zwecks Sättigung der Atmosphäre den Boden des Zylinders bedeckende Lösungsmittelschicht bzw. in das in vielen Fällen außerdem dort angebrachte Becherglas mit W., wss. Salz- oder Säurelg. einzutauchen. Nach dem Verdampfen des Lösungsm. wird der vorher herausgenommene Streifen mit Reagenslg. besprüht. Die Identifizierung ist auch mittels der R_{F} -Werte möglich, d. h. der für die einzelnen Ionen charakterist. Verhältniszahlen ihres Diffusionsweges zu dem des Lösungsmittels. *Analyt. Gruppe IIA: Pb, Cu, Bi, Cd u. Hg*. Nach Aufbringung der Metallchloridlg. auf den Papierstreifen läßt man diesen in mit 3nHCl gesätt. *n-Butylalkohol* (I) eintauchen, um ihn nach dem Abdunsten mit einer Lsg. von *Dithizon* (II) in Chlf. zu besprühen, wobei die 5 Metalle durch getrennte Farbzonen in der Reihenfolge Cu, Pb, Bi, Cd u. des weitest gewanderten Hg identifiziert werden. Da die Pb-Färbung meist schwach ist, wird Pb durch Besprühen des oberen Streifenendes mit wss. Lsg. von *Rhodizonsäure* (III) nachgewiesen. Die Trennung der 5 Metalle wurde auch mit *Amylalkohol* u. *Methanol* (V) nach deren Sättigung mit wss. HCl sowie mit *Pyridin* (VII), nachdem im letzten Falle der auf dem Streifen aufgebrauchte Metallchloridtropfen mit NH_3 bedampft worden war, erreicht. *Gruppe IIB: As, Sb u. Sn*. Bei Verwendung von wassergesätt. *Acetylaceton*, das mit 0,5 Vol.-% HCl (D. 1,18) u. 25 Vol.-% *Aceton* (IV) versetzt ist, können die Metallbänder, die in der Reihenfolge As, Sb u. des weitest gewanderten Sn auftreten, durch H_2S -Gas entwickelt werden, doch ist ihr Nachw. mit II in Chlf. empfindlicher. *Gruppe IIIa: Fe, Al u. Cr*. Das beste Mittel zur Behandlung der als Chlorid aufgebrauchten Probe ist eine

Mischung von 75 Vol.-% Eisessig mit 25 Vol.-% trockenem V, wobei Bedeckung des Zylinderbodens mit konz. K_2CO_3 -Lsg. den Trennungseffekt noch verbessert. Der gleichzeitige Farbnachw. der 3 Metalle ist nicht möglich. Die Hälfte des längsgeschnittenen Streifens wird mit einer Lsg. von *Alizarin* (VI) in A. besprüht, mit NH_3 bedampft u. erwärmt, um die Al- u. Fe-Banden zu entwickeln, die andere Hälfte wird erst mit wss. Na_2O_2 -Lsg., dann mit Benzidin in Essigsäure besprüht u. zeigt darauf eine hellblaue Cr-Bande. *Gruppe IIIb: Ni, Mn, Co u. Zn.* Bei Anwesenheit der Metalle als Chloride erwies sich eine Mischung von 87 Vol.-% IV mit 5 Vol.-% W. u. 8 Vol.-% HCl (D. 1,18) als geeignetes Lösungsmittel. Nach dem Verdampfen desselben wird der Streifen mit NH_3 bedampft u. dann mit einer alkoh. Lsg. von VI, *Rubeansäure* u. *Salicylaldoxim* besprüht, um die 4 Metalle in der den R_F -Werten 0,07, 0,3, 0,6, 0,9 entsprechenden Reihenfolge Ni, Mn, Co, Zn gleichzeitig durch Farb-Rkk. zu entwickeln. *Gruppe IV: Ca, Sr u. Ba.* Als Lösungsm. dient eine Mischung von 20 Vol.-% W. u. 1 Gew.-% KCNS in VII. Nach dem Trocknen des Streifens wird das weitest gewanderte Ca mit VI, das in der Mitte bleibende Sr u. das zurückbleibende Ba mit dem Na-Salz der III nachgewiesen. *Gruppe V: Li, Na u. K.* Die als neutrale Chloride aufgebrachten Alkalimetalle werden mit V als Lösungsm. behandelt, der Streifen mit einer Lsg. von $AgNO_3 + Fluorescein$ (VIII) besprüht u. dann getrocknet, wonach sich 3 getrennte Chloridbanden in der Reihenfolge K, Na u. des weitest gewanderten Li zeigen. *Die Platinmetalle: Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os u. Au.* Die weitestgehende Trennung wird bei den als Chloride aufgebrachten Metallen mit 70 Vol.-% *Methyläthylketon* (IX) oder *Methylpropylketon* (X) u. 30 Vol.-% HCl (D. 1,18) erreicht, wobei Au am weitesten wandert, während in der Reihenfolge Os, Pt, Pd, Rh + Ir, Ru (vgl. die Tabelle der R_F -Werte) zurückbleiben. Der Nachw. der Metallbanden erfolgt für Pt, Pd, Au u. Rh mit $SnCl_2$ -Lsg., besser unter Zusatz von KJ, wobei die Rh-Farbe erst durch Erwärmen entwickelt wird, Ir aber infolge Red. nicht gefunden wird. Dieses kann bei Oxydation durch die braune Farbe des $IrCl_4$ nachgewiesen werden. Ru u. Os werden mit Thioharnstoff in 5N HCl beim Erwärmen nachgewiesen. *Trennung des Au von den Platinmetallen.* Man erkennt bereits 1 γ Au in dem mehrhundertfachen Betrage jedes der Pt-Metalle bei der Extraktion des auf dem Streifen aufgebrachten Metallchloridgemisches mit einer Lsg. von 2 Gew.-% trockenem HCl u. 7,5 Vol.-% trockenem V in trockenem Ac. an der Wanderung des Au mit dem Lösungsm., während die Pt-Metalle nicht fortendifundieren. *Trennung des Hg von anderen Metallen.* Für den Nachw. von 1 γ Hg bei einem großen Überschuß anderer Metalle wird eine Vorschrift für die Behandlung der auf den Streifen aufgebrachten Metallchloride mit Gemischen aus Methylacetat (XI), V u. W. u. den Nachw. mit *Diphenylcarbozid* angegeben. *Trennung von Se u. Te.* Nach Aufbringung des Selenit-Tellurit-Gemisches in verd. HNO_3 auf den Papierstreifen u. sorgfältiger Trocknung wird mit einem trockenen Gemisch I—V (60/40 Vol.) behandelt u. nach dem Abdunsten mit $SnCl_2$ entwickelt, wobei noch 1—5 γ Se als schneller diffundierendes Band (orange) neben 1 mg Te als schwarzem Band erkannt werden. *Trennung von Th, Sc u. den seltenen Erden.* Das in verd. HNO_3 aufgebrachte Nitratgemisch wird nach dem Trocknen mit 5 Vol.-% W. u. 10 Vol.-% HNO_3 (D. 1,42) enthaltende *Tetrahydroxylvan* oder mit 10 Vol.-% W. u. 5 Vol.-% HNO_3 (D. 1,42) enthaltende XI als Lösungsm. behandelt u. der Streifen mit NH_3 bedampft u. mit VI in A., dann mit n. Essigsäure besprüht. Die Th-Bande ist mit dem Lösungsm. am weitesten gewandert; durch die der nur schwach diffundierten Bande der seltenen Erden vorausgeeilte Sc-Bande erkennt man noch 1 γ Sc neben 1 mg seltener Erden. *Trennung von F, Cl, Br u. J.* Die als neutrale Na-Salze aufgebrachten Halide werden mit 10 Vol.-% W. enthaltendem VII oder mit 20 Vol.-% W. enthaltendem IV behandelt. Die eine Hälfte des längsgeschnittenen Streifens wird mit $AgNO_3$ -VIII-Lsg., die andere mit Zr-VI-Reagens besprüht. Am weitesten wandert das J'-Ion, während Br'- u. noch mehr Cl'-Ion zurückbleiben, das F'-Ion aber in VII überhaupt nicht, in IV nur ganz schwach diffundiert. — *Verschiedene Trennungen.* 1. Verd. saure Ni-, Mn-, Co-, Cu- u. Fe-Chloridmischungen (von Bedeutung für die Stahlanalyse): Als einwandfreies Trennungsmittel kann nur IX mit 8 Vol.-% HCl (D. 1,18) empfohlen werden. 2. Verschied. Lösungsmittel ergaben bei der *Trennung von U, V u. Ti* eine gute Abtrennung des U; die nur langsam wandernden Ti u. V wurden nicht getrennt. 3. I, mit 3N HCl gesätt., ermöglicht die Trennung der folgenden, sich bei der polarograph. Best. gegenseitig störenden Metallpaare: Cu-Bi, V-Fe, U-Mo, Pb-Sb, von denen die zweitgenannten weiter wandern als die ersten. R_F -Werte: Die Unsicherheiten der Definition werden erörtert u. der Vorteil der Benutzung der Grenze zwischen feuchter u. trockener Lösungsmittelphase, falls eine solche auftritt, als Bezugspunkt erwähnt. Außer von der Zus. des Lösungsm., dem Sättigungsgrad der Atmosphäre u. der Temp. können die R_F -Werte noch durch die Ggw. anderer Kationen (Komplexbldg. oder amphotere Natur) oder Anionen (Cl' neben NO_3'), durch die Acidität der aufgebrachten Lsg. (Komplexbldg.) u. durch die Zeitdauer der Wanderung des Lösungsm. (langsame

Wasseraufnahme durch die Cellulose) beeinflusst sein. Bildung von zwei Phasen. Die Abhängigkeit der relativen Länge der feuchten u. trockenen Lösungsmittelschicht wird zu der großen Wasseraffinität der Cellulose u. der viel kleineren der meisten organ. Lösungsmittel in Beziehung gesetzt. Auch die Ggw. von HCl ist von Einfl. hierauf wie auch auf die Konz. des W. in der feuchten Phase u. auf die Verteilung der HCl in den beiden Phasen. B a n d e n b r e i t e. Verschied. hierauf wirkende, zum Teil noch zu klärende Einflüsse werden erörtert. (J. chem. Soc. [London] 1950, 516—28. Febr. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Labor.) METZENER, 5062

W. Ss. Ssyrokowski und Ss. I. Melamed, *Anwendung von Salzen der Jodsäure in der Maßanalyse*. 1. Mitt. *Einfluß des Säure-Alkali-Gleichgewichts auf das Potential des Systems JO_4^-/JO_3^-* . Die pH-Best. erfolgte in einer Zelle (Reagensglas 60 × 220 mm) mit einer Pt-Indicatorelektrode u. mit einer Hg_2SO_4 -Vergleichselektrode sowie Potentiometer, verbunden mit Glas- u. Kalomelektrode (vgl. *Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 14*, [1948.] 1151). Durch Zusatz von konz. KOH wurde das pH verändert, gemessen wurde bei 25° im N_2 -Strom (zum Durchmischen). JO_4^- u. JO_3^- wurden im Verhältnis 1:1 (0,02n) vermischt. — Es konnte gezeigt werden, daß das wahre Potential des Syst. JO_4^-/JO_3^- in nH_2SO_4 1,375 (entgegen 1,51 in der Literatur) beträgt. Bei fallender $[H^+]$ sinkt das Potential stetig bis auf 0,874 V (bei pH 9,2) u. fällt dann scharf auf 0,706 V bei pH 9,5. Man kann das Syst. JO_4^-/JO_3^- als Perjodatelektrode verwenden, u. zwar zur Messung des pH eines Mediums nach der Gleichung $pH = E - E_p/0,059$. (*Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16*, 131—33. Febr. 1950. Uraler Staatl. Univ.)

V. WILPERT, 5066

Je. M. Skobetz und N. N. Atamanenko, *Anwendung fester Elektroden in der Polarographie*. 7. Mitt. *Oxydation organischer Verbindungen*. (6. vgl. *Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15*, [1949.] 912). Zur anod. Polarographie wird als Kathode ein Cd-Blech von 4 cm², als Anode eine Pt-Nadel (5 × 0,5 mm), als verbindender Elektrolyt eine 0,1 mol. $CdSO_4$ -Lsg. verwendet; die große Kathode zeigte prakt. nur geringe Polarisation. Bei der Unters. der Oxydationsvorgänge zeigten *Hydrochinon*, *Brenzcatechin*, u. *Ascorbinsäure* n. polarograph. Wellen mit deutlich auftretenden Grenzströmen, die eine polarograph. Best. ermöglichen. Die Empfindlichkeit der Hydrochinonbest. konnte durch Ansäuern u. Rotierenlassen der Pt-Anode (60 Umdrehungen/Min.) noch gesteigert werden. Die Ascorbinsäurewellen sind sehr temperaturempfindlich. Die Oxydation von *Resorcin*, *Oralsäure*, A. u. CH_3OH zeigte keinen Sättigungsstrom, wohl aber Maxima, aus deren Anzahl der Oxydationsmechanismus, speziell für CH_3OH , abgeleitet wird. (*Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15*, 1291—99. Nov. 1949. Kiew, Forst-wirtsch. Inst.)

V. WILPERT, 5066

R. Belcher und R. Goulden, *Analysen für die Industrie*. Die Verwendung von K-Bromat zur Titration oxydabler Substanzen ist an einen Indicator gebunden, der im Umschlagspunkt zerstört wird. Solche irreversiblen Indicatoren gestatten keine Rücktitration. Vff. bringen Arbeitsvorschriften für einige reversible Indicatoren, wie selenige Säure oder Osmiumsäure für arsenige Säure; Goldchlorid oder -bromid für arsenige u. antimonige Säure; Thioharnstoff u. Thiocyanat, $MnSO_4$ für Oxalate (indirekt auch für Ca) u. für H_2O_2 ; Molybdänblau für Hydrazin. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 26, 32—33. Jan. 1950.)

GRAU, 5068

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

H. Holness und R. F. G. Trewick, *Die qualitative Trennung der Kupfer- und Arsengruppen*. An Stelle der üblicherweise zur Gruppentrennung angewandten Lsg. von gelbem NH_4 -Polysulfid, das einen Teil CuS u. kleine Mengen HgS löst u. CdS in koll. Lsg. bringt, wurden verschied. Hydroxydlsg. geprüft, die zwar alle Sulfide der Cu-Gruppe, aber auch einige aus der As-Gruppe ungelöst lassen bzw. in unlösl. Oxyde umwandeln. Einzig die 1% ig. Lsg. von LiOH ergibt bei Erwärmung gerade bis zum Kp. eine quantitative Gruppentrennung, während eine 5% ig. LiOH-Lsg. etwas HgS auflöst. Doch ist noch ein Zusatz von KNO_3 bis zu 5% ig. Lsg. zu empfehlen, um ein Kolloidwerden des CdS zu verhindern u. die Filtration zu erleichtern. Ein Vorteil liegt darin, daß auch SnS in Lsg. geht, ohne oxydiert zu werden, also beim Ansäuern wieder als solches ausfällt. Auch die seltenen Elemente Mo, W, Se u. Te ordnen sich ohne Störung in das Trennungsschema ein. (Analyst 75, 276—78. Mai 1950. London E 17, Walthamstow, South-West Essex Techn. Coll., Chem. Dep.)

METZENER, 5106

W. K. Tschudinow, *Über die Schwefelbestimmung nach der Verbrennungsmetode*. Prakt. Winke (8 Einzelheiten der Bestimmungstechnik) zur S-Best. in Eisenmetallen. (*Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16*, 99. Jan. 1950. Süd-Kama, Maschinenbau-fabrik.)

V. WILPERT, 5110

F. Fehér und E. Heuer, *Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds und seiner Derivate*. 6. Mitt. Über ein quantitatives Bestimmungsverfahren für Schwefel in Zinkblenden und organischen Substanzen durch Aufschluß mit H_2O_2 . (5. vgl. C. 1943. II. 1949.) Es wird eine Meth. zur S-Best. in Zinkblenden beschrieben, bei der das schwierig aufzuschließende sulfid. Erz (0,25 g) mit 15 cm^3 Perhydrol, dem 2 cm^3 einer gesätt. Oxalsäurelsg. zur Stabilisierung zugesetzt sind, oxydiert wird. Geringe Mengen S scheiden sich elementar ab, können aber durch Zusatz einiger Tropfen Brom quantitativ zu Sulfat oxydiert werden. Nach Vertreiben des überschüssigen H_2O_2 u. Brom u. Verdünnen mit W. bestimmt man das Sulfat als $BaSO_4$ nach der Meth. von KÜSTER u. THIEL. Auch zur Best. des organ. gebundenen S eignet sich diese Meth., wie Vff. an einigen Beispielen zeigen. (Angew. Chem. 62. 162—65. 6/4. 1950. Göttingen, Univ., Anorgan.-chem. Inst.)

FRETZDORFF. 5110

A. Sablatnög, *Die maßanalytische Bestimmung von Schwefeldioxyd, Chlor und Chlorwasserstoff in Gemischen*. Das zu untersuchende abgemessene Gasgemisch wird mit einer bestimmten Menge überschüssiger Lauge behandelt, wobei die SO_2 - u. Cl_2 -Mengen, die dem stöchiometr. Verhältnis $SO_2:Cl_2$ entsprechen, als Na_2SO_4 u. $NaCl$ gebunden werden, wogegen aus überschüssigem $SO_2(Cl_2)$ eine entsprechende Menge $Na_2SO_3(NaOCl)$ entsteht. Nach Rücktitration des Laugenüberschusses erfolgt die Best. in einem aliquoten Teil der Lsg. an disponiblen SO_2 oder disponiblen Cl_2 , wie der Überschub dieser Stoffe gegenüber dem stöchiometr. Verhältnis $SO_2:Cl_2$ bezeichnet wird. Die Best. des Na_2SO_3 erfolgt mit J-KJ-Lösung. Das $NaOCl$ wird mit KJ-Lsg. bestimmt; die entsprechenden Rücktitrationen werden mit $Na_2S_2O_3$ ausgeführt. Ist in dem Gas gleichzeitig HCl enthalten, so wird in einem aliquoten Lösungsteil durch vorgelegtes $AgNO_3$ u. Rücktitration mit NH_4CNS der Gesamtgeh. an Cl festgestellt. Bei Abwesenheit von HCl kann die Best. des gesamten Cl unterbleiben. (Österr. Chemiker-Ztg. 50. 8—10. 1949. Graz, TH, Inst. für anorgan.-chem. Technologie u. analyt. Chem.)

WESLY. 5110

J. D'Ans und Th. Kanakowsky, *Bestimmung von Jodiden in jodierten Salzen*. Zur Best. kleinster Mengen Jodid verwenden Vff. die von GRÖGER beschriebene Meth., bei der das Jodid in neutraler Lsg. mit $KMnO_4$ zu Jodat oxydiert, der Überschub an $KMnO_4$ mit A. zerstört u. das durch Rk. mit KJ in Freiheit gesetzte J_2 mit $0,01nNa_2S_2O_3$ -Lsg. titriert wird. Mit Hilfe dieser Meth. werden die Ursachen des Jodschwundes von jodierten Speisesalzen, die rund $5\text{ mg } J_2/\text{kg}$ enthielten, untersucht. Der Jodschwund ist um so größer, je höher Feuchtigkeit des Lagerungsortes ist, beim Lagern in einem Exsikkator über W. betrug der J-Geh. nach 6 Monaten nur noch $1,4\text{ mg}/\text{kg}$. (Angew. Chem. 62. 168. 6/4. 1950. Berlin, Kaliforschungsanstalt GmbH.)

FRETZDORFF. 5110

C. Kenyon, T. C. J. Ovenston und C. A. Parker, *Eine Abänderung des Kobaltinitritverfahrens zur absorptometrischen Kaliumbestimmung im Mikrogrammgebiet*. Die Fällung wird in neutraler Lsg., die außer K nur Na, Li, Mg u. Ca enthalten darf, mit $NaCo(III)$ -Nitrit(I)-Reagens in großem Überschub ausgeführt, so daß eine konstante Zus. des ausfallenden $KNaCo(III)$ -Nitrits gesichert wird. Um dessen Löslichkeit zu verringern, enthält das I-Reagens 47,5% A., der eine langsame Zers. zur Folge hat. Deshalb läßt man das neubereitete Reagens über Nacht bei -5° lagern u. benutzt es nur in frisch filtrierter Form. Auch die Fällung wird bei -5° ausgeführt u. muß durch einen Leervers., der nur bei dem über Nacht gealterten Reagens gut konstante Werte liefert, korrr. werden. Der über einem Porzellanmikrofilter abgeseugte u. mit 90% ig. wss. Aceton gewaschene Nd. wird in heißem W. gelöst u. mit α -Naphthylaminreagens in alkoh., salzsaurer Lsg. versetzt. Die der Nitritmenge entsprechende Farbe muß unter bestimmten Bedingungen (Temp., Dunkelheit, Zeit) sich entwickeln u. wird dann mit einem SPEKKER-Absorptometer gemessen u. mittels einer unter gleichen Bedingungen mit bestimmten K-Mengen erhaltenen Eichkurve ausgewertet. Bes. wird vor Störung durch NH_3 -Spuren gewarnt, so daß alle Operationen bis nach erfolgtem Auswaschen in einem NH_3 -freien Raum auszuführen sind. (Analyst 75. 269—73. Mai 1950. London SW 1, St. James' Park, Roy. Naval Sci. Serv.)

METZENER. 5110

Je. I. Dundur und B. A. Beshan, *Alkalimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Magnesiumoxyds in gebrannter Magnesia*. $\sim 1,2\text{ g}$ Magnesia wird mit $15\text{--}20\text{ cm}^3$ W. u. 10 cm^3 $6nH_2SO_4 + 3$ Tropfen HNO_3 (1,4) zur Oxydation von Fe^{++} gekocht; es bleibt ein wenig ungelöstes $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ zurück. Die Lsg. wird gekühlt, Methylorange hinzugefügt u. mit 10% ig. $NaOH$ neutralisiert. Die Hydroxyde werden in $5\text{--}7$ Tropfen $6nH_2SO_4$ gelöst, wieder mit $0,05\text{--}0,1\text{ g}$ trockenem $CaCO_3$ neutralisiert, $2\text{--}3$ Min. (Methylrot) gekocht, gekühlt, filtriert, auf 200 cm^3 aufgefüllt, nochmals filtriert (trockenes Filter!) u. nach Verwerfen der ersten $15\text{--}20\text{ cm}^3$ 50 cm^3 entnommen, fast bis zum Kochen erhitzt u. unter starkem Schütteln 40 cm^3 $\frac{1}{3}nNaOH$ hinzugesetzt, $1\text{--}2$ Min. gekühlt, auf 200 cm^3 aufgefüllt u. durch trockenes Doppeltefilter filtriert. Die ersten $15\text{--}20\text{ cm}^3$ werden verworfen u. jede weiteren 50 cm^3 mit $n/3HCl$ (Methylorange) zurücktitriert. Berechnung

nach Formel; Dauer $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden. (Zаводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1471. Dez. 1949. Wiss. Forschungsinst. für angew. Chemie.) V. WILPERT. 5110

Friedrich Bischoff, *Über die maßanalytische Titanbestimmung in hochprozentigen Titanpräparaten*. Zur maßanalyt. Best. des Ti wurden die Ti^{IV} -Lsgg. durch Zugabe von Fe-Pulver red., da die hierbei entstehenden Fe^{II} -Salze die Eig. besitzen, die Ti^{III} -Lsgg. zu stabilisieren. Die Titration erfolgt mit $Fe^{III}_2(SO_4)_3$ unter Verwendung von KCNS als Indicator. (Z. analyt. Chem. 130. 195–200. 1950. Graz, TH.) ENSSLIN. 5110

A. T. Etheridge, *Die Trennung von Blei und Wismut*. Bei der Analyse leichtschmelzbarer Legierungen verfährt man nach der Oxydation mit HNO_3 u. dem Abfiltrieren der Metazinnsäure meist in der Weise, daß man durch Abrauchen mit H_2SO_4 das $PbSO_4$ abscheidet, wobei aber auch Bi zum Teil unlösl. werden kann. In diesem Falle läßt sich das $PbSO_4$ mit NH_4 -Acetat + NH_3 herauslösen, während das hinterbleibende $Bi(OH)_3$ abfiltriert, gelöst u. zur Hauptmenge gegeben wird. Ein noch einfacherer Weg wurde gefunden, indem man zur Bldg. des $PbSO_4$ die H_2SO_4 nicht über 250° erhitzt, wodurch kein Bi im unlösl. Rückstand festgehalten wird. Das gegenteilige Verh. bei 350 – 400° beruht wahrscheinlich auf der Bldg. eines Pb-Bi-haltigen Komplexions, da Bi allein nicht durch hocherhitzte H_2SO_4 unlösl. wird. (Analyst 75. 279. Mai 1950.) METZNER. 5110

J. H. van der Meulen, *Quantitative Bestimmung von Zinn, Blei und Antimon in Blei-legierungen*. Zur volumetr. Best. von Sb u. Sn neben Pb wird die Legierungsprobe nach Zerteilen zu einem feinen Pulver (mit Feile) bei gewöhnlicher Temp. in 5n Essigsäure u. 30% ig. H_2O_2 gelöst, worauf das Gemisch mit einigen g NaCl versetzt u. danach mit 5n HCl angesäuert wird. Durch zunächst schwaches Erhitzen u. danach durch Sieden unter Rückfluß, zum Schluß unter Einleiten von CO_2 , wird das überschüssige H_2O_2 zerstört. Man erhält Pb als $PbCl_2$, Sb als $SbCl_3$ u. Sn als $SnCl_4$. Das Sb wird entweder nach Zusatz von HCl durch KJ zu $Sb(III)$ red. u. durch Titrieren des freigemachten J mit $Na_2S_2O_3$ bestimmt oder nach Zusatz von KBr mit SO_2 -Lsg. red. u. mit 0,1n $KBrO_3$ (Methylrot- oder orange als Indicator) titriert. Sn(IV) wird mittels Ni-Spirale u. naszierendem H_2 (Kochen unter Rückfluß) zu Sn(II) red. u. mit 0,1n KJO_3 -Lsg. titriert. Pb wird nach Zusatz von NaF-, KF- oder NH_4F -Lsg. u. Lösen des PbF_2 -Nd. beim Erhitzen durch 0,2n $K_2Cr_2O_7$ in Ggw. von Na-Acetatpuffer gefällt (als $PbCrO_4$, das infolge Mitreißen für die gravimetr. Best. nicht genügend rein ist), dann wird das überschüssige Bichromat mit 0,1n Arsenitlsg. in Ggw. von KBr red. u. das überschüssige Arsenit mit 0,1n $KBrO_3$ u. Methylrot oder -orange als Indicator bei 50° titriert. (Chem. Weekbl. 45. 653–55. 15/10. 1949.) V. DECHEND. 5110

Robert Rasin-Streden und Wladimir Popoff-Asotoff, *Beiträge zur photometrischen Bestimmung des Molybdäns*. Die Mo-Best. mit KCNS u. $SnCl_2$ wurde verbessert u. auf die Best. größerer Mengen Mo ausgedehnt. An Stelle des KCNS verwendet man NH_4CNS . Die Messung erfolgt mit dem Grünfilter S 53 oder der grünen Hg-Linie. Die Mo-Färbung wird durch tropfenweisen Zusatz des $SnCl_2$ unter Rühren langsam entwickelt, außerdem setzt man der Lsg. von vornherein eine bestimmte Menge Fe^{III} sowohl bei der Messung als auch in der Vergleichslsg. zu. Bei geringen Mengen Mo ist es zweckmäßig, eine Spur Cu zuzusetzen, welches das Ausbleichen der zuerst entstehenden $Fe(CNS)_3$ -Lsg. katalysiert. Störend wirken Pb, Bi, Cu, Ta, Nb, Co, W, V, Cr, HNO_3 , HNO_2 u. H_3PO_4 in größeren Mengen. Kleinere Mengen Pb, Bi, Cu, Co, V sind nicht störend. (Österr. Chemiker-Ztg. 51. 1–9. Jan. 1950.) ENSSLIN. 5110

W. A. Nasarenko und L. Je. Schwarzburd, *Über die Anwendung von Benzidin bei der Analyse von Phosphorwolframat*. Die Meth. zur Trennung des P von W durch Benzidin oder Toluidin in salzsaurer Lsg. eignet sich nicht zur quantitativen Trennung von P u. W, weil hierbei ein Phosphorwolframatkomplex gebildet u. zusammen mit dem Wolframat ausgefällt wird. Wenn annähernd gleiche Mengen Phosphat u. Wolframat zu trennen sind, wenn also die P-Menge ein Vielfaches der P-Menge im Phosphorwolframatkomplex ist, so wird ein geringer Verlust an P u. ein kleiner Überschuß an W keinen großen Fehler ergeben. Trennt man jedoch W von kleinen P-Mengen, dann wird der Fehler in bezug auf P ziemlich groß sein. Vff. beweisen dieses experimentell. Liegt in der Lsg. dagegen schon fertiges Phosphorwolframat vor, so wird P u. W als Phosphorwolframsäure quantitativ ausgefällt. In Fällen, wo diese bestimmt werden soll, kann die Meth. mit Erfolg angewendet werden. Vff. untersuchten ein Na-Phosphorwolframat, das seiner Zus. nach der Zus. $Na_2H_9[P(W_2O_7)_6] \cdot 13,5 H_2O$ sehr nahe kam. Das geglühte Salz enthält 97,86% P_2O_5 , 24 WO_3 . Vff. fanden 97,61%. Der P wurde aus dem mit Benzidin ausgefallenem Phosphorwolframsäureanhydrid durch Fällen des Phosphations mit Magnesiummischung aus ammoniakal. Lsg. in Gw. von Tartrat gefällt. Theoret.: 2,48%, gefun den 2,35% P_2O_5 . (Zаводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 18. 357–58. März 1950.)

STEINBERG. 5110

Arne Magnéli, *Bemerkungen über die Analyse von Wolframbronzen*. Zur Analyse der Alkali-Wolframbronzen (vgl. C. 1950. II. 1915) arbeitet Vf. nach folgendem Verf.: Der Alkaligeh. wird dadurch bestimmt, daß aus der Bronze bei 500° mit HCl-Gas das W entfernt u. im Rückstand das Alkalichlorid nach MOHR titriert wird. Ein anderes Verf. beruht darauf, daß zunächst die Bronze mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in der Hitze zers. u. die Schmelze in W. u. etwas NH_3 gelöst wird. Die NH_4 -Salze werden dann durch Erhitzen mit Königswasser u. die H_2SO_4 durch Abrauchen zur Trockene entfernt. Der Rückstand wird in NH_3 gelöst u. mit W. verdünnt. Zur Isolierung der Alkalionen wird die Lsg. durch eine mit Amberlite IR 100 beschickte u. mit NH_3 gesätt. Ionenaustauschersäule geleitet. Die Alkalionen werden mit HCl eluiert. Das Eluat wird eingedampft u. zur Entfernung von NH_4Cl erhitzt. Im Rückstand wird das Alkalichlorid nach MOHR titriert. — Der W-Geh. wird nach Oxydation der Bronze durch Schmelzen mit Na_2CO_3 u. NaNO_3 im Pt-Tiegel u. Neutralisation der gelösten Schmelze mit HNO_3 gegen Methylorange in der Hitze mit HgNO_3 als Hg_2WO_4 gefällt, das abfiltriert, getrocknet u. bei 850° zu WO_3 verglüht wird. — Zur Best. des Sauerstoffdefizits werden die Bronzen mit einer alkal. Lsg. von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oxydiert. Der Überschuß des Oxydationsmittels wird jodometr. zurücktitriert. Dieses Verf. liefert befriedigende Ergebnisse bei K- u. alkalireichen kub. Na-Bronzen, versagt jedoch bei den tetragonalen Na-Bronzen, die durch $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ zeigen, daß sich die Zus. der W-Bronzen durch die allg. Formel M_x/WO_3 wiedergeben läßt, wobei $x < 1$ ist. (Ark. Komi 1. 273—76. 1949. Uppsala, Univ., Inst. of Chem.) B. REUTER. 5110

L. Ja. Poljak und F. M. Schemjakin, *Potentiometrische Methode zur Zinkbestimmung in Magnesiumlegierungen*. Die Titration wird in Ggw. von $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ durchgeführt, bei Anwesenheit von Fe wird Oxalsäure zugefügt. — Im einzelnen: 1 g Legierung wird in 25 cm³ H_2SO_4 (1:5) gelöst, von ungelöstem Cu abfiltriert, 1 cm³ H_2SO_4 (1,84), 30 cm³ gesätt. K_2SO_4 -Lsg. zugesetzt, mit W. auf 100—120 cm³ aufgefüllt u. auf 75° erhitzt. Nach Zusatz von 10—12 Tropfen $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. (6 g/Liter) wird unter energ. Rühren sowie bei konstant gehaltener Temp. mit 0,025 n $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ titriert, wobei eine glatte Pt-Elektrode als Indicator, eine gesätt. Kalomelektrode als Vergleichselektrode dient. Es wird daher nicht nach dem Kompensationsverf. titriert, wobei der Titer der Ferrocyanidlg. mit ZnSO_4 eingestellt oder theoret. berechnet wird, da die Rk. stöchiometr. verläuft. Die Ergebnisse sind genau u. erlauben, Zn in Ggw. von Mg, Mn, Al sowie Ce u. Zr zu bestimmen. In Ggw. von Fe wird nach Abscheidung des Cu das Fe^{2+} mit 0,05 n Permanganat bis zur bleibenden Rosafärbung oxydiert, gekocht (bis zum Verschwinden der Färbung), sodann werden 25 cm³ gesätt. Oxalsäure, 30 cm³ K_2SO_4 usw. wie oben zugesetzt (75°, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. Titration, keine H_2SO_4). Nach diesem zweiten Verf. können geringe Zn-Mengen genauer bestimmt werden. Analysendauer 40—10 Min., absol. Fehler $\pm 0,02$ — $0,03\%$. Ce u. Zr stören nicht, da sie zu langsam ausfallen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 24—28. Jan. 1950.) V. WILBERT. 5110

b) Organische Verbindungen.

G. Mangeney, *Beitrag zur Mikrobestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen*. Eingehende Beschreibung einer Modifikation der automat. N-Best. nach ZIMMERMANN (C. 1944. I. 670) zur Durchführung von Serienbestimmungen für Einwaagen von 1—15 bzw. 15—30 mg (je nach N-Geh.), ohne das Verbrennungsrohr nach jeder Verbrennung herauszunehmen u. zwischen zwei Verbrennungen abkühlen zu lassen. Die temporäre Füllung des Verbrennungsrohres besteht aus einem 50 mm langen Quarzschiffchen mit einem von CuO-Drahtnetz umgebenen Stiel. Die Borden des Schiffchens ist mit einer 2 mm hohen CaO-Schicht bedeckt, auf welche die gewogene Substanz gebracht u. dann mit einer CuO-Schicht bedeckt wird. Während der Einführung des Schiffchens wird im Gegenstrom CO_2 durch die App. geleitet; das Verbrennungsrohr wird auf der erforderlichen Temp. belassen. — Abbildung. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 74—80. Jan./Febr. 1950. Villers-St.-Paul [Oise], Labor. de Contrôle des Produits Auxiliaires de la Société Anonyme Francolor.) K. F. MÜLLER. 5352

Pio Vittorio Ferrari, *Verbesserung einer Methode zur chemischen Bestimmung von Athylalkohol*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. II. 1518 referierten Arbeit. (Ann. Staz. chim.-agrar. speriment. Roma [3] 1949. Publ. 8. 1—18. Rom, Staz. chim.-agrar. sperim.) GRIMME. 5400

E. Kröller, *Eine Möglichkeit zur Unterscheidung von Glycerin und Glykol in Lebensmitteln sowie zu ihrem Nachweis nebeneinander in kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten*. Folgende Rkk. werden vorgeschlagen: Wss. Lsgg. von Glycerin liefern beim Erwärmen mit einer 5%ig. frischen Lsg. von Pyrogallol in konz. H_2SO_4 eine intensive dunkelkirschrote Färbung, Glykole (Trimethylglykol, Äthylenglykol, Propylenglykol, Glykol des Handels) nur eine schwache Gelbfärbung, Wss. Lsgg. des Untersuchungs-

materials mit 1 Tropfen verd. H₂SO₄ versetzt u. mit 3%ig. Lsg. von KMnO₄ bei Zimmer-temp. oxydiert, geben nach Abfiltrern des Braunstein-Nd. ein Filtrat, das mit 5%ig. wss. Lsg. von CuSO₄ klar bleibt, wenn nur Glycerin anwesend ist, bei Ggw. von Glykolen einen hellgraublauen Nd. liefert. Durch Anwendung beider Rkk. ist feststellbar, ob Glycerin oder Glykol allein oder Mischungen vorliegen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 45. 46. Febr. 1949. Frankfurt/Main, Staatl. chem. Untersuchungsanst.) TÄUFEL 5400

Richard Neu, *Grenzen des Nachweises von Glykolen in Glycerin nach E. Kröller*. Vfr. prüfte, bis zu welcher Konz. sich Glykole in Glycerin nach der Meth. von KRÖLLER (vgl. vorst. Ref.) noch nachweisen lassen. Die Grenze lag für Äthylenglykol bei 0,4%, für 1,2-Propylenglykol bei 1,2% u. für 1,4-Butylenglykol bei 2%. Die Meth. wird genauer festgelegt. (Pharmazie 5. 217—18, Mai 1950. Hamburg-Bergedorf.) HOTZEL 5400

Louis B. Rockland und Max S. Dunn, *Quantitative Bestimmung von Aminosäuren auf Filtrierpapier-Chromatogrammen mittels direkter Photometrie*. Es wird eine Meth. zur quantitativen Best. von Aminosäuren auf Filtrierpapier-Chromatogrammen beschrieben, bei der die Intensität der durch Rk. der Aminosäuren mit Ninhydrin entstehenden Farbflecken direkt auf dem Chromatogramm photometr. gemessen wird. Mit Hilfe dieser Meth. wird der Geh. des Seidenfibroins an Alanin u. Glycin bestimmt. Vff. finden in guter Übereinstimmung mit andern Autoren 34,9% Alanin, 43,4% Glycin. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4121—22. Dez. 1949. Texas, Univ.) FRETZDORFF 5400

R. Reiberger, *Über die Analyse technischer Phenole und Kresole*. Übersicht über bekannte u. gut verwendbare Verff. zur Unters. von techn. Phenolen u. Kresolen; dabei wird bes. ein auf der Phasentrennung beruhendes Schüttelverf. sowie eine einfache Vorr. zur Best. des Wassergeh. von Phenol u. Trikresol beschrieben. Schließlich wird ein Verf. zur Unters. von Phenol-Trikresol-Xylenol-Gemischen angegeben, das auf der Best. der Entmischungstemp. beruht. (Österr. Chemiker-Ztg. 50. 55—58. 1949. Wien-Floridsdorf, Vereinigte chem. Fabriken, Analyt. Labor.) WESLY 5400

William R. Fearon und J. A. Drum, *Die Fructose-Harnstoff- und Fructose-Aceton-Reaktion als Zuckertest*. Es wird eine Fructose (I)-Best. beschrieben, die, wie die Rk. von ω -Oxymethylfurfurol mit Harnstoff; auf der Bldg. einer blauen Farbe beruht. — 0,5—1 g Harnstoff werden mit 5—6 Tropfen konz. HCl angesäuert u. mit 2—3 Tropfen einer Zuckerslg. versetzt. Nach Lösen des Harnstoffs wird im kochenden Wasserbad erhitzt. Bei Anwesenheit von 0,5—1% I entsteht ein blauer Ring, der, mit A. extrahiert, spektrometr. bestimmt werden kann. — Die Farbe ist charakterist. für Keto-hexosen, Saccharose, Inulin u. Sorbose. Aldopentosen, Pentosane geben eine gelbe Farbe; Aldo-hexosen, Hexosane eine rote—purpurrote Farbe; krist. Ascorbinsäure reagiert nicht. — Harnstoff kann nicht durch Ammoniumsalze, Acetamid, Glykokoll, Äthylcarbamid, Methylamin, Methylharnstoff u. Thioharnstoff ersetzt werden. Guanidinsalze geben mit Aldo-hexosen u. mit Fructose eine purpurrote Farbe. — 5 μ g Fructose oder 15 μ g Saccharose sind noch nachweisbar. — Von den N-freien Substanzen reagiert Aceton im Zuckertest ähnlich. Es wird ein quantitativer Nachw. in der oben angegebenen Technik beschrieben, der auf violetter Farbbldg. beruht. 0,5 mg I sind noch nachweisbar. (Analyst 75. 56—57. Jan. 1950. Dublin, Trinity Coll., Dep. of Biochem.) BALLSCHMIETTER 5400

Théophile Cambon, *Contribution à l'emploi des méthodes optiques en metallographie microscopique*. Publications Scientifiques et Technique du Ministère de l'air. Nr. 234. 1949. fr. 500,—

R. Fresenius und G. Jander, *Handbuch der analytischen Chemie*. T. 3: Quantitative Bestimmungsmethoden. 4b: Elemente der vierten Nebenzgruppe. Titan, Zirkon, Hafnium, Thorium. Bearb. von H. Bode. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verl. 1950. (XVI + 524 S. m. 25 Abb.) 4^o DM 78,—

H.W.Thorp, *Symposium on Particle Size Analysis*. London: The Institution of Chemical Engineers. (145S.) s. 42,—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Marius-Arthur-Victor Chartrain, Ardes-sur Couze, Frankreich, *Herstellung von Spackelkitten für die Kunstschlerei usw.* Man knetet sehr feinpulveriges Holz (gesiebten Holzstaub) mit Polystyrol (in solchen Mengen Bzl., Toluol, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amylacetat gelöst, daß der Kp. zwischen 60 u. 100° liegt), gegebenenfalls zusammen mit Farbstoffen u. Polymerisationskatalysatoren, durch. Anstatt Holz eignet sich auch Kork- oder Lederpulver. — Ein farbloser Überzug, der das Spalten von Holz bei der Bearbeitung verhindert, besteht aus einem leicht fl. Lack auf Basis von Polystyrol, das mit Butylphthalat oder Trikresylphosphat plastifiziert u. in den erwähnten Lösungsmitteln gelöst ist. — Waschbare u. nicht brüchige, gefärbte Überzüge für Holz sind Lsgg. von Polystyrol in den gleichen Fll., jedoch weniger stark plastifiziert u. stärker viscos. (F. P. 952 574 vom 29/8. 1947, ausg. 21/11. 1949.) DONLE 5817

Soc. des Produits Chimiques De Clamey, Rhôno, Frankreich, *Trennung von Gasen*. Ein Gasgemisch durchströmt entgegen einem fl. Lösungsm. von unten nach oben eine Kolonne, die je nach Zahl der Gemischbestandteile in übereinanderliegende Zellen unterteilt ist. Das Lösungsm. fängt in der obersten Zelle den flüchtigsten Bestandteil auf u. wird am Boden der Zelle in einem dem Löslichkeitsgrad des Bestandteils entsprechenden Bruchteil seiner Gesamtmenge einer Kolonne zum Austreiben des gelösten Gases zugeführt. In den folgenden Zellen geschieht das gleiche mit den weniger stark flüchtigen Bestandteilen. Zweck des Verf. ist eine bes. wärmesparende Trennung unter zusätzlicher sinngemäßer Anwendung von Temp.- u. Druckhöhe, Wärmeaustauschern usw., Beispiel ist mit W. als Lösungsm. die Trennung eines bei der Holzdest. anfallenden Gemisches von Methanol, Aceton u. Methylacetat. (F. P. 957 035 vom 18/9. 1942, ausg. 10/2. 1950.)

B. SCHMIDT. 5847

Jacques Lepicard & Cie. (Catal Soc. An.), Seine-Inferieure, Frankreich, *Trocknen von Kolloiden*. Bei Konz. u. Trocknen von koll. Lsgg. (SiO₂, Tonerde, Silicocaluminat, Dextrin) wird zur Verhütung von irreversiblen, die spätere Verdünnung oder Auflösung erschwerenden oder verhindernden Vorgängen die Lsg. fortschreitend u. wesentlich langsamer als bisher unter einem Gasstrom von geeignetem Druck unter Ausgleich von durch etwaige exo- oder endotherme Rkk. bedingten Temperaturschwankungen auf den Kp. erwärmt. — Dextrintrocknung als Beispiel. (F. P. 960 084 vom 22/1. 1948, ausg. 11/4. 1950. Schwz. Prior. 8/1. 1948.)

B. SCHMIDT. 5871

Pierre Tijoux, Frankreich, *Umsetzung von Gasen mit Flüssigkeiten oder flüssigen Suspensionen*. Man zerstäubt die Fl. in die Gase, die kräftig gerührt werden u. gegebenenfalls als Zerstäubungsmittel für die Fl. dienen können. Auf diese Weise wird eine innige Durchmischung u. große Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. — Vorrichtungen. (F. P. 952 711 vom 4/9. 1947, ausg. 23/11. 1949.)

DONLE. 5891

Koppers Co., Inc., übert. von: Ben Bennett Corson und George Arthur Webb, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Kieselsäure-Tonerde-Nickel-Dehydrierungskatalysator*. Für die Dehydrierung von KW-stoffen, bes. von Äthylbenzol zu Styrol, sowie von Methyl-naphthalin zu Vinyl-naphthalin, von Isobutan zu Isobutylen, von Isopropylbenzol zu Methylstyrol in Ggw. von Wasserdampf, wird ein Katalysator aus ca. 75% Al₂O₃ u. 25% SiO₂ verwendet, der zusätzlich mit ca. 1%, höchstens 3%, Ni imprägniert ist. Lange anhaltende gleichbleibende Aktivität. Ähnlich wirken auch Kontakte, die als Trägerstoffe SiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, MgO, CaO, Ce₂O₃ oder ihre Gemische enthalten, wenn der Nickelgeh. in den oben genannten Grenzen bleibt. Die Kontakte sind gegen die Einw. von W. sehr widerstandsfähig. — Zeichnung. (A. P. 2 495 700 vom 9/10. 1944, ausg. 31/1. 1950.)

J. SCHMIDT. 5897

Standard Oil Development Co., Linden, übert. von: David W. Young und Henry B. Kellog, V. St. A., *Tiefemperatur-Polymerisationskatalysator* für die Polymerisation von KW-stoffen, bestehend aus einem Doppelsalz eines akt. FRIEDEL-CRAFTSschen Metallhalogenids, z. B. AlCl₃, mit einer Ti-Alkoxyverb., deren Alkylrest 1—8 C-Atome enthält. Genannt ist z. B. Ti-Butoxyd. Der Katalysator wird in einem aliphat. Lösungsm., z. B. Äthylchlorid oder Butan, gelöst. Die Polymerisation findet bei 0 bis —100° statt. (Can. P. 464 083 vom 28/9. 1943, ausg. 28/3. 1950. A. Prior. 15/7. 1943.)

M. F. MÜLLER. 5897

II. Feuerschutz. Rettungswesen.

Donald Hunter, *Ratschläge zum Schutz des Arbeiters gegen Verletzungen und Krankheiten*. Besprechung allg. Unfallverhütungsmaßnahmen. (Brit. med. J. 1950. I. 449—54. 25. Febr. London.)

BRAUKMANN. 5910

W. Schweisheimer, *Die Bleigefahr in der Farbenindustrie*. Vf. führt die Urteile einer Anzahl von Ärzten an, die übereinstimmend die Ansicht vertreten, daß die Gefahr der Bleivergiftung durch Anstrichfarben übertrieben ist. Bleivergiftungen sind heilbar. (Paint Manufact. 20. 178—79. Mai 1950.)

WILBORN. 5910

E. Je. Gamarnikow, *Luftnahmestelle für die Ventilation bei industriellen Betrieben für die Verarbeitung schwefelreicher Erdöle*. Bei der Vorarbeitung von schwefelreichen Erdölen ist die Luft in Höhe von 18—20 m über dem Betrieb H₂S-frei u. kann daher für die Ventilation entnommen werden. Bei günstigen Windverhältnissen red. sich die Höhe auf 12—15 m. Der H₂S-Geh. beträgt unmittelbar über dem Betrieb 0,0015—0,0070 mg/Liter u. beginnt erst nach einer Höhe von 6—7 m abzunehmen. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 1950. Nr. 1. 22—26. Jan. Zentrales wiss.-sanit. Erissman-Forschungsinst.)

TROFIMOW. 5916

Edward J. Kehoe, Francis L. Brannigan und Merril Eisenbud, *Feuerschutzmaßnahmen für Uran-Abfälle und Pulver*. Ausführliche Beschreibung der Brennbarkeit von U-Schrott in Form von Spänen, Staub u. Pulver. Die zur Vermeidung von Bränden getroffenen

Sicherheitsmaßnahmen bei der Lagerung, Verwendung u. Versendung von U in kleinen u. kleinsten Mengen werden beschrieben, wobei auf die Beimengungen des U in Form von W. u. organ. Fll. bes. hingewiesen wird. (Nucleonics 6. Nr. 5. 34—37. Mai 1950. USAEC, New York Operations Off., Health and Safety Div.) G. SCHMIDT. 5932

III. Elektrotechnik.

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Kunstharzmischungen*, die bei n. Temp. fl. sind u. in der Wärme erhärten. Sie bestehen aus einer Lsg., die 10 bis 300 (Teile) einer fl. Verb. mit einer $\text{CH}_2=\text{C}<$ -Gruppierung (*Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäureester* u. dgl.) u. 100 eines harzigen Reaktionsprod. von 1—3 Mol einer *Äthylen- α , β -dicarbonsäure* (*Malein-, Fumar-, Itaconsäure*) mit 1 Mol *Ricinusöl* enthält. Außerdem können noch Reaktionsprod. aus *Tungöl* oder *Oiticicaöl* mit einer *Äthylen- α , β -dicarbonsäure* beigelegt werden. Verwendung der Mischungen zum *Imprägnieren u. Isolieren von elektr. Gegenständen*. (Schwz. P. 262 559 vom 18/12. 1945, ausg. 1/10. 1949. A. Prior. 7/11. 1941.) FABEL. 5977

Western Electric Co., Inc., New York, N. Y., übert. von: Walter O. Haas, jr., Chicago, Ill., V. St. A., *Dielektrikum für Kondensatoren*. Ein Polystyrol (Mol.-Gew. 1500—15000) wird in einem verd. Lösungsm. (70% CCl_4 u. 30% Butylalkohol) gelöst u. mit feinpulverigem TiO_2 versetzt. Mit dieser Mischung wird ein Polystyrolfilm (Mol.-Gew. 30000—300000) überzogen u. getrocknet. — Abbildungen. (Can. P. 463 244 vom 13/12. 1945, ausg. 14/2. 1950.) SCHREINER. 5977

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Holland, *Mangan-aktivierte Zink-Beryllium-Silicatluminophore* für Kathodenstrahl- u. ähnliche Gasentladungsröhren. Das nach längerer Betriebsdauer auftretende Nachlassen der Fluoreszenzfähigkeit dieser Luminophore wird wesentlich vermindert, wenn die Ausgangsmischung zunächst kein oder nur einen Teil des Be enthält u. zunächst auf Temp. (z. B. ca. 800°) erhitzt wird, bei denen noch keine Silicatbildg. eintritt. Erst danach wird die (oder der Rest der) Be-Verb. zugegeben u. auf die zur Silicatbildg. erforderliche Temp. (z. B. ca. 1230°) erhitzt. Auf Erregung durch 2537 Å gelb-rote Fluorescenz. (F. P. 960 394 vom 29/1. 1948, ausg. 17/4. 1950. Holl. Prior. 31/1. 1947.) SCHREINER. 5989

Thorn Electrical Industries Ltd., England (Erfinder: Gwendoline Flora Ball und John W. Strange), *Mangan-aktivierte Zink-Thorium-Beryllium-Silicatphosphore*. In der für Zinksilicatphosphore üblichen Weise werden Luminophore hergestellt, die 5—50 (Totalgewichts-%) Th, 0,1—1,5 (bes. —0,5) Be u. 0,5—4 Mn u. auf jedes Mol. der Oxide ZnO , ThO_2 , BeO u. MnO 0,4—2 Mol. SiO_2 enthalten. Zur Senkung der erforderlichen Glüh-temp. kann der Ausgangsmischung etwas K-Silicat zugemischt werden. Die Endprod. fluorescieren auf Erregung durch die Strahlung einer Niederdruck-Hg-Dampfampe hell gelb. (F. P. 957 826 vom 24/12. 1947, ausg. 27/2. 1950. E. Prior. 16/1. 1945 u. 10/1. 1946.) SCHREINER. 5989

Soc. Française Radio-Electrique (Erfinder: H. Leduc), Frankreich, *Behandlung von pulverförmigen Stoffen, die in dünner Schicht ausgebreitet werden sollen*. Man verhindert oder vermindert die Agglomeration der Partikel, indem man sie mit Substanzen, die nicht zu Selbstagglomeration neigen, also mit Al_2O_3 , Al-Acetat, gewissen Formen von Zn-Oxyden u. -Hydroxyden, Carbonaten u. bas. Carbonaten von Zn, mit MgO u. Mg-Carbonaten, gefällten Oxyden von Be u. Zr überzieht. — Z. B. gibt Willemit, der mit einer koll. Al-Hydratlsg. oder einer schwachen Al-Acetatlg. behandelt, dann getrocknet wurde, eine dünne, gleichmäßige Schicht auf Glas. — Behandelt man ZnS mit Zn-Acetat, dem dann NH_4OH oder $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugefügt wird, so weist das Prod. einen Überzug von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ auf ZnCO_3 auf. Wird es bei 100° getrocknet, so entweichen die flüchtigen Zusätze. — Verwendung in Leuchtröhren, Kathodenoscillographen usw. (F. P. 952 362 vom 14/8. 1947, ausg. 16/11. 1949.) DONLE. 5989

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Wayne E. Blackburn, Hollywood, Calif., V. St. A., *Selengleichrichter*, bestehend aus der Schichtenfolge: a) metallene Grundplatte, b) Se-Schicht, c) so dünne Metallschicht aus Mg oder/ u. Al oder/ u. Be, daß das Metall der Gegenelektrode durchdiffundieren kann, d) Cd-Schicht (= Gegenelektrode). (Can. P. 466 233 vom 7/5. 1947, ausg. 27/6. 1950. A. Prior. 21/5. 1946.) SCHREINER. 5991

Westinghouse Electric Corp., East Pittsburgh, Pa., übert. von: Wayne E. Blackburn, Hollywood, Calif., V. St. A., und Alberto R. Apoda a, Luz Savinon, District Federal, Mexico, *Selengleichrichter*. Auf eine metallene Grundplatte wird einseitig eine Se-Schicht aufgebracht. Durch 20 Sek. Tauchen in eine 25° warme, 0,01 n wss. Thallohydroxydlsg. wird die Se-Schicht mit einer dünnen Thalloselenidschicht überzogen, auf die abschließend eine Cd-Schicht als Gegenelektrode aufgebracht wird. 2 Abbildungen: Aufsicht u. Querschnitt eines solchen Gleichrichters in Form einer kreisrunden Fe-Scheibe, konzent.

bedeckt mit den Se-, Thalloselepid- u. Cd-Schichten in Form kreisrunder Scheiben mit von Schicht zu Schicht abnehmendem Durchmesser; eine Durchbohrung im Mittelpunkt geht durch sämtliche Schichten u. die Grundplatte. (Can. P. 486 240 vom 6/11. 1948, ausg. 27/6. 1950. A. Prior. 29/11. 1947.)

SCHREINER. 5991

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Magnetischer Kern aus einem ferromagnetischen Ferrit. Magnetkerne mit niedriger Magnetostraktion*, z. B. als Vorbedingung für niedrige Hysteresisverluste oder für hohe Anfangspermeabilität, bes. für Selbstinduktions-, Pupin- oder Filterspulen mit geringer Magnetkerninduktion, werden aus Mischkristallen von Ferriten mit positiver u. solchen mit negativer Magnetostraktion hergestellt. Es werden dabei nur Mischkristalle mit einem CURIE-Punkt oberhalb 50°, vorzugsweise zwischen 50 u. 250° verwendet, um bei n. Temp. ein Verhältnis I_{\max}^2/λ über $2 \cdot 10^{10}$ zu erreichen (I_{\max} = magnet. Sättigung, λ = Magnetostraktion) u. geringe Temperaturabhängigkeit der Anfangspermeabilität zu haben. Beide Eigg. können durch das Mischverhältnis der Mischkristallkomponenten beeinflusst werden. Als Mischkristallkomponente mit positivem λ kommt hauptsächlich Magnetit (Fe_3O_4 oder $FeO \cdot Fe_2O_3$) in Betracht. Statt Magnetit mit einem Ferrit mit negativem λ zusammenzusintern, kann einfacher ein ferritbildendes Oxydgemisch mit negativem λ mit mehr als 50 Mol-% Eisenoxyd, gerechnet als Fe_2O_3 , auf hoher Temp., z. B. 1000° oder höher, bes. etwas über 1200°, solange gesintert werden, daß sich eine Menge zweiwertiges Fe bildet, die mit der gewünschten Menge Magnetit übereinstimmt. Die Sinterung oder die Abkühlung danach oder beide werden vorteilhaft in einer sauerstoffarmen Atmosphäre, zweckmäßig in Stickstoff, vorgenommen. (Oe. P. 164 420 vom 12/11. 1947, ausg. 10/11. 1949. Holl. Prior. 6/7. 1944.)

KLEIN. 5993

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Verfahren zur Herstellung eines aus einem ferromagnetischen Ferrit bestehenden magnetischen Werkstoffes, insbesondere für Magnetkerne*. Bei Magnetkernen, die durch Zusammensintern einer durch mechan. Mischen von ferritbildenden Ausgangsbestandteilen e. zielten Mischung einer Eisenverb. mit einer oder mehreren weiteren Metallverb. (z. B. Eisen-(III)-Oxyd mit reinem Kupferoxyd u. reinem Zinkoxyd in einem Mol.-Verhältnis 50 : 20 : 30) hergestellt werden, kann erhöhte Permeabilität bei gleichzeitig erniedrigten Verlusten, bes. für Radiozwecke, durch Verwendung eines aktiven Eisen-(III)-Oxyds, bes. eines bordeauxroten bis orangefarbenen, als Eisenverb. erzielt werden. Hierfür eignet sich bes. ein auf nassem Wege, zweckmäßig nahezu alkalifrei hergestelltes Oxyd, das z. B. dadurch erhalten wird, daß eine Lsg. eines Eisensalzes, z. B. von Ferrichlorid mit wss. Ammoniak niedergeschlagen u. der gebildete Nd. bei niedriger Temp. (ca. 105°) entwässert wird. Statt dessen kann auch ein akt. Eisenoxyd verwendet werden, das unmittelbar aus einer festen Eisenverb. mit einem anderen Kristallgitter, z. B. Ferrisulfat, gebildet wurde. Die Verwendung von akt. Eisen-(III)-Oxyd sichert auch schon bei Sintertemp., bei denen noch kein Dichtsintern auftritt, geringe Streuung in den Ergebnissen. (Oe. P. 164 796 vom 6/12. 1947, ausg. 10/12. 1949. Holl. Prior. 30/5. 1944.)

KLEIN. 5993

V. Anorganische Industrie.

G. Bachalard, *Die Grundsubstanzen und die Tendenzen der modernen anorganischen Industrie. Fortschritte in ihrer Darstellung während der letzten 10 Jahre*. Es werden besprochen: Sauerstoff, W., Meerwasser, Brennstoffe, Wasserstoff, Acetylen u. Äthylen, Schwefelsäure, Verflüssigung von SO_2 , Fluor, Chlor, Salpetersäure, Phosphorsäure, reines Schwefelnatrium u. Düngemittel. (Ind. chimique 36. 209—15. Okt. 1949.)

OTTMANN. 6070

R. A. Webb, *Eine moderne Kontakt-Schwefelsäureanlage*. Beschreibung einer Anlage zur Erzeugung von 100%ig. Kontaktschwefelsäure aus Texasschwefel mit Vanadinsäure als Katalysator im 3-Stufensyst. ohne Gasfilter. Weitgehende Mechanisierung u. Fernkontrolle des Arbeitsganges. (South African ind. Chemist 3. 184—86. Okt. 1949.)

OTTMANN. 6088

J. Parisot, *Die Ruße*. Theorie der Rußbildg. in Flammen. Verf. der unvollständigen Verbrennung u. Kondensation in Kammern. Flamm- u. Ofenruße aus festen, fl. u. gasförmigen KW-stoffen. Verf. der Darst. von Lampenrußen, durch therm. Zers., kontinuierliche Verf., Acetylenruße. — Tabellen u. nähere Angaben über die einzelnen angeführten Verfahren. (Chim. et Ind. 61. 564—70. Juni 1949; 62. 35—41. Juli 1949. Société Le Carbone Lorraine et de la C.I.P.E.L., Labor. central.)

ROTTER. 6108

Clifford A. Hampel, *Natriumsilicofluorid — eine vernachlässigte chemische Verbindung*. Bericht über Herst., physikal., chem. u. physiol. Eigg. des Na_2SiF_6 (I). Nach Aufnahme größerer Mengen ist es für den Menschen giftig, daher darf es für die meisten Zwecke nur gefärbt verabfolgt werden. Die kleinste letale Dosis beträgt für Kaninchen u. Ratten 125 mg/kg Körpergewicht. Das leicht u. billig herzustellende I besitzt aber viele gute Eigg.,

so daß es in stärkerem Maße als bisher in Wäschereien als Mittel zur Neutralisierung alkal. Rückstände, in der keram. Industrie u. als Insektizid verwendet werden sollte. In der Schädlingsbekämpfung dienen I-haltige Mittel (Kleieköder, Staube) u. a. zur Vernichtung von Heuschrecken u. Schabon, Kleidermotten (0,5—1%ig), Fliegenlarven, Mückenbrut (1:80000). Wegen pflanzenschädigender Wrkg. können sie nicht gegen Insekten auf Pflanzen angewendet werden. Ratten lehnen I-haltiges Futter ab, daher ist Schutz behandelter Kartonnagen möglich. I wird mit Erfolg eingesetzt gegen holzerstörende Pilze, als Unkrautbekämpfungs- u. Bodenentseuchungsmittel (tier. Schädlinge u. Mikroorganismen). (Chem. Engng. News 27. 2420—22. 2456. 22/8. 1949. Chicago, Ill., Armour Res. Found. Illinois Inst. of Technol.)

DÖHRING. 6124

Tennessee Valley Authority, übert. von: John F. Shultz, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Oxydation von Phosphor mittels Dampf*. Man leitet ein Gemisch von überhitztem Dampf u. P im Verhältnis 16:1 bis 35:1 über einen Katalysator, bestehend aus Cu, Pt, ihren Phosphiden oder Gemischen derselben, der auf Zirkonpyrophosphat niedergeschlagen ist, bei Temp. von 300—900°. Das Reaktionsprod. aus H_3PO_4 , H_2 u. W. zieht man ab, kühlt, kondensiert u. trennt eine Phosphorsäurefraktion ab, die nicht mehr als 3% H_3PO_4 u. eine Wasserstofffraktion, die nicht mehr als 0,2% Phosphine enthält. (A. P. 2 499 424 vom 23/10. 1948, ausg. 7/3. 1950.)

NEBELSIEK. 6103

Tennessee Valley Authority, übert. von: Theodore N. Habbuch, Knoxville, Tenn., und T. av. S. P. Hignett, Sheffield, Ala., V. St. A., *Entfernung von Fluor aus natürlichen Phosphaten*. Zum Niederschmelzen von Apatit enthaltenden Phosphaten mit SiO_2 nach der Gleichung: $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + H_2O + SiO_2 \rightarrow 3 Ca_3(PO_4)_2 + CaSiO_3 + 2 HF$ dient ein Schachtlofen, in dessen unterem Teil mehrere Ölbrenner derart angeordnet sind, daß ihre Flammenspitzen im Herzen des Ofens zusammentreffen. Die Gase ziehen vorzugsweise zentral durch die grobstückige Beschickung nach oben ab, die Schmelze wird unten abgestochen. (A. P. 2 499 385 vom 29/11. 1947, ausg. 7/3. 1950.)

BRÄUNINGER. 6103

Linde Air Products Co., übert. von: George H. Wagner, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Herstellung von Chlorsilanen*. Gemahlene Si (1350 g) wird mit $CuCl$ (234 g) gemischt u. im H_2 -Strom bei 100—150° getrocknet. Die Temp. wird mehrere Std. n. auf 300—450° gehalten u. schließlich 1 Stde. auf 1000° erhöht. Durch Überleiten von 2 Vol. HCl u. 1 Vol. H_2 über die Si-Cu-M. bei 250° werden erhalten SiH_2Cl_2 (19,7%) u. $SiHCl_3$ (81,0%). (A. P. 2 499 009 vom 15/2. 1947, ausg. 23/2. 1950.)

BRÄUNINGER. 6107

Kidde Manufacturing Co., übert. von: Walter H. Freygang, Essex Fells, N. J., V. St. A., *Herstellung von Trockeneis*. Die Vorr. gestattet die Herst. von festem CO_2 aus fl. in kleinen Mengen. — Zeichnung. (A. P. 2 493 759 vom 28/11. 1944, ausg. 10/1. 1950.)

BRÄUNINGER. 6109

Constantin d'Asseev, Brüssel, Belgien, *Gleichzeitige Gewinnung von Magnesiumbicarbonat und Ammoniummagnesiumphosphat*. Ein Mg-haltiges Mineral (bes. Dolomit) wird halbcalciniert u. danach mit W. u. reinem (beim Halbcalcinieren anfallendem) CO_2 behandelt. Ein Teil der so erhaltenen Mg-Bicarbonatlg. wird (als das eine Endprod.) abgezweigt, aus dem anderen Teil wird durch Versetzen mit H_3PO_4 u. NH_3 , NH_4 -Mg-Phosphat ausgefällt, abfiltriert, gewaschen u. getrocknet. — Schema des Gesamtverfahrens. (Can. P. 465 452 vom 11/9. 1945, ausg. 30/5. 1950. Belg. Prior. 12/1. 1944.)

SCHREINER. 6131

Ernest C. Bierce, Pasadena, Calif., V. St. A., *Herstellung von synthetischen Magnesiumsilicaten*. Man mischt eine wss. Lsg. von Na-Silicat z. B. mit $NaCl$, Na_2CO_3 oder $Na_2S_2O_4$, erhitzt das Gemisch, bis sich ein Nd. zu bilden beginnt, fügt $MgCl_2$ hinzu u. erhitzt bis zur Mg-Silicat-Bldg. weiter. (A. P. 2 498 353 vom 23/12. 1946, ausg. 21/2. 1950.)

NEBELSIEK. 6131

VI. Silicatchemie. Baustoffe.

P. I. Ginsburg, *Eine rationelle Methode zur Widerstandserhöhung von Glasschmelzhäfen*. Nach kurzer Beschreibung der verschiedenen Methoden zur Herst. von Glasschmelzhäfen u. Besprechung der jeweiligen Vorteile u. Nachteile der einzelnen Methoden empfiehlt Vf. bes. für die Erschmelzung von Bleikristallglas das Verf. des pneumat. Einstampfens. Es werden hierbei schamottreiche u. hochtonerdehaltige Massen in eisernen Formen eingestampft. Die Vorteile dieser Meth. sind folgende: man erhält dichte Gefäße genauer Dimensionen, die beim Brennen nur wenig schrumpfen, die Dauer der Trocknung u. des Brennens wird verkürzt, geringerer Verbrauch an Brennstoffen, das Verf. läßt sich mechanisieren u. vor allem anderen, die Haltbarkeit der Häfen wird erheblich verbessert. (Легкая Промышленность [Leichtind.] 10. Nr. 2. 18—20. Febr. 1950.)

KORDES. 6172

E. L. Mays, *Technik moderner Laboratoriumsgläser*. Vf. verweist auf die weite Spanne, die die Eig. moderner Gläser haben, spezif. Gewicht, Ausdehnungskoeff., Druckfestig-

keit, elektr. Widerstand, Korrosionsbeständigkeit, Durchsichtigkeit u. Färbbarkeit. Er führt dazu einige besondere Gläser der gegenwärtigen engl. Fertigung an. Glas mit 96% Quarzgeh., das außerordentlich beständig gegen schroffen Temperaturwechsel ist, Gläser, die gegen HF beständig sind u. Glaslote sind Beispiele dafür. An neuen Arbeitsverf. werden angeführt: Bearbeiten des Glases mit diamantbesetzten Werkzeugen, Schmelzen u. Bearbeiten vermittels Hochfrequenzströmen, Glas-Metallverb., Versilberung, Emaillieren. Hinweise werden gegeben auf neue Fertigprodd. wie Sintergläser für Filterzwecke, Röhren mit sehr genauem Innendurchmesser für Durchflußmeßinstrumente, Glasventile u. Markierungen u. Graduierungen durch farbige Gläser (Emails). (Brit. Coal Utilitat. Res. Assoc., Monthly Bull. 14. 1. Jan. 1950.) KÜHNERT. 6200

—, *Neue Entwicklungen bei Werkstoffen, Werkzeugen und Ausrüstungsgegenständen. Die Vermiculite-Isoliersteine für hohe Temperatur.* Vermiculite für feuerfeste Zwecke liefern die Lagerstätten in Südafrika. Das gleichmäßige Rohmaterial läßt sich zu feuerfesten Steinen mit einer Arbeitstemp. bis 1100° verarbeiten. Für Isoliersteine mit einem spezif. Gewicht von 0,45—0,77 werden Festigkeit, Schwindung u. Wärmeleitfähigkeit angegeben. (Metallurgia [Manchester] 41. 103—04. Dez. 1949.) K. STEIN. 6218

Martin Lengersdorff, *Eine neuartige Anwendung der chemischen Analyse von Rohstoffen, Massen und Glasuren.* Auf Grund experimenteller Ergebnisse u. rechner. Auswertung der chem. Zus. über die SEGER-Formel wurde der Vers. gemacht, den SEGER-Kegelschmelzpunkt von Rohstoffen, Massen u. Glasuren zu berechnen. Da die einzelnen Oxyde teilweise schmelzpunktniedrigend, teilweise schmelzpunkterhöhend wirken, ist aber die Anwendung einer einheitlichen Formel nicht möglich. (Tonind-Ztg. keram. Rdsch. 74. 112—18. Mai 1950. Satzvoy.) K. SEIDEL. 6246

Hartford-Empire Co., Hartford, übert. von: Aaron K. Lyle, West-Hartford, Conn., V. St. A., *Glas.* Zwecks Herst. chem. widerstandsfähiger u. abschreckfester Gläser werden Versätze geschmolzen, welche 73,0—74,0 (Gew.-%) SiO_2 , 1,5—2,5 Al_2O_3 , 10,3—12,1 CaO , 13,0—14,0 Na_2O , 0,15—0,30 SO_3 u. 0,15—0,30 F enthalten. (A. P. 2 508 070 vom 19/9. 1946, ausg. 16/5. 1950.) HANS HOFFMANN. 6171

Corning Glass Works, übert. von: Milton M. Peterson, Corning, N. Y., V. St. A., *Färben von Glas.* Ein Alkali-Kalk-Silicatglas wird in red. Atmosphäre geschmolzen, worauf in die M. eine Cu-Verb. als Färbemittel eingebracht u. bis zur Farbentw. weiter erhitzt wird. Ein Zusatz von 2—3% As_2O_3 oder Sb_2O_3 zum Glasversatz vor dem Schmelzen erleichtert die Farbentw. u. führt zu leuchtenden Farben. (A. P. 2 498 003 vom 19/8. 1946, ausg. 21/2. 1950.) HANS HOFFMANN. 6177

Corning Glass Works, übert. von: Martin Emery Nordberg, Corning, N. Y., V. St. A., *Herstellung eines ultraviolett durchlässigen Glases.* Ein Glaskörper mit hohem SiO_2 -Geh., der aus leichtschm. Glas hergestellt u. durch Auslaugen der Metalloxyde gewonnen ist, wird zur Beseitigung der Poren zunächst in einer reduzierenden, H_2 -haltigen Atmosphäre auf 600—900° zwecks Trocknung u. hierauf im Vakuum auf etwa 1225° zwecks Verdichtung erhitzt. (A. P. 2 505 001 vom 28/3. 1946, ausg. 25/4. 1950.) HANS HOFFMANN. 6201

Corning Glass Works, übert. von: Stanley Donald Stookey, Corning, N. Y., V. St. A., *Glasrohr für Thermometer o. dgl.* Ein klares Glasrohr wird parallel zur Achse mit einem undurchsichtigen, lichtreflektierenden Streifen versehen, der im wesentlichen aus einem Alkali-Zink-Silicatglas mit ZnS als Trübungsmittel besteht. Dieses Glas soll, bezogen auf die Rohmischung, 5—20% ZnO u. 0,5—2% S enthalten. — Zeichnung (A. P. 2 503 140 vom 25/8. 1945, ausg. 4/4. 1950.) HANS HOFFMANN. 6201

Poor & Co., Chicago, Ill., Del., übert. von: Allan E. Chester, Highland Park, Ill., V. St. A., *Emaillieren von Eisen.* Nach dem Beizen der Eisenoberfläche wird eine Oxyd u. S enthaltende Schicht erzeugt, auf der eine dünne Schicht einer Ni-Co-Legierung niedergeschlagen wird. Auf diese wird dann eine Emailschiicht aufgebracht u. eingebrannt. Beispiel: die Gegenstände werden zunächst in einer Beizlsg. mit 8 (%) H_2SO_4 u. 1 Milchsäure, der 1 oz./gallon (28,35 g/3,8 Liter) NaHF zugesetzt sind, behandelt. Temp. 140 bis 150° F (60—66° C). Die gebeizten Teile werden dann in eine Natriumpolysulfidlsg. gebracht u. an einen Pol einer Wechselstromquelle geschaltet, deren anderer Pol an eine Graphitelektrode gelegt ist. Spannung 6 V, Stromdichte 8,6 Amp/dm. Es bildet sich eine schwefelhaltige Oxydschicht. Auf diese wird eine Ni-Co-Legierung galvan. niedergeschlagen. (Elektrolyt: 240 (g/Liter) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 45 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 $\text{B}(\text{OH})_3$). Auf diese Schicht wird dann ein Email aufgeschmolzen. Man erhält festhaftende Schichten, ohne ein typ. Grundemail aufbringen zu müssen. — Abb u. Schalt-schema. (A. P. 2 510 071 vom 9/8. 1945, ausg. 6/6. 1950.) MARKHOFF. 6213

C. U. R. A. Patents Ltd., Alfred Heller und Marcello Pirani, England, *Herstellung feuerfester Massen in flüssigem Zustand*. Die Grundmasse besteht zum geringeren Teil aus unzerkleinertem natürlichen Zirkonsand (I) u. zum größeren Teil aus fein gepulvertem I (wovon mindestens 50% eine unter $50\ \mu$ u. mindestens 1% eine unter $2\ \mu$ liegende Teilchengröße haben). Als zeitweiliges Bindemittel wird ein wasserlös., alginisaures Salz (von Na, NH_4 , Ca-NH, usw.) in solcher Menge verwendet, daß nicht mehr als 0,2% metall. Asche (berechnet als freies Metall u. bezogen auf das Gewicht von I) in das Gemisch eingeführt werden. — Beispiele. — Verwendung für Zemente, Anstrichfarben usw. (F. P. 952 020 vom 12/8. 1947, ausg. 8/11. 1949, E. Priorr. 8/1. u. 24/12. 1946.) DONLE. 6219

„Semperit“, Österreichisch-Amerikanische Gummiwerke Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Herstellen von wasserglathaltigen Zement-Kautschukmilch-Mischungen*. Man setzt der Mischung 6% Wasserglas (Trockengewicht) bezogen auf das Zementgewicht als wss. Lsg. zu. Dadurch wird die Bldg. von Abbinderissen u. -sprüngen verhindert. Verwendung der Mischungen zur Herst. von rißfreien Straßen-, Boden-, Wandbelägen oder von Gefäßauskleidungen. (Oe. P. 162 885 vom 12/10. 1938, ausg. 25/4. 1949.) PANKOW. 6223

National Gypsum Co., Buffalo, übert. von: Willard L. Chrisler, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Schalldämpfende Gipsmörtelmischung*. Um die Verarbeitbarkeit von schalldämpfenden, mit der Kelle aufzutragenden Gipsmörtelmischungen, die neben Gips im wesentlichen porige Füllstoffe enthalten, zu verbessern, wird ein Zusatz von Gummi aus den Samen der gemeinen Akazie (I) benutzt. Beispielsweise besteht die Trockenmischung aus 480 (Gewichtsteilen) zerkleinertem Bimsstein, 225 Gips, 60 Asbestfasern, 18 Holzfasern, 0,25 Seife, 1,25 eines gebräuchlichen Erhärtungsverzögerungsmittels u. 1,25 I. Die M. bleibt nach dem Anmachen mit W. etwa 3 Min. plast. u. verarbeitbar. (A. P. 2 485 259 vom 29/11. 1946, ausg. 18/10. 1949.) HANS HOFFMANN. 6229

VII. Agrikulturechemie. Schädlingsbekämpfung.

N. Ss. Awdonin, *Herstellungsverfahren für granuliertes Düngemittel*. Vorr. zur Herst. granulierter Düngemittel. (Советская Агрономия [Sowjet. Landwirtschaftskunde] 8. Nr. 4. 24—35. April 1950. Moskau, Univ., Lehrst. für Landwirtschaft.)

GORDIENKO. 6272

N. Atanasiu, *Beziehungen zwischen klimatischen Wachstumsfaktoren und Pflanzen-ertrag*. Die klimat. Wachstumsfaktoren: Bodenwasser, Bodenwärme, Licht haben sicherlich großen Einfl. auf den Pflanzenertrag. Der exakte Nachw. steht jedoch noch aus wegen der großen Schwierigkeiten der genauen Versuchsanstellung, d. h. die Erforschung der einzelnen Faktoren unter möglicher Konstanzhaltung der anderen. (Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde 49. (94.) 83—89. 18/4. 1950. Berlin-Dahlem.) GRIMME. 6300

Silvia Campanile, *Einfluß der Erhitzung auf das assimilierbare Kali des Ackerbodens*. Erhitzen von Böden auf Temp. zwischen 30 u. 50° steigert deren Geh. an austauschfähigem K_2O . Diese Steigerung ist bedingt durch eine fortschreitende Dehydrierung der absorbierenden Kolloide, an zweiter Stelle durch Oxydation organ. Substanz. Die Erhitzung kann somit einen Teil des Dünger- K_2O ersetzen. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 4. 5—13. 1950. Rom, Staz. Chim-agrar. sperim.) GRIMME. 6304

Donato Imbrici, *Phosphorsäurebedarf der Bari-Böden*. Die Unters. von 47 Bodenproben aus Bari erwies alle als sehr P_2O_5 -arm. Gaben von 100—150 kg P_2O_5 pro ha genügten noch nicht zur Herst. des P_2O_5 -Gleichgewichtes. Die Böden sind reich an freien Fe- u. Al-Oxyden, wodurch P_2O_5 festgelegt wird. (Ann. Speriment. agrar. [N. S.] 3. 1063 bis 1079. 1949. Bari. Staz. agrar. sperim.) GRIMME. 6304

H. Lees, *Notiz über das Kupferspeichervermögen einer Huminsäure aus Moorboden*. Eine 1%ig. Lsg. einer aus Moorboden extrahierten u. gereinigten Huminsäure (I) wurde in Ggw. von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsg. mit einer gemessenen CuSO_4 -Lsg. 2 Stdn. aufbewahrt, u. dann wurde nach Zentrifugieren in der überstehenden Fl. Cu nach SHERMAN u. MCHAR-GUE bestimmt. Das von I zurückgehaltene Cu ergibt sich aus der Differenz. Das Cu-Speichervermögen von I beträgt 1600 Milliäquivalente pro g I. Das Verhältnis C:Cu in dem organ. Komplex beträgt 60:1. (Biochemic. J. 46. 450—51. April 1950. St. Augustin, Trinidad, Brit. West-Indien, Imp. Coll. of Tropical Agriculture.) CARLS. 6304

V. S. Swaminathan, *Molybdän im natürlichen Stickstoffkreislauf*. Neuere Verss. in England, Südastralien u. Finnland haben gezeigt, daß Mo ein wichtiges Spurenelement ist, welches vor allem in den Verlauf der N-Ausnutzung eingreift. In gewissen Fällen kann es durch V ersetzt werden. (Fertiliser, Feed. Stuffs Farm Suppl. J. 36. 13. 11/1. 1950.) GRIMME. 6304

G. F. Gause, *Einige Probleme der Geographie der Mikroben*. Neueste Forschungen bestätigen die schon früher vielfach ausgesprochene Ansicht über die zonale Verteilung der

Mikroorganismen im Boden. Arbeiten von MISCHUSSTIN, SSUSCHKINA, NASSTJUKOWA u. a. zeigten deutlich, daß bestimmte Bodentypen bestimmte Arten von Mikroorganismen aufweisen. So dominiert beispielsweise in Tundraböden des Nordens *Bacillus agglomeratus*, der für Anfangsstadien der Zers. der organ. Rückstände im Boden charakterist. ist. In Podsolböden dominiert *Bac. cereus*. In Podsolböden unter Waldbestand ist *Bac. mycoides* sowie *Bac. virgulus* stark vertreten. *Bac. idosus* u. *Bac. megatherium* dominieren in den südlich der Podsolböden sich erstreckenden Tschernosemböden. In der noch südlicher sich erstreckenden Zone der kastanienfarbigen Böden u. der sogenannten Grauerden dominiert *Bac. mesentericus*; außerdem kommen zahlreich *Bac. megatherium* u. *Bac. idosus* vor. (Успехи Современной Биологии [Fortschr. gegenwärt. Biol.] 29. 263—72. März/April 1950. Moskau.) GORDIENKO. 6306

I. I. Ssamoirow, W. M. Motkin, Je. I. Nessterowa und N. W. Koslowa, *Die Wirksamkeit und die Bedingungen der Anwendung mineralischer, granulierter Düngemittel*. Die Anwendung von granuliertem Superphosphat erhöhte die Wrkg. der Phosphorsäure. Bes. groß war die Erhöhung der Wrkg. beim Ausstreuen verminderteter Superphosphatgaben gleichzeitig mit der Saat zwischen die Reihen. Auch granuliertes Ammonitrat steigerte die Ernte mehr als das feinkörnige, allerdings war der Unterschied nicht so beträchtlich wie beim Superphosphat. Bei den Hackfrüchten war die Anwendung einer bes. groben Körnung (1 g u. sogar 5 g) von Superphosphat u. Ammonitrat günstig; dies zeigt, daß eine Ernährung aus einzelnen Nährstoffnestern verschied. Abstandes möglich ist. Vorherige Neutralisation des Superphosphats, z. B. mit Asche oder Dolomitmehl, ist günstig bes. bei gleichzeitiger Anwendung mit der Saat. (Доклады Всесоюзной ордена Ленина Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Ber. Allunionslandwirtsch. (Lenin-Orden) Lenin-Akad.] 15. 14—23. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. für Düngemittel, Agrotechnik u. landw. Bodenkunde.) JACOB. 6308

Ss. K. Owetschkin, *Der Einfluß des nach dem Lichtstadium angewandten Phosphats auf Sommerweizenpflanzen*. Eine Gruppe von Pflanzen, die in ständig erneuerter Nährsg. herangezogen wurde, erhielt Phosphat bis zum Lichtstadium, dann zusätzlich entweder nach dem Schossen, nach der Blüte oder während der ganzen Vegetationszeit. Bei einer zweiten Gruppe wurde die Nährsg. nicht erneuert, aber ebenso Phosphat nach dem Schossen bzw. nach der Blüte verabfolgt. Die zusätzlichen Phosphatgaben (bes. nach dem Schossen) hatten eine günstige Wrkg. bei der ersten Gruppe, waren dagegen wirkungslos bei der zweiten. Die Erträge waren bei der ersten Gruppe stets wesentlich höher, als bei der zweiten. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 453—55. 21/11. 1949. Charkow, Inst. für Genetik u. Selektion der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) JACOB. 6308

W. Jessen, *Die Wirkung der Phosphorsäuredüngung bei verschiedenen Aussaatzeiten von Sommerraps*. Bei den mit Sommerraps mit verschied. Aussaatzeit u. steigenden P_2O_5 -Gaben durchgeführten Verss. erwies sich die frühere Aussaat der späteren Aussaat überlegen. Die Ernten stiegen deutlich, desgl. die absol. Ölausebeute. Eine Steigerung der n. P_2O_5 -Gabe von 40 kg/ha auf 80 bzw. 120 kg/ha übte auf die Erträge u. den Ölgeh. prakt. keine Wrkg. aus. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde 47. (92.) 161—64. 1949. Kassel-Harleshausen, Landw. Versuchsanst.) GRIMME. 63308

Ida A. Leone und John W. Shive, *Einfluß der Veränderung in der N- und P-Ernährung auf die Wachstumswiederaufnahme bei verpflanzten Tomatensetzlingen*. Tomatensetzlinge wurden in Sandkultur bei 10—250 ppm N u. 0,5—50 ppm P gezogen u. das getrocknete Pflanzengewebe wurde auf Gesamt-N, P, hydrolysierbare Kohlenhydrate u. reduzierbaren Zucker geprüft. Resultate: Die Größe der Pflanzen nahm mit N und P zu bis zum Optimalwert von 100 ppm N u. 5 ppm P. Pflanzen mit 100 ppm N u. 2,5 ppm P zeigten das beste anfängliche u. fortgesetzte Wachstum auf Basis von Grüngewicht, sek. Wurzelproduktion u. Zunahme in Stammhöhe, wenn sie nach starkem Weken in Normalnährsg.: $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 aq.$ 0,0045 mol., KH_2PO_4 0,00225 mol., K_2SO_4 0,00056 mol., $MgSO_4$ 0,00225 mol. mit Spuren von B, Mn, Zn, Fe, verpflanzt wurden. (Soil Sci. 68. 237—50. Sept. 1949. New Jersey Agric. Expt. Stat.) SCHEFFLE. 6308

K. Pulb, *Stallmist-Wirkungsversuch*. Bericht über einen seit 1928 laufenden Großverss. mit Stallmist im Vgl. mit Handelsdünger. Die im 20jährigen Durchschnitt mit 100 Dz/1 ha erreichten Mehrerträge von ca. 3% sind sehr gering. Mit 50 Dz/1 ha wurden im Durchschnitt keine Mehrerträge gegenüber Handelsdüngung erzielt. Die geringere Stallmistgabe wurde von den Hackfrüchten sehr viel besser verwertet als von anderen Fruchtarten. Unterschiede in der Wrkg. zwischen gleichen Stallmistemengen je Fläche, zeitlich gestaffelt, sind sehr gering u. liegen im Bereich der Fehlergrenzen. Die Ernterückstände allein bewirken bei 20jähriger ausschließlicher Handelsdüngung im sandigen Lehmboden ein Gleichbleiben bzw. leichtes Ansteigen des Bodenhumus. Die Humusanreicherung durch 100 Dz/ha Stallmist je Jahr betrug gegenüber NPK-Handelsdüngung

in 20 Jahren 0,3%. (Entwickl. u. Wirken bad. staatl. landwirtsch. Versuchs- u. Forschungsanst. Augustenburg 1950. 112—17.) GRIMME. 6308

H. B. Currier und A. S. Crafts, *Maleinsäurehydrazid, ein selektives Herbicid*. Maleinsäurehydrazid (I) bedingt bei 0,2%ig. Anwendung, daß 2 Wochen alte Gerstenpflanzen ihr Wachstum einstellen. Nach 6 Wochen sind sie abgestorben. Demgegenüber bleiben 5 Wochen alte Baumwollpflanzen durch I ganz unbeeinflusst. Im Keimlingsstadium werden sie schwer geschädigt. Junge Graspflanzen (z. B. JOHNSON-Gras) gehen zugrunde, während ältere widerstandsfähiger sind. Für den Baumwollanbau könnte I als selektives Herbicid von Bedeutung werden. (Science [New York] 111. 152—53. 10/2. 1950. Davis, Univ. of Calif., Coll. of Agricult., Bot. Div.) MOEWUS. 6312

K. P. Kusnetzow, *Die Wirksamkeit einiger chemischer Präparate bei der Bekämpfung der Schildwanze*. Gute Resultate wurden mit DDT (5,0—5,5%) u. Gesarol bei Zerstäubung in Mengen von 40—50 kg/ha auf die Schildwanze, die überwintert hat, erzielt; dagegen war die Wrkg. dieser Präpp. gegen die neue Generation der Schildwanze nur gering. (Доклады Всесоюзной ордена Ленина Академии Сельскохозяйственных Наук имени В. И. Ленина [Ber. Allunions-landwirtsch. (Lenin-Orden) Lenin-Akad.] 15. Nr. 5. 30—35. 1950. Slawjansk, Abt. des Allunions-wiss. Forschungsinst. für Pflanzenschutz.) GORDIENKO. 6312

D. F. Rudnew, *Erfahrungen bei der Bekämpfung des Schwammspinners*. Die Nachprüfung einiger Stäubemittel (DDT u. Hexachloran), die vom Flugzeug zerstreut wurden, ergab folgende Resultate: Für den Erfolg der Bekämpfung ist das Alter der Raupen des Schwammspinners maßgebend. Im späteren Alter mußte die Norm von 10 kg/ha 6%ig. DDT auf 30—40 kg/ha erhöht werden. Die untersuchten Präpp. erwiesen sich als wirksam auch gegen den Ringelspinner u. Maikäfer. (Агробиология [Agrobiologie] 1950. Nr. 2. 147—50. März/April. Kiew, Inst. für Entomol. u. Phytopatol. der Akad. der Wiss. der UkrSSR.) GORDIENKO. 6312

Erika Schwartz, *Wirkung von E 605-f auf Eier des Kartoffelkäfers*. Die ovizide Wrkg. des E 605 f beruht wahrscheinlich auf einer Durchlässigkeit der Eihülle. (Anz. Schädlingskunde 23. 87. Juni 1950. Mülhausen/Thür., Biolog. Zentralanst. für Land- u. Forstwirtschaft, Kartoffelkäfer-Forschungsstation.) LIEBNER. 6312

P. M. Nowikow, *Eine Neuerung in der Trennungsmethode von Mineralien nach der Dichte*. In einem GOOCH-Tiegel werden ca. 2—2,5 g der Bodenfraktion von 0,25—0,10 mm Teilchengröße nacheinander mit THOULET'schen Lsgg. der D. < 2,20, 2,20—2,45, 2,45 bis 2,63, 2,63—2,72, 2,72—2,75 und > 2,75 durch ein bis in die Nähe des Filters reichendes Rohr aufgeschlämmt u. wird jeweils die leichtere Fraktion in einem daneben befestigten GOOCH-Tiegel übergespült. (Почвоведение [Bodenkunde] 1950. 234—38. April. Dokutschajew-Inst. für Bodenkunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.) JACOB. 6324

J. C. Gage, *Die Analyse von p-Nitrophenyl-diäthylthiophosphat, E 605, Parathion*. 15 cm³ einer Toluollsg. von p-Nitrophenyl-diäthylthiophosphat (I), die nicht mehr als 7 γ I/cm³ enthalten soll, wird in einem mit Luftpühler versehenen Reagensglas mit 0,25 cm³ Eisessig u. 0,25 g Zn-Staub in einem Ölbad von 130—140° 15 Min. erhitzt. Nach dem Abkühlen u. Absitzen des Zn-Staubes werden 10 cm³ der klaren Lsg. 3 Min. mit 2,5 cm³ 0,5 n HCl geschüttelt. 2 cm³ der wss. Schicht mischt man mit 0,2 cm³ 0,25%ig. NaNO₂-Lsg., läßt 15 Min. stehen, gibt 0,4 cm³ einer 1%ig. Lsg. von N-β-Sulfatoäthyl-m-toluidin u. 0,6 cm³ 10%ig. NaOH hinzu u. läßt wieder 15 Min. stehen. Dann gibt man 3 Tropfen konz. HCl u. 1 cm³ 95%ig. A. hinzu u. fällt mit dest. W. auf 5 cm³ auf Messung der Farbstärke bei 510 mμ (oder mit ILFORD-Filter Nr. 604). Vgl. mit Eichkurve. Blindvers. mit Toluol. Die Meth. ist spezif. für Verb., die zu kupplungsfähigen NH₂-Verb. red. werden können. Amine werden durch Waschen der Toluollsg. mit Säure entirnt. p-Nitrophenol, das in kleinen Mengen in Handels-I vorkommt, stört nicht; Bis-p-nitrophenyläthylthiophosphat, das bis zu 10% in Handels-I vorkommt, gibt ebenfalls einen Farbstoff. Mittlerer Fehler bei einem Geh. von 5 γ I/cm³ = ± 2%. Die Meth. ist geeignet zur Best. von I in Pflanzenmaterial oder in Luft. In letzterem Fall läßt man eine bestimmte Luftprobe durch Toluol strömen. (Analyst 75. 189—91. April 1950. Welwyn, Herts, Imp. Chem. Industries Ltd., Ind. Hygiene Res. Labor.) K. F. MÜLLER. 6328

Soc. Tunisienne De L'Hyperphosphate Reno, Seine, Frankreich, *Phosphatdünger*. Ca₃(PO₄)₂ u. KHSO₄ (oder NH₄HSO₄) werden auf Korngröße 50 μ vermahlen u. zur Rk. in festem Zustand unter Bldg. eines Prod. mit zur Hälfte lösl. P₂O₅ gelagert. — 1 Beispiel. (F. P. 957 082 vom 28/10. 1946, ausg. 13/2.1950.) B. SCHMIDT. 6283

Augustin Louis Joseph Vilain, Morbihan, Frankreich, *Magnesiumphosphatdünger*. Durch Behandlung von rohem oder calciniertem Dolomit; MgCO₃; MgO; MgSO₄ oder anderen Mg-Salzen mit P₂O₅ enthaltenden Mineralsäuren entsteht (gegebenenfalls nach

Zusatz von NH₃ oder NH₄-Salz u. anderen Salzen) ein Mg; P₂O₅ (u. gegebenenfalls N; Na; K u. andere Pflanzennährstoffe) enthaltendes Düngemittel. — 4 Verfahrensbeispiele. (F. P. 956 052 vom 28/11. 1947, ausg. 24/1. 1950.) B. SCHMIDT. 6283

Office National Industriel De L'Azote, Haute Garonne, Frankreich (Erfinder: Marcel Patry, Marcel Dhers und Claude Paul), Stickstoffdünger. Kondensationsprodd. mit 39 bis 42% N, die aus wss. Lsgg. von Harnstoff u. Formaldehyd (im Verhältnis 2 bzw. 6) in Ggw. von HCl oder H₂SO₄ entstehen, sind je nach ihrer Löslichkeit in W. (0,5 bzw. 0,06%) in Europa bzw. in den Tropen, hier bes. für Reiskulturen, als Düngemittel verwendbar. — 2 Beispiele. (F. P. 953 459 vom 13/11. 1947, ausg. 1/2. 1950.) B. SCHMIDT. 6285

Soc. Industrielle et Financière des Lens (Finalens), Pas de Calais, Frankreich, Herstellung konzentrierter stickstoffhaltiger Düngemittel. In einer geeigneten App. vermischt man körniges NH₄NO₃ mit 5% Wassergeh. mit 5–7 Gewichtsteilen einer sich fettig anführenden feinpulvrigen Substanz, wie z. B. Kieselgur, Talkum oder Ruß, trocknet die Mischung im Luftstrom bei einer Temp., daß ein Prod. mit 0,2–0,4% Wassergeh. anfällt, u. kühlt dieses in einer Trommel bis auf 25° ab. Man erhält ein lagerfähiges Prod. mit mindestens 33% N-Geh., das aus vollständig überzogenen Körnern besteht u. prakt. keinen Staub enthält. Das Überziehen mit der fettigen Substanz wird bes. in mehreren Phasen, z. B. mit einem Teil derselben noch einmal nach dem Trocknen der Mischung vorgenommen (F. P. 958 460 vom 11/12. 1947, ausg. 9/3. 1950.) ASMUS. 6285

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

L. Sanderson, Metallurgischer Fortschritt und die Wegebautechnik. Überblick über die Verwendungsgebiete von Gußeisen und Stahl-Legierungen beim Wegebau. (Roads and Road Construct. 27. 455–57. Dez. 1949.) HABELL. 6402

—, Graphitelektroden bei der Elektrostahlerzeugung. Bedeutung der Elektrostahlerzeugung; Eigg. u. Arbeitsweise, Herst. u. Dimensionierung u. Verbrauch der Elektroden. — Abbildungen. (J. Four élect. Ind. électrochim. 58. 135–38. Nov./Dez. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 6408

Karl Bungardt, Entwicklung und Stand der nichtrostenden Walz- und Schmiedestähle. Überblick über die Entw. bes. seit dem Jahre 1939 in Deutschland u. im Ausland. — Umfassende Literaturangaben. (Stahl u. Eisen 70. 582–96. 6/7. 1950. Krefeld.) HABELL. 6410

Karl Roesch, Entwicklung und Stand des nichtrostenden Stahlgusses. Überblick über die Entw. in Deutschland u. im Ausland. Behandelt werden sorbit-, ferrit- u. austenit. Stahlgußsorten, ihre Korrosionsbeständigkeit u. Festigkeitseigenschaften. Die in den USA üblichen nichtrostenden Stahlgußsorten weichen nur unwesentlich von den in Deutschland üblichen ab, da die Erzielung einer Passivität gewisse Mindestgeh. an Cr erfordert. Oft verwendet wird ein Stahlguß mit etwa 28 (%) Cr u. 4 Ni sowie ein Stahlguß mit etwa 29 Cr u. 9 Ni, der im Gegensatz zum Stahl mit 18 Cr u. 8 Ni nicht vergütet zu werden braucht. Für Legierungen, die gegen H₂SO₄ u. HCl in weiten Bereichen beständig sein sollen, spielt die Passivierung durch Cr keine Rolle. Hier verwendet man Ni-Mo-Legierungen mit über 15% Mo, die nur wenig Fe enthalten. — Diskussion. (Stahl u. Eisen 70. 596–607. 6/7. 1950. Remscheid-Hasten.) HABELL. 6410

T. H. Arnold und C. V. Mills, Neue Erkenntnisse bei legierten Stählen. Für ortsfeste Gasturbinen gewinnen die ferrit. hochhitzebeständigen Stähle an Bedeutung. Ihre Dehngeschwindigkeit wird untersucht. Bei Korrosionsverss. in Seewasser wurde eine gute Haltbarkeit eines Stahles mit 3% Cr festgestellt, sie erreicht aber nicht die Werte der hochwertigen rostfreien Stähle. Die Phosphatierung allein ist auf die Dauer kein Schutzmittel, sie ist aber wertvoll als Untergrund für Schutzüberzüge. Aus 18/8-Stählen läßt sich der C-Geh. weitgehend durch Einblasen von O₂ in das fl. Stahlbad entfernen. Bei hohen Temp. ist der Cr-Abbrand gering. Der verschleißfeste Mn-Hartstahl mit 12% Mn kann durch geringe Mengen von Cr oder V verbessert werden. Die ursprüngliche Härte steigt, so daß der Verschleiß bis zum Eintreten der Kalthärtung bei der Beanspruchung gering bleibt. Weiche Mo-Stähle mit 0,5 (%) Mo hatten beim Zulagieren von nur 0,003 B eine stark erhöhte Festigkeit bei ausreichender Dehnung. (Metallurgia [Manchester] 41. 75–78. Dez. 1949. Sheffield, Messrs. Hadfields Ltd., Res. Dep.) STEIN. 6410

J. Woolman und A. Jacques, Einfluß von Bleizusätzen auf die Festigkeitseigenschaften und Bearbeitbarkeit von einigen legierten Stählen. An Stählen mit 0,1 (%) C, 0,27 Ni, 0,23 Cr u. 0,04 Mo, oder mit 0,15 C, 1,9 Ni, 0,19 Cr u. 0,23 Mo, oder mit 0,14 C, 3,46 Ni, 0,98 Cr u. 0,13 Mo, oder mit 0,15 C, 4,38 Ni, 1,3 Cr u. 0,17 Mo, oder mit 0,33 C, 1,67 Mn, 0,07 Cr u. 0,31 Mo, oder mit 0,38 C, 1,48 Ni, 1,04 Cr u. 0,29 Mo, oder mit 0,32 C, 4,4 Ni, 1,31 Cr u. 0,15 Mo, oder mit 0,96 C, 0,31 Ni, 1,29 Cr u. 0,04 Mo, die ohne u. mit 0,16–0,28% Pb

erschmolzen waren, wurden die Festigkeitseigg., einschließlich Dauerfestigkeit nach verschied. Wärmebehandlungen sowohl in Längs- als auch Querrichtung ermittelt. Die Wrkg. der Pb-Zusätze auf die Bearbeitbarkeit wurde beim Abdrehen, Sägen u. Bohren festgestellt. Es zeigte sich, daß die Pb-Zusätze im allg. nicht die n. Zugfestigkeit u. Kerbschlagzähigkeit weder in Längsrichtung noch in Querrichtung beeinflussen. Es besteht nur eine geringe Tendenz zu einer geringeren Zähigkeit u. Dehnung bei den Pb-Zusätzen. Eine Erniedrigung der Dauerfestigkeit, die mit Zunahme der Zugfestigkeit der Stähle größer wird, kann von den Pb-Zusätzen herrühren. Eine wesentliche Verbesserung in der Bearbeitbarkeit wurde für alte Stähle ermittelt. — Schrifttumsangaben. (J. Iron Steel Inst. 165. 257—67. Juli 1950. Sheffield, Brown-Firth Res. Labor.) HOCHSTEIN. 6410

L. D. Ssokolow, *Systematische Untersuchungen der Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit des Deformationswiderstandes bei einphasigen Metallen*. Auf Grund früherer Arbeiten des Vt., sowie in Auswertungen von Unterss. über den Verformungswiderstand von Pb, Sn, u. Cu bei verschied. Verformungsgeschwindigkeiten, Temp. u. Verformungsgraden wird eine doppelt logarithm. Abhängigkeit des Verformungswiderstandes σ von der Verformungsgeschwindigkeit v : $\lg \sigma = N \lg v$ aufgestellt, die im einzelnen erörtert u. in der die Abhängigkeit von N von der Temp. näher erläutert wird. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 839—41. 11/2. 1950.)

HOCHSTEIN. 6420

—, *Leichtmetalle in der Petroleum-Industrie*. Bei der Ölgewinnung werden Al-Rohre am Bohrkopf u. Al-Schöpfplöfel für nicht pumpfähiges versandetes Öl, für die Weiterleitung des Rohöles werden Al-Rohre wegen der Beständigkeit gegen S-Verbb. verwendet, ebenso Al-Pulver für Anstriche u. gespritzte Al-Überzüge. — Die Widerstandsfestigkeit der Legierungen macht sie für die Verlegung von Ölleitungen sehr geeignet u. gibt ihnen teilweise vor Stahl den Vorzug, z. B. gegenüber der Bodenkorrosion durch anaerobe Bakterien bei Sulfatgegenwart. In alkal. Böden ist jedoch Leichtmetall unbrauchbar. Als Legierungstypen werden Al-Mg-Si-Legierungen empfohlen. Die Rohre werden durch elektr. Schutzgasschweißung verbunden. Ferner werden behandelt: die Verwendung von Al-Legierungen in Raffinerien (bes. im Hinblick auf die dabei auftretenden Korrosionen), aufgespritzte Al-Überzüge, die Verwendung von Al für Kühlrohre u. Wärmeaustauscher, für Anstriche u. für Vorrattanks sowie die Verwendung von Al u. Mg für Öltransportvorrichtungen u. von Mg als kathed. Schutzmittel. (Lights Metals [London] 12. 131—33. März; 196—202. April; 284—89. Mai; 335—44. Juni; 372—81. Juli; 548—50. Okt.; 633—40. Nov. 1949.)

KATZ. 6442

D. M. Tschishikow, Je. I. Chasanow und A. G. Nikonow, *Über die Umsetzung von Magnesium mit Kohlenoxyd*. Für die möglichst vollständige Niederschlagung des metall. Mg, das durch Red. durch Erhitzen seiner O-Verbb. mit C bei Atmosphärendruck erhalten wird, ist schnelle Abkühlung unterhalb 300° unter gleichzeitiger maximaler Erniedrigung des Partialdrucks des im Gasgemisch enthaltenen CO erforderlich. Die Mitverwendung von Blei (als Kühlmittel) bei der Kondensation aus dem CO-haltigen Gasgemisch unter gleichzeitiger Verwendung von Gasen oder Flt. mit hoher Dampfspannung hat prakt. Interesse. Da durch Druckverminderung die Gleichgewichtstemp. der Red. von MgO durch C herabgesetzt u. die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydation des abgeschiedenen Metalls vermindert wird, so bietet die Ausführung der MgO-Red. bei vermindertem Druck Vorteile für die Praxis. Die Gleichgewichtstemp. der MgO-Red. durch C sind bei 0,1, 1, 10, 100, 300, 500 u. 760 mm: 1132(°), 1262, 1417, 1612, 1722, 1782 u. 1837. (Известия Академии Наук СССР, Отделение Технических Наук [Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. techn. Wiss.] 1949. 1493—1500. Okt.)

FÖRSTER. 6444

R. G. Wilkinson, *Einige neue Entwicklungen bei Magnesiumlegierungen*. Die Beta-Li-Legierungen zeichnen sich durch Zähigkeit, leichte Verarbeitbarkeit u. höheren Elastizitätsmodul aus. Ihre Eigg. lassen sich durch Zugaben von Ag, Cd, Al u. Zn verbessern, durch Ausscheidungshärtung lassen sie sich altern, ihre Kalthärtbarkeit ist gering, ebenso ihr Korrosionswiderstand. Eine Legierung mit 11,5(%) Li, 15 Cd u. 5 Ag besitzt nach Pressen u. Altern bei 65° in 24 Stdn. 32 kg/mm² Festigkeit u. 8% Dehnung. Das spezif. Gewicht einer Legierung mit 11,5 Li ist 1,4, durch Zugabe von Ag, Cd, Al u. Zn kann es auf 1,45—1,65 steigen. Elektron Z 5 Z mit 0,7 Zr u. 4,5 Zn hat gute stat. u. dynam. Festigkeitseigenschaften. ZRE 1 u. MCZ sind Legierungen, die neben 0,65 Zr u. 2,5 Zn bzw. nur 0,65 Zr noch 2,5 bzw. 3 seltene Erden enthalten. Sie eignen sich bes. für Beanspruchungen bei erhöhten Temperaturen. Bei Rohrleitungen aus Gußeisen u. Stahl wird Mg als anod. Schutz gegen Korrosion verwandt. Vorteil: hohe Potentialdifferenz unabhängig vom pH-Wert, keine Polarisation. (Metallurgia [Manchester] 41. 91—95. Dez. 1949. Magnesium Elektron, Ltd.)

STEIN. 6444

R. A. Hetzig, *Pulvermetallurgie, eine Übersicht über die Fortschritte im Jahre 1949*. Berichtet wird u. a. über die Herst. von Magneten von der Zus. MO-Fe₂O₃, wobei M ein

2wertiges Metall ist. Für Gasturbinen werden als möglicher Ersatz für die gegossenen u. geschmiedeten Teile metall-keram. Massen wie Al_2O_3 mit Ni, Co, Fe, Cr oder MgO-Ni, MgO-Co u. MgO-Ti genannt u. über ihre Bewährung berichtet. Eingegangen wird ferner auf die Herst. u. Verarbeitung hochschm. Metalle. — Zahlreiche Schrifttumsangaben. (Metallurgia [Manchester] 41. 88—90. Dez. 1949. Powder Metallurgy Limited.)

K. STEIN. 6474

V. E. Pullin, *Die Verwendung von Radon in der Technik der nicht-zerstörenden Werkstoffprüfung*. Zusammenfassender Bericht. (Welding 18. 166—69. April 1950.)

REUSSE. 6480

K. Minamiözi und H. Ökubo, *Beitrag über die Kerbwirkung von Metallen*. An Proben aus niedrig gekohltem Stahl, Spezialstahl u. Duraluminium wurde der Einfl. von gebohrten Löchern mit kleinen Durchmessern auf die Dauerfestigkeit untersucht. Eingeführt für die Beurteilung des Verf. der Werkstoffe wird das Verhältnis der Dauerfestigkeit der Proben ohne Löcher zu der Dauerfestigkeit von Proben mit Löchern (Spannungskonz.; Faktor k). Durch die Interess. wird nachgewiesen, daß bei kleinen Lochdurchmessern die klass. Elastizitätstheorie nicht mehr zur Erklärung der Untersuchungsergebnisse herangezogen werden kann, weil diese Theorie ein homogenes u. isotrop. Material voraussetzt, was in der Praxis nicht vorhanden ist. Es werden die Korrekturen für theoret. Berechnungen erörtert. (J. Franklin Inst. 249. 49—55. Jan. 1950. Sendai, Japan, Tohoku Univ.)

HOCHSTEIN. 6480

Ss. F. Jurjew, Ss. Je. Retschitzkaja und A. N. Mischurinski, *Universalmaschine für mikromechanische Prüfungen bei verschiedenen Temperaturen*. Beschrieben wird die Konstruktion einer Universalprüfmaschine mit Registriervorr. für kleine metall. Proben, mittels der die Proben bei Raumtemp. auf Zug- u. Biegefestigkeit u. bei hohen Temp. (elektr. Widerstandserhöhung) auf Zugfestigkeit hin untersucht werden können. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 70—77. Jan. 1950.)

HOCHSTEIN. 6480

Ch. N. Dementjew, *Vervollkommnete Maschine zur Verschleißprüfung von Materialien*. Beschrieben wird eine Maschine zur Prüfung von Materialien auf Verschleiß, die nach dem Prinzip von SAITZEW gebaut u. durch Verbesserung der dynamometr. u. selbsttätig schreibenden Vorr. vervollkommnet ist. Auf der Maschine lassen sich Verschleiß- u. Reibungsprüfungen von Metallen in beliebiger paarweiser Kombination der zu untersuchenden Werkstoffe, wie von Stahl, Gußeisen, Buntmetallen u. plast. Massen durchführen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 126. Jan. 1950. Rostow, Inst. für Ingenieure des Eisenbahntransports.)

HOCHSTEIN. 6480

Ja. B. Fridman und T. K. Silowa, *Zur Untersuchungsmethodik der inhomogenen plastischen Deformation mit Hilfe des Teilungsnetzes*. An Stelle der bisher zur Ermittlung von Materialverschiebungen verwendeten 90° -Verteilungsnetze wird bei der Unters. von plast. Verformungen die Verwendung von 45° -Verteilungsnetzen vorgeschlagen. Die mittels der Verteilungsnetze beim Walzen untersuchte bleibende Verdrehung von zylindr. Stäben zeigt, daß eine starke Vergrößerung der Verformung in der Nähe der Bruchstelle auch bei den größten bleibenden Verformungen nicht beobachtet wird, sondern nach der Bldg. des ersten Risses, d. h. im Verlauf der Zerstörung selbst auftritt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 62—69. Jan. 1950.)

HOCHSTEIN. 6480

M. M. Chruschtschow und M. A. Babitschew, *Methodik zur Bestimmung des normalen Elastizitätsmoduls bei Niederfrequenzschwingungen*. Unters. über die Methodik zur Best. des Elastizitätsmoduls von verschied. Materialien (unter ihnen auch von nichtmetall. Stoffen) unter Verwendung von Niederfrequenzschwingungen in einer Zweigpendelanlage. Das Verf. kann für Eisen, Metalle, Gußeisen, Holz u. plast. Massen angewendet werden, u. man kann an ein u. derselben Probe die Veränderung des Elastizitätsmoduls während der Alterung, Korrosion u. nach Erwärmung auf verschied. Temp. bestimmen. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 52—61. Jan. 1950. Inst. für Maschinenbaukunde der Akad. der Wiss. der UdSSR.)

HOCHSTEIN. 6480

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Robert Ben Booth, Springdale, und Earl Conrad Herkenhoff, Stamford, Conn., V. St. A., *Aufbereitung oxydischer Eisenerze* erfolgt durch Einw. einer Säure mit einer Dissoziationskonstante nicht erheblich unter 10^{-7} . Die Trübe wird flottiert in Anwesenheit eines Sammlers, der ein öllösl. Reaktionsprod. der H_2SO_4 mit Petroleum-KW-stoffen als überwiegenden Bestandteil enthält. Der Petroleum-KW-stoff kann auch mit einem niederen Paraffinalkohol gemischt sein. Es entstehen ein verhältnismäßig Fe-reiches Konzentrat u. Fe-arme Abgänge. (Can. P. 463 988 vom 26/11. 1943, ausg. 28/3. 1950. A. Prior. 5/4. 1943.)

HAUG. 6361

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Robert Ben Booth, Springdale, und Earl Conrad Herkenhoff, Stamford, Conn., V. St. A., *Schaumschwimm- aufbereitung von oxydischen Eisenerzen* erfolgt durch Behandlung mit einem Sammler in einer saueren

Substanz, deren Anion Bestandteil einer Säure ist mit einer Dissoziationskonstante von mindestens 10^{-7} u. deren Menge der Trübe einen pH -Wert von 1,5—5,5, bes. 2—3, verleiht. Die wirksamen Bestandteile des Sammlers haben mindestens eine O-haltige anorgan. Säuregruppe in einem organ. Mol, das mindestens genügend nichtaromat. Gruppen enthält, um dem Fe-Mineral u. Kollektor fettlös. Eigg. zu verleihen. Die Menge des Kollektors soll ausreichen zur Durchführung der Flotation. Die vorbehandelte Trübe wird auf Flotationsdichte verd. u. flotiert. Es bilden sich Fe-reiches Konzentrat u. Fe-arme Abgänge. (Can. P. 463 990 vom 8/4. 1944, ausg. 28/3. 1950. A. Prior. 5/4. 1943.) HAUG. 6363

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Earl Conrad Herkenhoff, Stamford, Conn., V. St. A., *Flotation geringwertiger, quarzhaltiger Eisenerze*. Das in üblicher Weise zerkleinerte u. angeschlämmte Erz (I) wird nach Zugabe eines anion. Sammlers (höhere Fett- oder Harzsäuren oder Tallöl oder deren Na-, K- oder NH_4 -Seifen) einer Schaumflotation (II) unterworfen. Der (fast nur aus Gangart bestehende) Rückstand wird verworfen, das an Fe-Erz angereicherte Schaumkonzentrat aber (in Abwesenheit einer Kation. Sammlers) mit Erdalkalihydroxyd versetzt u. anschließend (ohne Zusatz eines weiteren Sammlers) einer SiO_2 -Flotation (III) u. deren (Fe-haltiger) Rückstand nach Zugabe eines kation. Sammlers einer weiteren SiO_2 -Flotation (IV) unterworfen. Der nach IV verbleibende Rückstand ist das erstrebte Endprod. (Fe-Erzkonzentrat). Zur Erhöhung der Menge oder/u. Konz. des Endprod. können folgende Nachflotationen durchgeführt werden: Das durch II gewonnene Schaumkonzentrat wird (vor dem Versetzen mit Erdalkalihydroxyd) nachflotiert; der gangartreiche, Fe-arme Rückstand davon wird dem I zugefügt u. nur das Fe-reiche Schaumkonzentrat weiterverarbeitet. Der bei III anfallende SiO_2 -reiche, Fe-arme Schaum wird nicht verworfen, sondern nachflotiert; nur der dabei anfallende (fast Fe-freie) Schaum wird verworfen, der Fe-haltige Rückstand aber dem Rückstand von III zugefügt. Der bei IV anfallende SiO_2 -reiche, Fe-arme Schaum wird nicht verworfen, sondern nachflotiert; nur der dabei anfallende (Fe-freie) Schaum wird verworfen, der etwas Fe-haltige Rückstand dem I zugefügt. — Schema des Gesamtverfahrens. (Can. P. 465 962 vom 3/12. 1943, ausg. 20/6. 1950. A. Prior. 10/12. 1942.) SCHREINER. 6363

Essex Research Corp., Wilmington, Del., übert. von: Dominic J. Wynne, Baltimore, Md., V. St. A., *Entschwefelung von Roheisen* erfolgt in einem geschlossenen Behälter, in dem das fl. Roheisen mit einer vorzugsweise aus Kalk u. Flußspat bestehenden Entschwefelungsschlacke unter scharf reduzierenden Bedingungen behandelt wird. Mindestens durch die Hälfte des Eisen- u. Schlackenbades strömt ein Gas, z. B. von CO_2 befreites Hochofengichtgas, bei n. Druck oder höher. Es entsteht ein Partialdruck, der den Übergang des S vom Fe auf die Schlacke erleichtert. (Can. P. 463 181 vom 4/4. 1946, ausg. 14/2. 1950. A. Prior. 26/6. 1945.) HAUG. 6401

Gebr. Böhler & Co., Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Herstellung von schwefelarmem, schlackenfreiem Stahl* erfolgt mit Hilfe bas., zersetzter, fester Desoxydationsschlacke, die aus dem Betrieb von Lichtbogenöfen stammen kann u. z. B. aus 60(%) CaO , 15 CaF_2 , 15 SiO_2 u. Rest Al_2O_3 , MgO u. Metalloxyde besteht. Zweckmäßig wird die Schlacke in die Pflanze eingebracht, in die darauf der fl. Stahl gegossen wird. (Oe. P. 165 280 vom 8/1. 1946, ausg. 10/2. 1950. D. Prior. 21/2. 1944.) HAUG. 6409

Soc. An. des Hauts-Tourneaux de la Chiers, Paris, Frankreich, *Entphosphorung von Stahllegierungen*. Ätzalkalien, bes. $NaOH$ werden in fester kleinstückiger Form, z. B. als Blättchen, während des Gießens der fl. Stahllegierung in dem Raffinationsofen dem Gießstrahl mittels eines komprimierten Gases zugeführt. Das Verf. kann zur Entphosphorung von Thomasstahl oder zur Erzeugung von Ferromangan, Spiegeleisen oder Hämatit mit niederem P-Geh. dienen. Beispiel: In 12 t Thomasstahl mit 0,05—0,06% P werden beim Ausgießen aus der Gießpfanne in einen elektr. Raffinationsofen ca. 25 kg $NaOH$ mittels Preßluft mit einem Druck von 6 kg/cm^2 geblasen. Während des 4 Min. währenden Ausfließens sinkt der P-Geh. auf 0,013% u. der S-Geh. auf 0,038%. (Oe. P. 166 433 vom 13/5. 1947, ausg. 25/7. 1950. F. Prior. 3/10. u. 5/12. 1946.) HAUG. 6411

William Jessop & Sons, Ltd., übert. von: Donald Arthur Oliver und Geoffrey Thomas Harris, Sheffield, England. *Austenitische Stahllegierung* soll ein oder mehrere Metalle aus der Gruppe Nb, Ta, V und Zr in Mengen von 0,05—15(%) enthalten. Die Herst. kann im Vakuumofen erfolgen, in dem eine nichtoxydierende Atmosphäre aufrechterhalten wird. Die Zus. der Stähle liegt innerhalb folgender Grenzwerte: 0,08—1 C, 0,1—2 Si, 0,1—2 Mn, 5—30 Ni, 5—30 Cr, 0,05—10 W, 0,05—15 Nb, 0—15 Mo, 0—30 Co, 0—0,5 N, Rest Fe u. übliche Verunreinigungen. (Can. P. 465 543 vom 7/9. 1945, ausg. 30/5. 1950. E. Prior. 24/2. 1944.) HAUG. 6411

William Jessop & Sons, Ltd., übert. von: Donald Arthur Oliver und Geoffrey Thomas Harris, Sheffield, England, *Austenitischer Nickelchromstahl* enthält außer Nb u. V noch 30—50(%) Co. Er wird einer eutekt. Wärmebehandlung (Lösungsglühen) bei einer Temp.

von 20—150° unter dem beginnenden F. des Stahls unterzogen u. dann warmbearbeitet, d. h. plast. deformiert bei Temp. von 600—900°. Für die Zus. des Stahls ist folgendes Beispiel angegeben: 0,33 C, 0,54 Si, 0,42 Mn, 16 Ni, 19,1 Cr, 2,2 Mo, 2,03 Nb, 2,08 V, 42,30 Co, Rest Fe u. übliche Verunreinigungen. (Can. P. 465 544 vom 15/12. 1947, ausg. 30/5. 1950.) HAUG 6411

Schoeller-Bleckmann-Stahlwerke Akt.-Ges., Wien (Erfinder: Ludwig Grassinger, Ternitz, und Walther Aichholzer, Liegen, Steiermark), Österreich, *Stähle für Warmwerkzeuge, die der Einwirkung heißer Werkstücke ausgesetzt sind*, bestehen aus: 0,3—1,2(%) C, 3—14 Cr, 0,5—2 V, Rest Fe mit üblichen Verunreinigungen. Die Stähle sind frei von W, Mo u. Co. Trotzdem übertrifft ihre Festigkeit bei Temp. zwischen 450 u. 550° diejenige bekannter Cr-W-Stähle mit 1—3 Cr u. 4—15 W. Sie beträgt selbst bei 600° Anlaßtemp. noch über 120—150 kg/mm². (Oe. P. 166 432 vom 18/3. 1947, ausg. 25/7. 1950. D. Prior. 26/7. 1941.) HAUG 6411

Akomfina Akt.-Ges., Zürich, Schweiz, *Hitze- und säurebeständige Stahllegierung von hoher mechanischer Festigkeit* besteht aus 0,2—2,5(%) C, 1—30 Cr, 1—10 Cu, 0,1—4 Al, 1—6 Si, 0,1—10 Be u. Rest Fe, sowie den üblichen Verunreinigungen. Verwendet wird der Stahl zu Panzerungen, Blechen u. Drähten, die gegenüber Temperaturschwankungen wenig empfindlich sein müssen, z. B. für die Elektrotechnik. Glüh- u. Härtegefäße aus solchen Blechen werden nicht aufgekohlt u. geben an die Einsatzstücke C nicht ab. (Oe. P. 165 294 vom 12/12. 1947, ausg. 10/2. 1950. Schwz. Prior. 3/12. 1940.) HAUG 6411

Chicago Development Co., Chicago, übert. von: **Reginald S. Dean**, Washington, D. C., und **Clarence T. Anderson**, Pittsburgh, Pa., V. St. A., *Gehärtete Nichteisenlegierung* besteht im wesentlichen aus mindestens 10(%) Mn, 10 Ni u. Rest Cu. Sie wird durch Abschrecken von nicht wesentlich weniger als 900° u. Anlassen bei ca. 450° vergütet u. hat im gehärteten Zustand einen elektr. Widerstand, der nicht größer ist als $100 \cdot 10^{-6}$ Ohm/cm³. Er ist wesentlich geringer als im ungehärteten Zustand. — Diagramm. (Can. P. 463 166 vom 10/11. 1947, aus 14/2. 1950. A. Prior. 23/10. 1939.) HAUG 6411

Hudson Bay Mining and Smelting Co., Ltd., Winnipeg, übert. von: **Dinsmore Laurence Griffith** und **Mavis Jean Rankin**, Flin Flon, Can., *Entfernung von Nickel und Kobalt aus Zinkelektrolytlösungen*. Dem von Ni u. Co zu reinigenden Zn-Elektrolyten werden Zn-Staub (z. B. 5 g/Liter) u. kleine Mengen von lösl. Cu-, As- u. TI-Verbb. (1,4 g/Liter Cu als CuSO₄, 175 mg/Liter As₂O₃ in H₂SO₄ gelöst u. 25 mg/Liter TI als TI₂SO₄) zugesetzt. Nach einer Stde. bei 40° sind die Lsgg. prakt. frei von Ni u. Co. — Nach A. P. 2 509 917 werden dem Elektrolyten an Stelle von TI-Verbb., lösl. Pb-Verbb. (25—100 mg/Liter) zugesetzt. Nach einer Stde. enthält der Elektrolyt nur noch 3 (mg/Liter) Ni u. 1,8 Co. — Nach A. P. 2 509 918 werden an Stelle von TI- oder Pb-Verbb. dem Elektrolyten Ag-Verbb. (100 bis 500 mg/Liter Ag als Ag₂SO₄) zugesetzt. Auch hier sinkt der Geh. des Elektrolyten an Ni u. Co auf minimale Beträge ab. (A. PP. 2 509 916, 2 509 917 u. 2 509 918 vom 5/3. 1946, ausg. 30/5. 1950.) MARKHOFF. 6427

Hudson Bay Mining and Smelting Co., Ltd., Winnipeg, Manitoba, übert. von: **Dinsmore Laurence Griffith** und **Mavis Joan Bankin**, Flin Flon, Manitoba, Can., *Gewinnung von Kobalt aus Zinklaugen*, die bei der Zn-Elektrolyse benutzt werden, erfolgt durch Fällung mittels des gegenüber Co ca. 4—10fachen Gewichts an Sb. (Can. P. 464 183 vom 4/11. 1947, ausg. 4/4. 1950. A. Prior. 26/12. 1946.) HAUG 6427

Chase Brass & Copper Co., Inc., übert. von: **Maurice Leo Wood**, Waterbury, Conn., V. St. A., *Herstellung von aluminiumhaltigem Messing*. Der Herd eines elektr. Schmelzofens wird mit Cu, Zn u. Al₂O₃-haltigem Al beschickt u. in den darüber liegenden Teil des Ofens wird ein H₂-haltiges, reduzierendes Gas, das frei ist von S, O₂ u. Wasserdampf, eingeleitet. Dann werden die Metalle geschmolzen, wobei sie H₂ aufnehmen. Nun wird die Temp. der geschmolzenen Metalle über den F. der Legierung gesteigert, um Zn zu verdampfen, das über der übererhitzten Schmelze eine Wolke von Zn-Dampf bildet. Dauert die Überhitzung genügend lange, so wird der vorher absorbierte H₂ wieder frei u. durch eine Öffnung im Ofen abgeführt zusammen mit Wasserdampf, der sich durch die Vereinigung von H₂ u. O₂ entstanden bei der Red. des Al₂O₃ u. anderer Oxyde, die ursprünglich in den Metallen vorhanden waren, gebildet hat. (Can. P. 463 413 vom 26/3. 1945, ausg. 28/2. 1950. A. Prior. 20/6. 1944.) HAUG 6433

Chase Brass & Copper Co., Inc., Waterbury, Conn., übert. von: **Maurice Leon Wood**, **Donald Kelsey Crompton**, Marion, Conn., und **Paul Emil Petersen**, Waterbury, Conn., V. St. A., *Schmelzen von Messingspänen unter Rückgewinnung der darin enthaltenen Metalle in ununterbrochenem Arbeitsgange*. Durch Schmelzen u. Desoxydieren von Spänen wird zunächst ein Metallsumpf in dem Ofen gebildet, dem ununterbrochen von oben durch eine Leitung unter Luftabschluß Späne zugeführt werden. Die Temp. des fl. Bades ist so hoch,

daß Zn-Dämpfe entweichen, die unter Vorwärmung der neu eintretenden Späne kondensiert werden. Die Red. der Oxyde erfolgt mit Hilfe reduzierender Gase, die über der Schmelze in den Ofen eingeleitet werden u. im Gegenstrom zu den Abfällen den oberen Teil des Ofens durchziehen. — Zeichnung. (Can. P. 463 673 vom 10/2. 1947, ausg. 14/3. 1950.) HAUG. 6433

International Nickel Co. of Canada, Copper Cliff, übert. von: **Louis Secondo Renzoni**, Port Colborne, Ontario, Canada, *Elektrolytische Nickelherstellung*. Ni wird elektrolyt. aus einer wss. Lsg. mit pH 4—5 u. Gehh. an Ni-Ionen, Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} u. $B(OH)_3$ abgeschieden, u. zwar ohne wesentliche Cl-Entw. an der Anode, die von Cl-freier verd. H_2SO_4 umgeben u. in dieser nicht lösl. ist. Die Elektroden sind durch Diaphragmen u. einen Zwischenraum voneinander getrennt, durch den die den Elektrodenräumen stetig zugeführten Fl. langsam unter Mischung abfließen. — Zeichnungen. (Can. P. 463 573 vom 12/4. 1946, ausg. 7/3. 1950.) B. SCHMIDT. 6435

Thompson Products, Inc., Cleveland, übert. von: **Robert T. Banister**, Chesterland, O., V. St. A., *Schweißbare Nickellegierungen*, die als Werkstoff bei hohen Temp. in stark korrodierender Atmosphäre, z. B. in Verbrennungsgasen von mit $Pb(C_2H_5)_4$ versetzten Brennstoffen, geeignet sind, bestehen aus 45—65(%) Ni, 20—30 Cr, 6—15 Mo, 1,5—2,5 C, 0,001—0,06 Ca, 0,001—0,06 Zr, weniger als 0,75 Si, Rest Fe; bevorzugte Zus.: 53 Ni, 25 Cr, 9 Mo, 1,75 C, 0,01 bis maximal 0,06 Ca, 0,01 bis maximal 0,06 Zr, weniger als 0,75 Si, Rest Fe. (A. P. 2 503 608 vom 17/3. 1949, ausg. 11/4. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6435

Pacific Bridge Co., Del., übert. von: **Dmitri Vedensky**, Berkeley, Calif., V. St. A., *Elektrolytische Gewinnung von Chrom*, aus einer wss. Na-Chromatlg. mit einem pH von 4—7 an einer Hg-Kathode. Zur Aufrechterhaltung des pH wird Chromsäure zugesetzt. Aus dem gewonnenen Cr-Amalgam wird das Cr durch Dest. unter Fernhalten von O_2 gewonnen. In dem Elektrolyten etwa vorhandenes Va wird mit CaO als Ca-Vanadat in der Wärme gefällt u. durch Filtration abgetrennt. — Verfahrensschaubilder. (A. P. 2 504 095 vom 10/1. 1947 ausg. 11/4. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6437

Crimora Research & Development Corp., Crimora, Va., übert. von: **John Koster**, Washington, D. C., V. St. A., *Behandlung von Lösungen zur elektrolytischen Abscheidung von Mangan*. Zur Entfernung von Sulfidionen aus den $(NH_4)_2SO_4$ u. $MnSO_4$ enthaltenden Elektrolyten wird die Lsg. mit Luft durchgerührt, um die Sulfidionen im wesentlichen zu S zu oxydieren, dann mit akt. Kohle versetzt u. filtriert. Zur Abscheidung von α -Mn wird der Lsg. noch 0,05—0,25 g/Liter Na_3PO_3 zugesetzt. Die so behandelten Elektrolyte liefern mit guter Stromausbeute Mn von großer Reinheit. (A. P. 2 511 507 vom 13/2. 1946, ausg. 13/6. 1950.) MARKHOFF. 6437

Hanson-Van Winkle-Munning Co., Matawan, übert. von: **Myron Bradford, Diggin, Matawan, und Otto Kardos**, Atlantic Highlands, N. J., V. St. A., *Cadmiumelektrolyse*. Das Cd-Alkalicyanidbad enthält zusätzlich eine oder mehrere heterocycl. Oxyverb., z. B. Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol, Alkalifurylacrylat, Hämatin, Furoin, Furylnitroäthylen, lösl. kaust. Alkalifurrurolharz u. den Destillationsrückstand, der als Nebenprod. der Herst. von Tetrahydrofurfurylalkohol entsteht. Von diesen Zusatzstoffen werden ca. 1—20 g/Liter zugegeben. Ferner enthält das Cd-Cyanidbad 0,025—0,2 g/Liter Oxyäthylcellulose; außerdem können noch 0,09—0,25 g/Liter eines lösl. Ni-Salzes in dem Bad enthalten sein. (Can. P. 463 862 vom 2/6. 1948, ausg. 21/3. 1950. A. Prior. 7/6. 1947.) HAUG. 6441

Arenda Minerali Metalliferi Italiani, Non-ferrous metals and ferroalloys; statistics, 1949. Rome: A. M. M. I. 1949. (130 S. m. Tab.)

The British Iron and Steel Research Association, Report on the Bessemer Process. The Iron and Steel Inst. 1949. (Special Report Nr. 42) (80 S. m. 17 Abb.)

Theodor Rieken, Daß Schweißen der Leichtmetalle. 2., verb. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verl. 1949. (64 S. m. 156 Abb. u. 21 Tab.) gr 8° = Werkstattbücher f. Betriebsbeamte, Konstrukteure u. Facharbeiter. H. 85. DM 3,60.

P. Litherland Teed, A Series of Monographs on Metallic Materials Published. Vol. 1: The Properties of Metallic Materials at Low Temperatures. London: Chapman & Hall. 1950. s. 21,—.

—, Les Aciers et Speciaux Français. Paris: Fresh Fine and Special Steels Producers Association. (332 S.)

IX. Organische Industrie.

M. Ja. Kagan und Ss. D. Fridman, *Über die Ursachen der Passivität von Kupfer und Eisen bei der Hydrierreaktion des Benzols*. Vff. besprechen kurz das verschied. Verh. von Fe u. Cu gegenüber Pt, Pd u. Ni als Katalysatoren bei der Hydrierung von Bzl.; Fe u. Cu sind für die Benzolred. bei 150—250°, sowie für die Dehydrierung von Cyclohexan bei 270—320° passiv, sind aber bei der Hydrierung oder Dehydrierung von Cyclohexan

sehr aktiv. Als Hauptfaktor wird von Vff. die Energieschwelle angesehen, die bei der Chemisorption überwunden werden muß. Bei Bzl. muß bei der Chemisorption die eine Doppelbindung aufgelöst u. müssen 2 Bindungen Katalysator-C-Atom geschlossen werden, wobei die Resonanz im Ring verschwindet u. die restlichen 2 Doppelbindungen lokalisiert werden; diese Umgruppierung im Benzolmol. erfolgt unter zusätzlichem Verbrauch von ca. 34 cal gegenüber der Chemisorption des Olefinmoleküls. Fe u. Cu, die gegenüber Ni, Pt u. Pd geringere Aktivität besitzen, sind nicht instande, die Adsorption von Bzl. zu aktivieren u. somit auch die Hydrierung zu katalysieren; für die Hydrierung von Olefinen oder Cyclohexen sind sie aber noch genügend aktiv. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 697—99. 1/10. 1949. Lomonossow-Inst. für feine chem. Technologie.) V. FÜNER. 6600

H. H. Hodgson, F. Heyworth und E. R. Ward, *Überblick über die verschiedenen Methoden zur Darstellung aromatischer Nitroverbindungen mit Ausnahme der direkten Nitrierung*. Sammelref. mit 39 Zitaten. Indirekte Methoden: Diazotierung u. Desaminierung von Nitroaminen, Decarboxylierung von Nitrocarbonsäuren, Oxydation von Oximen u. Nitroso- u. Aminoverbb., Austausch der Diazo- gegen die Nitrogruppe, z. B. durch Zers. der Aryldiazoniumkobaltinitrite, ferner durch Darst. u. Zers. fester Aryldiazoniumsulfate. (J. Soc. Dyers Colourists 66. 229—31. April 1950. Huddersfield, Techn. Coll., u. Leicester, Coll. of Techn.) ZAHN. 6600

—, *Britischer Agar*. Brit. Agar wird jetzt in industriellem Maßstab aus *Gigartina stellata* u. *Chondrus crispus* gewonnen. Die gereinigten Algen werden mit einer 3% ig. Lsg. von Ca(OH)₂ heiß extrahiert. Der Auszug wird geklärt u. 2 Std. mit KOH unter Druck behandelt. Man neutralisiert mit HCl, entfärbt mit Kohle u. bringt das Prod. zur Trockne. — Der Agar enthält ca. 30% Elektrolyte. Er gibt haltbare neutrale Lsgg. u. liefert in 1% ig. Lsg. eine feste Gallerte. Anwendung in der Nahrungsmittelindustrie u. als bakteriolog. Nährboden. (Chemist and Druggist 153. 108—10. 28/1. 1950.)

HOTZEL. 6600

Karl Binder, *Pektingewinnung in der Brauerei*. Eigg., Verwendung u. Chemie des Pektins (I). Eignung von Brauereianlagen für die Herst. von I u. Angabe der Verfahrenstechnik. (Brauwissenschaft 1950. 129—34. Juni.) GRAU. 6600

Minnesota Mining & Mfg. Co., Saint Paul, Minn., übert. von: Joseph H. Simons, V. St. A., *Elektrochemische Herstellung von organischen Fluorverbindungen* in einer fl. HF-Lsg. unter Bldg. von freiem Fluor, welches auf die organ. Verb. einwirkt. Die organ. Verb. muß ein an C gebundenes freies, durch F ersetzbares H-Atom enthalten. (Can. P. 466 200 vom 14/8. 1946, ausg. 27/6. 1950.) M. F. MÜLLER. 6511

Creditanstalt-Bankverein (Erfinder: Iwan Morghen), Wien, Österreich, *Stabilisieren halogenhaltiger organischer Verbindungen*, wie sie bei der Chlorierung oder Sulfochlorierung organ. Stoffe erhalten werden, dad. gek., daß der z. B. bei einer Verarbeitung oder Verwendung dieser Stoffe sich abspaltende Halogenanteil durch H ersetzt wird. Man geht z. B. aus von den Umsetzungsprodd. der sulfochlorierten Stoffe mit O-, S- u. N-haltigen organ. Verbb., mit der Maßnahme, daß die halogenhaltigen organ. Stoffe mit H₂ in Ggw. geeigneter an sich bekannter Katalysatoren u. gegebenenfalls unter Zusatz von säurebindenden Mitteln behandelt werden. — Chloriertes Mineralöl mit 10% Cl-Geh., davon 4,2% verseifbar, wird hydriert, bis das verseifbare Chlor auf 1,1% abgesunken ist. Das erhaltene Öl wurde 15 Min. auf 200° erhitzt u. zeigte keine HCl-Abspaltung. (Oe. P. 166 331 vom 10/2. 1949, ausg. 10/7. 1950.) M. F. MÜLLER. 500

Standard Oil Development Co., Elizabeth, N. J., übert. von: Keith J. F. Dutton, Baytown, Tex., V. St. A., *Gewinnung von n-Pentan hoher Reinheit*. Das Ausgangsbenzin wird zunächst in einer 1. Stufe einer Reformierung in Ggw. von H₂ (Hydroformierung), vorzugsweise bei ca. 480—510°, ca. 12—17 at u. in Ggw. von Tonerde mit 1—20% MoO₃ als Katalysator, unterworfen, wobei im wesentlichen nur Dehydrierungs- u. Cyclisierungs-Rkk. auftreten. Dann fraktioniert man in einer 1. Kolonne unter Gewinnung einer zwischen ca. 95 u. 101° sd. Zwischenfraktion. Diese wird nochmals in Ggw. von H₂ reformiert, um letzte Reste von Methylcyclohexan in Toluol überzuführen. Dann wird in einer 2. Kolonne wiederum die Fraktion von 95—101° herausgeschnitten, zur Entfernung von Olefinen mit Säure raffiniert u. schließlich in einer 3. Fraktionierkolonne auf reines n-Heptan (über 95%) fraktioniert. — Zeichnung. (A. P. 2 494 335 vom 29/9. 1947, ausg. 10/1. 1950.) J. SCHMIDT. 510

Shell Development Co., San Francisco, übert. von: Seaver A. Ballard, Oakland, Harry de V. Finch, El Cerrito, und Elbert A. Peterson, Berkeley, Calif., V. St. A., *Herstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus ungesättigten Ketonen*. Ungesätt. Ketone

mit mindestens 6 C-Atomen der allg. Formel $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ R \end{matrix} - \overset{\overset{R}{|}}{C} - CO - R$, worin R organ. Radikale

bedeuten, werden mit nicht-tert. Alkoholen in der Dampfphase mit H-übertragenden Kontakten behandelt. Man erhält *Diene*. Als Ausgangsketone sind genannt: Mesityloxyd, Homomesityloxyd, Isopropylisopropenyl-, Butylisopropenyl-, Isobutylisopropenyl-, Äthylisopropenylketon, Isophoron, 2-Cyclohexen-1-on, 2-Methyl-2-cyclopenten-1-on, 3-Äthyl-, 2,3-Dimethyl-2-cyclohexen-1-on, 2-Isopropyliden-1-cyclohexanon, 1-Acetyl-1-cyclohexen, 1-Acetyl-2-methyl-1-cyclohexen, Diisopropenyl-, Allylvinylketon, 4-Isopropenyl-2-cyclohexen-1-on, 3-Isopropenyl-4-äthyl-2-cyclohexen-1-on. Als alkoh. Komponente der Rk. kommen in Betracht z. B. A., Propyl-, Isopropylalkohol (I), prim. u. sek. Butylalkohole, Allyl-, Methylvinyl-, Benzylalkohol, Diphenyl-, Benzylcarbinol, Cyclohexanol. Bevorzugte Katalysatoren sind solche auf Tonerdebasis, bes. mit Cr₂O₃ oder Oxyden von Fe, Be, Zn, Ca, MgO oder Cu als Aktivatoren. Das Verhältnis von Alkohol zu ungesätt. Keton soll 2—12:1, bes. 4—11:1 betragen. Z. B. werden I u. Mesityloxyd über Al₂O₃ mit Cr₂O₃ aktiviert bei 271° umgesetzt, Ausbeute an *Methylpentaadien* 75%. Weitere Beispiele für die Umsetzung von Isophoron mit A. zu *Trimethylcyclohexadienen*; von Methylisopropenylketon mit I zu *Isopren*, von α-Äthyl-β-propylketon u. I zu *Äthylhexadienen* u. von Homomesityloxyd u. sek. Butylalkohol zu *Octadienen*. (A. P. 2 492 956 vom 1/10. 1946, ausg. 3/1. 1950.) J. SCHMIDT 520

Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, übert. von: **William C. Offutt**, Oakmont, Pa., V. St. A., *Herstellung von Isobutylene*. Zur Herst. von reinem Isobutylene (I) wird zunächst aus KW-stoffgasen, die I neben Butan u. n-Butylenen enthalten, I durch selektive Polymerisation mit 60—70% ig. H₂SO₄ bei 100° zu *Diisobutylene* polymerisiert, dieses dann abgetrennt u. über Katalysatoren wieder zu I aufgespalten. Diese Aufspaltung wird über einem synthet. Al-Silicatkontakt durchgeführt, der bei 315—350° u. einem Durchsatz von 0,8 Liter fl. Diisobutylene je Vol. Kontakt u. Stde. zersetzt. Der synthet. Spaltkontakt soll eine Spaltaktivität von 28—30 aufweisen, d. h. er soll bei der Spaltung von East Texas-Gasöl bei 425° u. einem Durchsatz von 1,5 Liter Gasöl je Stde. über 200 cm³ Kontakt u. einer Kreislaufbehandlung von 10 Min. 28—30% Bzn. mit End-Kp. 205° geben. (A. P. 2 498 999 vom 26/5. 1947, ausg. 28/2. 1950.) J. SCHMIDT 520

Standard Oil Development Co., übert. von: **Clellie T. Steele** und **Ernest A. Epps jr.**, Baton Rouge, La., V. St. A., *Gewinnung von Isobutylene (I)*. Zur Gewinnung von reinem I extrahiert man eine Butanfraktion von KW-stoffen, die neben Butan Isobutan, I, Buten-(1), Buten-(2) u. geringe Mengen C₃- u. C₅-KW-stoffe enthält, mit einer 55—70% ig., bes. 60—70% ig., H₂SO₄ bei 15—40°. Hierbei wird vorwiegend I extrahiert. Die Verunreinigungen an anderen KW-stoffen in der H₂SO₄ betragen 0,6—1,5% u. bestehen vorwiegend aus rein physikal. mitgerissenen Butenen, die aus dem Extrakt durch vorsichtige Dest. mit Wasserdampf abgetrieben werden. Hierdurch wird die Menge der Verunreinigungen auf 0,1% oder tiefer herabgesetzt. — Zeichnung. (A. P. 2 497 191 vom 20/12. 1946, ausg. 14/2. 1950.) J. SCHMIDT 520

H. D. Roosen Co., Inc., Brooklyn, N. Y., übert. von: **Isidor M. Bernstein** und **Herman J. Lawson**, V. St. A., *Entfernung der gelbildenden Bestandteile aus den rohen festen Polyätherverbindungen des Pentaerythrits*, welche als Nebenprod. bei der Herst. von Pentaerythrit anfallen. Das Rohprod. wird mit einem angesäuerten Lösungsm., z. B. mit verd. wss. HCl, behandelt, wodurch die gelbildenden Stoffe herausgelöst werden. Die Lsg. wird abgetrennt u. es bleiben die unlösl. Polyätherverb. zurück. (Can. P. 465 413 vom 16/9. 1943, ausg. 23/5. 1950.) M. F. MÜLLER 580

General Aniline & Film Corp., New York, N. Y., übert. von: **Henry Theron Thompson**, Easton, Pa., V. St. A., *Herstellung von Vinyläthern* der allg. Formel CH₂=CH—O—(CH₂)_n—O—C(R)(R')—O-Alkyl, worin R. u. R' = H oder ein KW-stoffrest ist. n ist > 1. Genannt ist der *Vinylmethoxymethoxyäthyläther*. (Can. P. 466 835 vom 15/11. 1945, ausg. 25/7. 1950. A. Prior. 23/12. 1944.) M. F. MÜLLER 580

Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., übert. von: **David C. Hull**, Kingsport, Tenn., V. St. A., *Oxydation von Äthern zu Carbonsäuren*. Äther der allg. Formel R—O—R' (R u. R' = Alkyl, Aralkyl) werden in Ggw. eines carbon-sauren Metalles u. eines Aldehydes mit einem oxydierenden Gas zu den entsprechenden Carbonsäuren bei 10—150° in fl. Phase oxydiert. Beispiele: Zu einer 3% ig. Co-Acetatlg. in Essigsäure gibt man in einer besonderen App. (Zeichnung) eine kleine Menge Acetaldehyd u. leitet bei 60° Luft durch die Lsg., wodurch der Katalysator aktiviert wird u. die Farbe der Lsg. von rosa nach grün umschlägt; dann leitet man je Stde. 21 (lbs.) Diäthyläther u. 29 Acetaldehyd u. schließlich noch 130 Eisessig in die Lsg., um die Säurekonz. der Mischung auf 80—85% oder höher zu halten. Unter diesen Bedingungen werden 32,2% Diäthyläther in *Essigsäure* umgewandelt. — Weiter werden oxydiert Di-n-propyläther zu *Propionsäure*. — Di-n-

butyläther zu Essig-, Propion- u. Buttersäure. — Acetaldehyddiäthylacetal zu Essigsäure. — Dibenzyläther zu Benzoesäure. (A. P. 2 497 889 vom 26/3. 1948, ausg. 21/2. 1950.)
KRAUSS. 810

B. F. Goodrich Co., Thomas L. Gresham und Forrest W. Shaver, V. St. A., Herstellung von in β -Stellung halogenierten Säurehalogeniden aus einem β -Lacton durch Umsetzung mit einem Säurehalogenid einer anorgan. Säure, wie Thionylchlorid, SO_2Cl_2 , PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 . — β)Propiolacton u. SOCl_2 geben unter starker Kühlung mit CO_2 -Schnee u. Aceton als Kühlmittel bei tropfenweiser Zugabe das β -Chlorpropionsäurechlorid. — Dasselbe gelingt auch mit eier Lsg. von PCl_5 in CCl_4 . — Weitere β -Lactone als Ausgangsstoffe sind z. B. β -Butyrolacton, α -Methylpropiolacton, β -Isovalerolacton. — Die erhaltenen Säurehalogenide werden als Zwischenprodd. in der organ. Synth. verwendet. (F. P. 957 003 vom 9/12. 1947, ausg. 10/2. 1950. A. Prior. 30/6. 1945.)

M. F. MÜLLER. 810

Mallinckrodt Chemical Works, St. Louis, Mo., übert. von: Vernon H. Wallingford und August H. Homeyer, V. St. A., Gleichzeitige Carbalkoxylierung und Metallsalzbildung der Methylengruppen von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{R}''$, worin R gleich H oder ein einwertiger KW-stoffrest u. R'' ein direkt an C oder an O gebundener KW-stoffrest ist. Die Ausgangsverb. wird mit einem wasser- u. alkoholfreien Alkalialkoholat u. mit einem großen Überschuß eines Dialkylcarbonats erhitzt. Dabei werden die beiden H-Atome der CH_2 -Gruppe durch die Carbalkoxygruppe u. durch ein Alkalimetall ersetzt. — Als Ausgangsstoffe dienen z. B. Fettsäureester, wie Äthylstearat oder -caproat. Diese werden z. B. mit Alkalialkoholat, wie Na-Äthylat, u. Diäthylcarbonat erhitzt, wobei der bei der Rk. freiwerdende A. ununterbrochen abdestilliert. (Can. P. 465 391 vom 24/2. 1943, ausg. 23/5. 1950. A. Prior. 30/7. 1942.) M. F. MÜLLER. 810

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Glenn Purcell, Hilsdale, N. J., und Douglas C. Hausch, Jackson Heights, N. Y., V. St. A., Herstellung von Xylole. Man geht von einer KW-stofffraktion aus, die Cyclohexane enthält. Diese Fraktion wird in einer 1. Kolonne von unter 115° sd. Anteilen befreit, worauf in einer 2. Kolonne aus dem Rückstand der 1. Kolonne eine Kopffraktion von einem Siedebereich von ca. $115-130^\circ$ abgetrieben wird. Diese wird katalyt. dehydriert, dann in einer 4. Kolonne von unter 125° sd. Anteilen befreit, die gegebenenfalls auch in die Dehydrierzone zurückgeleitet werden können. Der Rückstand der 3. Kolonne wird in einer 4. Kolonne in eine Kopffraktion mit Siedebereich ca. $125-150^\circ$ u. einen höherstd. Rückstand zerlegt, der abgezogen wird. Die Kopffraktion der 4. Kolonne wird in einer 5. Kolonne mit Phenol, das auch 2-10% W. enthalten kann, zur Extraktion der Xylole nach dem Gegenstromprinzip verwendet. Aus dem Extrakt werden die Xylole in einer 6. Kolonne abgetrieben u. das Phenol wird zur Extraktionskolonne zurückgeleitet. Man kann auch von Ausgangsstoffen, die Dimethylcyclohexane enthalten, ausgehen. Die Dehydrierung wird zwischen ca. 425 u. 565° u. bis zu 70 at, vorzugsweise über Oxyden oder Sulfiden der 2., 4., 5., 6. oder 8. Gruppe des period. Syst., durchgeführt. — Zeichnungen. (A. P. 2 496 253 vom 20/5. 1947, ausg. 31/1. 1950.) J. SCHMIDT. 1010

Monsanto Chemical Co., St. Louis, Mo., übert. von: Herbert E. Morris, La Marque, und Drue M. Evans, Texas City, Tex., V. St. A., Herstellung von Äthylbenzol. Bei der Herst. von I aus Bzl. u. C_2H_4 in Ggw. von FRIEDEL-CRAFTSschen Katalysatoren ist es notwendig, das Bzl. vorher möglichst weitgehend zu trocknen. Diese Vorbehandlung erfolgt durch Waschen des Frischbenzols mit ausgebrauchtem Katalysatorschlamm. Hierbei wird neben der Trocknung eine Abgabe von aktivierenden Stoffen, wie HCl, aus dem Kontaktschlamm an das Bzl. erzielt. Ferner wird bei der Herst. von I das als Nebenprod. anfallende Gemisch von Polyäthylbenzolen durch Umsetzen mit weiterem Bzl. auf I aufgearbeitet. Hierbei stören die in den Polyäthylbenzolen enthaltenen teerartigen Stoffe, da sie den Kontakt vergiften. Auch hier führt eine voraufgehende Wäsche mit ausgebrauchtem AlCl_3 -KW-stoff-Schlamm zu einer wirksamen Teerabscheidung, so daß die Ausbeute an I in der Dealkylierungszone sogar noch besser ist, als wenn die Teerstoffe aus den Polyäthylbenzolen durch Dest. abgetrennt werden. Die Alkylierung wird vorteilhaft bei $80-150^\circ$ u. die Dealkylierung bei $90-150^\circ$ durchgeführt. Die Rohprodd. beider Zonen brauchen nur in Bzl., I u. rohe Polyäthylbenzole fraktioniert zu werden, wobei die letztgenannten zur Dealkylierung zurückgehen. — Zeichnung. (A. P. 2 498 567 vom 14/11. 1946, ausg. 21/2. 1950.) J. SCHMIDT. 1010

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: Reginald Thomas Foster, Birkenhead, England, Monochlorkresole werden durch Einleiten von Cl_2 in geschmolzenes o- oder p-Kresol (I) in Abwesenheit eines Katalysators bei $80-100^\circ$ erhalten, wenn auf 1 Mol I 0,9-1,2 Atome Chlor zugeführt werden. — 198 Teile o-I werden bei 55° $1\frac{1}{4}$ Stdn. bis zur Gewichtsaufnahme von 66 (Teilen) chloriert u. das Reaktionsgemisch wird durch Dest. bei 110 mm in folgende Fraktionen zerlegt: 1. $120-130^\circ$; 2. $130-153^\circ$: Gemisch aus

4- u. 6-Chlor-o-I, F. 10°; 3. 153—162°: rohes 4-Chlor-o-I vom F. 35° u. Rückstand. — In 200 p-I werden bei bis auf 100° steigender Temp. 70 Cl₂ eingeleitet (= 1,1 Cl₂ je Mol I). Fraktionierung bei 18 mm u. 92—103° ergibt: 164 Hauptfraktion u. 101 Rückstand. Redest. der ersteren bei 760 mm liefert bei 198—203° 125 2-Chlor-p-I u. 83 Rückstand. — 2 weitere Beispiele. (A. P. 2 494 993 vom 25/7. 1945, ausg. 17/1. 1950. E. Prior. 21/4. 1943.)

MÜLLER-MEININGEN. 1020

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Glen Miller Smyth, Plainfield, und Albert Edward Moran, Sommerville, N. J., V. St. A., Anthrachinon (I) aus Phthalsäureanhydrid (II) u. Bzl. nach FRIEDEL-CROFTS. Die Umsetzung erfolgt unter wasserfreien Bedingungen, so daß man den o-Benzoylbenzoesäure-AlCl₃-Komplex nach Entfernung des HCl u. des nicht umgesetzten Bzl. als freifließendes Pulver erhält. Der Ring-schluß zum I erfolgt ebenfalls unter wasserfreien Bedingungen mit 0,9—1,3 (Teilen) 5—20% ig. Oleum bei 105—150°, wobei nach Entfernung der entstandenen Nebenprod. ebenfalls eine freifließende Mischung erhalten wird. Beispiel: 320 (Teile) AlCl₃ u. 180 II werden gemischt, dann fügt man 310 Bzl. zu, dest. das Bzl. ab, wodurch man 550 eines trockenen Pulvers erhält, das mit 505 20% ig. Oleum, das stufenweise zugesetzt wird, auf 90° erwärmt wird, wobei die Temp. auf 110° steigt. Nach Beendigung der HCl-Entw. erhält man ein freifließendes Pulver, das in 3000 W. gegeben wird. Die Suspension wird filtriert u. mit warmem W. gewaschen. Weitere 4 Ausführungsbeispiele unter verschied. Reaktionsbedingungen. — Tabellen. (A. P. 2 496 894 vom 26/2. 1947, ausg. 7/2. 1950.)

KRAUSS. 2800

Buffalo Electric-Chemical Co., Inc., Tonawanda, übert. von: Lynn H. Dawsey, Robert R. Umhoefer und Carl K. Muehlhauser, Kenmore, N. Y., V. St. A., Tetrahydroanthrachinon (I) u. dessen Alkylderivv. erhält man durch Hydrierung von Anthrachinon (II) u. dessen Alkylderivv. unter einem H₂-Druck von 1—3 at bei 20—75° in Ggw. eines porigen Ni-Katalysators u. eines Lösungsm. (Dioxan, Tetralin, Dekalin, Dibutylsebacat). Beispiele: 100 (g) II u. 10 eines porigen Ni-Katalysators (erhalten aus einer Al-Ni-Legierung durch Behandeln mit NaOH) in 500 cm³ Dioxan werden mit H₂ unter Atmosphärendruck auf 65° erhitzt, bis 3 Moll. H₂ aufgenommen sind. Die leicht fluoreszierende Lsg. wird filtriert u. das Tetrahydroanthrachinon zum I mittels Durchleiten von Luft oxydiert, wobei die Farbe von orange nach gelb umschlägt; dann erhitzt man die Lsg., verd. mit W., bis zur Trübung u. kühlt ab, wobei sich I ausscheidet, F. 158,5—159,5°, nach dem Umkristallisieren, F. 159,5—160,5°; Ausbeute 87—85%. — 2-Äthyltetrahydroanthrachinon, F. 170—171°. — 2-Methyltetrahydroanthrachinon, F. 175—176°. — Verwendung zur Herst. von H₂O₂. (A. P. 2 495 229 vom 13/3. 1947, ausg. 24/1. 1950.)

KRAUSS. 2800

Buffalo Electro-Chemical Co., Inc., Tonawanda, übert. von: Robert R. Umhoefer, Kenmore, N. Y., V. St. A., 2-Phenylanthrachinon (I) erhält man durch Umsetzen von 2-(4-Phenylbenzoyl)-benzoesäure (II) mit konz. H₂SO₄ zu I-Sulfonsäure; die Sulfonsäuregruppe wird dann mit Mineralsäuren bei 200—300° abgespalten. Beispiel: 20 (g) II werden mit 100 95% ig. H₂SO₄ 2 Stdn. auf 125° erhitzt. Zur gekühlten Mischung gibt man 250 W. u. 0,5 HgSO₄ u. erhitzt im Druckgefäß bei 550 lbs. 29 Stdn.; dann löst man das Prod. in Bzl., wäscht mehrmals mit verd. Alkali, filtriert über akt. Al₂O₃ u. erhält nach dem Verjagen des Bzl. 9,7 gelbes I, F. 158—159°. Weitere Beispiele. Verwendung als Zwischenprod. für Farbstoffe u. als Reduktionsprod. zur Herst. von H₂O₂. (A. P. 2 499 702 vom 14/3. 1947, ausg. 7/3. 1950.)

KRAUSS. 2800

American Cyanamid Co., New York, N. Y., übert. von: Mario Scalera, Somerville, N. J., V. St. A., 1-Chlor-2-carboxyanthrachinon (I). Man setzt 1-Nitro-2-carboxyanthrachinon (II) mit einem Alkalisulfit (Na₂SO₃) bei erhöhter Temp. in wss. Lsg. zu 1-Sulfo-2-carboxyanthrachinon (III) um, das dann mit einem in W. lösl. Chlorid u. Chlorat (NaCl + Na-Chlorat) bei erhöhter Temp. zu I oxydiert wird. Beispiel: 29,7 (Teile) II (hergestellt durch Oxydation von 1-Nitro-2-methylanthrachinon mit Bichromat in H₂SO₄) werden in 400 W. mit 5,6 Na₂CO₃ auf 60° erwärmt, wobei 37,8 Na₂SO₃ zugefügt werden, dann erhitzt man 10 Stdn. unter Rückfluß, fügt 50 98% ig. H₂SO₄ zu u. erhält beim Abkühlen das Na-Salz von III. 35 dieses Salzes gibt man in 400 W. u. fügt 120 konz. HCl zu, erhitzt dann zum Sieden u. fügt innerhalb 4 Stdn. 21 Na-Chlorat in W. zu, wobei sich I in citronengelben Kristallen abscheidet, u. erhitzt noch weitere 4 Stdn.; Ausbeute fast quantitativ, F. 271—272° (nach bisherigen Verff. F. 250—260°). Zwischenprod. zur Herst. von Anthrachinonaeridonen. (A. P. 2 499 003 vom 2/1. 1946, ausg. 28/2. 1950.)

KRAUSS. 2800

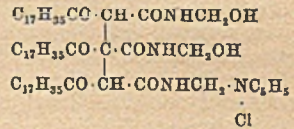
Wm. S. Merrell Co., Cincinnati, O., übert. von: Gerrit John Van Zoeren, Holland, Mich., V. St. A., Thienylamine der allg. Formel Th—CRR₁—CR₂H—NR₃R₄, worin Th = Thienyl, R, R₂, R₃ u. R₄ = H oder Alkyl, R₁ = H, Alkyl oder —OH bedeuten u. die Zahl der C-Atome der an den Thienylkern gebundenen Seitenkette nicht mehr als 10 betragen soll, erhält man aus 2-Halogenthiofphen durch Überführung in eine entsprechende

GRIGNARD-Verb., Umsetzen derselben mit aliphat. Ketonen u. Aminieren der erhaltenen Thienylketone. Als auf diese Weise herstellbare Verb. wird genannt: β -2-Thienyl- α -methyl- α -aminoäthan. (Can. P. 463 207 vom 17/1. 1945, ausg. 14/2. 1950.) GANZLIN. 3071

X. Färberei. Organische Farbstoffe

Ernst K. H. Schmidt, *Natriumalginat*. Na-Alginat wird in der Druckerei als Verdickungsmittel für Rapidogengrundfarbstoffe, als Schlichte- u. Appreturmittel verwendet. In diesem Zusammenhang werden kurz die chem. Zus. des Na-Alginats, dessen Lösungsverhältnisse u. Viscosität, der Temperatureinfl. sowie die Metallverb. der Alginsäure, die Säureeinw., die Lagerung u. die Konservierung behandelt. (Vgl. auch C. 1950. II. 109.) (Textil-Praxis 5. 446. Juli 1950. Hamburg.) P. ECKERT. 7006

—, *Neuere Fortschritte hinsichtlich der Fixierung von Pigmenten auf Textilien*. Zur Fixierung von Farbstoffpigmenten beim Textildruck werden dem Velan ähnliche Verb. beschrieben. Genannt werden: Äthylon-1.2-bis-(carbamato-methylpyridinium)-dichlorid u. eine Verb. der nebenst. Konstitution. Genaue Angaben über die Verwendung dieser Hilfsmittel (Arbeitsvorschriften) für den Druck werden gegeben. (Text. Recorder 68. 75—76. Juni 1950.) P. ECKERT. 7006



—, *Das Abziehen von gefärbten Textilien*. Nach kurzen Ausführungen über die Forderungen, die an ein Abziehmittel zu stellen sind, werden als geeignete Mittel dieser Art *Decroline*, ein unlösl. bas. Zinkformaldehydsulfoxylat, *Rongalit C*, wasserlösl. Salz des Na-Formaldehydsulfoxylats, *Redusol Z*, wasserlösl. neutrales Zinkformaldehydsulfoxylat, angeführt. Die speziellen Anwendungsgebiete dieser Sulfoxylate sowie die Art ihrer Anwendung (Arbeitsvorschriften) werden behandelt. Eingegangen wird ferner auf die färber. Eigg. u. das Verh. der abgezogenen Textilien beim Wiederauffärben. (Text. Manufacturer 76. 301—02. Juni 1950.) P. ECKERT. 7006

E. Smith, *Das Färben von Stückware aus wiedergewonnenen Fasern*. In Lumpen können heute bis zu 50% Chemiefasern enthalten sein, die zusammen mit Baumwolle u. Naturseide in 6 Gruppen eingeteilt werden. Einteilungsprinzip sind die Möglichkeiten für eine Entfernung aus dem Fasergemisch, z. B. durch Carbonisation, u. das färber. Verhalten. Das Färben von Nylon-Wolle-Gemischen wurde eingehend untersucht (Abhängigkeit der Färbung vom %-Geh. an Nylon, der Konz. des Farbstoffes u. der Hilfsmittel, Temp., Zeit). Sollen leichte Töne (ca. 1% Farbaufnahme) erzielt werden, so eignen sich Disulfonsäurefarbstoffe bes. gut. Modetöne lassen sich durch eine Kombination von Neolanorange G, Neolanrot REG u. Neolan grün erhalten. Vt. empfiehlt eine Modifizierung des Nachchromierverf. für die Färbung von Mischgeweben aus Nylon u. Wolle mit Chromfarbstoffen. Acetatseidenfarbstoffe eignen sich nicht für Ton-in-Ton-Färbungen von Mischgeweben. (J. Textile Inst. 41. P 208—18. Mai 1950.) ZAHN. 7020

W. Rudolph, *Aus der Entwicklung der Kettbaumfärberei*. Kurze Beschreibung der Vorbereitung der Kettbäume u. des Färbens auf verschied. Apparaturen unter besonderer Berücksichtigung der prakt. Erfordernisse. (Textil-Praxis 5. 434—36. Juli 1950. Neustadt/Haardt.) P. ECKERT. 7020

Günter Wefers, *Die Drucktechnik und ihr Einfluß auf die Mustergestaltung*. (Textil-Praxis 5. 437—38. Juli 1950.) P. ECKERT. 7022

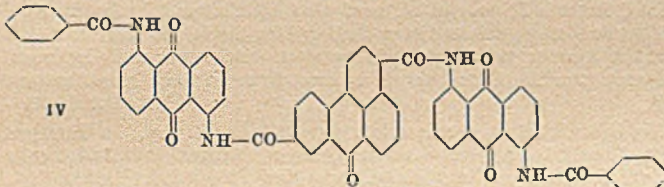
L. W. Kooy, *Fluoreszierende Farbstoffe und optische Bleichmittel*. (Vgl. C. 1950. I. 792.) „Echte“ Fluoreszenz liegt vor, wenn die Frequenz des absorbierten Lichtes sich von der der emittierten Strahlung unterscheidet. Fluoreszierende Farbstoffe werden seit ca. 10 Jahren verwendet, um Gewebe im UV-Licht sichtbar zu machen, oder um ihnen im Tageslicht einen glänzenden Farbton zu verleihen. Ein Farbton ist um so heller, je stärker einige Teile des Spektr. absorbiert u. andere Teile reflektiert werden. Ein blauer Farbton wird z. B. heller, wenn man die Reflexion des blauen Lichtes erhöht, ohne die Absorption der roten Strahlen zu vermindern. Diese Wrkg. erzielt ein fluoreszierender Farbstoff, der im blauen Teil des Spektr. stark fluoresciert, u. in diesem Gebiet nicht, wohl aber in dem im Tageslicht enthaltenen UV-Licht absorbierend wirkt. Das Maß der Fluoreszenz gelöster fluoreszierender Stoffe nimmt mit deren Konz. bis zu einem Höchstwert zu, um dann wieder abzunehmen. Außer durch die Konz. wird die Stärke der Fluoreszenz durch die Faserart u. die Anwesenheit anderer Farbstoffe beeinflusst. Es werden eine Absorptions- u. Emissionskurve je eines Farbstoffes wiedergegeben, wobei die Farbe des Fluoreszenzlichtes abhängig oder ziemlich unabhängig von der Konz. ist. — Das neuerdings als Ersatz für Wäscheblau dem Seifenpulver beigemengte „akt. Weiß“ besteht aus farblosen, blau fluoreszierenden Farbstoffen, die UV-Strahlen absorbieren u. blaue

Strahlen emittieren. Wäscheblau vermindert die totale Reflexion sichtbarer Strahlen; opt. Bleichmittel erhöhen sie. Als erstes opt. oder Fluoreszenzbleichmittel ist Äsculin, das Glucosid von 6.7-Dioxycumarin bekannt; es ist weder wasch- noch lichtecht. Eine Affinität zur Textilfaser weisen auf: 4.4'-Dibenzoylaminostilben-2.2'-disulfosäure, *Blancophor B*, das man durch Kondensation von 4.4'-Diaminostilben-2.2'-disulfosäure mit Phenylisocyanat u. Cyanurchlorid erhält u. ziemlich wasch- u. lichtecht ist, *Blancophor WT*, das Na-Salz der Diphenylimidazolondisulfosäure u. einige andere Verb., wie Tinopal BV u. Uvitex RS u. WS. (Chem. Weekbl. 46. 2—5. 7/1. 1950. Delft, N. V. Ned. Verf.-en Chem. Fabriek; Labor.)

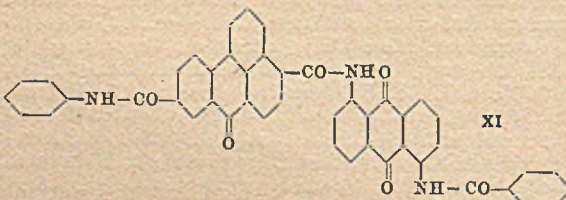
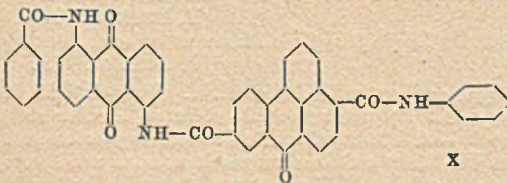
WESLY. 7028

Ciba Ltd., übert. von: Theodor Holbro, Basel, Paul Sutter, Binningen, und Walter Kern, Sissach, Schweiz, *Benzanthrondicarbonsäureverbindungen*. Durch Kondensation von Benzanthrondicarbonsäuren, die keine inneren Anhydride zu bilden vermögen, mit einem oder mehreren Aminen erhält man wertvolle Küpenfarbstoffe für die tier., bes. aber für die pflanzliche Faser sowie für Fasern aus regenerierter Cellulose u. für Superpolyamide. Bes. wertvoll sind die nach dem Verf. erhaltenen gelben Farbstoffe. Die Färbungen u. Drucke zeichnen sich durch gute Wasch-, Chlor- u. Alkalikochechtheit aus. Die Farbstoffe können in üblicher Weise in ihre Leukoester übergeführt werden. — 15,9 (Gewichtsteile) *Benzanthron-6-Bz1-dicarbonsäure* (I) (gelbes Pulver, F. 390° unter Zers., erhältlich durch Hydrolyse von 6-Bz1-Dicyanobenzanthron) führt man durch Erhitzen mit Thionylchlorid in das I-Chlorid (II) (blaßgelbe Kristalle, F. 215°) über, versetzt bei 150° mit 34,2 *1-Amino-5-benzoylaminoanthrachinon* (III) (o-Dichlorbenzol als Lösungsm.), rührt 2 Stdn. bei 150°, saugt noch warm ab, wäscht mit o-Dichlorbenzol u. A. u. trocknet. Der in sehr guter

Ausbeute erhaltene Farbstoff der Zus. IV, ein rötlichgelbes Pulver, färbt Baumwolle (A) aus rotbrauner Küpe (K) in sehr echten kräftigen gelben Tönen. In ähnlicher Weise erhält man Farbstoffe aus: II u. 1-Aminoanthrachinon (V), färbt A grünstichig gelb, K violettbraun; II u. 1-Amino-4-methoxyanthrachinon (VI), färbt A rotstichig gelb, K violettbraun; II u. 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon (VII), färbt A orangebraun, K violettbraun; II u. 4-Aminoanthrachinon-1(N). 2-benzacridon (VIII), färbt A blaugrün, K rotbraun; *Benzanthron-2.6-dicarbonsäurechlorid* (IX) (grünlichgelbe Nadeln, F. über 200°, erhältlich durch Überführen von 2.6-Dibrombenzanthron in 2.6-Dicyanobenzanthron, blaßgelblichbraunes Kristallpulver, F. 395—400°, Verseifung dieser Verb. zur Benzanthron-2.6-dicarbonsäure, gelbes Pulver, F. 416° unter Zers., u. Umwandeln in das Chlorid mit Thionylchlorid) u. V, färbt A grünstichig gelb, K oliv; IX u. 2-Aminoanthrachinon, färbt A gelb, K braun; IX u. VII, färbt A orange, K schwarzbraun; IX u. III, färbt A gelb, K schwarzbraun; IX u. 1-Amino-5-benzoylamino-8-methoxyanthrachinon, färbt A orange, K braun; IX u. VI, färbt orange, K gelblichbr un; IX u. 1-Amino-5-methoxyanthrachinon, färbt A grünstichig gelb, K olivbraun; IX u. 4-Amino-1.1'-dianthrimid, färbt A rotstichig braun, K braun; IX u. 1-Amino-5-chloranthrachinon, färbt A grünstichig gelb, K olivgrün; IX u. 1-Amino-6-chloranthrachinon, färbt A grünstichig gelb, K oliv; IX u. 1-Amino-7-chloranthrachinon, färbt A grünstichig gelb, K olivbraun; IX u. VIII, färbt A olivgrau, K violett; IX u. 3-Amino-1.2(N)-pyridinanthrachinon, färbt A grünstichig gelb, K rotbraun; IX u. 4-Amino-1.9-anthrapyrimidin, färbt A grünstichig gelb, K olivbraun. Setzt man 1 Mol II zuerst mit 1 Mol III u. dann

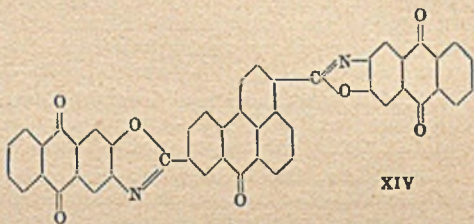
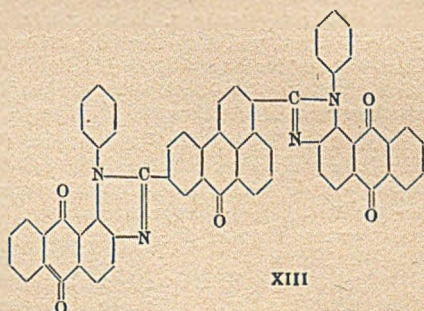
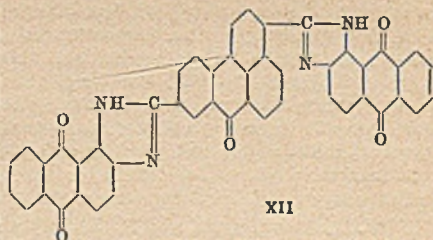


mit 1 Mol Anilin um, so erhält man einen Farbstoff der Zus. X oder XI oder ein Gemisch beider Verb., orangebraunes Pulver, färbt A aus rotbrauner K gelb. Durch Umsetzen von



mit 1 Mol Anilin um, so erhält man einen Farbstoff der Zus. X oder XI oder ein Gemisch beider Verb., orangebraunes Pulver, färbt A aus rotbrauner K gelb. Durch Umsetzen von

17,8 II mit 23,8 1,2-Diaminoanthrachinon in Nitrobenzol (2 Stdn. bei 150—160°, 2 weitere Stdn. unter Kochen) erhält man den Farbstoff von der Zus. XII, braunes Pulver, färbt A aus brauner K rotstichig gelbbraun. — Werden 4 des aus 1 Mol II u. 2 Mol 1-Chlor-2-aminoanthrachinon erhaltenen Reaktionsprod. mit 4 Cu-Acetat u. 60 Anilin 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, so erhält man einen Farbstoff der Zus. XIII, gelbolives, krist. Pulver, färbt A aus brauner K grünstichig gelb. — Setzt man 1 Mol II mit 2 Mol 2,3-Aminoacanthrachinon um, so erhält man ein gelbbraunes Pulver das A aus brauner Küpe in trüben grünstichig gelben Tönen färbt. Wird dieser Farbstoff in 100%ig. H₂SO₄ gelöst u. 10 Min. auf 130—140° erhitzt, so erhält man den Farbstoff der Zus. XIV, färbt A aus olivbrauner Küpe in seifechten grünstichig gelben Tönen. Aus II u. 1-Mercapto-2-aminoanthrachinon erhält man das entsprechende Thiazol, einen Farbstoff, der A aus rotbrauner K orangebraun färbt. — Wird der Farbstoff aus IX u. 1-Amino-5-chloranthrachinon mit III kondensiert, so färbt der erhaltene Farbstoff, ein schwarzbraunes Pulver, A aus brauner K rotbraun, durch Carbazolierung dieses Farbstoffs wird ein weiterer Farbstoff erhalten, der A aus brauner K gelbbraun färbt. — Wird der Farbstoff aus IX u. V bromiert, so färbt er A aus olivbrauner K grünstichig gelb. — 1 Farbebeispiel. (A. P. 2 494 811 vom 19/7. 1946, ausg. 17/1. 1950. Schwz. Prior. 27/7. 1945.) ROICK. 7059



Wyeth Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: Jesse Charney, New York, N. Y., V. St. A., Gewinnung von Rutin durch Extraktion. Nach der üblichen Extraktion von Buchweizen mit A. wird von dem Abtreiben des A. ein flüchtiger KW-stoff mit höherem Kp. als der des A. ist, z. B. ein Mineralöl vom Siedebereich 160—190°, zugesetzt. Nach Abdest. des A. u. W. bis auf eine Temp. von 110° hat sich in dem verbliebenen Mineralöl das Rutin als viscoses M. abgeschieden. Das alle harzigen Bestandteile des Buchweizens u. sonstige Verunreinigungen enthaltende Mineralöl wird dekantiert, gegebenenfalls wird mit Mineralöl nachgewaschen u. der verbleibende Rückstand aus W. umkristallisiert. (A. P. 2 498 849 vom 3/7. 1947, ausg. 28/2. 1950.) F. LEHMANN. 7083

XI a. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

N. J. Read, Erdalkaliplumbate. Eine neue Reihe von Pigmenten. Herst. von Ca-Plumbat durch Glühen von Glätte mit CaO bei 700°, von Sr- u. Ba-Plumbat bei etwas höheren Temp. unter Luftzutritt. Ca-Plumbat läßt sich von reinem Weiß bis zu dunkelrötlichem Lederbraun herstellen. Chem. reines CaO im geringen Überschuß führt zu reinem Weiß, ebenso eine Zugabe von etwas Quarzmehl, wenn kein CaO-Überschuß vorhanden ist. Die bunten Prodd. sind durch Ca-Pb-Plumbate gefärbt. Das erhaltene Ca-Plumbat braucht — wenn überhaupt — kaum gemahlen zu werden. Trotz des höheren Pb-Geh. hat Ca-Plumbat eine niedrigere D. als Sr- u. Ba-Plumbat. Deckfähigkeit ist gut. Die bisherigen umfangreichen, aber noch nicht abgeschlossenen Prüfungen im Anstrich als Korrosionsschutzpigment gegen Seewasser u. Bewitterung im Vgl. zu Mennige sind günstig. (Paint Oil Colour J. 117. 716—22. 10/3. 1950.) WILBORN. 7090

R. F. Bowles, Die Entwicklungstendenz bei der Druckfarbenforschung. Die drei Haupttypen des rheolog. Verh. findet man auch bei den Druckfarben. Spiritus- u. Photogravüre-druckfarben verhalten sich wie NEWTONsche Flüssigkeiten. Buch- u. Offsetdruckfarben zeigen thixotropes Verh.; sie werden unter Druck fl., nach dessen Aufhören wieder fest. Das thixotrope Erstarren wird außerordentlich beschleunigt, wenn die Druckfarbe auf eine saugfähige Unterlage wie Papier gedruckt wird. Für den Druck von geätzten oder

gravierten Kupfer- oder Stahldruckformen werden Druckfarben gebraucht, deren Verh. dem der Thixotropie entgegengesetzt ist („dilatancy“). Beim Trocknen der Druckfarben kann man drei Stufen unterscheiden. Einem ersten schnellen Eindringen unter „Druck“ folgt ein langsames Einziehen, entsprechend der Porosität des Papiers, u. schließlich eine langsame Härtung durch Oxydation des Firnisbindemittels. Zur Unters. des Trocknens kann man in kurzen Abständen nach dem Druck die von den bedruckten Stellen reflektierten Lichtmengen oder die hier eintretende Papiertransparenz messen. In letzter Zeit hat man zur Unters. des Trockenvorgangs auch die Änderung der DE. der Druckfarben herangezogen. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 33. 72—76. Febr. 1950.) WEISS. 7090

W. G. Georgijewski und T. W. Poljanski, *Die Herstellung von Druckfarben aus wässrigen Pasten von Pigmenten und farbigen Lacken*. Vff. beschreiben eine neue Meth. zur Herst. von Druckfarben aus wss. Pasten durch Erhitzen dieser Pasten auf 80—100° unter ständigem Rühren, wobei ein Austausch der adsorbierten Wasserteile mit Öl stattfindet ohne Veränderung der Intensität der Farbe. Die Herstellungsdauer wird wesentlich verkürzt (15 bis 20 Stdn. statt 80—150), wobei die Qualität der Farben gleichzeitig verbessert wird. (Полиграфическое Производство [Polygraph. Betrieb] 1950. Nr. 1. 27—28. Jan.) ОЕИРН. 7090

M. C. de Wilde, *Die Isomerisation der trocknenden Öle*. Mcßverf. für die Best. der Konjugiertheit der Doppelbindungen durch UV-Absorption u. Brechungsindex. Isomerisation durch Alkali, Ni-Katalysatoren, schweflige Säure, Jodverb., Anthrachinon u. andere Mittel. Eig. der isomerisierten Öle. Erklärung der Isomerisation durch die Fortnahme eines Protons durch den Katalysator u. Wiedereinsetzen. (Ind. chim. belge 15. 72—79. 1950.) WILBORN. 7096

André Haegell, *Phenolformaldehydharze in der Anstrichtechnik*. Zusammenfassende Übersicht über Herst. u. Verwendung der Novolake u. Resole, der Mischkondensate aus Phenol, Anilin bzw. Harnstoff u. Formaldehyd, der Kombinationen von Phenolharzen mit Vinylpolymerisaten, Cumaronharz, Alkydharz, Abietinsäure, Holzöl u. Ricinusöl, der öllösl. Phenolharze aus Naphtholen u. Alkylphenolen sowie der kalthärtenden Phenolharze. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 407—11. Nov. 1949.) GROHN. 7106

Louis Bourlot, *Die Phenolformaldehydharze in der Anstrichtechnik*. Übersicht über den Chemismus der Harzbdg. u. -härtung, der ölréakt. u. öllösl. Harze auf Grund der Unters. von HULTSCH. (Peintures-Pigments-Vernis 26. 217—25. Juni 1950.) GROHN. 7106

A. E. Lain, *Das Heißspritzen von Lacken*. Vortrag. Vorteile durch die Herabsetzung der Viscosität. Dadurch besteht die Möglichkeit, stärker körperhaltige Lacke zu spritzen u. mit weniger Arbeitsgängen auszukommen. Ein Lack, der bei 24° 355 cP hatte, wies bei 60° nur noch 80 cP auf. Vf. arbeitet bei Temp. von 66—80° mit Nitrocellulose-Möbel-lacken, die bei diesen Temp. eine Viscosität von 80—100 cP haben müssen. Erwärmen der Spritzluft ist nicht zu empfehlen, da sonst zu viel Lösungsm. verdunstet. Von der Pistole zum Objekt findet eine starke Abkühlung statt; bei 21° Außentemp. wurde ein auf 76° erhitzter Lack bis auf 26,5° abgekühlt. Die Heißspritzlacke sollen als Löser am besten nur Butylacetat u. Butanol enthalten. (Paint Oil Colour J. 117. 989—91. 7/4. 1950; Paint Manufact. 20. 173—76. Mai 1950.) WILBORN. 7116

H. Schroder, *Kolophonium und seine Anwendung in der Lackindustrie*. Typen, Eig. der verschied. Ester, Rolle bei der Modifizierung der Phenolresole. (Ing. Chimiste [Brixelles] 31. 107—09. Sept. 1949.) WILBORN. 7142

Canadian Industries Ltd., Montreal, Quebec, Can., und E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Wesley Gabriel Vannoy, Wilmington, Del., V. St. A., *Silicatfarbe*, bestehend aus (Cd-, Zn- oder bes. Cu-) Aminosulfat, gleichen Teilen von feinpulvrigem TiO₂ (in Rutiform) u. Glimmer sowie K-Silicat u. W. (oder wss. K-Silicatlg.). Im K-Silicat soll das Molverhältnis K₂O : SiO₂ = 1 : 2,5—4,2 betragen. (Can. P. 483 845 vom 17/12. 1945, ausg. 21/3. 1950.) SCHREINER. 7091

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Robert Tyler Hucks, South River, N. J., und Roy Richard Denslow, Nutley, N. J., V. St. A., *Überzugsmittel*. Aus einer Mischung von Ferri- u. Ferroverb. fällt man im wss. alkal. Medium ein Gemisch von Ferri- u. Ferrohydroxyd u. oxydiert dieses in nassem Zustande bis zu einem Geh. an Ferriverb. von 95—99,8 (bzw. Ferroverb. 0,2—5)%. Das Ferri-Ferro-Hydroxyd mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von <100 μ wird dann mit einem wasserunlösl., nicht koll. Cellulosederiv., bes. Celluloseester oder -äther, einem geblasenen, nicht trocknenden pflanzlichen Öl u. einem plastifizierenden Lösungsm. verknetet, bis es aus der Wasser- in die Ölphase übergeführt ist, u. nach dem Abtrennen vom W. mit einem Lösungsm., Verdünnungsmittel u. synthet. Harz vermischt. Man erhält ein stabiles, durchsichtiges Überzugsmittel. Denselben können 0,025—1% fein zerteiltes Al-Pulver zugesetzt werden. Anstatt von einer Ferri- u. Ferrosalz enthaltenden Mischung kann auch von einer

Ferrosalzlg. ausgegangen werden, die vor dem Fällen mit wss. Alkalilsg. soweit oxydiert wird, das 50% des darin enthaltenen Fe in der Ferriform vorliegen. (Can. P. 463 847 vom 26/2. 1947, ausg. 21/3. 1950.) ASMUS. 7107

S. C. Johnson & Son, Inc., übert. von: William P. Lawler, George J. Hable und John Vernon Steinle, Racine, Wisc., V. St. A., *Überzugsmittel*. Die Mischung aus dem Polyvinyläther (I) eines Alkoholes mit 10—35 C-Atomen, einem Alkydharz (II), das mit 25—90% einer oxydierbaren ungesätt. Fettsäure bzw. eines vegetabil. trocknenden Öles modifiziert ist, einem verdampfbaren, organ. Lösungsm. für II u. gegebenenfalls Pigmenten sowie Trockenstoffen wird als Überzugs- u. Anstrichmittel verwendet, das flexible, zähe, homogene, gegen die Einw. von Feuchtigkeit beständige, auf der Unterlage festhaftende Überzüge oder Filme mit wachsartigem Glanz liefert. Es werden 0,1—13 (5) (Teile) I, bes. Polyvinyläther von Alkoholen, die in der Zahl der C-Atome den Säuren aus Montanwachs entsprechen, auf 100 II, bes. modifiziertes Glycerinphthalsäureharz u. als Lösungsm. bes. Terpinolöl oder ein Petrol-K-W-stoff, wie Petrolnaphtha, angewandt. (Can. P. 466 014 vom 12/5. 1944, ausg. 20/6. 1950.) ASMUS. 7107

HANIL (Produits Chimiques Synthétiques) S. A. R. L. und István Back, Ungarn, *Farbige Überzüge auf Gegenständen aus Aluminium oder dessen Legierungen*. Die zu färbende Fläche wird ohne Vorbehandlung mit der Lsg. oder Suspension einer wasserunlös. Verb. in einem organ. Lösungsm. überzogen, die aus einem bas. Farbstoff u. Tannin oder „Katanolen“ hergestellt wird. Der in kurzer Zeit aufgetrocknete, gut haftende Überzug wird zum Schutz gegen mechan. Abnutzung nach dem Abwischen überschüssiger Farbverb. mit einem Celluloselack überzogen oder bis zum beginnenden Schmelzen (150—200°) erwärmt, nach dem Abkühlen mit W. gewaschen u. in der bei der Malerei auf Metall üblichen Weise mit Wachs abgerieben. Als bas. Farbstoffe werden bes. solche wie Irisamin G, Auramin O (I), Malachitgrün u. Victoriablau verwendet. — Man versetzt z. B. eine wss. Lsg. von I mit konz. Tanninlsg., bis sich kein Nd. mehr bildet, filtriert diesen ab, wäscht mit W. u. trocknet ihn bei 50°. Die 5% ig. Lsg. des getrockneten Nd. in A. wird als Überzugsmittel verwendet. — 2 weitere Beispiele. (F. P. 959 456 vom 8/1. 1948, ausg. 29/3. 1950.) ASMUS. 7107

Peter Luke Nichols jr. & Lee Thomas Smith, V. St. A., *Verfahren zum Unlöslichmachen von Allylstärkeüberzügen*. Lösl. Allylstärke (Herst. s. A. P. 518 976) bzw. mit Allylstärke. hergestellte Überzüge (s. A. P. 518 976) können in Lösungsmitteln, wie Aceton, unlös. gemacht werden, wenn man sie in Ggw. eines Trockenstoffes, bes. Co-, Pb- oder Pb/Mn-Naphtenat (auf ca. 100°), erhitzt. Auch die Einw. von infrarotem oder UV-Licht in der Wärme ist zur Erlangung unlös. Überzüge wirksamer als die Anwendung der bei der Ofentrocknung gebräuchlichen Trockenmittel. — 2 Tafeln über Wrkg. verschied. Trockenmittel u. infraroter oder UV-Strahlen. (F. P. 960 651 vom 6/2. 1948, ausg. 24/4. 1950. A. Prior. 20/4. 1944.) ASMUS. 7107

Hercules Powder Co., übert. von: Reginald W. Ivett, Wilmington, Del., V. St. A., *Konservierung eiweißhaltiger Anstrichmittel*, dad. gek., daß man z. B. Caseinaten oder Albuminaten in Lsg. oder Dispersion 0,25—10% Amine hydrierter, dehydrierter oder stabilisierter Harze zusetzt. Mit derartigen Mitteln konservierte Bindemittel sind bis zu 90 Tagen haltbar. (A. P. 2 497 610 vom 26/12. 1947, ausg. 14/2. 1950.) LÜTTGEN. 7107

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

Richard Vieweg, *Organisches Glas*. Vf. gibt in Tabellen u. Kurven den Brechungsindex (mit Temperaturkoeff.) u. die Dispersion von Polyplasten u. vergleicht deren physikal. Eigg. u. Einsatzgebiete mit denjenigen des anorgan. Glases. — 28 Literaturzitate. (Glas-techn. Ber. 22. 353—58. Okt. 1949. Darmstadt, VDI.) MOLL. 7170

R. P. Bowman, J. S. Fitzgerald und Florence M. Jensen, *Die Wasseraufnahme von Phenoplasten*. (Hierzu vgl. C. 1950. II. 588.) Übersicht über den Stand der Prüfmethodik. — Vorwärmung der Preßmasse durch Hochfrequenzheizung verringert die Wasseraufnahme der Preßteile. (Austral. Plastics 5. Nr. 51. 38—48. 56—58. Okt. 1949.) GROHN. 7176

Amerigo Poggi Pollini, *Die Verwendung von Oiticicaöl in Alkydharzen*. Die Herst. folgender Alkydharztypen ist angegeben: A: Leinöl 35, Holzöl 15, Phthalsäureanhydrid 35, Glycerin 15; B: Leinöl 35, Oiticicaöl 15, Phthalsäureanhydrid 35, Glycerin 15; C: Leinöl 42,5, Holzöl 7,5, Phthalsäureanhydrid 35, Glycerin 15; (Rundzellacktype): Ricinusöl 315, Glycerin 140,4, Phthalsäureanhydrid 309,6, Cicoil (dauernd fl. Oiticicaöl) 135. (Ind. Vernice 3. 193—96. Sept. 1949. Milano, Industria Vernici Italiane.) SCHEIFELE. 7176

J. W. Barrett, A. G. Emblem, D. S. P. Roebuck und H. P. Scott, *Die Silicone in der Industrie*. Vf. schildern die zur Zeit bekannten, techn. Einsatzmöglichkeiten von Siliconen (I), u. zwar von fl. I, I-Fetten u. -Harzen u. I-Gummi. Chlor-, Amino- u. Acetoxy-

silane dienen als Hydrophobierungsmittel. (Chem. Trade J. chem. Engr. 126. 1165—66. 19/5. 1950.) SCHÄFF. 7188

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Milton J. Roedel, Wilmington, Del., V. St. A., *Polymerisation von Athylen (I)*. Man führt die Polymerisation von I bei 70—250° u. Drucken über 25 at, bes. zwischen 400 u. 3000 at, durch. Hierbei verwendet man als Katalysator (ca. 0,005—2%) tert. Alkylpercarboxylate der Formel R—O—O—CO—R', worin R eine tert. Alkylgruppe u. R' einen arom. KW-stoffrest mit maximal 20 C-Atomen bedeuten. Als Beispiel ist tert.-Butylperbenzoat genannt. Man kann auch die entsprechenden Ester von Pertolylsäure oder Perphthalsäure verwenden. An nichtaromat. Persäuren sind ferner Per- α , α -dimethylalkansäuren u. tert.-Butylpertrimethylacetat erwähnt. Die Katalysatoren zeichnen sich durch gute Beständigkeit aus. (A. P. 2 497 323 vom 15/6. 1949, ausg. 14/2. 1950.) J. SCHMIDT. 7173

Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., übert. von: George P. Rowland jr., Pottstown, Pa., V. St. A., *Polymerisation von Butadien*. Man führt die Polymerisation von Butadien in der Dampfphase mit Na durch. Hierbei wird als Katalysator ein Überzug auf der Wandung des Reaktionskessels verwendet, der aus einem Butadienpolymerisat, dem Na in kleinen Stücken oder Pulver (Na-Sand) zugesetzt ist, u. einem Lösungsm. besteht. Die Na-Menge soll ca. 0,5—10% des zu erzeugenden Polymerisats betragen. Die Polymerisate eignen sich bes. für eine nachfolgende Chlorierung in CCl₄, da sie die sonst hierbei auftretende Bldg. von unlösl. Polymerisatfällungen nicht zeigen. Die Kontaktüberzüge in den Reaktionskesseln sollen ca. 0,001—0,01 Zoll stark sein u. enthalten ca. 2—10% Polybutadien. Als Lösungsmittel dienen PAe., Bzl., Toluol oder ähnliche leichts. Stoffe. (A. P. 2 495 137 vom 5/5. 1948, ausg. 17/1. 1950.) J. SCHMIDT. 7173

Victor Chemical Works, übert. von: Arthur Dock Fon Toy, Chicago, Ill., V. St. A., *Mischpolymerisate aus Methacrylsäuremethylester u. Dialkenylestern von Alkenylphosphorsäuren*. Letztere werden aus β -y-ungesätt. Alkoholen u. α , β -ungesätt. Alkenylphosphoroxydichloriden in Ggw. von Pyridin hergestellt. Beispiele: *Isobutenylphosphorsäurediallyl-* (oder *-dimethylalyl-*)ester, *Isooctenylphosphorsäuredimethylalylester*. Als Katalysator bei der Polymerisation dient Benzoylperoxyd. (A. P. 2 497 638 vom 24/4. 1946, ausg. 14/2. 1950.) FABEL. 7173

Dow Chemical Co., übert. von: James L. Ames und Kenneth E. Stober, Midland, Mich., V. St. A., *Polymerisation von Verbindungen der allg. Formel (R)(R')C=CH₂*, wobei R = arom. Radikal der Benzolreihe u. R' = H oder CH₃, erfolgt in Gefäßen aus Fe, Stahl, Guß-Fe, deren Innenfläche möglichst hochpoliert u. sauber sind. Die zu polymerisierenden Verbb. (*Styrol*) sollen frei von Luft oder O₂ sein. Die Temp. der Vorr. wird zwischen den einzelnen Chargen zwischen der letzten Behandlungstemp. u. 250° gehalten. Als I kommen außer Styrol (II) auch die Homologen des II, sowie Mischungen von II mit geringen Mengen von Methylmethacrylat, Vinyleyanat u. a. in Betracht. (A. P. 2 494 924 vom 9/12. 1946, ausg. 17/1. 1950.) G. KÖNIG. 7173

Lewis Berger & Sons Ltd., Leslie Ernest Wakeford, Frank Armitage, Ernest Booth und Richard Hartlebury Buckle, England, *Herstellung von Kunstharz*. Man mischt 5—40% eines Harnstoff-, Thioharnstoff- oder Melamin-CH₂O-Kondensationsprod. mit einem Mischpolymerisat aus einem arom. Vinyl-KW-stoff (*Styrol* [I]) u. einem Mischester eines mehrwertigen Alkohols. Man erhitzt z. B. 480 g Ricinusöl von 10 poisen Viscosität u. 320 I in 800 Xylol 20 Stdn. unter Rückfluß. Zu der Lsg. gibt man 10 Gewichts-% Harnstoff-CH₂O-Harz (Paralac 4001) u. gießt daraus Folien erhöhter Ritzhärte. Zu der Herst. der Mischpolymerisate kann man trocknende oder halbtrocknende Öle, deren Säuren oder Naturharzsäuren, Ester der Säuren oder 2bas. Säuren (Malein-, Phthalsäure) mit Glycerin, Erythrit, Mannit, Sorbit, auch Ester aus konjugierten oder nichtkonjugierten Trienfettsäuren, auch polymeren Estern anwenden. Die Polymerisation kann in Lsg. oder wss. Emulsion erfolgen. (F. P. 959 024 vom 31/12. 1947, ausg. 21/3. 1950. E. Priorr. 8/8. 1946 u. 8/8. 1947.) PANKOW. 7173

Libbey-Owens-Ford Glass Co., übert. von: Welcome J. Weaver, Toledo, O., V. St. A., *Härtbare plastische Massen*. Man mischt den sirupösen, in exotherm. Rk. polymerisierbaren, hitzehärtbaren, ungesätt. Polyester aus einem mehrwert. Alkohol u. einer Polycarbonsäure mit einem Füllmittel, bes. α -Cellulose, das mit der Lsg. eines festen Polymerisationskatalysators, z. B. einem organ. Peroxyd oder Ozonid, bes. Benzoylperoxyd, in einem verdampfbaren Lösungsm. imprägniert u. wieder getrocknet ist. (Can. P. 465 548 vom 10/4. 1944, ausg. 30/5. 1950. A. Prior. 8/12. 1943.) ASMUS. 7177

Soc. Organico, Seine, Frankreich (Erfinder: Michailas Genas), *Herstellung von Polyamiden*. Man erhitzt 5 kg Ricinusöl im 10-Liter-Cu-Ballon bei 100 mm auf 300°. Heptylaldehyd u. Undecylensäure (I) dest. über. Aus dem Destillat wird der Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben. I hat Kp.₁₅ 165—170°. Die Ausbeute an I erhöht sich, wenn man vom

Äthyl- oder Methylester der Ricinusölsäure ausgeht. Man kühlt eine Lsg. von 10 (Teilen) I u. 1⁰/₁₀₀ Benzoylperoxyd in 30 Toluol auf 0° u. leitet 5 HBr ein, entfernt Toluol u. HBr im Vakuum auf dem Dampfbad u. erhält eine Mischung (II) von 80% 11- u. 20% 10-Bromundecylsäure, aus der das 11-Deriv. durch Kristallisation bei 0° aus PAE. umkrist. u. abgetrennt wird: 100 II werden 2 Stdn. mit 300 einer wss. 25% ig. NH₃-Lsg. bei 30—35° gehalten. Nach 100—120 Stdn. verd. man mit 2000 W., kocht, wobei sich ein Öl abscheidet, das beim Erkalten kristallisiert. Die 11-Aminoundecylsäure wird im N₂-Strom 3 Stdn. bei 215° gehalten. Das erhaltene Polyamid dient zur Herst. von Fäden, Filmen, Haaren. (F. P. 958 178 vom 30/10. 1947, ausg. 3/3. 1950.) PANKOW 7181

Röhm & Haas Co., Philadelphia, Pa., übert. von: David A. Rothrock jr. und Richard F. Conyne, Philadelphia, Pa., V. St. A., *Stabilisieren von linearen Polyamiden* gegen den Einfl. von Feuchtigkeit, Hitze, Licht u. Sauerstoff. Man erhitzt die in üblicher Weise hergestellten Polyamide mit Estern der phosphorigen Säure (Trikrätyl-, Triphenyl-, Trimethyl-, Triäthyl-, Monoamyl-, Dibutylphenyl-, Dicyclohexylphosphit u. dgl.) oder thiophosphorigen Säure in Mengen von 0,001—0,07 Mol pro kg Polyamid auf Temp. von 100—300°, bes. 180—300°. (A. P. 2 493 597 vom 5/3. 1946, ausg. 3/1. 1950.) FABEL. 7181

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: Hugh William Gray, Wilmington, Del., V. St. A., *Am Stickstoffatom substituierte, in Alkohol unlösliche Polyamide*. Ein in Alkohol lösl. N-Alkenoxymethylpolycarbonsäureamid (I), in dem 1—100% der Amidsubstituenten aus N-Alkenoxymethylgruppen bestehen, bzw. dessen Amidgruppen zu 5—60% mit einer Alken- (bes. Allyl-) oxymethylgruppe verbunden sind, wird mit 0,1—20% (berechnet auf I) einer Verb. II, die freie Radikale abzuspalten vermag, bei 20—200° unter Abspaltung freier Radikale von II zu einem in Alkohol unlösl. Prod. mit einem um mindestens 5° höheren F. als von I umgesetzt. Die Amidgruppen in I bilden einen integrierenden Teil der polymeren Kette u. sind im Durchschnitt durch mindestens 2 C-Atome in den Kettenabschnitten getrennt. Als II werden Peroxy-, Organometall-, Azoverbb. oder Ketone verwendet. (Can. P. 465 340 vom 18/12. 1945, ausg. 23/5. 1950.) ASMUS. 7181

Camille Dreyfus, V. St. A., übert. von: James Wotherspoon Fisher und Edward William Wheatley, *Herstellung von fadenbildenden Kondensationsprodukten*. Man läßt ein lineares Kondensationsprod. (I) aus einem Dicarbonsäurehydrazid, das den 1.2.4-Triazolkern enthält, mit einer bifunktionellen amidbildenden Substanz (II) reagieren, die zu den Endgruppen des Kondensationsprod. komplementäre funktionelle Gruppen enthält. (Komplementär heißt, daß Komponenten verwendet werden, die miteinander Amide bilden.) Man kann hochmol. I, aber auch niedermol. anwenden, z. B. das Kondensationsprod. aus Na-Monohydrazinadipat, das beim Erhitzen mit Hydrazinhydrat im Autoklaven u. Versetzen mit der theoret. Mineralsäuremenge eine Triazolbisvaleriansäure (III) gibt. Als II dienen Diamine, Dicarbonsäuren u./oder Aminocarbonsäuren oder Polyamide daraus. Man kann I: II im Verhältnis 40: 60 bis 80: 20 kondensieren. Tetra-, Penta-, Hexa-, Dekamethylendiamin, Glutar-, Adipin-, Pimelin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, p-Phenylendiessig-, Terephthal-, 6-Aminocaprinsäure, dessen Lactam, 7-Aminoheptan-, 9-Aminononansäure sind als II genannt. Man erhitzt gleiche Gewichtsmengen Hexamethylendiammoniumadipat u. ein Polyaminotriazol aus Sebacinsäuredihydrazid (F. 260°; Intrinsicviscosität 0,52) in der doppelten Gewichtsmenge m-Kresol unter N₂ 1 Stde. auf 210—220° u. gießt in Aceton. Das Kondensat hat F. ca. 232°, lösl. in Kresol u. HCOOH, faserig, zu Fäden spinnbar. Ein Mol Methyladipat in dem 10fachen Vol. Methanol wird mit 1 Äquivalent Na behandelt, 1,5 Mol wss. 50% ig. Hydrazinhydrat zu dem Prod. gegeben, 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, unter verringertem Druck bis zur Sirupdickenz., der Sirup mit 2% Hydrazinhydrat im Autoklaven 4 Stdn. erhitzt u. in überschüssiges Methanol gegossen. Vermutlich III. 143 (Teile) davon u. 58 Hexamethylendiamin werden unter N₂ 5 Stdn. bei 210° in m-Kresol erhitzt. Man gießt in Aceton, in dem das Reaktionsprod. unlösl. ist; ziemlich lösl. in Methanol, lösl. in W., Kresol, HCOOH. — 16 Beispiele. Die Reaktionsprod. dienen zur Herst. von Fäden (Spinnen aus der Schmelze oder aus Lsg., kaltes Recken der Fäden), von Weichmachern, Überzügen, Folien, Lacken, Firnis, auch in Mischung mit Cellulosederiv. u. für plast. Massen. (F. P. 957 995 vom 27/12. 1947, ausg. 1/3. 1950. E. Prior. 13/2. 1946.) PANKOW 7181

Union Chimique Belge Soc. An., Belgien, und Arthur E. Meadowcroft, Clifford Shaw und William E. Laugrish-Smith, England, *Herstellung von organischen Siliciumverbindungen* durch Einw. eines GRIGNARD-Reagens auf einen Ester der Orthokieselsäure, z. B. den Äthylester, welcher durch Rk. eines Si-Halogenids auf A. (95% ig) entsteht. — Die Rk. wird durch das Formelbild wiedergegeben: C₂H₅MgCl + C₂H₅O·Si≡ → C₂H₅Si≡ + C₂H₅OMgCl. Die GRIGNARD-Rk. kann auch mit metall. Zn u. C₂H₅Cl ausgeführt werden. Zur Rk. befähigte Si-Verbb. sind allg. Si-Halogenide oder Alkyl-, Aryl- oder Aralkyl-

silicate. — Man erhält dabei polymere Silicone, welche u. a. als Harzpolymere dienen. (F. P. 957 822 vom 24/12. 1947, ausg. 27/2. 1950. E. Priorr. 14/3. 1946 u. 9/4. 1947.)
M. F. MÜLLER. 7189

Union Chimique Belge Soc. An., Belgien, übert. von: Bruno Gluck, William E. Smith und Clifford Shaw, *Herstellung von höherpolymeren Kieselsäureestern*. Ein mit weniger als 1 Mol W. pro Mol Ester hydrolysierter Kieselsäureester wird mehr als 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man erhält Öle, die sich als fl. Drucküberträger, z. B. für hydraul. Bremsen, als Transformatoröle, als Hoch- u. Niederdruckschmieröle eignen u. wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit nur in geschlossenen Apparaturen angewandt werden sollen. Kocht man unter Rückfluß, aber mit Destillationsaufsatz, so daß Alkohol, Orthosilicat u. niedere Polymere entweichen können, so erhält man Harze, die sich als elektr. Isoliermaterial, als Überzug auf porösen Körpern zum Schutz gegen Feuchtigkeit u. Hitze u. für Preß- u. Walzmassen eignen. Erhitzt man z. B. 500 cm³ Kieselsäureäthylester („English neat ester“ E. N. E.) unter Rückfluß, so daß Stoffe mit Kp. > 165° nicht mehr übergehen, 30 Stdn., so gehen 20 cm³ A. über u. dann 200 cm³ Äthylsilicat u. endlich 80 cm³ eines bei 120—140° übergehenden Stoffes. Den Rückstand erhitzt man unter Rühren auf 200°. Klebriges, kautschukähnliches Harz, mit dessen benzol. Lsg. Überzüge auf Glas, Cu, porösen feuerfesten Stoffen, die dadurch wasserabstoßend werden, Imprägnierungen von Filterpapier, Baumwolle oder Preßmassen mit Holzmehl erhalten werden. Weitere Beispiele mit Butyl-, Hexyl-, Tolyldisilicat sowie für die Herst. von Öl. Diese Öle können unter Druck in Ggw. von Polyoxyverb. (Cellulose, Stärke, Phenolderiv. aus Acajounuextrakten, Schellack) erhitzt u. zu neuen Verb. umgesetzt werden. (F. P. 957 820 vom 24/12. 1947, ausg. 27/2. 1950. E. Priorr. 2/2., 6/9. 1946 u. 3/2. 1947.)
PANKOW. 7189

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Jean Le Bras und Ivan Piccini, *Über die Verstärkung der unmittelbar aus Latex hergestellten Kautschukmischungen*. Die Einführung verschiedener synthet. Harze von verschied. Kondensationsgrad in Latex führt unter bestimmten Bedingungen zu einer sehr deutlichen Verstärkung der mechan. Eigg., wie Bruchfestigkeit, Zerreißfestigkeit, Modul usw. Die Einzelheiten der Vers. u. bes. die mechan. Kennzahlen der erhaltenen Prodd. werden angegehen. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 215—16. März/April 1950. Paris, Inst. français du caoutchouc.)
WESLY. 7226

J. Mann, *Analyse vulkanisierter Gummis. Der Einfluß von Beschleunigern auf die Bestimmung des freien Schwefels mit der Kupferspiralenmethode*. Bei der Kupferspiralenmeth. wird der freie Schwefel in vulkanisiertem Gummi durch Extraktion mit Aceton in Ggw. einer Kupferspirale u. Best. des aus dem gebildeten Kupfersulfid durch Säure frei gemachten Schwefelwasserstoffes ermittelt. Vf. untersucht die Einw. der Acetonlsg. von 14 handelsüblichen Beschleunigern auf die Kupferspirale mit dem Ergebnis, daß die meisten Beschleuniger mit dem Kupfer reagieren. Die Anwesenheit von Beschleuniger oder Beschleunigerfragmenten im Acetonextrakt kann somit zu Fehlern in der Best. des freien S führen, doch ist dieser Fehler im allg. gering u. kleiner als der bei anderen Bestimmungsmethoden auftretende. (J. Rubber Res. 19. 72—73. Juni 1950.)
SCHNELL. 7248

Stichting Nederlandsch-Indisch Instituut voor Rubberonderzoek, *Niederländisch Indien, Behandlung der hellen Kautschukmilchfraktion* zwecks Zers. der Nichtkautschukbestandteile. Man entfernt die gelbe Fraktion durch Zentrifugieren bei geeignetem pH oder durch Zusatz von Salzen mit einem einwertigen Kation oder mehrwertigen Kationen (Mg-Salzen) oder etwas Säure oder Alkali u. läßt auf die erhaltene helle Fraktion bei pH 6—9 Bakterien u. Enzyme zweckmäßig unter Bewegungen einwirken. Man gibt zu Kautschukmilch 1,5% einer 25% ig. NaCl-Lsg. bei pH 8,1; nach ca. 20 Stdn. ist die braune Fraktion koaguliert u. wird abgetrennt. Die helle Fraktion überläßt man 1 Tag den vorhandenen Bakterien u. Enzymen, gibt pro Liter der Fraktion 7,5 g NH₃ u. rahmt mittels eines DE LAVAL-Separators auf. Der Rahm wird auf 5—6% Trockenkautschukgeh. verd. u. mit verd. HCOOH koaguliert. Dieser Kautschuk absorbiert nur 1/3—1/4 der sonst üblichen Wassermenge. (F. P. 957 132 vom 11/12. 1947, ausg. 13/2. 1950. Holl. Prior. 19/12. 1946.)
PANKOW. 7223

Firestone Tire & Rubber Co., übert. von: John N. Street, *Koagulieren von Latex und Harzdispersionen*. Man erhält klein flockige Koagulate, indem man die Dispersion (I) unterhalb der Oberfläche in das die Koagulation bewirkende Medium (II) einleitet. Vorteilhaft ist es, die eingeleitete I durch Luft usw. gleichsam in das II hinein zu zerstäuben.

Die ausgeflockten Teilchen können kontinuierlich von der Oberfläche abgeführt werden. Sie lassen sich leicht auswaschen u. trocknen. — Zeichnung. (A. P. 2 495 147 vom 18/6. 1946, ausg. 17/1. 1950.)
LÜTTGEN. 7223

Bata, Tschechoslowakei, *Befestigen von Kautschuk an Unterlagen, wie Metallen*, auch Bronze u. Messing, mittels einer Zwischenschicht aus einer Kautschukmischung, die neben sonstigen Zusätzen 2 verschied. wirkende Vulkanisationsbeschleuniger u. wenigstens 2 Metalloxyde, von denen wenigstens eines ein höheres Oxyd darstellt, u. vorzugsweise eine größere S-Menge (10—50%) enthält. Eines der Oxyde ist z. B. Fe₂O₃, das man fortlassen kann, wenn man zugleich Resorcin oder Bitumen, wie Mineralrubber, zusetzt. Man mischt z. B. 100 (Teile) Kautschuk, 30 akt. Ruß, 1 Palmitostearinsäure, 15 Diphenylguanidin, 80 Tetramethylthiuramdisulfid, 100 Pb₂O₄, 60 Fe₂O₃, 200 S, löst die Mischung in Bzn. u. streicht mehrmals auf die gereinigte Metallplatte. Auf diese Schicht wird eine passende Kautschukmischung aufvulkanisiert. Weitere Beispiele für Haftschichten aus Buna S u. GRS. (F. P. 960 629 vom 5/2. 1948, ausg. 21/4. 1950. Tschech. Prior. 7/2. 1947.)
PANKOW. 7229

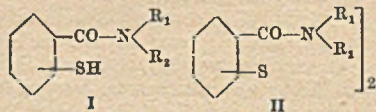
U. S. Rubber Reclaiming Co., Inc., übert. von: Edward F. Sverdrup, Buffalo, N. Y., V. St. A., *Regenerieren von Natur- oder Kunstkautschukarten (I) durch Erhitzen in Ggw. von Verb. (II), welche einen Thiophenring enthalten*, bei Temp. oberhalb des Kp. von W. u. unterhalb derjenigen, bei welcher eine Zers. von I erfolgt, u. Kneten des plastizierten Produktes. II werden in Mengen von 0,05—7 Gew.-% der zerteilten I angewandt, in manchen Fällen beträgt die Menge bis 15%. Als II sind zu nennen: Thiophenthioi, Mono- oder Di-tert.-butyl- oder -octylthiophen. (A. P. 2 494 593 vom 20/9. 1947, ausg. 17/1. 1950.)
G. KÖNIG. 7233

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: Rupert C. Morris und Eugene T. Bishop, Berkeley, Calif., und Alva V. Snider, Richmond, Calif., V. St. A., *Herstellung eines Elastomeren*. Man polymerisiert 99,9—90% Methylpentadien-(1.3) mit 0,1—10% eines Alkenylaryl-KW-stoffs, wie Styrol, α -Methylstyrol oder Vinylnaphthalin in Ggw. eines FRIEDEL-CRAFTS-Katalysators, einer Diazoaminoarylverb. oder einer Peroxyverb. je nach Katalysator bei — 200 bis 90°. Das Polymere läßt sich gut walzen. Als Pentadien dient eine Mischung aus 2- u. 4-Methylpentadien-(1.3). (Can. P. 466 040 vom 10/7. 1945, ausg. 20/6. 1950. A. Prior. 15/6. 1944.)
PANKOW. 7237

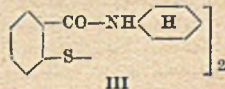
B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Charles F. Fryling, Akron, O., V. St. A., *Butadien-Copolymere*. Eine Mischung aus Butadien-(1.3) (I), Piperylen (II) in kleinerer Menge als I u. 15—50% (berechnet auf gesamte Mischung) einer monomeren copolymerisierbaren Verb., wie z. B. Styrol, Isobutylen, Acrylnitril (III), Methylmethacrylat, Methylacrylat oder Methylvinyläther bzw. -keton wird in wss. Emulsion zu einem Latex copolymerisiert. Es wird bes. eine Mischung angewandt, die aus 40—55 (Gew.-%) I, 5—20 II u. 20—45 III bzw. einer der vorst. genannten monomeren copolymerisierbaren Verb. besteht. (Can. P. 465 535 vom 14/8. 1942, ausg. 30/5. 1950. A. Prior. 13/9. 1941.)
ASMUS. 7237

American Cyanamid Co., Edwin Oscar Hook und Elmer William Cook, V. St. A., *Herstellung plastifizierbarer elastomerer Mischungen aus vulkanisierbaren Elastoplenen, wie Naturkautschuk, Polymeren von konjugierten Diolefinen oder Copolymeren der Diolefine mit polymerisierbaren Monoolefinverbindungen*, dad. gek., daß als Plastifizierungsmittel

Amide (I) von Mercaptobenzoessäuren, z. B. Thioalicylsäure, verwendet werden. R₁ ist H oder niedriger Alkylrest, R₂ ein aliph., arom., araliph. oder cycloaliph. Rest; R₁ u. R₂ können auch mit dem N-Atom einen heterocycl. Ring bilden. Man stellt diese Verb. so her, daß man ein



Amin HNR₁R₂ mit einem Dithiobenzoylhalogenid zu einem Disulfid (II) umsetzt, dieses durch Red. in das Salz eines zweiwertigen Metalls überführt u. das Salz mit einer wss. Säure behandelt, die ein wasserlös. Salz des Metalls bilden kann; dabei fällt das gewünschte Mercaptobenzamid aus. — Z. B. setzt man 60 (Teile) Dithioalicylsäure in 175 Toluol mit 84 PCl₃ zum Säurechlorid um, gibt eine warme Lsg. desselben in Toluol langsam zu einem Gemisch von 99 Cyclohexylamin u. 350 Toluol, erwärmt das Prod., wenn die exotherme Rk. abgeklungen ist, 1 Stde. auf 95° u. isoliert *Dithioalicylcyclohexylamid (III)*, F. 233—238°. Man suspendiert 19 (Teile) des Disulfids III in 100 Eisessig, gibt Zn-Staub in kleinen Anteilen zu, läßt nach völliger Auflösung kurz aufkochen, kühlt, filtriert, gießt in ein Gemisch von Eis u. verd. HCl u. sammelt das ausfallende *Thioalicylsäurehexylamid*, F. 128—130°. — Mit Anilin in analoger Weise *Dithio-*



salicylanilid, F. 235—236°, dann *Thiosalicylsäureanilid*, F. 104—107°. — Mit *o*-Toluidin *Dithiosalicylsäure-o-toluidid*, F. 213—216°, dann *Thiosalicylsäure-o-toluidid*, F. 145 bis 147°. — Mit *p*-Phenetidin *Dithiosalicylsäure-p-phenetidid*, F. 238—240°, dann *Thiosalicylsäure-p-phenetidid*, F. 168—170°. — Mit Benzylamin *Dithiosalicylsäurebenzylamid*, F. 204—206°, dann *Thiosalicylsäurebenzylamid*, F. 102—105°. — Mit Isopropylamin *Dithiosalicylsäureisopropylamid*, F. 233—236°, dann *Thiosalicylsäureisopropylamid*, F. 97 bis 101°. — Mit *n*-Butylamin *Dithiosalicylsäure-n-butylamid*, F. 172—174°, dann *o*-Zn-Mercaptohenzoessäure-*n*-butylamid, F. 188—191°, u. *Thiosalicylsäure-n-butylamid*, schwachgelbes Öl. — Mit Diäthylamin *Dithiosalicylsäurediäthylamid*, dann *Thiosalicylsäurediäthylamid*, harzartige, braune Masse. — Mit Methylphenylamin *N,N'*-*Dimethyldithiosalicylanilid*, dann *N*-*Methylthiosalicylanilid*, braunes, viscoses Öl. — Mit Morpholin *Dithiosalicylmorpholid*, dann *Thiosalicylsäuremorpholid*, F. 82—86°. — Ungiftige, geruchlose Prodd. mit vorzüglichem Peptisierungsvermögen. — Beispiele für die Plastifizierung mehrerer Kautschuksubstanzen, z. B. von Naturkautschuk mit 0,083% Thiosalicylsäureanilid. — Verschied. Prodd. sind auch fungicid wirksam u. als Flotationsmittel bei der Anreicherung von Schwefelmineralien brauchbar. (F. P. 952 586 vom 29/8. 1947, ausg. 21/11. 1949. A. Prior. 30/8. 1946.)
DONLE. 7237

XV. Gärungsindustrie.

A. E. Wiles, *Wilde Hefen*. Bericht über wilde Hefen, ihre Eigg., mikrobiol. Erkennungs-Rkk. u. Wrkg. auf Bier. (Brewers' Guild J. 36. 141—59. April 1950.) GRAU. 7532

Hans Schnegg, *Das Lyophil-Verfahren (Gefriertrocknung) zur Konservierung von Mikroorganismen*. Die Vakuum-Gefriertrocknung (Lyophilverf.) von Reinzuchthefen hat gegenüber anderen Konservierungsverff. den Vorteil, daß die Hefen weder mutieren noch variieren können, sporenbildend bleiben u. sehr lange Zeit unverändert haltbar sind. (Brauwissenschaft 1950. 113—17. Mai 1950.) GRAU. 7532

H. Hunter, *Die Qualität der zu mälzenden Gerste*. Vf. bespricht die äußeren Einflüsse auf die Güte der Gerste zur Malzgewinnung u. bringt Verbesserungsvorschläge. (Brewers' Guild J. 36. 189—97. Mai 1950.) GRAU. 7540

L. R. Bishop, *Die Veränderung von Malz*. Vf. hält die chem. Verff. zur Best. der Güte des Malzes für zu schwierig u. ungeau u. beschreibt einen App., der eine Abänderung der alten Kau-Meth. darstellt. (Brewers' Guild J. 36. 180—89. Mai 1950. London, Labor. Stag-Brauerei.) GRAU. 7540

J. Ernst, *Hopfen der 1949iger Ernte und ältere Jahrgänge*. Ältere, gut gelagerte Hopfen behalten ihren vollen Brauwert. Unsachgemäß aufbewahrte Bestände sind fast ohne Humulon u. haben niedrigen Geh. an Lupulin. Engl. Hopfen sind brautechn. weniger gut geeignet als deutsche. Angaben über die Verwendbarkeit älterer, nicht mehr vollwertiger, aber noch nicht verdorbener Hopfenbestände. (Brauwelt, Ausg. B. 1950. 402—05. 18/5.) GRAU. 7540

Karl Fr. Kretschmer, *Aktuelle Fragen der Haltbarkeit und der Stabilität des Bieres*. Es werden Gärvorgang, biol. Wrkg. der Hefe, Flockungsvorgang, Einw. des Luftsauerstoffs, Filtration u. sonstige Klärverff. sowie Kältetrübung u. biol. Haltbarkeitsprüfung besprochen. Wichtig sind einwandfreie Filtration u. Abzugsarbeit, um infektionsfreies Bier zu erhalten. (Brauwissenschaft 1950. 93—96. April, 117—19. Mai.) GRAU. 7550

N. A. Kulshinskaja, *Die Aufhellung von Weintraubenweinen mit Albumin*. Am besten klärt man Weine mit Kolloiden u. zwar Blutalbumin. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 9. Nr. 9. 23—24. Sept. 1949. Ministerium für Nahrungsmittelind. der MoldauSSR.) ЕСКЕ. 7554

M. Ss. Kritschmar, *Über die rationelle Verwertung von sulfitierten Weintraubenmosten*. Das SO₂ von sulfitierten Mosten kann durch Aufkochen vertrieben oder durch H₂O₂ oxydiert werden, wodurch sich jedoch der Geschmack verändert. Vf. versucht nun die Moste unmittelbar zu verwenden bzw. empfiehlt ein Einengen mit bis 30—35% Zucker statt bis 75—80% u. beschreibt die erzielten Ergebnisse. (Виноделие и Виноградарство СССР [Weingewinn. u. Rebenzucht] 9. Nr. 8. 32—33. Aug. 1949. Odessa, Wein-trust.) ЕСКЕ. 7558

L. Gorfinkel und G. S. Skelton, *Die colorimetrische Aldehydbestimmung in destillierten alkoholischen Getränken*. Die colorimetr. Aldehydbest. nach A. O. A. C. (6. Aufl. 1945) u. W. W. SCOTT in alkoh. Getränken gibt bei Anwendung auf Brandy unbefriedigende Ergebnisse. Es wurde gefunden, daß die Farbentw. mit fuchsinschwefliger Säure, die nach 15 Min. bestimmt wird, bei der Standardlg. (10 Aldehyd in 100000) sehr stark zeitabhängig ist, während dies beim Brandy, der gewöhnlich geringe Mengen Essigsäure, Ester, Furfurol u. Fuselöl enthält, nicht der Fall ist. Es wird empfohlen, der Standardlg. geringe Mengen Essigsäure (16:100000) zuzusetzen, wodurch die Farbentw. wesentlich weniger zeitabhängig wird. (Analyst 75. 221—22. April 1950. Cape Town, Caste Wine and Brandy Co. Laborr.) K. F. MÜLLER. 7590

A. Maurel, *Bestimmung des Gesamtgehaltes an ätherischen Ölen in Anislikör*. Kurze Kritik der bisherigen Methoden. Entw. einer neuen gravimetr. Arbeitsvorschrift, deren Brauchbarkeit aufgezeigt wird: je nach Essenzstärke 10—20 cm³ der zu untersuchenden Lsg. mit einer Pipette in einen 125 cm³-Meßkolben geben, ca. 80 cm³ W., 20 g reines NaCl u. mittels Bürette 30 cm³ Pentan oder PAe. (Kp. 40°) zugeben, Kolben verschließen, 15 Min. schütteln, Kolben im Eisschrank auf etwa Zimmertemp. abkühlen, mittels Pipette 20 cm³ der Pentanlsg. entnehmen u. in ein tarierteres 100 cm³-Kölbchen geben, Pentanlsg. abdest. u. Kölbchen nach dem Erkalten im Exsikkator zurückwägen. (Ann. Falsificat. Fraudes 42. 319—26. Juli/Sept. 1949. Nice, Labor. municipale.)

FIEDLER. 7594

R. E. Essery, *Bestimmung des gesamten und anorganischen Phosphors in Würze und Bier*. Die Best. des P muß den hohen Geh. an anorgan. P, Kohlenhydraten u. Si in Würze u. Bier berücksichtigen. Da eine Entfernung störender Stoffe durch Trichloressigsäure, Perchlorsäure oder (NH₄)₂SO₄ nicht gelang, wurde der anorgan. P zuvor mit Mg-Mixtur isoliert u. anschließend gravimetr. als Bleimolybdat oder colorimetr. bestimmt. Bei Innehaltung der Fällungsbedingungen stört Ggw. von Phytat-P nicht. Konz. unter 0,028% bzw. Mengen unter 2,5 mg anorgan. P₂O₅ lassen sich nicht mehr erfassen. Der Gesamt-P wird nach vorsichtigem trockenem Veraschen mit Ca-Acetat als Bleimolybdat bestimmt. Eingehende Verss. mit künstlich hergestellten Würzen u. Bieren, desgl. die Bestimmungsverf. werden mitgeteilt. (J. Inst. Brewing 56. [N. S. 47.] 48—58. Jan./Febr. 1950. Birmingham, Inst. Brauerei-Forsch.-Labor., Univ.)

GRAU. 7600

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

A. C. Rice und **P. E. Ramstad**, *Aminosäurezusammensetzung von Weizen- und Karobenkleber*. Karobenkleber wurde aus dem Kernmehl von *Ceratonia siligna* (Johannisbrot) in gleicher Weise wie Weizenkleber hergestellt. Beide Kleberarten wurden hydrolysiert u. die entstandenen Aminosäuren mikrobiol. bestimmt. In der Art u. den Eiggg. der Aminosäuren zeigen beide eine gewisse Übereinstimmung, jedoch enthielt Karobenkleber bedeutend mehr Arginin, Asparaginsäure u. Lysin, etwas mehr Glycin u. Histidin, etwas weniger Cystin, Glutaminsäure u. Phenylalanin u. bedeutend weniger Prolin. Genaue Gehaltswerte durch die Tabellen des Originals. (Cereal Chem. 27. 238—43. Mai 1950. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

GRIMME. 7664

J. Straub und **Th. Hekker**, *Die Berechnung der botanischen Zusammensetzung von Weizenmehl und -abfällen aus der chemischen Analyse*. Die Meth. der Vff. basiert auf der Beobachtung, daß nur das Weizenendosperm Stärke, die Aleuronschicht Phosphate, in der Hauptsache Phytinphosphat, die Fruchtwand dagegen Rohfaser enthält. Die chem. Best. dieser Verb. läßt aber Schlüsse auf die botan. Zus. der Prodd. zu. Einzelheiten der Methodik sind im Original einzusehen. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69. 141—62. Febr. 1950. Amsterdam, Food Inspection Labor.)

GRIMME. 7670

H. C. J. Wijnogst, *Etwas über Sojabohnen*. Kurze Übersicht über Anbau, Ernte, Handel u. Zus. der Sojabohne u. ihre Verwendbarkeit: Sojaöl, Sojamilch, Sojamehl. (Zucker- u. Süßwaren-Wirtsch. 3. 25. 20/2. 1950. Lissabon.)

GRAU. 7684

M. C. Vyvyan, *Die Verwendung von Wachstoffsstoffen, um das Abfallen von Früchten zu verringern*. Durch Übersprühen mit α -Naphthyllessigsäure (deren Salze u. Acetamid) kann das Abfallen von Äpfeln u. Birnen im Frühjahr verringert werden. Gelegentlich führt diese Behandlung zu einer früheren Reife. Auf die Lagerfähigkeit ist kein Einfl. feststellbar. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure ist auch wirksam, jedoch für die Bäume schädlich. Geeignet ist das Besprühen mit wss. Lsgg. oder mit Ölemulsionen, wie es in USA vom Flugzeug aus vorgenommen wird. (Ann. appl. Biol. 36. 553—58. Dez. 1949. Kent, East Malling Res. Stat.)

MOEWUS. 7688

E. Lehmann, *Darstellung von p-Äthoxyphenylharnstoff-Süßstoff (Dulcetin)*. p-Phenetidinhydrochlorid (erhältlich durch Kochen von Phenacetin mit HCl) wird mit Harnstoff in p-Äthoxyphenylharnstoff-Süßstoff (F. 172—175°) übergeführt. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 567—68. 21/12. 1949.)

DÖHRING. 7712

Karl Schiller, *Natriumglutamat*. Glutaminsäure wird durch Hydrolyse von Eiweißträgern u. Abtrennung aus dem Aminosäuregemisch bzw. aus Melasse oder ähnlichen Ablagen der Rübenzuckerherst. gewonnen. Das Mononatriumglutamat steigert als Geschmackskorrigens in richtiger Konz. den Eigengeschmack von Speisen. (Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. 46. 71—75. April 1950. Heilbronn/Neckar, Chem. Labor. Dr. Karl Schiller.)

LIEBNER. 7714

Müller-Lenhartz, *Die entrahmte Milch und ihr Wert*. Allgemeinverständliche kurze Übersicht. (Hippokrates 21. 212—13. 30/4. 1950. Leipzig O 27, Störnthaler Str. 2.)

E. LEHMANN. 7756

Siegfried Rauschnig, *Zur Kalkbestimmung in der Milch*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1942. II. 2861.) In 250 Proben aus der Milchviehhaltung Ostthüringens wurde ein Jahresdurchschnittswert von 246 mg CaO/100 cm³ Milch ermittelt. Der Grund für diesen gegenüber Ost- u. Norddeutschland (160 mg-%) höheren CaO-Geh. wird in der in Mitteldeutschland üblichen Stallhaltung u. Fütterung u. dem höheren Kalkgeh. des Trinkwassers gesehen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 89. 156—57. Mai 1950. Potsdam-Rehbrücke, Inst. für Ernährungs- u. Verpflegungswissenschaft.) SCHULENBURG. 7756

G. Blok, *Wege zur Erhöhung der Haltbarkeit der Butter*. Allg. Darlegungen. (Молочная Промышленность [Milchindustrie] 11. Nr. 2. 1—4. Febr. 1950. Wologda, Milchinst. KRAFT. 7758

Frank Ewart Corrie, *Fütterung der Haustiere*. Nach allg. Ausführungen über die Proteinchemie, das Mineralstoffproblem, Vitamine, Rationsaufstellung, Ernährung u. Gesundheit, Tierkrankheiten u. Nährstoffmangel, die für die menschliche Ernährung verwendeten Tierbestandteile u. -erzeugnisse bespricht Vf. die wichtigsten Futtermittel pflanzlichen u. tier. Ursprungs mit besonderer Berücksichtigung ihrer wertbestimmenden Eigg., wie Protein, Fett u. Kohlenhydrate, Aschenbestandteile, Vitamine. Die Futtermittel werden eingeteilt in Rauhfutter, Hoch-, Mittel- u. Schwarzproteinkonzentrate. (Fertilizer, Feed. Staffs Farm Suppl. J. 35. 135—38. 9/3.; 157—58. 23/3.; 189—90. 193. 6/4.; 217—19. 20/4.; 243—44. 254. 4/5.; 276—77. 280. 18/5.; 299—302. 1/6.; 367—69. 29/6.; 389—91. 13/7.; 419—20. 422. 27/7.; 473—74. 479. 24/8.; 527—30. 21/9.; 557—59. 5/10.; 591—92. 595. 19/10.; 648—50. 16/11.; 681—84. 30/11.; 710—11. 14/12. 1949. 36. 9—11. 11/1.; 101—06. 22/2.; 129—32. 8/3.; 185—86. 190. 27/3.; 245—46. 19/4.; 281—83. 3/5.; 310—11. 17/5. 1950.) GRIMME. 7780

S. J. Watson, *Ensilagechemie*. Krit. Sichtung unserer Kenntnisse über die Ensilierung von Futterpflanzen, die dabei verlaufenden physiol. u. chem. Umwandlungen der Inhaltsstoffe sowie der Regelung eines n. Silageverlaufs. (Chem. and Ind. 1949. 699—703. 8/10.) GRIMME. 7780

I. M. Zwang und Boschnjakow, *Die Anwendung der Lumineszenzanalyse zur Bestimmung von Beimengungen bei einigen Nahrungsmitteln*. Es wird hingewiesen auf die Anwendungsmöglichkeiten der Lumineszenzanalyse bei der Unters. von Naturfruchtsäften auf Beimengungen von künstlichen Essenzen u. Süßstoffen, bei der Unters. von Essigsäure auf mineral. Säuren, bei der Unters. von natürlichen Fetten u. Ölen auf Zusätze von mineral. Öl u. bei der Unters. von Mehl auf insektfungicide Stoffe. Die Farbe u. Stärke der Fluoreszenz gibt Aufschluß über die Art u. Konz. der Beimengung. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 1950. Nr. 1. 44—45. Jan.) TROFIMOW. 7792

Ingeborg Pusch, *Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung der Wäßrigkeit und des Ausblutungsgrades in der Fleischuntersuchung*. Zur Prüfung der verschied. Verf. wurden Verss. angestellt; dabei wurde ein neues Verf. der Hämoglobinbest. mittels Farbskala verwertet. (Lebensmitteltierarzt 1. 82—85. Juni 1950. Staatl. Veterinär-Untersuchungsamt Gütersloh/West.) LIEBNER. 7842

F. Th. van Voorst, *Über eine Natriumbestimmung in Käse*. Die Meth. bezieht sich auf die Unters. von „salzfreiem“ Käse u. besteht darin, daß man eine Probe versacht, den wss. Extrakt mit Barytwasser u. dann mit Ammoniumcarbonat versetzt, das Filtrat eindampft, den Rückstand glüht, mit W. aufnimmt u. mit dem Na-Reagens nach KAHANE das Na bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß salzärmer Käse ca. 0,3% Na enthält. Diese Na-Menge entstammt Na-haltigen Chemikalien der Käsebereitung. Rand- (Abfall-) Käse u. Quark enthalten 0,0—0,003% Na. (Chem. Weekbl. 46. 322—23. 13/5. 1950. Alkmaar, Keuringdienst voor waren.) FREYTAG. 7850

Ataullah K. Ozai-Durrani, Stuttgart, Ark., V. St. A., *Behandlung von Reis*. Man behandelt Reis mit W. bei Tempp. zwischen 20 u. 60°, um seinen Feuchtigkeitsgeh. auf 29% zu steigern. Dann breitet man ihn an der Luft aus, wobei die Feuchtigkeit der Schale vom Korn absorbiert wird. Anschließend behandelt man den Reis weiter bei Atmosphärendruck mit Dampf von ca. 100—130° so lange, bis der Reis selbst auf 100° erhitzt ist, u. steigert damit seinen Feuchtigkeitsgeh. auf 34—35%. Dann gelatiniert man ihn u. trocknet bis auf einen Wassergeh. zwischen 14 u. 24%. (A. P. 2 498 573 vom 14/8. 1945, ausg. 21/2. 1950.) NEBELSIEK. 7687

Swift & Co., übert. von: Cedric Hale, Glen Ellyn und Paul Schauert, Chicago, Ill., V. St. A., *Frischhaltung von Eiern*. Die Eier werden zunächst in eine Fl., wie W., Glycerin oder ein Öl von ca. 55° 7 Min. eingetaucht, dann in ein zweites Flüssigkeitsbad von 58° weitere 7 Min. gebracht, danach an der Luft getrocknet u. in ein Mineralöl bei Raumtemp. eingetaucht. (A. P. 2 497 817 vom 29/3. 1949, ausg. 14/2. 1950.)

KRANZ. 7755

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

První Brněnská a Královopolská Strojírna Gottwaldovy Závody, Tschechoslowakei, (Erfinder: Egon Bohm), *Auslaugen fester Stoffe in ununterbrochenem Arbeitsgang*. Die zerkleinerte oder feinkörnige, z. B. ölhaltige M. gelangt nach F. P. 958 665 in einem geschlossenen Behälter frei fallend über mehrere kreisförmige Etagen, die in verschied. Höhenlage konzentr. um einen senkrechten Mast angeordnet sind u. sich mit diesem drehen. Von der untersten Etage fällt die M. in eine Öffnung, von der sie nach außen gelangt. Im Gegenstrom dazu durchfließt das Lösungsm. den Behälter. Es wird rein in die unterste Etage eingeleitet u. nimmt dort den letzten Rest des Öls aus der schon weitgehend ausgelaugten M. auf. Dann wird es in die nächsthöhere Etage geleitet, um schließlich aus der obersten Etage an Öl gesätt. abgeführt zu werden. Bei dem Verf. nach F. P. 958 666 wird unter Verwendung einer im wesentlichen gleichen App. das zu behandelnde Gut, z. B. teilweise entölte Körner, die aus den Extraktsmaschinen kommen u. ein flüchtiges Lösungsm. enthalten, auf den einzelnen Etagen des Behälters durch Zuführung von Dampf erhitzt u. hierdurch das Lösungsm. verflüchtigt. — Zeichnungen. (F. P. 958 665 u. 958 666 vom 8/12. 1947, ausg. 15/3. 1950. Schwz. Prior. 28/11. 1945.) HAUG. 7873

Spencer-Kellogg & Sons, Inc., N.Y., übert. von: Melvin Agster, Buffalo, und Robert L. Terrill, Williamsville, N. Y., V. St. A., *Behandlung von Ricinusöl*. Um Ricinusöl mindestens im Verhältnis 1:1 mit Mineralöl ohne Schlamm bild. mischen zu können, muß man einen Teil der OH-Gruppen eliminieren. Dies geschieht durch Erhitzen des Öls mit einer bei ca. 300° F in ihm lösl. Pb-Verb., wie Bleiglätte, -carbonat, -linoleat, -hydroxyd oder -acetat, in einer Menge von 0,05—1% (gerechnet als PbO) auf 460—520° F. Dabei sinkt die Acetylzahl auf ca. 60—100, während die JZ. auf 95—105 erhöht wird. Derartig modifiziertes Ricinusöl eignet sich in Mischung mit Mineralöl bes. als Fl. für hydraul. Anlagen u. als Schmiermittel. (A. P. 2 284 328 vom 1/7. 1947, ausg. 11/10. 1949.)

BEIERSDORF. 7895

René-Jean-Benjamin Elissabide, Mauléon-Soule, Frankreich, *Formung von Seife*. Man stellt aus einer harten Seife einen Riegel her, der eine oder mehrere Höhlungen aufweist, u. füllt diese mit weicher Seife oder pulver-, pasten- oder kristallförmigen Reinigungsmitteln. Die Füllung erfolgt etwa in der Weise, daß man in der Wärme die Weichseife eingießt u. die Öffnungen auf beiden Seiten mit Pfropfen aus Hartseife, Pappe oder dgl. verschließt. Als Füllstoffe sind u. a. auch Na₂CO₃, Na₃PO₄, Na-Metasilicat, genannt. Die Dicke der Hartseifenhülle braucht nicht mehr als einige mm zu betragen. (F. P. 952 615 vom 1/9. 1947, ausg. 21/11. 1949.)

DONLE. 7911

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung wasserlöslicher Salze alkylierter einkerniger aromatischer Sulfonsäuren oder solche Sulfonsäuren enthaltender Produkte, die als Wasch- oder Netzmittel usw. verwendet werden*, durch Behandlung von alkylierten arom. KW-stoffen oder diese KW-stoffe enthaltenden Gemischen mit Oleum, dad. gek., daß man, einzeln oder kurz vorher miteinander gemischt, überschüssiges Oleum (5—30% SO₃) u. KW-stoffe kontinuierlich in einen ersten Reaktionsbehälter einleitet, das Gemenge dann unter intensiver Durchmischung durch weitere Behälter führt, dabei eine Temp. von 40—60° einhält, das den letzten Behälter verlassende Prod. bis auf p_H 7 bis 7,5 neutralisiert u. zwar, nachdem man gegebenenfalls die unsulfonierbaren u. ungelösten Bestandteile aus dem Gemisch durch Zentrifugieren abtrennt hat. Die Gesamtdauer der Behandlung soll höchstens 1 Stde. betragen. — Beispiel für die Sulfonierung einer durch Alkylierung von Bzl. bei 10° erhaltenen Fraktion vom Siedebereich 125—206° (25 mm Hg) zusammen mit einem Spaltdestillat aus Venezuela-Masutöl (Siedebereich 170—230°). Der Sulfonierungskatalysator ist 92% ig. H₂SO₄; die Neutralisierung erfolgt mit 20% ig. NaOH. (F. P. 953 277 vom 22/9. 1947, ausg. 2/12. 1949. Holl. Prior. 8/9. 1947.)

DONLE. 7913

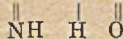
California Research Corp., San Francisco, übert. von: James E. Cornell, El Cerrito, John E. Hanson, Richmond, Calif., V. St. A., *Reinigungsmittel*, bestehend aus einer wss. Lsg. von 7,5—12,5 Gew.-% einer Mischung eines Alkali-alkylarylsulfonates (I) u. eines Alkalisulfatfüllstoffes im Verhältnis von 3:2; 1—5 Gew.-% eines Lösungsvermittlers, bestehend aus O-enthaltenden Alkylenen, bes. in W. lösl. Polyalkylenäthern u. 2—6 Gew.-% eines Hilflösungsvermittlers aus der Klasse der Alkalisulfonate von KW-stoffen, die bei der SO₂-Extraktion von Erdölen mit nachfolgender Sulfonierung u. Neutralisierung gewonnen werden. An Stelle dieser Salze können auch andere hochmol. in W. lösl. Sulfonate, wie Na-Tetrahydronaphthalinsulfonat (Alkanol-S) Anwendung finden. Liegen harte Waschwasser vor, mischt man Alkalisalze von Polyphosphaten, z. B. Tetranatriumphosphat, zu. Ammoncarbonat setzt man I als Puffersubstanz zu, um den p_H-Wert der Lsg. alkal. zu halten. (A. P. 2 500 024 vom 8/11. 1947, ausg. 7/3. 1950.) G. KÖNIG. 7913

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung von Trockenerzeugnissen in Pulver- oder Flitterform*. Man trocknet Lsgg. oder wss. Suspensionen von schwer kristallisierenden u. hitzebeständigen capillaraktr. Verb., bes. von Salzen von H₂SO₄-Estern, die sich von höhermol. Alkylenen oder entsprechenden Alkoholen ableiten, z. B. mit Hilfe von Trockenzylindern, in Ggw. von beträchtlichen Mengen, vorzugsweise von mindestens 125 Gew.-% der schwer kristallisierenden Verb., eines leicht kristallisierenden, bei der Trockentemp. nicht schm. wasserlösl. Salzes, z. B. eines wasserfreien Alkalisulfates. Die so erhältlichen Prodd. eignen sich als *Waschmittel* z. B. für Woll- oder Baumwollgewebe, zum Reinigen von Metallen oder als *Netzmittel*. — 1 Beispiel. (F. P. 957 593 vom 19/12. 1947, ausg. 21/2. 1950. Holl. Prior. 20/12. 1946.) RAETZ. 7913

Robert Genay, Frankreich, *Herstellung von Pflegemitteln für Leder, Holz, Stein, Linoleum usw.*, z. B. Bohnerwachs, Polituren, fl. Wachsen. Man mischt Chlornaphthalin oder Sulfonaphthalin, das in einem Lösungsm. gelöst ist oder sich in wss.-alkal. Emulsion befindet, mit Wachsen u. fügt, wenn diese schmelzen, eine bestimmte Menge eines als Binde- u. Plastifizierungsmittel wirkenden Gummis zu, das vorher mit einem Metallsalz (von Al, Zn usw.) bei 200—298° behandelt werden kann. — Z. B. schm. man 4 kg Manilaharz, 10 kg amerikan. Ozokerit, 10 kg Aubanit zusammen u. rührt langsam 40 (Liter) white-spirit, 15 Trichloräthylen u. 10 Methanol zu. — Weitere Beispiele. (F. P. 952 675 vom 9/9. 1947, ausg. 22/11. 1949.) DONLE. 7927

XVIIIa. Holz. Cellulose. Zellstoff. Papier. Papierdruck. Celluloid. Linoleum.

Sun Chemical Corp., New York, N. Y., übert. von: **Raymond A. Pingree**, Cranston, und **Raymond C. Ackerman**, Providence, R. I., V. St. A., *Verbindungen, die Papier, (Sperr-) Holz oder Textilstoffe feuersicher machen*, sind Kondensationsprodd. von Guanidinstoffphosphaten (I) mit Aldehyden, bes. HCHO u. Acetaldehyd (II). I erhält man durch Rk. von äquimol. Mengen *Dicyandiamid* u. *Orthophosphorsäure* in Ggw. von W. u. entspricht der Formel $(\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. 1 Mol I wird mit 2 bis



3 Mol eines II versetzt u. auf 40—100° erhitzt. Man erhält eine klare, farblose u. leicht viscose Fl., die in W. lösl. ist. Man kann die Fl. unmittelbar zum Imprägnieren verwenden. Setzt man die Fl. weiterer Hitze aus, erhält man ein hartes, nicht schmelzbares Harz. Den erhaltenen Verb. kann man noch Pigmente, faserige Stoffe (Holzmehl), ferner NH₄-Salze u. auch ein Harz aus HCHO u. Melamin zur Veränderung der Eigg. zusetzen. (A. P. 2 488 034 vom 18/11. 1943, ausg. 15/11. 1949.) G. KÖNIG. 7953

Friedrich Wilhelm Dölger, Deutschland, *Konservieren von entschältem Holz, wie Masten, Pfählen usw.* Die Ware gelangt zunächst in einen Tauchbehälter, wird dann in einem geschlossenen Raum imprägniert, z. B. über seine ganze Oberfläche mit „D. D.“ (Diffusionssalzen DÖLGER), wird, wenn die Diffusion hinreichend fortgeschritten ist, im Freien gelagert u. erhält hier am Fuß u. am Kopfende eine weitere Imprägnierung (mit DDT). Die minimale Absorption von D.D.-Salzen beträgt ca. 8 kg/m³. Nach 40 bis 60-tägiger Lagerung ist die Imprägnierung beendet. — Anlage für kontinuierliche Arbeitsweise s. Zeichnung. (F. P. 952 480 vom 26/8. 1947, ausg. 17/11. 1949.) DONLE. 7953

Atlasmaste Kommanditgesellschaft Dr.-Ing. Hermann Gewecke (Erfinder: Dieter Gewecke), Deutschland, *Imprägnieren von Holz*. Man bringt das frische, safhaltige Holz unmittelbar nach dem Entrinden oder Sägen in mit Imprägnierlsg. gefüllte Tröge u. entfernt Saft u. Luft mittels geeigneter Vorrichtungen, die an einer oder mehreren Stellen des Holzes angesetzt werden u. unter höherem Vakuum stehen. Die Lsg. soll auf optimale Temp. erhitzt werden u. kann sich in geschlossenen Trögen unter Druck befinden. — Maste, Telegraphenstangen u. dgl. werden in dieser Weise behandelt. (F. P. 951 472 vom 30/3. 1944, ausg. 26/10. 1949. N. Prior. 21/5. 1941.) DONLE. 7953

Manol Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Holzimprägniermittel*. Die Mittel, gemäß dem Hauptpatent, sollen einen Zusatz chlorhaltiger Lackgrundstoffe, wie Polyvinylchlorid oder Chlorkautschuk, ferner Füllstoffe u. insekticid wirksamer Stoffe, wie Dichlordiphenyltrichloräthan oder Hexachloreyclohexan, erhalten. (Schwz. P. 263 859 vom 30/12. 1947, ausg. 1/12. 1949. Zus. zu Schwz. P. 257. 725.) DERSIN. 7953

Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik Akt.-Ges., Lenzing Agerzell, Österreich *Herstellung von Zellstoff*. Für die Verarbeitung auf Kunstseide oder Zellwolle nach dem Sulfitverf. bes. geeigneter Zellstoff wird dadurch erhalten, daß der Aufschluß nach Erreichen eines Polymerisationsgrades nach STAUDINGER von 600—800 beendet wird u. dann der erhaltene Rohzellstoff einem an sich bekannten Wasch- u. Bleichprozeß mit Cl₂ u. alkal. Hypochloritlsg. bei höherer Temp. unterworfen wird. Der gebleichte

Zellstoff wird dann gewaschen u. bei einer Stoffdichte von 5—7% unter Zugabe von NaOH u. NaOCl-Lsg. bei 35° im Holländer bis zu einem Abbaugrad entsprechend einer Kupferviskosität von 100 u. einer Bromzahl nach TINGLE kleiner als 1 behandelt. (Oe. P. 166 237 vom 29/8. 1946, ausg. 26/6. 1950. D. Prior. 17/2. 1945.) KISTENMACHER. 7963

Stein, Hall & Co., Inc., und Hans Ferdinand Bauer, V. St. A., *Gummiertes Papier für Tapeten, Plakate usw.*, das unter n. Bedingungen nicht klebrig ist u. nach einfachem Aufweichen aufgeklebt werden kann. Die Klebmasse enthält stärkeartige Substanzen, die zum Teil eine geringe u. zum Teil eine verhältnismäßig große Menge W. absorbieren, zusammen mit festen, auf die Stärke löslichmachend wirkenden Stoffen. — Z. B. mischt man 64% chlorierte Maisstärke, 25% Harnstoff, 5% Na-Acetat u. 6% „Royal tapioca“ u. gibt die doppelte Menge W. zu. Dann erhitzt man bis auf 79,5°, gießt auf die Rückseite eines Tapetenpapiers u. läßt in dünner Schicht trocknen. — Weitere Beispiele. (F. P. 951 646 vom 7/8. 1947, ausg. 31/10. 1949. A. Prior. 23/1. 1939.) DONLE. 7987

Dezsö Kádár und Margit Kádár geb. Simon, Ungarn, *Herstellung von korkartigen Kunstmassen und Verzierung von Gegenständen aus Holz, Metall, Glas, Porzellan, Papier usw.* Man bereitet einen feuchten Papierbrei durch Erweichen, Kochen u. Zerkleinern, fügt Öl, Leim u. Farbstoff zu, homogenisiert durch Kneten, verd. die M., trägt sie auf, verleiht der noch weichen Oberfläche durch Gravieren korkartiges Aussehen, setzt stellenweise Holzstücke auf, die entrindet u. zurechtgeschnitzt sind, wodurch natürliche Zweige imitiert werden, trocknet u. imprägniert mit einem wasserunlös. Prod., z. B. einem Gemisch von Öl u. Paraffin. — Beispiel. (F. P. 952 466 vom 25/8. 1947, ausg. 17/11. 1949.) DONLE. 7999

Vivian Stannett, *Cellulose acetate plastics*. Temple Pr. 1950. (325 S. m. Abb.) s. 30,—.

XVIII b. Textilfasern.

Rudolf Mönch, *Über den heutigen Stand der Faserfeinbauforschung*. Übersichtsarbeit Es wird eine kurze Darst. gegeben, wie weit man mit heute zur Verfügung stehenden Methoden in der Erforschung des Aufbaues des Textilfasern gelangt ist. — 44 Literaturzitate. (Kunstseide u. Zellwolle 28. 205—13. Juni 1950.) P. ECKERT. 8022

O. Hohmuth, *Faserschonende Entschlichtung*. Prakt. Hinweise unter Angabe der für das Entschlichten geeigneten Textilhilfsmittel. (Kunstseide u. Zellwolle 28. 227. 229. Juni 1950.) P. ECKERT. 8030

—, *Ausrüstung von Inletten und Damasten*. Arbeitsvorschriften u. genaue Angaben der Appreturansätze. (Textil-Praxis 5. 431. Juli 1950.) P. ECKERT. 8032

M. Münch, *Auswertung des Arbeitsgebietes „Quellfestausrüstung“*. 3. Mitt. (2. vgl. C. 1949. II. 1140.) Die Verminderung der Quellfähigkeit von Cellulosefasern kann durch Abriegelung der Feuchtigkeit durch Imprägnierung, durch Ein- u. Auflagerung mittels Kunstharzen, durch Änderung der Faserfeinstruktur im Verlauf der Herst. der Regenerat-faser sowie durch chem. Blockierung der OH-Gruppen erreicht werden. In diesem Zusammenhang äußert sich Vf. eingehend über den theoret. Verlauf der Formalisierung u. deren prakt. Durchführung. (Textil-Praxis 5. 438—41. Juli 1950. Krefeld.) P. ECKERT. 8040

George W. Lanigan, *Beziehung der Faserqualität zur Bakterienflora beim Flachs-aufschluß*. Bakteriolog. Unters. der Röstflora von belg. u. austral. Flachs haben deutliche Unterschiede ergeben. Die wirksamen Bakterien beim belg. Stroh sind *Clostridium*-Arten, wie *Cl. felsineum*. In Gemeinschaft mit letzterer finden sich auch weniger identifizierte Spezies von *Clostridium*. Die in Australien gewöhnlich gefundene Röstbakterie ist eine mikro-aerophile mit *Cl. tertium* verwandte Spezies, die sich von dieser jedoch dadurch unterscheidet, daß sie Gelatine verflüssigt, sowie eine noch wenig bekannte *Clostridium*-art. *Cl. felsineum* gewährleistet eine schnelle u. vollständige Röste bei guter Ausbeute unter Erzielung einer glänzenden Faser. Bei der austral. aneoroben *Cl.* liegen die Verhältnisse viel weniger günstig. Die Ggw. von *Cl. felsineum* scheint für die Gewinnung guter Fasern von ausschlaggebender Bedeutung zu sein. Zum Vgl. wurde austral. Flachs in Belgien geröstet u. dabei günstigere Ergebnisse erzielt als bei der Röste des gleichen Flachses in Australien. Die Verss. haben eindeutig ergeben, daß die Ursache der geringeren Ausbeute u. der schlechteren Faserqualität bei der austral. Röste auf einem offensichtlichen Mangel an wirksamen Röstbakterien in austral. Böden beruht. (Nature [London] 165. 516—17. 1/4. 1950. Melbourne, Flax Res. Labor., Commonwealth Sci. & Industrial Organisation Res.) P. ECKERT. 8050

R. W. Moneriff, *Die Qualität von geröstetem Flachs*. Der Inhalt deckt sich mit der vorst. referierten Arbeit. (Text. Manufacturer 76. 243—45. Mai 1950.) FRIEDEMANN. 8050

S. C. Roy und M. K. Sen, *Festlegung der Ölmenge für die Verarbeitung der Jute*. Das Ölen der Jute erfolgt durch Besprühen mit einer Öl-in-W.-Emulsion. Verwendet

werden gewöhnlich zwischen 3 u. 7% vom Fasergewicht. Fast 45% des Öls gehen auf mechan. Wege in der Karde verloren. Der Ölzusatz soll nach Vf. 2—3% betragen. (Text. Manufacturer 76. 219—21. Mai 1950.)
FRIEDEMANN. 8052

—, *Die Cuticula der Wolle*. Bestimmt wurde der Reibungskoeff. von Wolle, der mit 0,12—0,15 als sehr niedrig zu bezeichnen ist. Ein Unterschied hinsichtlich des Reibungskoeff. bei trockener Wolle in Richtung der Schuppen u. entgegengesetzt der Schuppenlage konnte nicht festgestellt werden. Im nassen Zustand steigt der Reibungskoeff. entgegengesetzt der Schuppenrichtung auf 0,30. Angeführt werden die Reibungskoeffizienten folgender Fasern: Baumwolle 0,22, Acetatseide 0,56, Viscoseseide 0,43, Caseinfaser 0,46, Nylon 0,47, Terylen 0,48 u. Stahl 0,29. Die Epicuticula der Wolle, die isoliert wurde, wies eine Stärke von 50 u. 250 Å auf. Zur Best. wurde die Meth. der Goldbeschattung angewandt. Das chem. Verh. der Epicuticula gegenüber Säuren, Alkali u. Cl wird besprochen. (Text. Manufacturer 76. 191—92. April 1950.)
P. ECKERT. 8060

—, *Die Wirkung von Chlorperoxyd auf Wolle*. Nach einer fünftägigen Behandlung der Wolle mit Chlordioxyd (I) bei Raumtemperatur waren 40% der Wolle in Lsg. gegangen. Ein Teil des S war zu H₂SO₄ oxydiert worden. Mit I behandelte Wolle zeigt eine geringere Wassersorption als unbehandelte, ferner verkürzt sich die Faser. Die Superkontraktion nimmt zu, wenn die Faser in W. gekocht wird. Die mit I behandelte Wolle ist wie Seide in Kupferäthylendiamin löslich. Das Mol.-Gew. der behandelten Wolle wurde mit 12000 ermittelt, jedoch konnten durch fraktionierte Fällung aus einer Kupferäthylendiaminlg. mittels Essigsäure Fraktionen gewonnen werden, die ein Mol.-Gew. von 6300 aufwiesen. (Text. Manufacturer 76. 191. April 1950.)
P. ECKERT. 8060

R. W. Moneriff, *Weißere Wolle*. Unter Berücksichtigung der prakt. Erfordernisse behandelt Vf. die Vorbehandlung der Wolle (Waschen) vor der Bleiche. Die Bleiche mit SO₂ u. H₂O₂ sowie die opt. Bleiche mit *Blankophor* (diphenylazolondisulfonsaures Na), 1.4-Di-(benzimidazol-2')-benzol, 4.4'-Di-p-aminobenzoylamino-stilben-2.2'-disulfat werden angeführt. (Text. Manufacturer 76. 184—86. April 1950.)
P. ECKERT. 8060

—, *Fortschritte bei der Ausrüstung von Textilien mit Harzen. Lanaset Resin* ist die Markenbezeichnung für ein Melamin-Formaldehyd-Harz der AMERICAN CYANAMID COMP., das bei Zimmertemp. zur Ausrüstung bes. von Wollwaren verwendet werden kann. Die Arbeitsweise sowie die Vorteile des Verf. werden behandelt. (Text. Recorder 68. 77—78. Juni 1950.)
P. ECKERT. 8060

C. S. Whewell, *Einige Beobachtungen über die Ausrüstung von Geweben aus Wolle im Gemisch mit anderen Fasern*. Die Abfälle der Textilindustrie werden in Zukunft neben der Wolle immer mehr Chemiefasern enthalten, so daß in absehbarer Zeit auf die Isolierung der Wolle oder einer anderen Faserart verzichtet werden wird u. man zur erneuten Verarbeitung von Lumpen aus gemischten Rohstoffen übergehen wird. Daher wurden systemat. Unters. über das Verh. von Mischgeweben aus Wolle, Fibro, Rayolanda, Acetatwolle, Nylon u. Proteinreyon bei der Ausrüstung durchgeführt. Es sollte der Einfl. der Garn- u. Gewebekonstruktion sowie des %-Geh. der einzelnen Faserarten auf folgende Ausrüstungsverf. festgestellt werden: Schmelzen, Waschen, Walken, Rauhen, Antischrumpfausrüstung, Knitterfestausrüstung. Die Schrumpfung der Gewebe beim Walken nimmt durch die Beimischung anderer Fasern ab, die mit abnehmender Wirksamkeit in folgende Reihe eingeordnet werden: Acetatfaser, Nylon, Baumwolle, Fibro, Rayolanda, Proteinreyon. Ein Gewebe aus Baumwolle in der Kette u. mindestens 40% Nylon im Schuß kann durch geeignetes Rauhen zu einem dichten u. festen Tuch verarbeitet werden. Zur Verbesserung der Knitterfestigkeit von Mischgeweben lassen sich die üblichen Kunstharzmethoden anwenden. (J. Textile Inst. 41. P. 219—30. Mai 1950. Leeds, Univ., Dep. of Textile Industries.)
ZAHN. 8060

J. B. Speakman, *Jelzige und zukünftige Methoden der Fasertrennung*. Während die Beimischung von Viscosereyon in Lumpen bei der Carbonisierung keine Schwierigkeiten bereitet, gehören Fasern aus Celluloseacetat, ferner Nylon, Terylene, Orlon u. Vinyon zu den Materialien, welche durch Carbonisieren nicht entfernt werden können. Um Lumpen aus gemischten Textilrohstoffen erfolgreich zu verarbeiten, sollten zuverlässige Schnellmethoden zur Identifizierung der Komponenten sowie zur Sortierung ausgearbeitet werden. Bei Mischungen aus Wolle u. Nylon sind beide Komponenten wertvoll, so daß die Zerstörung der einen Faserart unwirtschaftlich ist. Zur Abtrennung von den elektrostat., leicht aufladbaren Fasern Nylon sowie Celluloseacetat von Wolle empfiehlt Vf. Kardieren bei einer geeigneten relativen Feuchtigkeit. Ferner kann man Acetatfasern, Orlon, Nylon u. Baumwolle mit 65% ig. H₂SO₄ auflösen u. von Wolle abtrennen. Kunstfasern aus Proteinen sind bei tiefen Temp. brüchig u. können daher von Wolle leicht getrennt werden. Soll Nylon rückgewonnen werden, empfiehlt sich die Auflösung von

Wolle u. Verarbeitung der Lsg. zu Kunstfasern. Zum Schluß wird ein Forschungsprogramm aufgestellt. (J. Textile Inst. 41, P 202—07. Mai 1950. Leeds, Univ., Dep. of Textile Ind.)
ZAHN. 8060

Horst Reumuth, *Wäschereischäden an Kunstseide und Zellwollwäschgut*. Ein Vers. zur Schädentypisierung u. -klassierung. Die Ausführungen erfolgen an Hand zahlreicher Mikrophotos. (Kunstseide u. Zellwolle 28, 194—204. Juni 1950. Witten, Mikro-Foto-Labor. der Imhausen-Forschung, u. Krefeld, Wäscherei-Forschung.) P. ECKERT. 8070

Busath, *Vergleich deutscher und amerikanischer Eindampf- und Kristallisationsanlagen für Spinnbad*. Schemat. Darstellungen u. Diagramme. (Kunstseide u. Zellwolle 28, 297—301. Aug. 1950.) P. ECKERT. 8072

Werner Winkler, *Zeilfragen der Zellwolleerzeugung*. Beschrieben werden teilweise bekannte u. teilweise neue Verff. zur Rückgewinnung u. Aufarbeitung der bei der Herst. von Viscose-Zellwolle verwendeten Rohstoffe, wie H_2SO_4 , Na_2SO_4 , Natronlauge u. CS_2 . Es wird angegeben, daß je Tonne Viscose-Zellwolle 1,5 t Abfallstoffe anfallen, die abgefutet werden müssen (Na_2SO_4 , $CaSO_4$) bzw. in die Luft (S-Verbb.) gehen. (Chem. Technik 2, 97—99. März 1950.) P. ECKERT. 8072

G. K. Mecklenburgh, *Die Fixierung von Nylongeweben*. Die Fixierung von Nylon (I) dient der Herabsetzung bzw. Aufhebung einer Garnschrumpfung während der weiteren Verarbeitung. Um die optimalen Bedingungen für die Fixierung von I zu ermitteln, wurden Gewebe in Rahmen eingespannt u. mit kochendem W., Dampf bei 131° sowie trockener Hitze bei Temp. zwischen 60 u. 230° behandelt. Danach wurde 7mal mit einer 0,1% ig. Seifenlsg. bei 40° gewaschen u. die Schrumpfung gemessen. Die Temp. der Fixierungsbehandlung soll mindestens 100° betragen. In der Praxis ist die erhöhte Farbaufnahme bei naß fixiertem I u. die verringerte Farbaufnahme nach trockener Fixierung zu berücksichtigen. In den USA werden bei der trockenen Fixierung von I Temp. von 190—230° bei Einwirkungszeiten von 5—30 Sek. verwendet. Nach der Fixierung werden die Gewebe mit kalter feuchter Luft oder mit W. abgekühlt. Vf. diskutiert außerdem die Beziehung zwischen Fixierung u. Knitterfestigkeit, Maßnahmen gegen Verfärbungen u. Abbau von I durch O_2 u. die Anforderungen an den Reinheitsgrad u. Wassergeh. der Gewebe vor der Fixierung. (J. Textile Inst. 41, 161—75. April 1950.) ZAHN. 8080

Foulon, *Nylon und Perlon in der Veredlung*. Nach kurzen Ausführungen über die Wärmefixierung von Strümpfen, Trikotagen u. Webwaren aus Nylon oder Perlon geht Vf. auf das Schlichten der Garne sowie auf das Bleichen der Fertigwaren unter Angabe entsprechender Arbeitsvorschriften ein. Abschließend wird das Färben bes. von Perlon unter Verwendung von Farbstoffen deutscher Provenienz behandelt. (Kunstseide u. Zellwolle 28, 224, 226—27. Juni 1950.) P. ECKERT. 8080

Wolfgang Döhle, *Orlon, die Polyacrylnitrilfaser von du Pont*. Übersichtsarbeit. Behandelt werden: Herst. von Polyacrylsäurenitril u. dessen Verspinnung, physikal. u. textile Eigg., die Wetterfestigkeit, die chem. Beständigkeit, die Temperaturbeständigkeit, Schrumpfung u. Reinigung, die elektr. Eigg., mkr. Struktur, Brennbarkeit u. tox. Wrkg. der Fasern, das Ausrüsten u. Färben der Gewebe sowie der Einsatz von Orlon. — 3 Tabellen, 5 Abbildungen. (Textil-Praxis 5, 426—28. Juli 1950. Freiburg i. Br.) P. ECKERT. 8080

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz. *Herstellung des neuen α -[Benzthiazyl-(2)]- β -[benzimidazyl-(2)]-äthylens*. Man behandelt α -[Benzthiazyl-(2)]- β -[benzimidazyl-(2)]-äthan bei erhöhter Temp. mit dehydrierenden Mitteln, z. B. Mercuriacetat, das man in Ggw. von Eisessig bei einer 100° übersteigenden Temp. einwirken läßt. Die neue Verb. ist ein bräunliches Pulver. Sie kann als opt. Bleichmittel verwendet werden. (Schwz. P. 262 959 vom 22/11. 1946, ausg. 17/10. 1949. Zus. zu Schwz. P. 251 643.) BRÖSAMLE. 8027

Georg Ludwig Busch, Dänemark, *Neutralisierung sulfonierter capillaraktiver Produkte* erfolgt in einem inerten organ. Lösungsm., das ein schwach lösl. oder unlösl. Neutralisierungsmittel suspendiert enthält. Bevorzugte Neutralisierungsmittel sind Carbonate u. Bicarbonate, z. B. von Na, K, Ca. Als Lösungsmittel dienen Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, aliphat. KW-stoffe, Erdöleriv., Bzl., Toluol, Trichloräthylen, Nitroparaffine, Aceton, Methyläthylketon, Dimethyl-, Diäthyl-, Diisopropyläther usw. Spaltung der Prodd. u. übermäßige Wärmecentw. werden bei dieser rasch verlaufenden Behandlung vermieden. — Beispiele für die Neutralisierung von hochsulfoniertem Kokosnußfett mit $NaHCO_3$ in Ggw. eines als „green spirit“ bekannten Lösungsm., in dem das Na-Salz des sulfonierten Prod. sich löst, während $NaHCO_3$ u. das sich bildende $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ unlösl. sind. — Weitere Beispiele. — *Wasch-, Emulgier-, Netz-, Schaumvermittlungsmittel usw.* (F. P. 952 108 vom 14/8. 1947, ausg. 9/11. 1949. Dän. Priorr. 1/5. 1946 u. 17/2. 1947.) DONLE. 8029

Armand Croesi, Monaco, Frankreich, *Mittel zum Imprägnieren von Geweben, Teppichen, Stofftapeten usw. gegen Textilschädlinge*. Man verwendet als Haftmittel ein koll. Gel, ein gereinigtes u. stabilisiertes Alginat (vorzugsweise Ca-Alginat), das 5—50% eines Schädlingsbekämpfungsmittels, z. B. DDT, Trioxymethylen, Phenol, Bzl., Naphthalin, Cedernöl, Citral, Pyrethrum-pulver, Santonin oder Knoblauch enthält, welches durch das Alginat hindurch ausströmt. Man bringt das Mittel auf die Textilstoffe z. B. durch Tränken, Zerstäuben oder Einführen an bestimmten Stellen durch Falzen, Walzen, Einspritzen oder Einblasen auf. (F. P. 957 590 vom 15/12. 1947, ausg. 21/2. 1950.)

RAETZ. 8063

Celanese Corp. of America, übert. von: **Russell Owens Denyes**, Rome, Ga., V. St. A., *Behandlung von Viscose*. Zwecks Reinigung von Prodd. aus frisch regenerierter Viscose, wie Kunstseide, Cellophan, künstlichen Wurstdärmen u. Stapelfaser, wäscht man sie zuerst mit gewöhnlichem Leitungswasser, um anhaftende Salze u. Säure zu entfernen, entschweifelt dann mit einer verd. Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ in von Mineralstoffen freiem W. u. verwendet solches W. auch für die folgenden weiteren Waschungen. (A. P. 2 486 522 vom 1/2. 1946, aus. 1/11. 1949.)

BEIERSDORF. 8073

Algemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem, Holland (Erfinder: **James J. Polak**), West Asheville, N. C., V. St. A.), *Verhindern des Zuwachsens von Spinndüsen*. Die Verstopfung der Spinndüsenlöcher bei dem *Viscosospinnvorgang* wird dadurch verhindert, daß die Düsen einen Überzug aus Polyorganosiloxan erhalten. Die Überzüge können in Dampfform oder in fl. Zustand aufgebracht oder mittels einer Form aufgepreßt werden. Vorzugsweise wird ein Gemisch von CH_3SiCl_3 u. $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ nach der Meth. der A. P. 2 306 222 (C. 1946. I. 1488) aufgebracht. Andere Alkyl- oder Aryl-, wie Phenyl- oder Phenylmethyl-, Silicium-Halogen-Verbb. oder Halogen-Silan-Verbb., bzw. Gemische derselben, können verwendet werden. (Oa. P. 166 048 vom 4/12. 1946, ausg. 25/5. 1950. A. Prior. 31/1. 1946.)

KISTENMACHER. 8073

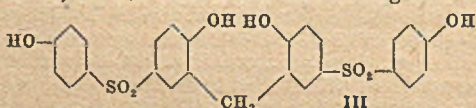
Celanese Corp. of America, übert. von: **William Whitehead**, Forest Hills, N. Y., und **John B. Steiding**, Midland, Md., V. St. A., *Verseifen von Textilfasern* aus Celluloseestern von organ. Säuren, dad. gek., daß das fl. Verseifungsmittel mit kurzen Unterbrechungen in Abständen von mindestens 10 Sek. durch die Windungen des Garnpacks gepreßt wird. Während der Unterbrechung hat das Garn Zeit, unter der Wrkg. der Schwerkraft, wieder in die ursprüngliche Lage zurückzukehren. Bei Unterbrechungen von 30 Sek. in Abständen von 3 Min. wird eine gleichmäßige u. vollständige Verseifung erzielt. — Vorrichtung. (A. P. 2 487 841 vom 26/11. 1948, ausg. 15/11. 1949.)

E. PETERSEN. 8077

Paul Chevalier, Frankreich, *Kunstseidefäden mit besonderem Querschnitt*. Stern- u. lappentörmige Querschnitte werden mittels Spinndüsen geeigneter Ausführung (Zeichnungen) hergestellt. Diese Fäden eignen sich wegen ihrer besonderen capillaren Eig. zur Herst. von Pinseln u. wasseraufsaugenden Stoffen. Z. B. werden 2 Spinnbrausen, die durch eine Isolierplatte getrennt sind, zur Herst. von Nylon-Fäden benutzt, wobei die eine Brause auf 300 erhitzt ist, während die andere in die Kühl-Fl. hineinragt. (F. P. 955 825 vom 27/10. 1947, ausg. 16/1. 1950.)

KISTENMACHER. 8081

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, *Verbesserung von Fasern und zweidimensionalen Körpern aus synthetischen linearen Hochpolymeren, die amidgruppenhaltige Ketten aufweisen*. Man läßt auf diese Prodd., vorzugsweise in orientiertem Zustand, in der Wärme wss. Lsgg. oder Dispersionen von sulfonsäuregruppenreichen arom. Polyoxysulfonen oder ihren Gemischen einwirken u. trocknet sie bei 60—130°. Bes. geeignet sind Sulfone, deren F. oberhalb 150° liegt. Genannt sind 4,4'-Dioxydiphenylsulfon (I), 4,4'-Dioxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon, Bis-(4'-oxyphenyl)-diphenyl-1,4-diphenylsulfon, Naphthalin-1,5-di-(2',5'-dioxyphenylsulfon); Sulfon, erhalten durch Umsetzung von 4,4'-Diacetoxidiphenyl u. 2. Mol. 4-Chlorbenzolsulfochlorid (II) in Ggw. von FeCl_3 u. Verseifung mit wss. Alkali unter Druck; das durch Rk. von Diacetylhydrochinon u. 2 Mol. II u. anschließende Verseifung gewonnene Sulfon; Sulfon, aus Di-(4-acetoxypheyl)-1,1-cyclohexan u. II, mit anschließender Verseifung; Kondensat III aus 2 Mol. I mit Formaldehyd, usw. — Den Lsgg. können hydrotrop. akt. Substanzen u. Dispergiermittel, Schutzkoll., Quellungsmittel, Salze (NaCl , MgCl_2 , NH_4Cl , NH_4NO_3 u. dgl.) zugesetzt werden; wird in saurem Medium gearbeitet, so werden gegebenenfalls Benzoe-, Sebacin-, Undecylensäure, die auf Fasern eine Kräuselung oder oberflächliche Korrosion bewirken, benutzt.



Verfärbung wird durch Reduktionsmittel, Verklebung der Fasern z. B. durch Prodd. aus Stearinsäure u. mehreren Mol. Alkyl- lenoxyd verhindert. — Die Fixierung der Polyoxysulfone auf der behandelten

Ware wird durch eine Nachbehandlung mit Alkylenoxyden, 1,2 Alkyleniminen, 1,2-Alkylenimiden, Halogenmethyläthern, -amiden noch verbessert. — Beispiele für die Behand-

lung von Polyamidfasern, -haaren, -gewebe usw. — Die Prodd. zeigen verbesserte Elastizität, Wasserbeständigkeit, Affinität für Farbstoffe usw. (F. P. 951 507 vom 14/6. 1944, ausg. 27/10. 1949. D. Prior. 9/2. 1943.) DONLE. 8081

J. Armitage, Britannica Book of the Year: Events of 1940. London: Encyclopaedia Britannica Ltd. (718 S.) £ 2 s. 10.—

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

Alexis Voorhies jr. und W. M. Smith, *Entschwefelnde Hydrierung von Umlaufölen aus der katalytischen Cracking mit hohem Schwefelgehalt*. Die einfache Hydrierung von Umlaufölen mit hohem S-Geh. bei 27 at je cm² verbesserte das Öl derart, daß es fast dem Einsatzöl wieder gleicht. In der Hydrierstufe wird die Beschleunigung aufrecht erhalten u. eine Ausbeute von 100% erzielt, wobei nur eine geringe Änderung in der Siedekurve eintritt, während der S vollständig entfernt wird. Durch diese Maßnahme u. durch gleichzeitige Entschwefelung des Ausgangsöles ist es möglich, ein Bzn. zu erhalten, daß keiner weiteren Behandlung unterworfen werden muß. (Ind. Engng. Chem. 41. 2708—10. Dez. 1949. Baton-Rouge, La., Esso-Standard Oil Comp.) ROSENDAHL. 8200

Robert M. Cole und D. D. Davidson, *Entschwefelnde Hydrierung von Benzinsiedanteilen mit Wolfram-Nickelsulfidbeschleunigern*. Vf. haben ein Verf. entwickelt, bei dem in wirtschaftlicher Weise mit Hilfe eines Wolfram-Nickelsulfid-Beschleunigers in der Wärme Benzinsiedanteile entschwefelt werden können. Der Beschleuniger zeigt eine gute Wrkg. u. lange Lebensdauer u. kann mit Erfolg wiederbelebt werden. Dies Verf. wurde vor allem zur Gewinnung von Flugbzn. angewendet. Es wird eine Versuchsanlage geschildert, sowie die Laborergebnisse u. diejenigen der Versuchsanlage ausführlich wiedergegeben. (Ind. Engng. Chem. 41. 2711—15. Dez. 1949. Wilmington, Calif., Shell Develop. Comp.) ROSENDAHL. 8200

Hans Lichey, *Die Viscosität, eine wichtige Kenngröße zur Gütebestimmung von Schmierölen*. Allg. Überblick. (Maschinenmarkt 56. Nr. 40. 3—5. 20/5. 1950. Bremen.) HABBEL. 8200

G. H. Beaven, L. F. Foster und C. N. Thompson, *Bestimmung gesättigter und aromatischer Bestandteile in Spindelöldestillaten und verwandten Produkten mittels fraktionierter Adsorption*. Eine analyt. Best. des Geh. an Aromaten u. gesätt. KW-stoffen in Spindel- u. Transformatorölen kann mit einer Genauigkeit von mindestens 2% durch Chromatographie an Silicagel erfolgen, wobei als Lösungs- u. Eluierungs-Fl. Isopentan dient. Die Ausführung der chromatograph. Trennung u. die Entfernung des Lösungsm. im Filtrat mittels einer näher beschriebenen Verdampfungsvorr. wird erläutert. Obwohl nicht ausnahmslos zutreffend, kann die Best. der Refraktion im Filtrat als Kennzeichen für das Auftreten aromat. KW-Stoffe dienen. Das Verf. eignet sich für beliebige Spindelölrefraktionen mit verschied. Geh. an Aromaten. Auch ist es für präparative Aufarbeitung brauchbar, wobei durch Benutzung weiterer Eluierungs-Fl. (CCl₄, Ae.) eine weitere Trennung der Aromaten (sowie S-Heterocyclen) möglich ist. (J. Inst. Petrol. 36. 89—104. Febr. 1950. Chester, Thornton Res. Centr.) HENTSCHEL. 8256

Josef Moos, *Die Bestimmung der Asphaltstoffe in Erdöl und Erdölprodukten*. Nach Verss. des Vf. lösen die bisher verwendeten Lösungsmittel nur einen Teil der Asphaltstoffe. Filtrat u. Nd. müssen in die Unterss. mit einbezogen werden. Die so gefundenen Analyseergebnisse stimmen mit der Adsorptionsanalyse überein. Als Adsorptionsmittel diente Aluminiumoxyd, als Lösungsm. Petroläther. Durch den PAe. werden Öl u. Paraffin, durch Elution mit Chlf. die Harzstoffe, mit CS₂-Pyridin die Asphaltstoffe unmittelbar bestimmt. Die verschied. Methoden ergeben für den Geh. an Öl mit Paraffin einerseits u. das farbige Bitumen andererseits annähernd übereinstimmende Werte, wenn die Filtrate mit einbezogen werden. Im Öl müssen Asphaltstoffe u. Asphaltbildner vorliegen. Der Asphaltbildner ist mit anorgan. Stoffen vergesellschaftet, unter denen Kieselsäure u. Nickel hervortreten. Die Asphalt- u. Harzstoffe enthalten O₂ im Molekül. Bei den Asphaltbildnern handelt es sich wahrscheinlich um instabile Sauerstoffverb. des Erdöls, die nicht einer Oxydation des Erdöls entstammen, sondern eine Asphaltvorstufe darstellen, die durch die anorgan. Bestandteile zur Asphaltbildg. angeregt werden. Asphaltstoffe sind in kleiner Menge bereits im Rohöl vorhanden. Bei der Ausführung des CONRADSON-Testes u. bei Feststellung gelegentlicher Schäden an Kraftmaschinen durch feste Ausscheidungen aus Schmierölen muß auf das Vorhandensein der anorgan. Bestandteile Rücksicht genommen werden. Zur Best. des Paraffins im Asphalt verwendet Vf. Eisessig. Die Lsg. des Nd. in CS₂ wird dabei in die Säure gesprüht, worauf der Asphalt feins dispers koaguliert. Paraffin wird in der Wärme herausgelöst u. scheidet sich nach Abkühlung der filtrierten Lsg. auf Zimmertemp. wieder aus. Bei der Adsorptionsanalyse geht Paraffin bei gründlicher Waschung

der Adsorbersäule mit PAe. quantitativ in das Filtrat. (Erdöl u. Kohle 2. 345—57. Aug. 1949. Hannover, Inst. für Erdölforschung.)
ROSENDAHL. 8264

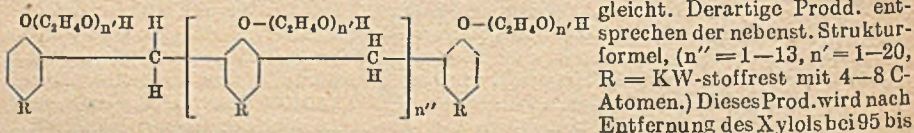
Soc. Valenciennoise de Gestion (Soc. An.), Paris, übert. von: Robert L. P. Pauvrasseau, Anzin, Frankreich, *Sink- und Schwimmaufbereitung von Steinkohle* über 5 mm Korngröße in einer stabilen wss. Suspension eines aus Kohlenbegleitmineralien (Quarz, Pyrit, Kalkspat usw.) u. Feinkohle bestehenden Feststoffgemisches mit einer D. von ca. 2,34. Der Feinkohlenanteil dieses Feststoffgemisches beträgt bis zu 24%, die Kornzus. bis zu 10% von 0,2—1 mm, bis zu 20% von 0,1—0,2 mm, bis zu 90% von 0,006—0,1 mm u. zwischen 10 u. 30% unter 0,006 mm. Mittels Schaumflotation, Filtrierung u. entsprechenden Feststoffzusatz wird die benutzte Scheidungssuspension regeneriert. — Bei gleichen Aufbereitungsergebnissen wie mit den bisher üblichen Barytsuspensionen werden die für diese erforderlichen schwierigen Regenerierungsmaßnahmen vermieden. (A. P. 2 497 790 vom 25/2. 1948, ausg. 14/2. 1950. F. Prior. 9/11. 1943.)
WÜRZ. 8135

Koppers Co., Inc., Pittsburgh, Pa., übert. von: Michael Perch, North Arlington, N. J., V. St. A., *Verkokung stark blähender Kohlen*. Zur Vermeidung bzw. Verminderung des während der Verkokung durch Blähen hervorgerufenen Druckes der Charge auf die Kammerwände wird der Kohle 7,5—10% Steinkohlenteerpech zugesetzt u. nach dem Einfüllen in die Kammer mit einer unverkokbaren Brennstoffschicht abgedeckt. Diese beläßt während des Verkokungsprozesses eine für den Gasaustritt hinreichende Öffnung in der mit der Koksldg. nach innen wandernden, sonst geschlossenen plast. Hülle. Die Abdeckschicht besteht vorzugsweise aus körnigem Koks. — Zeichnungen u. Diagramme. (A. P. 2 504 150 vom 18/2. 1947, ausg. 18/4. 1950.)
WÜRZ. 8143

Comp. Générale de Construction de Fours, Frankreich, *Herstellung von Mischgas*, im wesentlichen gek. durch die Verwendung zweier getrennter Reihen von Kammern, wovon die eine der eigentlichen Verkokung u. die andere der Herst. von W.-Gas, gegebenenfalls auch Ölgas, dient. — Einzelheiten vgl. auch Zeichnungen. (F. P. 951 300 vom 5/8. 1947, ausg. 20/10. 1949.)
DONLE. 8155

Otto-Simon-Garves N. V., Den Haag, Holland, *Entgasen von Kohle in einem senkrechten Kammerofen zur Erzeugung von Gas und Koks*. Der Brennstoffinhalt des Entgasungsteiles der Kammern verbleibt vom Einfüllen an so lange in Ruhe, bis die Koksldg. beendet ist. Hierauf wird durch Ablassen des in dem Kühlteil der Kammern befindlichen Kokes der Inhalt des Entgasungsteiles in den Kühlteil gesenkt, in dessen unteren Abschnitt ständig Wasserdampf eingeführt wird. (Schwz. P. 266 319 vom 28/7. 1948, ausg. 17/4. 1950.)
WÜRZ. 8157

Petrolite Corp. Ltd., Wilmington, Del., übert. von: Melvin de Groot, University City, und Bernard Keiser, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Demulgieren von Erdölemulsionen*. Erdölemulsionen vom Typus W.-in-Öl, wie Rohölemulsionen oder auch die bei der „Doktor“-Behandlung entstehenden Emulsionen, werden mit Hilfe von Demulgierungsmitteln aufgespalten, die durch kräftige Oxydation mit O₂-haltigen Gasen aus oxyalkylierten thermoplast. Phenol-Aldehydharzen gewonnen wurden. Bes. geht man bei der Herst. der Demulgiermittel von 1- oder 2wertigen Phenolen, die in p- oder o-Stellung zu einer der OH-Gruppen einen KW-stoffrest mit 4—8 C-Atomen enthalten (3wertige Phenole sind nicht geeignet) u. Aldehyden mit bis zu 8 C-Atomen aus. Die nachfolgende Oxyalkylierung, bes. Äthoxylierung, dient dazu, die Prodd. wasserlösl. zu machen. Beispiel: 150 g p-tert.-Butylphenol werden mit 81 g 37% ig. Formaldehyd, 1,5 g HCl u. 0,8 g Na-Monoalkylbenzolsulfonat in 100 g Xylol zunächst auf 80—85°, dann 100—105° u. schließlich zum Abtreiben von Reaktionswasser auf 150° erhitzt. Das erhaltene klare bräunliche Harz hat F. 160—165°. 170 g dieses Harzes werden in 170 g Xylol mit 1,7 Na-Methylat versetzt u. dann mit ca. 400 g Äthylenoxyd (I) in 6 Anteilen im Autoklaven bei 150—165° u. maximal ca. 2 at in 24 Stdn. oxalkyliert. Das Prodd. enthält ca. 2 Teile I je Harz u. ist ein leicht bräunliches Öl, das mit W. emulgierbar ist u. in der Viscosität dem Ricinusöl

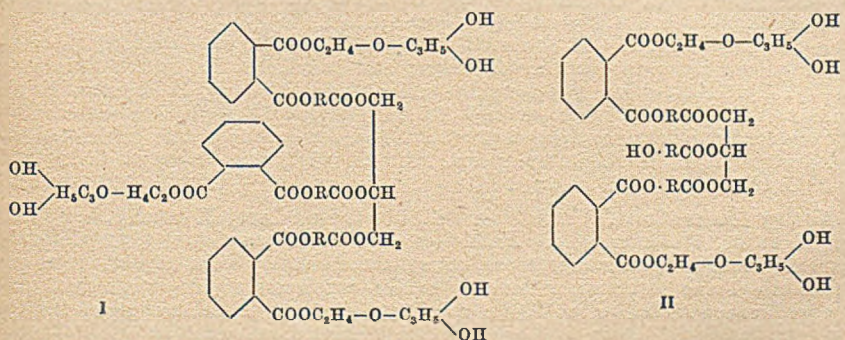


gleich. Derartige Prodd. entsprechen der nebenst. Strukturformel, ($n'' = 1-13$, $n' = 1-20$, $R = \text{KW-stoffrest mit } 4-8 \text{ C-Atomen}$.) Dieses Prod. wird nach Entfernung des Xylols bei 95 bis 110° 15—25 Tage mit Luft geblasen. Das Prod. wird hierbei hochviscos u. unlösl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Für die Herst. von geeigneten Phenol-Aldehydharzen sind in den weiteren 67 Beispielen folgende Komponentengenannt: p-sek.-Butyl-, p-tert.-Amyl-, p-sek.-Amyl-, o-tert.-Amyl-, p-tert.-Hexyl-, p-Octyl-, p-Phenyl-, p-Cyclohexyl-, p-Styrylphenol; an Stelle von Formaldehyd können auch Acet-, Propion-, Heptaldehyd, Glyoxal, ver-

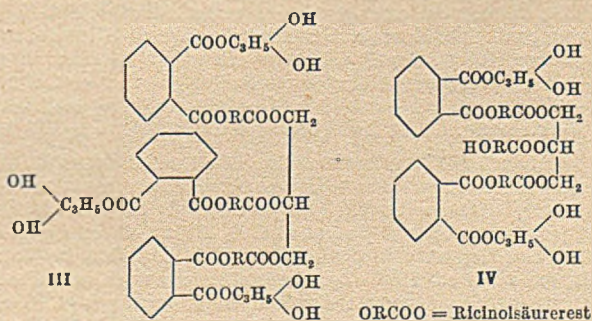
wendet werden. Die Alkoxylierung u. Oxydation erfolgt dann in analoger Weise. Bei der Alkoxylierung mit I, Propylenoxyd, Butylenoxyd, Glycid oder Methylglycid sollen je Mol. des Harzes ca. 10—13 Mol. Alkylenoxyd aufgenommen werden. (A. P. 2 498 656 vom 29/5. 1948, ausg. 28/2. 1950.)

J. SCHMIDT. 8191

Petrolite Corp. Ltd., Wilmington, Del., übert. von: Melvin de Groote, University City, und Bernard Keiser, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Demulgierung von Erdölemulsionen*. Als Demulgierungsmittel für die Aufspaltung von Erdölemulsionen des Typus W.-in-Öl werden Kondensationsprodd. verwendet, die man durch Veresterung von Ricinolsäure (oder Ricinusöl) mit Glycerin u. Polycarbonsäuren zu Partialestern, anschließende Polymerisation u. Oxyäthylierung mit Polyäthylenglykolen erhält. Die Partialester sollen je Glycerineinheit weniger als 3 Ricinolsäurereste enthalten. Als Polycarbonsäuren für die Partialester sind neben Phthalsäure u. Phthalsäureanhydrid Bernstein-, Adipin-, Diglykolsäure, Maleinsäure-, Citraconsäureanhydrid, Malein-, Fumar-, Oxal-, Triarbutyl-, Wein-, Azelain-, Sebacinsäure, cis-*A*⁴-Tetrahydrophthalsäureanhydrid, u. 3.6-Endomethylen-*A*¹-tetrahydrophthalsäureanhydrid (aus Cyclopentadien u. Maleinsäureanhydrid) genannt. Beim Umsetzen von Ricinolsäureglycerid mit Phthalsäureanhydrid erfolgt teilweise eine Umlagerung der Säuregruppen am Glycerin. Zur Herst. setzt man z. B. 1 (Mol) Ricinusöl mit 2,5 Phthalsäureanhydrid bei ca. 140° während 6—12 Std. zu einem Gemisch um, das im wesentlichen aus Triricinoltriphthalat u. Triricinoldiphthalat besteht. 650 (Teile) dieses sauren Esters werden mit 1/2 Na-Methylat u. insgesamt 92 Glycid in 3 Portionen äußerst vorsichtig (Explosionsgefahr) durch Mischen unter Kühlen u. langsames Erhitzen bis ca. 120° im Autoklaven umgesetzt. Das Reaktionsgemisch besteht aus I u. II. Man kann an Stelle der sauren Ester auch ihre Umsetzungsprodd. mit Äthylenoxyd (VI)



verwenden, wodurch die Rk. gemäßigt wird. Man erhält dann III u. IV. Man kann auch die Veresterung unter mäßiger Polymerisation, z. B. durch Behandlung von 296 Phthalsäureanhydrid mit 92 Glycerin bei 125 bis 150° zu einem dünnen klaren harzartigen Zwischenprod. u. nachfolgende Kondensation mit 312 Ricinusöl bei 150—250° durchführen. Zur Oxyäthylierung mit

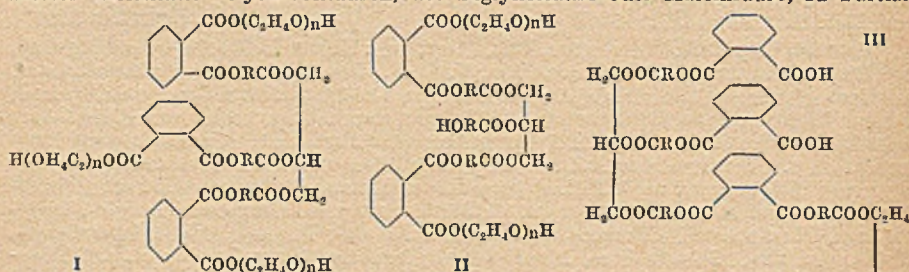


Polyäthylenglykol in Ggw. von Katalysatoren, aber ohne W. eignet sich bes. das letztgenannte Zwischenprod. V. Während bei der Oxyäthylierung mit VI, die ebenfalls genau beschrieben wird (bei ca. 140—150° mit 220 VI je 200 V) nur eine Anlagerung von VI an die noch freien OH-Gruppen des Glycerins erfolgt, reagiert Polyäthylenglykol mit allen vorhandenen freien OH-Gruppen. Die Verfahrensprodd. sind wasserlös. u. werden vorzugsweise im Gemisch mit Xylol u. Isopropylalkohol verwendet. In weiteren Beispielen werden an Stelle von Glycerin Glykol sowie andere der erwähnten Polycarbonsäuren als Reaktionskomponenten genannt. (A. P. 2 498 657 vom 29/5. 1948, ausg. 28/2. 1950.)

J. SCHMIDT. 8191

Petrolite Corp. Ltd., Wilmington, Del., übert. von Melvin de Groote, University City, und Bernard Keiser, Webster Groves, Mo., V. St. A., *Demulgierung von Erdölemulsionen*.

Man verwendet für die Demulgierung von Erdölemulsionen des Typus W.-in-Öl Kondensationsprod., die durch Umsetzen von Ricinolsäure, Glycerin u. Phthalsäure oder ähnlich wirkenden Polycarbonsäuren, wie Diglykolsäure oder Maleinsäure, zu Partial-



estern mit weniger als 3 Ricinolsäureestern je Einheit Glycerin im Mol. u. anschließende Oxyäthylierung mit Äthylenoxyd (I) erhalten werden. Z. B. verestert man 1 (Mol) Ricinusöl mit 2,5 Phthalsäureanhydrid bei 120 bis 140° in 6–12 Stunden. 650 (Teile) dieses Prod. werden mit 0,5 Na-Methylat u. soviel I bei ca. 130° umgesetzt, daß je Mol Ester ca. 18 Mol I zugesetzt wurden (in mehreren Portionen). Das Reaktionsprod. ist ein dünnes, wasserlös., bräunliches Öl, das im wesentlichen aus den Verb. I u. II besteht, in denen n in I ca. 10–11 u. in II ca. 12–13 sowie ORCOO den Ricinolsäurerest bedeuten. Man kann auch die sauren Ester vor der Oxyäthylierung mit je 1 Mol I, Propylen-, Butylenoxyd oder Glykol je freie Carboxylgruppe umsetzen. In der Beschreibung ist ferner auf Kondensationsprod. aus den sauren Estern mit Polyäthylenglykol hingewiesen, bei denen durch das Polyäthylenglykol eine Kupplung von 2 Mol der sauren Ester durch eine Polyäthylenbrücke (X) zu III erfolgt. Vgl. auch A. P. 2 498 656/7, vorst. Referate. (A. P. 2 498 658 vom 29/5. 1948, ausg. 28/2. 1950.) J. SCHMIDT. 8191

Houdry Process Corp., Wilmington, Del., übert. von: Leroy F. Strader, Long Beach, Calif., V. St. A., *Verhinderung des Nachbrennens bei der Regenerierung von Spaltkatalysatoren.* Feinpulverige Spaltkatalysatoren, bes. synthet. Silicate, werden oxydativ regeneriert. Hierbei erfolgt eine Verbrennung der auf den Kontaktmassen abgelagerten organ. Stoffe. Diese verbrennen in den ersten Stufen der Regenerierung vielfach nur unter Bldg. von CO als Oxydationsprod., das dann aber leicht noch in Berührung mit den Kontaktmassen zu CO₂ weiter verbrennt. Gerade die hierbei freiwerdende Wärme führt leicht zu Überhitzungen u. Schädigungen der Kontaktmassen. Dies wird nun vermieden, indem man die oxydative Regenerierung einerseits mit einem Luftüberschuß von 100–300% der erforderlichen Menge durchführt u. außerdem in den ersten Stufen der Regenerierung ca. 0,1–3% Dampf, bezogen auf das Gewicht der zu regenerierenden Kontaktmassen, zusetzt. — Vorrichtung. (A. P. 2 495 786 vom 29/5. 1945, ausg. 31/1. 1950.) J. SCHMIDT. 8197

Standard Oil Development Co., übert. von: Bruce G. Gillespie, Union N.J., V. St. A., *Herstellung von Synthesegas für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff.* Man setzt CH₄ (Erdgas) mit CO, bei nicht über 810° liegenden Temp. über einem Katalysator aus Cu auf akt. Kohle zu einem Gemisch von CO mit H₂ um. Zur Herst. der Kontakte wird die Aktivkohle zunächst im Vakuum bei ca. 150–310° entgast, dann bei ca. 100° oder tiefer ebenfalls noch im Vakuum mit Cu(NO₃)₂ oder einem anderen zu Oxyd zersetzbarem Cu-Salz imprägniert. Dann wird das Salz zum Oxyd zers. u. schließlich bei ca. 400° reduziert. (A. P. 2 496 342 vom 7/9. 1945, ausg. 7/2. 1950.) J. SCHMIDT. 8199

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin. Redaktion: Chefredakteur Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71. Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19 (Fernsprecher: 42 55 71, Postcheckkonto Berlin 35021) u. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstraße (Postcheckkonto Frankfurt a/M. 145314 u. Berlin (West) 7430, Fernsprecher: Weinheim 2017). Bestell- u. Verlags-Nr. dieses Heftes: 1007/121/17 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-Druckerei, Leipzig. M 301. 3800. X. 50. — Lizenz 196.

lde Manufactu-
 ing Co. 1992.
 mball 1950.
 mmig 1974.
 ing 1916.
 Kirjalow 1955.
 Lager 1929.
 Kollath [1978].
 Kooy 2007.
 Koppers Co., Inc.
 1939, 2026.
 Koznirow 1915.
 Koslowa 1905.
 Kostir 1926.
 Kral 1926.
 Kranendonk, van
 1913.
 Kretschmer 2016.
 Kroll 1937.
 Künke 1976.
 Lenkammer [1910].
 Lushinskaja 2016.
 Lushinsky 1975.
 Kusnetzow 1996.
 Kwart 1959.
 Lain 2010.
 Landan 1913.
 Lane 1917.
 Langworthy [1919].
 Lanigan 2021.
 Latif 1920.
 Lauffer 1937.
 Laugrish-Smith
 2013.
 Lauriston 1909.
 Laven [1969].
 Leavitt 1906.
 Le Bras 2014.
 Lees 1994.
 Lehmann, E. 2017.
 Leibfried 1913.
 Lema 1953.
 Lengersdorff 1993.
 Lenzinger Zellwolle-
 und Papierfabrik
 Akt.-Ges. 2020.
 Leone 1995.
 Lepicard, J., & Cle.
 1989.
 Lepkovsky 1969.
 Leprince-Ringuet
 1904.
 Levinger 1906.
 Ley, De 1962.
 Li 1915.
 Liang 1926.
 Libbey-Owens-Ford
 Glass Co. 2012.
 Lieby 2025.
 Lichtenstein 1970.
 Lightelm 1958.
 Linde Air Products
 Co. 1992.
 Linslead 1982.
 Lintner 1905.
 Lisener 1902.
 Löscheke 1971.
 Loewe [1901].
 Lombard 1918.
 Lucas 1974.
 Ludwig 1976.
 Lüllmann 1975.
 Lyons 1923.
 Lythgoe 1951.
 McDonald, H. J.
 1902.
 Mac Gregor 1920.
 Machu 1912.
 Mack 1905.
 MacLachlan jr. 1905.
 Macpherson 1964.
 McShan 1903.
 Magnelli 1915, 1987.
 Mallinckrodt Che-
 mical Works 2005.
 Mangeney 1987.
 Mann 2014.
 Manol Aks.-Ges.
 2020.
 Marchal 1906.
 Marion 1953.
 Markovitz 1960.
 Mather 1905.
 Maurel 2017.
 Maurer 1914.
 Maxwell 1907.
 Mays 1992.
 Mazurek 1978.
 Muzzeno jr. 1951.
 Meadowcroft 2013.
 Meadows 1959.
 Mecklenburgh 2023.
 Meister 1942.
 Melamed 1984.
 Melik-Gaikasjan
 1981.
 Melnick 1966.
 Melvin 1948.
 Merck & Co., Inc.
 1980, 1981.
 Merrell, W. S., Co.
 2006.
 Merz 1920.
 Meulen, van der
 1986.
 Meyer, E. 1968.
 Meyer, R. K. 1963.
 Meystre 1957.
 Michael 1965.
 Mlezna 1909.
 Mielke 1973.
 Miescher 1955.
 Milford 1903.
 Mills 1997.
 Mifnamiozi 1999.
 Minnesota Mining
 & Mfg. Co. 2003.
 Mischurinski 1999.
 Mitsche 1901.
 Mönch 2021.
 Monerleff 2021.
 Monsanto Chemical
 Co. 2005.
 Montfort 1967.
 Moore 1976.
 Moos 2025.
 Morellet 1904.
 Morrish 1906.
 Morrison 1965.
 Motkin 1995.
 Moubasher 1920.
 Mühlens 1976.
 Müller 1911.
 Müller-Lehartz
 2017.
 Münch 2021.
 Myant 1970.
 N. V. Phillips' Gloc-
 lampenfabrieken
 1990, 1991, 2019,
 2020.
 Nachmansohn
 [1973].
 Naef-Rohf 1965.
 Nasarenko 1986.
 National Gypsum
 Co. 1994.
 Naumowa 1919,
 1920.
 Nechaj 1906.
 Neely 1968.
 Neesterowa 1995.
 Neu 1988.
 Neumann 1963.
 Nichols Jr., P. L.,
 & Lec Thomas
 Smith 2011.
 Niggl 1909.
 Nikonow 1998.
 Nord, F. F. 1963.
 Nowikow 1996.
 Nürnberger 1970.
 Office National In-
 dustriel De
 L'Azote 1997.
 Ogston 1904, 1969,
 Okey 1989.
 Okubo 1999.
 Oitmann 1961.
 Orschko 1931.
 Ortho Pharmaceu-
 tical Corp. 1970,
 1980.
 Osborne 1913.
 Otto-Simon-Garves
 N. V. 2026.
 Ovenston 1985.
 Owetschkin 1995.
 Oxley 1905.
 Ozal-Durrani
 2018.
 Pacific Bridge Co.
 2002.
 Padarow 1914, 1918.
 Pamfrow 1917.
 Paraf [1978].
 Parisot 1991.
 Parker, C. A. 1985.
 Parr 1909.
 Pellam 1914.
 Pencharz 1969.
 Perrier 1911.
 Person 1902.
 Poschard [1903].
 Peters 1971.
 Petrolite Corp., Ltd.
 2026, 2027.
 Pfeil 1925.
 Pfulb 1995.
 Phillips 1911.
 Piccini 2014.
 Pickard 1928.
 Piette 1978.
 Pirani 1994.
 Pisskow 1904.
 Pjatnitski 1923.
 Plesch 1959.
 Plunkett 1949.
 Pochin 1970.
 Poljak 1987.
 Poljanski 2010.
 Pomerantschuk
 1905.
 Poor & Co. 1993.
 Popoff-Asotoff 1980.
 Portelance 1953.
 Powell 1967.
 Pré, du 1914.
 Prescott [1961].
 Prober 1960.
 První Brněnská a
 Královopolská
 Strojirna Gott-
 waldovy Závody
 2019.
 Pryor 1912.
 Pugh 1926.
 Pullin 1999.
 Pusch 2018.
 Quick 1971.
 Rabinovitz 1963.
 Rae 1906.
 Ram 1967.
 Ramstad 2017.
 Rao 1967.
 Rasin-Streden 1986.
 Rauschnig 2018.
 Read 2009.
 Reeves 1950.
 Reiberger 1988.
 Reichel 1973.
 Roemsen [1903].
 Reppe 1929, 1942,
 1943.
 Retschitzkaja 1999.
 Reumuth 1982.
 2023.
 Reynolds 1904,
 1908.
 Rhodes 1968.
 Rice 2017.
 Rieken [2002].
 Ridge [1981].
 Ridout 1974.
 Rinnecker 1903.
 Rinne [1901].
 Rittner 1914.
 Roberts 1978.
 Rochow 1974.
 Rockland 1988.
 Roebuck 2011.
 Röhm & Haas Co.
 2018.
 Roesch 1997.
 Rolin 1916.
 Roosen, H. D., Co.
 Inc. 2004.
 Rosental 1904.
 Rossi 1927.
 Routh [1961].
 Roy 2021.
 Ruchlis [1910].
 Rudnew 1996.
 Rudolph 2007.
 Rupperecht 1976.
 Rutherglen 1906.
 Sablatnög 1985.
 Sadana 1987.
 Sanderson 1997.
 Schaftroth 1903.
 Schain 1909.
 Scharrer 1962.
 Schatzman 1909.
 Schauser 1977.
 Schegz 2016.
 Schemjakin 1987.
 Schiller 1917.
 Schinz 1927.
 Schlichting 1929,
 1942.
 Schlipphake 1973.
 Schlosberger 1976.
 Schmidt, E. 1973.
 Schmidt, E. K. H.
 2007.
 Schneider, W. C.
 1962.
 Schoch 1971.
 Schoeller-Bleek-
 mann-Stahlwerke
 Akt.-Ges. 2001.
 Schönberg 1920.
 Scholtz 1973.
 Schor 1916.
 Schröder 1973.
 Schroder 2010.
 Schulman 1970.
 Schwab 1972.
 Schwartz, E.
 1996.
 Schwartz, H. M.
 1958.
 Schwarzburd 1986.
 Schweekendiek
 1943.
 Schweisheimer 1989.
 Schweitzer [1962].
 Scott, H. P. 2011.
 Scott, R. B. 1914.
 Seifert 1927.
 Sell 1968.
 „Semperit“, Öster-
 reichisch-Ameri-
 kanische Gummi-
 werke Akt.-Ges.
 1994.
 Sen 2021.
 Sentile 1906.
 Shaver 2005.
 Shaw, C. 2013.
 Shaw, E. W. 1966.
 Shdanow 1903.
 Shell Development
 Co. 2003, 2005,
 2015.
 Shive 1995.
 Signler 1978.
 Silowa 1999.
 Silver 1906.
 Simon 1914.
 Simons 1923.
 Simpson 1975.
 Sinden 1962.
 Sindler 1974.
 Skeggs 1964.
 Skelton 2016.
 Skobetz 1984.
 Slye 1907.
 Smith, A. E. 1925.
 Smith, D. S. 1978.
 Smith, E. 2007.
 Smith, K. M. 1960.
 Smith, R. D. 1906.
 Smith, W. M. 2025.
 Soc. An. des Hauts-
 Tourneaux de la
 Chiers 2000.
 Soc. des Produits
 Chimiques De Cla-
 mure 1980.
 Soc. Française Ra-
 dio-Electrique
 1990.
 Soc. Industrielle et
 Financière des
 Lens (Finales)
 1997.
 Soc. Organico 2012
 Soc. Tunisienne De
 L'Hyperphos-
 phate Reno 1906.
 Soc. Valenciennaise
 de Gestion (Soc.
 An.) 2026.
 Solé 1976.
 Speakman 2022.
 Spencer-Kellogg
 & Sons, Inc. 2019.
 Spizlen 1904.
 Spoerber, de 1962.
 Spreier 1910, 1011.
 Ssamolow 1995.
 Sskolow 1998.
 Ssuhowolskaja
 1978.
 Ssyrokowski 1984.
 Standard Oil Deve-
 lopment Co. 1989,
 2003, 2004, 2028.
 Stanier 1909.
 Stannett [2021].
 Stefanini 1971.
 Stein 1921, 1922.
 Stein, Hall & Co.,
 Inc. 2021.
 Stenger 1963.
 Stephenson, D.
 1978.
 Stichting Neder-
 landsch-Indisch
 Instituut voor
 Rubberonderzoek.
 2014.
 Stora 1924.
 Stout 1913.
 Straub 2017.
 Strauss 1966.
 Strawbridge 1909.
 Sugden 1923.
 Sugihara 1951.
 Sun, C. E. 1909.
 Sun, K. H. 1906.
 Sun Chemical Corp.
 2020.
 Swaminathan 1994.
 Swift & Co. 2018.
 Szanto 1967.
 Takács 1908.
 Tatarski 1970.
 Teed [2002].
 Templeman 1968.
 Tendick 1949.
 Tennessee Valley
 Authority 1992.
 Thom 1978.
 Thompson, C. N.
 1925.
 Thompson, H. T.
 1904.
 Thompson Pro-
 ducts, Inc. 1962.
 Thoma Chemical In-
 dustries Ltd 1980,
 1986.
 Thoma 1986.
 Thruston 1968.
 Tijoux 1989.
 Timell 1960.
 Todd 1952, 1954,
 1978.
 Toepel 1929.
 Toms 1960.
 Topham 1952.
 Trankwilltati 1970.
 Trélat 1978.
 Trenner 1926.
 la Trewick 1984.
 Tschishikow 1998.
 Tschudinow 1984.
 Union Chimique
 Belge Soc. An.
 2013, 2014.
 U. S. Rubber Re-
 claiming Co., Inc.
 2015.
 Valko 1901.
 Vaughan 1928.
 Velten 1925.
 Vereinigte Staaten
 von Nordamerika
 1981.
 Vergin 1969.
 Vickers 1966.
 Victor Chemical
 Works 2012.
 Vieweg, R. 2011.
 Vilain 1996.
 Vogel 1927.
 Voorhler jr. 2025.
 Voort, van 2018.
 Vyvyan 2017.
 Wainio 1962.
 Wakeford 2012.
 Wald, De 1949.
 Walden 1901.
 Walker, J. I. 1977.
 Walker, R. L. 1903.
 Walker, R. W. 1920
 Wallingford 2005.
 Wanner [1961].
 Ward 2003.
 Waterhouse 1964.
 Waters 1920.
 Watson 2018.
 Webb 1991.
 Wefers 2007.
 Well 1901.
 Weinstein 1913.
 Weiss 1921, 1922.
 Wells 1982.
 Welsh 1909.
 Wenkster 1972.
 Wessel 1910.
 Western Electric
 Co., Inc. 1990.
 Westinghouse Elec-
 tric Corp. 1990.
 Wettstein 1957.
 Whewell 2022.
 Whistler 1960.
 White, J. R. 1907.
 White, L. D.
 1904.
 Whitney [1962].
 Wildmann 1970.
 Wiedmann [1978].
 Wijnoogst 2017.
 Wilde, de 2010.
 Wiles 2016.
 Wilkinson 1998.
 Windred [1910].
 Winkler 2023.
 Winne [1910].
 Wolff 1977.
 Woolfson 1951.
 Woolman 1997.
 Wortel 1911.
 Wright 1964.
 Yeast Inc. 1908.
 Yeast 1925.
 Young, J. 1912.
 Zayaitz 1986.
 Zingales 1980.
 Zwan 2013.

WABAG

WASSERREINIGUNGSBAU KULMBACH
Zweigniederlassung ZWENKAU (Bez. Leipzig)
baut in modernster Ausführung

Wasseraufbereitungsanlagen DRP.
jeder Art und Leistung

Als Basenaustauscher zur Enthärtung sowie Teil- und Voll-Entsälzung
verwenden wir **Wofatit** das den höchsten Ansprüchen
genügende Kunsthärzerzeugnis

Kurt Täufel

**Ernährungsforschung
und zukünftige Lebensmittelchemie**

Die negativen Erfahrungen auf dem Gebiete der Ernährung aus den Mangeljahren zweier Weltkriege haben die Lücken unserer Kenntnisse sowie die Notwendigkeit einer durch die Ernährungsphysiologie und Lebensmittelchemie beratend und überwachend gesteuerten Ernährungswirtschaft aufgezeigt. Die Verwirklichung der sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen setzt allgemein eine enge Verbindung zwischen Theorie und Praxis voraus, im besonderen die Zusammenarbeit zwischen Ernährungsphysiologie und Lebensmittelchemie. Nicht die Betrachtung eines Lebensmittels als bloßes kompliziertes Gemisch chemischer Verbindungen läßt das „Wesen“ eines Produktes erfassen, es ist vielmehr als eine in der „Chemie des Lebens“ synthetisierte organische Substanz zu betrachten. In der vorliegenden Veröffentlichung werden in programmatischer Darstellung die sich aus einer solchen Auffassung ergebenden Konsequenzen an Beispielen erörtert.

32 Seiten · 1950
DM 3,50
(Bestell- und Verlags-
nummer: 5053)

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

Akademie-Verlag · Berlin NW 7

Suchen Sie einen Chemiker?

oder Chemikalien, Maschinen, Spezialapparaturen, Rezepte,
Verfahren, antiquarische chemische Literatur oder dergl.?

Dann lassen Sie

Anzeigen im Chemischen Zentralblatt

erscheinen. Anzeigen-Preisliste bitten wir anzufordern.

Akademie-Verlag, Berlin NW 7 · Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.