

Chemisches Zentralblatt

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie

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

Prof. Dr. Maximilian Pfücke

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

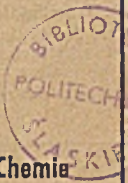
121. Jahrgang
1950

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

Inhalt

A. Allgemeine und physikalische Chemie	2273	H. Angewandte Chemie	2353
A ₁ Atombausteine, Atome, Moleküle	2276	I. Allgemeine chemische Technologie	2353
A ₂ Elektrizität, Magnetismus, Elektrochemie	2279	II. Feuerschutz, Rettungswesen	—
A ₃ Thermodynamik, Thermochemie	2282	III. Elektrotechnik	2353
A ₄ Grenzschichtforschung, Kolloidchemie	2284	IV. Wasser, Abwasser	2354
A ₅ Strukturforschung	2286	V. Anorganische Industrie	2355
B. Anorganische Chemie	2288	VI. Siliciumchemie, Baustoffe	2357
C. Mineralogische und geologische Chemie	2294	VII. Agrilkulturchemie, Schädlings- bekämpfung	2359
D. Organische Chemie	2295	VIII. Metallurgie, Metallographie, Metall- verarbeitung	2361
D ₁ Allgemeine und theoretische organische Chemie	2295	IX. Organische Industrie	2367
D ₂ Präparative organ. Chemie, Naturstoffe Mono- u. Oligosaccharide, Glykoside	2301	X. Farberel. Organische Farbstoffe	2371
Alkalaloide	2319	XI. a) Farben, Anstriche, Lacke, Natur- harze	2374
Terpene	2320	b) Polyplaste (Kunstharze, Plast. Massen)	2376
Natürliche Farbstoffe	2320	XII. Kautschuk, Guttapercha, Balata	2379
Gallensäuren, Sterine	2321	XIII. Ätherische Öle, Parfümerie, Kosmetik	—
Hormone, Vitamine, Antibiotica	2322	XIV. Zucker, Kohlenhydrate, Stärke	—
Andere Naturstoffe	2323	XV. Gärungsindustrie	—
D ₃ Makromolekulare Chemie	2323	XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel	2381
E. Biologische Chemie, Physiologie, Medizin	2326	XVII. Fette, Seifen, Wasch- u. Reinigungs- mittel, Wäsche, Bohnermassen usw.	2382
E ₁ Allgemeine Biologie und Biochemie	2326	XVIII. a) Holz, Cellulose, Zellstoff, Papier, Papierdruck, Celluloid, Linoleum	2384
E ₂ Enzymologie, Gärung	2328	b) Textilfasern	2385
E ₃ Mikrobiol. Bakteriolog. Immunolog.	2330	XIX. Brennstoffe, Erdöl, Mineralöle	2387
E ₄ Pflanzenchemie und -physiologie	2334	XX. Schieß- und Sprengstoffe, Zündmittel	2391
E ₅ Tierchemie und -physiologie	2335	XXI. Leder, Gerbstoffe	—
E ₆ Pharmakologie, Therapie, Toxikologie, Hygiene	2339	XXII. Leim, Klebstoffe	—
F. Pharmazie, Desinfektion	2344	XXIII. Tinte, Hektographen, Spezialpräparate	—
G. Analyse, Laboratorium	2348	XXIV. Photographie	—
a) Elemente u. anorganische Verbindungen	2349		
b) Organische Verbindungen	—		
c) Bestandteile von Pflanzen und Tieren	—		
d) Medizinische u. toxikologische Analyse	2352		

Bibliographien: 2276, 2279, 2295, 2325, 2328, 2334, 2339, 2344, 2348, 2352, 2355, 2357, 2359, 2361, 2367, 2371, 2374, 2376, 2379, 2381, 2382, 2384, 2385, 2387, 2391.
Buchbesprechungen: 2270.



67

Redakteure für:

Teil A, B. C und G: Dr. Eugen Klever.
Wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr.-Ing. Bertold Reuter. Auswärtige wissenschaftliche Mitarbeiter: Prof. Dr. Carl Gottfried, Dr. Gerhard Schmidt.
Teil D: Dr. Willi Barz, Dr. Eugen Herr, Dr. Walter Rakow. Wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr.-Ing. Hans-Jürg. Nitzschke.

Teil E: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Dr. Willi Barz, Dr. Hans Schlottmann.
Teil F: Dr. Willi Barz, Dr. Eugen Herr.
Teil H: Dr.-Ing. habil. Paul Eckert, Dr. Otto Nouvel. Auswärtige wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr.-Ing. Rudolf Karl Müller. Für H VIII: Dipl.-Ing. Bernhard Habel, Dr.-Ing. Helmut Högel.

Patentredaktion:

Dr. Julius Gante. Auswärtige redaktionelle wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr. Hanns Donle, Dr. Walter Ganzlin.
Ostsprachchen: Dr. habil. Max Ulmann.

Register-Abteilung:

Dr. Else Arnold, Dr. Walther Schicke. Wissenschaftliche Mitarbeiter: Dr. Else Brandt, Dr. Gerda v. Krueger, Dipl.-Ing. Elfriede Rosdorff.

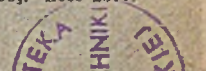
Technische Redaktion: Alice Hawelek.

Ein vollständiger oder gekürzter Abdruck der Referate ist ohne Genehmigung der Redaktion und des Verlages verboten!

Namenregister

- | | | | | | |
|---|--|---|--|---|--|
| Abbott 2354. | Berga 2281. | Ciba Akt.-Ges. 2373. | Dodgen 2275. | Fyffe 2353. | Harris, L. 2285. |
| Aberg 2338. | Berger, L. & Sons Ltd. 2379. | 2386. | Dole 2282. | Gallagher 2321. | Harrison 2367. |
| Ahmed 2286. | Ltd. 2379. | Ciba Ltd. 2347. | Dosdogru 2341. | 2329. | Haselden 2355. |
| Aigner 2342. | Berkebile 2318. | City Auto Stamping Co. 2387. | Dow Chemical Co. 2354. | Gamble 2374. | Hauschild 2342. |
| Akischin 2205. | Besson 2285. | Clement 2377. | Dragunow 2338. | Garibay, R. 2300. | Hauscr 2324. |
| Aktieselskapet Smeltemetoden 2364. | Bien 2352. | Coleman 2332. | Dubendorfer 2305. | Gelman 2380. | Haworth 2380. |
| Akulow 2280. | Binkley 2330. | Collett 2365. | Dumont 2339. | Gelgy, I. R., Akt.-Ges. 2345. 2361. 2373. | Head 2298. |
| Albright & Wilson Ltd. 2382. | Blom 2375. | Collier 2340. | Duncan 2299. | General Electric Co. 2364. | Healey 2373. |
| Alexander 2284. | Böhler, Gebr., & Co., Akt.-Ges. 2366. | Colomb 2375. 2378. Colonge [2325]. | Dunn 2307. | Hein [2270]. | Heitz 2368. |
| Alexjew 2334. | Bockelheide 2319. | Combes 2330. | Dunnigan 2301. | Heller 2336. | Hendricks 2273. |
| Allgemeine Kunststoffe Unte N. V. 2370. | Bohno 2360. | Commercial Solvents Corp. 2347. | Du Pont de Nemours, E. I., & Co. 2308. 2374. 2378. | Henglein 2325. | Herdan 2344. |
| Allan 2301. | Boloin 2351. | Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann 2369. | Dupuy 2332. | Hermans 2323. | Herman 2370. |
| Allied Chemical & Dye Corp. 2369. | Bollenbeck 2316. | Conn, H. F. [2344]. | Duruy 2374. | Hertkens 2328. | Hess 2334. |
| Aluminium-Industrie Akt.-Ges. 2354. | Bolloy 2374. | Considine 2355. | Dutrieux 2387. | Heybner [2330]. | Hey [2295]. |
| American Cyanamid Co. 2370. | Bomgren 2358. | Cooper, P. D. 2332. | Dutta 2341. | Heys 2381. | Hicks 2387. |
| Ames 2302. | Booth 2379. | Cooper, P. W. 2317. | Dwyer 2293. | Hill, W. B. 2327. | Hill, W. L. 2359. 2370. |
| Amie 2363. | Boresch 2348. | Coppens 2294. | Dyke, jr. 2307. | Himwich 2341. | Hoare 2329. |
| Anderson, H. H. 2290. | Borgstrom 2321. | Coulson 2353. | Ebert 2282. | Hodgson 2276. | Hoffmann-La Roche, F. & Co., Akt.-Ges. 2346. |
| Anderson, R. B. 2387. | Borker 2382. | Crockford 2282. | Edelson 2323. | Hollingsworth 2350. | Holst, K. A. 2289. |
| Andriss 2297. | Bouchez 2277. | Crossley 2328. | Eichler 2357. | Holst, W. H. 2376. | Hooreman 2331. 2332. |
| Andriens 2342. | Bowman 2302. | Czech 2357. | Eilender [2367]. | Hopkins, H. H. [2270]. | Hornmann 2384. |
| Angus 2288. | Box 2357. | DaCosta 2348. | Eikgren 2324. | Hornyak 2378. | Houland 2367. |
| Angyal 2296. 2297. | Brand 2299. 2300. | Dahlgrün 2294. | Ellenberger 2349. 2382. | Huang 2330. | Iurd 2303. |
| Anker 2314. | Brass 2385. | Dalby 2341. | Ellis 2326. | Imperial Chemical Industries Ltd. 2353. 2380. 2392. | Imset 2384. |
| Anmitage 2379. | Bremner 2360. 2361. | Dalziel 2341. | Engstrand 2338. | Industria Nazionale Alumino I. N. A. 2358. | Iselin 2330. |
| Anst 2382. | Briggs 2380. | Dannenberg 2380. | Epeboin 2281. 2363. | Ishler 2382. | Ishlerashvili 2325. |
| Anstalt 2377. | Brosier 2280. | Darmois 2363. | Erdmann 2330. | Isthmal Metals, Inc. 2365. | Iwanow 2351. |
| Anstalt [2359]. | Brown, R. D. 2308. | Dauben, C. H. 2286. | Esch 2380. | Itterbeck, van 2280. | Jacobus 2377. |
| Asprey 2292. | Brown, W. E. 2368. | Dauben, W. G. 2309. | Essig 2341. | Jackson 2314. | Jackson, F. J. [2276]. |
| Atlantic Refining Co. 2378. | Buckle 2379. | Daudel, P. 2277. | Etat Français 2392. | Jackson, H. E. 2380. | Jackson, R. 2354. |
| Aubert 2331. 2332. | Budelsky 2306. | Daudel, R. 2277. | Fager 2301. | Jacobs 2319. | Jacobs 2319. |
| Auzou 2287. | Burchenal 2328. | Daunt 2282. | Fasstowski 2350. | Jawetz 2332. | Jawetz 2332. |
| Azokus 2325. | Burstall 2293. | Dávid 2345. | Feldstein 2280. | Jawicz 2285. | Jeilneck 2295. |
| Aldwin-Hill Co. 2358. | Busby 2357. | Davidson, N. 2292. | Ferguson 2381. | | |
| Ales 2341. | Bussew 2351. | Davies, J. M. 2379. | Ferrero 2387. | | |
| Aljuk 2350. | Byatt 2278. | Davies, R. 2344. | Fieller 2340. | | |
| Alnk 2350. | Bye 2386. | Davis 2335. | Fieller 2340. | | |
| Arnard 2368. | Cagnant 2340. | Dawson, R. D. 2301. | Filochiaro 2374. | | |
| Arnold 2385. | Campagna 2340. | Day 2279. | Fischer 2349. | | |
| Arnold-Holger 2279. | Campbell 2344. | Debray 2330. | Flitting 2334. | | |
| Arnold 2287. | Canadian General Electric Co. Ltd. 2379. | Decker, de 2286. | Flamm [2344]. | | |
| Arnold 2343. | Carpenter, A. 2372. | Dedrick 2287. | Floutz 2312. | | |
| Arnold 2370. | Carpenter, R. O'B. 2279. | Dekeyser 2294. | Foëx 2282. | | |
| Arnold 2370. | Carson jr. 2276. | Delanuy 2329. | Folkers 2319. 2347. 2382. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. A. 2349. | Delay 2279. | Fotland 2354. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Deloffre 2360. | Fox 2359. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Demmerle 2360. | Francis 2342. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Demunbrun 2336. | Freyman, M. 2270. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Dennemark 2335. | Freyman, R. 2279. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Dennett 2386. | Hanse, R. 2283. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Derbyshire 2288. | Friedel 2278. 2387. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Diehl 2355. | Friedman, H. L. 2201. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Diemair 2348. | Friedman, M. H. F. 2337. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Dimmiling 2343. | Frohlich 2385. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Distillations Products Inc. 2347. | Frumkin 2285. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Dmitrijeva 2351. | Fru-ton 2352. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | Dobosy 2385. | Funder 2340. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | | Funko 2305. | | |
| Arnold 2370. | Casbell, J. E. 2349. | | Fuoss 2323. | | |

Jenkins jr., W. A. 2202.
 Jerome 2321.
 Jitok 2312.
 Jochen 2387.
 Johnson, B. K. [2352].
 Johnson, W. S. 2301.
 Joliot-Curie [2279].
 Jones 2288.
 Kaczka 2347.
 Kadner 2387.
 Kaess 2381.
 Källén 2276.
 Kamen 2338.
 Kanig 2324.
 Kaplun 2340.
 Karlsson 2331.
 Kaskan 2209.
 Kassinowa 2338.
 Katchalsky, A. 2324.
 Katchalsky, E. 2285.
 Kautter 2377.
 Keast 2368.
 Kenyon 2309.
 Kern 2323.
 Keltridge [2353].
 Kibrick 2352.
 Kihlmann 2320.
 Kinell 2324.
 King 2278.
 Kintof [2276].
 Kirkland 2300.
 Kirsch 2320.
 Kirsanow 2304.
 Klein, E. 2327.
 Klein, G. 2327.
 Kleinsorg 2340.
 Klotz 2368.
 Knight 2282.
 Koegel 2357.
 König 2290.
 Kofler 2286.
 Kolarow 2290.
 Kolthoff 2274, 2275.
 Komar 2340.
 Koniuszy 2319.
 Konopik 2281.
 Koppe 2355.
 Korabiew 2277.
 Korver 2356.
 Kotte 2384.
 Kozakevitch 2286.
 Kréguer 2331.
 Kress, von 2327.
 Kressman 2348.
 Kressen, van 2387.
 Krige 2355.
 Kroeber [2344].
 Krohn 2325.
 Kubizek 2370.
 Kuhn 2324.
 Kurick 2327.
 Kurzer 2307.
 Kusch 2277.
 Ladd 2371.
 Landgenossenschaft „Ennstal“ R. G. m. b. H. 2382.
 Lange 2281.
 Langlois 2383.
 Larke 2303.
 Lauritsen 2278.
 Layton Jr. 2352.
 Lecointe 2279.
 Lee 2368.
 Lees, H. 2301.
 Lees, L. J. 2374.
 Lefebure 2358.
 Lehmann 2339.
 Le Minor 2330.
 Lemoigne 2331, 2332.
 Lengl 2308.
 Leopold 2355.
 Lepper 2381.
 Leuthersch 2287.
 Leuchtenberger 2326.
 Lew 2348.
 Lewina 2295.
 Lewis 2328.
 Licata 2386.
 Lihl 2362.
 Lilly, E., & Co. 2347.
 Lindars 2343.
 Lipmann 2320.
 List 2377.
 Lister 2372.
 Littmann 2308.
 Ljubawski 2362.
 Ljubimow 2277.
 Loeser, A. 2340.
 Loeser, E. H. 2284.
 Loschbrandt 2384.
 Loeuille 2391.
 Lonsdale 2286.
 Loomis 2355.
 Lou 2345.
 Low-Beer 2327.
 Lower 2374.
 Lumbroso 2299.
 Lutzeyor 2388.
 Lythgoe 2318.
 McBece 2305.
 McCloskey 2301.
 McCormick 2327.
 McCormick 2323.
 McCurston 2202.
 McFarlane 2372.
 Mac Gillivray 2286.
 Mache 2283.
 Macintosh 2341.
 Mack 2277.
 MacLeod jr. 2279.
 MacNevin 2275.
 McNitt 2366.
 Magnesium Electron Ltd. 2366.
 Mann 2277.
 Marals 2281.
 Mark 2376.
 Martin [2352].
 Marx 2345.
 Massino 2333.
 Matheson Alkali Works 2379.
 Maun 2292.
 Marshall, C. W. 2322.
 Marshall, L. M. 2348.
 Marshall, T. M. 2276.
 Mengue, J. P. M. 2383.
 Mengue, M. F. 2383.
 Mercier 2333.
 Merck & Co., Inc. 2345, 2347, 2353.
 Merrill 2284.
 Metal Hydrides Inc. 2356.
 Metallwerk Plansee G. m. b. H. 2365, 2366.
 Meyer, H. A. 2277.
 Meyer, J. 2340.
 Miller jr. 2301.
 Millet 2331.
 Mills 2325.
 Miloslavskaja 2339.
 Mingos 2279.
 Minnesota Mining & Manufacturing Co. 2386.
 Mirakjan 2350.
 Mitchell 2283.
 Müller 2385.
 Mohr, Rolf 2392.
 Moore, C. V. 2338.
 Moore, D. G. 2357.
 Morbelli 2376.
 Morris 2297.
 Mott 2350.
 Mozingo 2347.
 Mühlemann 2345.
 Müller, A. 2374.
 Müller, E. 2343.
 Mulden 2355.
 Mullins 2359.
 Munk 2344.
 Murray 2355.
 Mutsaers 2331.
 Mylon 2336.
 N. V. de Bataafsche Petroleum Mij. 2369, 2371, 2383.
 Nachod 2314.
 National Gypsum Co. 2359.
 Neumann 2285.
 Newell 2375.
 Newitt 2355.
 Newrajew 2277.
 Niedermeyer 2303.
 Niemann 2330.
 Niczoldi 2349.
 Nijland 2286.
 Nopeco Chemical Co. 2386.
 Norton 2290.
 Novthurn 2380.
 Novelli 2320.
 Nowak 2353.
 Nurse 2291.
 Odling 2301.
 Lou 2345.
 Österreichisch-Alpine Montangesellschaft 2364, 2365.
 Ogg jr. 2273, 2274.
 Okeson 2330.
 Oksman 2342.
 Oldershaw 2308.
 Orator 2342.
 Orlandi 2375.
 Pasch 2356.
 Paczowsky 2383.
 Paddle 2365.
 Palmquist 2380.
 Paterson [2328].
 Paul 2326.
 Pawlowa 2337.
 Pearlson 2302.
 Pelosio 2338.
 Pelzer 2287.
 Penndorf 2278.
 Penneman 2292.
 Pennsylvania Salt Mfg. Co. 2383.
 Pepkowitz 2350.
 Perkins 2276.
 Petrova 2351.
 Pfeiffer [2276].
 Phillips, A. P. 2315.
 Phillips, G. O. 2288.
 Pierson 2288.
 Pillat 2333.
 Pilz 2364.
 Plant 2335.
 Poethke 2297.
 Pollini 2375.
 Polonovski 2321.
 Ponsold [2344].
 Porod 2279.
 Potter, Van R. [2328].
 Prigogine 2284.
 Protnva 2312.
 Proud 2350.
 Radio Corp. of America 2358.
 Raitzews 2362.
 Rakowski 2387.
 Ramart-Lucas 2295.
 Raphael 2304.
 Rassack 2296, 2297.
 Ratchford 2308.
 Reichstein 2381.
 Reiss 2328.
 Reynolds 2300.
 Rhoads 2328.
 Richardson 2274.
 Richtzenhata 2323.
 Riedel 2381.
 Rigaudy 2310.
 Riggs 2348.
 Riha 2349.
 Rijszen, Van 2294.
 Riwkina 2387.
 Rjodehamel jr. 2323.
 Roberts, C. C. 2355.
 Roberts, P. W. 2332.
 Robertson, G. R. 2348.
 Robnson, J. V. 2284.
 Rochow 2290.
 Röhm & Haas Co. 2383.
 Rogers jr. 2278.
 Rogozinski 2277.
 Romanow 2341.
 Roquet 2281.
 Rossiter 2329.
 Rostler 2380.
 Roux 2281.
 Rowley 2332.
 Rubin 2298.
 Rumpf 2299.
 Sackett 2360.
 Salvi 2374.
 Sandmann 2338.
 Sanford 2305.
 Sarlaville 2285.
 Saporoletz 2351.
 Sartory 2340.
 Sato 2310.
 Sauchelli 2360.
 Sauvage, G. L. 2319.
 Savage, O. 2336.
 Schäfer, H. 2293.
 Schäfer, K. 2385.
 Schaffler & Co. 2302.
 Schawtwalow 2278.
 Schildknecht 2377.
 Schimke 2344.
 Schlosshardt 2337.
 Schmelze 2386.
 Schmidt, H. 2342.
 Schmidt, R. 2356.
 Schmidt, J. 2313.
 Schneider 2385.
 Schöller 2382.
 Schoog 2333.
 Schraufstättler 2380.
 Schutman 2351.
 Schubert 2326.
 Schumacher 2334.
 Schwachher 2277.
 Schwartz, F. G. 2353.
 Schwartz, J. R. [2348].
 Schwarz-Bergkampff Corp. 2370.
 Suto-Nagy, de 2336.
 Swoden 2315.
 Tachet des Combes 2387.
 Taglan 2280.
 Talbot 2279.
 Tanabe 2309.
 Tatlock 2290.
 Tattou 2344.
 Taubo 2275, 2290.
 Tavernier 2361.
 Taylor 2391.
 Templeton 2286.
 Tepe 2342.
 Texaco Development Corp. 2388.
 Thain 2309.
 Theel [2387].
 Thinius 2377.
 Thomas 2337.
 Thompson, A. 2316.
 Thompson, H. I., Co. 2386.
 Thompson, L. R. [2334].
 Tikotzkaja 2339.
 Timofejew 2362.
 Tint 2328.
 Tischtschenko 2320.
 Tobolsky 2377.
 Tomlinson 2355.
 Tousek 2276.
 Trava 2338.
 Treiber 2279.
 Trevor 2385.
 Tritton 2381.
 Trömel 2359.
 Troll 2352.
 Tschamler 2282.
 Tschepk 2352.
 Tschirch 2344.
 Tuba 2320.
 Tullis, D. H. 2375.
 Tullis, E. C. 2335.
 Ueberreiter 2324.
 Ullmann [2353].
 Ustenkofler 2316.
 Union Chimique Belge Soc. An. 2361.
 United States Rubber Co. 2367, 2371.
 Universal Oil Products Co. 2390.
 Vallée 2333.
 Varga, von 2338.
 Velikov, B. [2295].
 Co., Inc. 2390.
 Solla 2305.
 Solomon 2278.
 Solotow 2304.
 Sondheimer 2304.
 Spink 2296.
 Sriakuk 2335.
 Ssakolow 2276.
 Stacy 2336.
 Standard Oil Co. 2388, 2389, 2390.
 Standard Oil Development Co. 2368.
 Stanworth 2356.
 Staton 2282.
 Staudinger 2323, 2381.
 Staverman 2323.
 Steger 2372.
 Stein 2377.
 Steinbach 2327.
 Steinberg 2278.
 Steiner 2298.
 Stephanou 2292.
 Sternberg 2380.
 Stevens 2279.
 Steward 2299.
 Stehler 2379.
 Stock 2328.
 Stokes 2380.
 Stone 2327.
 Street 2281.
 Stromeyer 2343.
 Stutterheim 2291.
 Sulphite Products Corp. 2370.
 Suto-Nagy, de 2336.
 Swoden 2315.
 Tachet des Combes 2387.
 Taglan 2280.
 Talbot 2279.
 Tanabe 2309.
 Tatlock 2290.
 Tattou 2344.
 Taubo 2275, 2290.
 Tavernier 2361.
 Taylor 2391.
 Templeton 2286.
 Tepe 2342.
 Texaco Development Corp. 2388.
 Thain 2309.
 Theel [2387].
 Thinius 2377.
 Thomas 2337.
 Thompson, A. 2316.
 Thompson, H. I., Co. 2386.
 Thompson, L. R. [2334].
 Tikotzkaja 2339.
 Timofejew 2362.
 Tint 2328.
 Tischtschenko 2320.
 Tobolsky 2377.
 Tomlinson 2355.
 Tousek 2276.
 Trava 2338.
 Treiber 2279.
 Trevor 2385.
 Tritton 2381.
 Trömel 2359.
 Troll 2352.
 Tschamler 2282.
 Tschepk 2352.
 Tschirch 2344.
 Tuba 2320.
 Tullis, D. H. 2375.
 Tullis, E. C. 2335.
 Ueberreiter 2324.
 Ullmann [2353].
 Ustenkofler 2316.
 Union Chimique Belge Soc. An. 2361.
 United States Rubber Co. 2367, 2371.
 Universal Oil Products Co. 2390.
 Vallée 2333.
 Varga, von 2338.
 Velikov, B. [2295].
 Dipl.-Ing. Wilfrid Geisler 2364.
 Viel 2370.
 Vjerk 2270.
 Vincent 2294.
 Vishniac 2330.
 Vogel, J. 3249.
 Vogel, R. C. 2282.
 Voisin 2329.
 Vonnegut 2285.
 Voorhies jr. 2368.
 Vorschütz 2339.
 Wächter 2282.
 Wadsley 2282.
 Wagner 2381.
 Wakeford 2370.
 Walker 2277.
 Walkley 2282.
 Walther 2388.
 Waltner 2278.
 Ward 2353.
 Warminsky 2280.
 Wasserman 2298.
 Wataghin, A. 2287.
 Wataghin, G. 2277.
 Waterer 2297.
 Waters, W. A. 2289.
 Waters, L. I. 2339.
 Watt, A. [2367].
 Watt, G. W. 2290.
 Wawilow 2280.
 Way 2341.
 Wazer, van 2289, 2290.
 Weatherley 2334.
 Weber 2371.
 Week 2362.
 Wegner 2352.
 Welhe 2374.
 Weil 2345.
 Weinland [2276].
 Weisenberg 2343.
 Wetzel 2330.
 Werf, Van der 2300.
 Werner [2276].
 Weyl 2287.
 Wilney 2359.
 White 2314.
 Whitwham 2363.
 Wichers 2273.
 Wickert 2364.
 Wicks 2363.
 Wiedehorn 2377.
 Wiese 2362.
 Wight 2360.
 Wikoff 2338.
 Wiktorowa 2295.
 Wilcy 2319.
 Wilkerson 2359.
 Wilkinson jr. 2388.
 Williams, R. C. 2322.
 Williams, R. T. [2328].
 Willis 2341.
 Wilson, A. T. 2339.
 Wilson, M. J. G. 2367.
 Wilson, M. K. 2277.
 Wittenberger [2276].
 Wolf, C. N. 2308.
 Wolf, D. F. 2347.
 Wolfram 2316, 2321.
 Wong 2320.
 Woods 2350.
 Woodward 2302, 2322.
 Woolley 2281.
 Wotschke 2356.
 Wredden 2378.
 Wyt 2340.
 Yarwood [2279].
 Young 2332.
 Zechmeister 2320.
 Zelle 2337.
 Zettlin 2361.
 Zellner 2292.
 Zettlemoyer 2374.
 Ziehe, H. 2341.
 Ziehe, M. 2341.
 Ziegler 2283.
 Zimmerman, W. J. 2352.
 Zondek 2336.
 Zoss 2377.



Chemisches Zentralblatt

Ergänzungsbände und Register

Seit 1947 sind bereits erschienen für die Jahrgänge:

1943	Formelregister	DM 12,—
	Sachregister (Nachdruck)	DM 35,—
1944	Vierteljahresband 1. Quartal	DM 55,—
	Vierteljahresband 2. Quartal	DM 55,—
	Vierteljahresband 3. Quartal	DM 55,—
	Vierteljahresband 4. Quartal	DM 55,—
	Autorenregister 1944/II (Nachdruck)	DM 8,—
	Formelregister	DM 12,—
	Sachregister	DM 35,—
1945	Vierteljahresband 1. Quartal (Nachdruck)	DM 55,—
	Vierteljahresband 2. Quartal, (einschl. Autoren- und Patentregister I. Halbjahr	DM 55,—
	Vierteljahresband 3. Quartal	DM 55,—
	Vierteljahresband 4. Quartal	DM 55,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr	DM 8,—
1946	I. Halbjahr Band 1	DM 46,—
	I. Halbjahr Band 2	DM 48,—
	I. Halbjahr Band 3	DM 52,—
1947	Autoren- und Patentregister I. und II. Halbjahr ..	DM 12,—
	Formelregister	DM 12,—
1948	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr	DM 8,—
1949	Autoren- und Patentregister I. Halbjahr	DM 8,—
	Autoren- und Patentregister II. Halbjahr	DM 8,—

Im Druck:

Jahrgang 1946 Band 4

Generalregister IX ü. d. Jhrg. 1935—1939, Teil IV: Sachregister

Generalregister X ü. d. Jhrg. 1940—1944

Teil I: Autorenregister

Teil II: Patentregister

In Vorbereitung:

Jahrgang 1946 weitere Bände

Generalregister X ü. d. Jhrg. 1940—1944

Teil III: Formelregister

Teil IV: Sachregister

und noch fehlende Register

Bestellungen an eine Buchhandlung oder den Verlag erbeten

AKADEMIE-VERLAG · BERLIN NW 7

Chemisches Zentralblatt

1950. II. Halbjahr

Nr. 20

15. November

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

B. Clifford Hendricks, *Prüfungen auf Laboratoriumsleistungen in Chemie*. Für Prüfungen auf gute Ausführung von Praktikumsarbeiten mit möglichst kleinem Aufwand werden Richtlinien, eine Liste von Aufgaben u. ein genauer ausgeführtes Musterbeispiel gegeben. (J. chem. Educat. 27. 309—11. Juni 1950. Lincoln, Nebr., Univ.)

BLUMRICH. 6

Edward Wichers, *Bericht des Atomgewichtsausschusses der American Chemical Society*. Der Atomgewichtsausschuß der INTERNATIONALEN UNION FÜR CHEMIE hat im Sept. 1949 in Amsterdam folgende Änderungen der Atomgewichtstabelle 1949 gegenüber der von 1947 beschlossenen: 1. Das At.-Gew. für *Beryllium* wird von 9,02 auf 9,013 festgesetzt auf Grund der Best. von HÖNIGSCHMIDT u. JOHANNSEN (C. 1947. 1066.). — 2. Zur Vervollständigung werden außer den beiden Elementen 84 u. 89, *Polonium* (At.-Gew. 210) u. *Actinium* (At.-Gew. 227) die Elemente 43, 61, 85, 87 u. 93—96 neu aufgenommen, für die gleichzeitig offiziell auf Empfehlung der Kommission für Anorgan. Nomenklatur die folgenden Namen u. Symbole angenommen werden: *Technetium* (Tc), *Promethium* (Pm), *Astatine* (At), *Francium* (Fr), *Neptunium* (Np), *Plutonium* (Pu), *Americium* (Am) u. *Curium* (Cm). Da das At.-Gew. dieser bis auf Fr künstlichen Elemente von dem jeweiligen Herstellungsverf. abhängt, wird stattdessen die Massenzahl des jeweils stabilsten bekannten Isotops in die Tabelle aufgenommen, u. zwar zur Unterscheidung von echten At.-Gew. in eckigen Klammern: Tc [99], Pm [147], At [210], Fr [223], Np [237], Pu [239], Am [241], Cm [242]. Fr kommt zwar als Glied der Ac-Reihe in der Natur vor, doch hat das stabilste Isotop nur eine Halbwertszeit von 21 Min., so daß auch hier die Angabe der Massenzahl zweckmäßig erscheint. — 3. Zur Vereinheitlichung der Nomenklatur empfiehlt die INTERNATIONALE UNION FÜR CHEMIE gleichzeitig, für Glucinium, Columbium u. Tungsten künftig allg. die Bezeichnungen *Beryllium*, *Niob* u. *Wolfram* zu verwenden. Ferner wird die Schreibweise *Lutetium* u. *Protactinium* (an Stelle von Lutecium u. Protoactinium) eingeführt. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1431—32. April 1950. Washington, D. C.)

B. REUTER. 13

E. Hayek und G. Barth-Wehrenalp, *Zur Konstitution von Metallhydroxyllkomplexen in Lösung*. Mehrwertige Alkohole, Oxyssäuren usw. verhindern die Fällung von Schwermetallhydroxyden durch Alkalien. Zur Aufklärung der Konst. der in diesen Lsgg. vorhandenen Komplexe wird die UV-Absorption bes. von Pb- u. Cu-Lsgg. untersucht u. mit Perchlorat- sowie Plumbit- u. Cupritlsgg. entsprechender Konz. verglichen. Das Metall liegt als Zentralatom eines durch die Polyoxyverb. stabilisierten komplexen Hydroxo-(Aquo-)Anions vor, in dem die organ. Komponente jeweils 2 Koordinationsstellen einnimmt. (Mh. Chem. 80. 730—31. Okt. 1949. Innsbruck, Univ., Chem. Inst.) WESLY. 17

Richard A. Ogg Jr., *Quasiunimolekulare und quasibimolekulare Schritte bei Komplexreaktionen. Die Dissoziation von Stickstoffpentoxyd*. Die Theorie des N_2O_5 -Zerfalls in 4 Stufen enthält die Voraussage eines starken Abfallens der Konstanten erster Ordnung bei extrem niedrigen Drucken. Vf. gibt eine Beziehung für den N_2O_5 -Zerfall, führt die Rechnung für ein Abfallen der Konstanten erster Ordnung durch u. gelangt zu strenger Übereinstimmung mit dem Ergebnis von LINHORST u. HODGES (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 236), das sich auf Drucke der Größenordnung 10^{-3} mm Hg bezog. Für die Stoßaktivierungskonstante gibt Vf. $k_{act} = 10^{18,9} e^{-18,300/RT}$ Mol $^{-1}$ cm 3 -sec $^{-1}$ an. Die Aktivierungsenergie für den ersten Schritt des Zerfalls hat Vf. in einer früheren Arbeit (C. 1948. I. 1070) mit 21,6 kcal angenommen. Den Grenzwert für extrem niedrige Drucke gibt er mit 18,3 kcal/Mol an. Diese Aktivierungsenergie führt für k_1 zu einem Wert der Größenordnung 10^{-1} sec $^{-1}$ bei 300° K. Die klass. Theorie bestimmt, daß N_2O_5 -Drucke von mehreren hundert mm Hg nötig sind, um die Hälfte des Wertes von k_1 zu erreichen. Es ist also zu erwarten, daß der erste Schritt der Zerfalls-Rk. bei niedrigen Drucken zu einem starken Absinken der Konstanten führt u. durch Hinzufügen chem. indifferenten Gase merklich beschleunigt werden kann. Für die Rk. $N_2O_5 + NO \rightarrow 3NO_2$ gibt Vf. eine Beziehung für den Fall, daß die 3. Stufe vernachlässigt wird. Diese Rk. ist nullter Ordnung in bezug auf NO u. ohne Inhibitionseffekt seitens NO_2 . Bei niedrigen Drucken

wird $k_2 \ll k_1$. Die Konstanten erster Ordnung zeigen den systemat. Gang mit steigendem Druck u. das vorausgesagte quasiunimol. Verhalten. Durch Hinzufügen von CO_2 oder SF_6 könnte die Rk. beschleunigt werden. (J. chem. Physics 18. 572—73. April 1950. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Chem. Labor.) WOELK. 28

Richard A. Ogg jr., William S. Richardson und M. Kent Wilson, Ein experimenteller Beweis für die quasiunimolekulare Dissoziation von Stickstoffpentoxyd. Vff. untersuchen die Dissoziation von N_2O_5 durch Best. der Konz. der Reaktionskomponenten mit Hilfe der Infrarotabsorption. Druckerhöhung durch zugegebene Fremdgase bewirkt eine Intensitätserhöhung der P- u. R-Linien. Für eine Isotopenaustausch-Rk. wurde NO_2 aus KNO_3 , das 57 Atom-% ^{15}N enthält, hergestellt. Das Spektr. zeigt dann eine Verschiebung nach längeren Wellenlängen von über 40 cm^{-1} . In Ggw. von Fremdgas ist die Intensität der P-Linie ein befriedigendes Konzentrationsmaß für $^{15}\text{NO}_2$, die R-Linie für $^{14}\text{NO}_2$. ^{15}N -reiches N_2O_5 wurde durch Ozonisierung von angereicherterem NO_2 hergestellt. Die Intensitäten der Linien von N_2O , NO_2 u. CO_2 (zugefügt) gaben die Zus. des Reaktionsgemisches, das Konz./Intensitäts-Verhältnis wurde empir. bestimmt. Die Partialdrucke der Komponenten waren 5—25, 10—50 u. 50—100 mm Hg. Das Gleichgewicht $^{14}\text{N}_2\text{O}_5 + ^{15}\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons ^{15}\text{N}_2\text{O}_5 + ^{14}\text{NO}_2$ stellt sich sehr schnell ein, der Reaktionsgrad ist in bezug auf N_2O_5 erster, in bezug auf NO_2 nullter Ordnung. Der gradbestimmende Schritt ist die Dissoziation $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}_2$. Bei 27° ist die Konstante von der Größenordnung $0,5 \text{ sec}^{-1}$ bei 500 mm CO_2 . Das Verh. der Konstanten mit geändertem Druck deutet auf quasiunimol. Reaktion. Der Isotopenaustausch findet im Gegensatz zu früheren Arbeiten in der Gasphase statt. Die Rk. $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3 \text{NO}_2$ wurde durch Verfolgen der Abnahme des N_2O_5 bei 27° untersucht. Die Konz. von NO variierte von 60—200 mm Hg, die des CO_2 von 50—500 mm Hg. Das gebildete NO_2 zeigt merklichen Inhibitionseffekt, der mit der CO_2 -Konz. wächst. Der Grad der Rk. wurde durch Extrapolation bestimmt, er ist nullter Ordnung in bezug auf NO , erster Ordnung in bezug auf N_2O_5 , zeigt also den quasiunimol. Charakter der Rk. $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$. (J. chem. Physics 18. 573. April 1950.) WOELK. 28

I. M. Kolthoff und A. I. Medalia, Die Reaktion zwischen Eisen(II)-Ionen und Peroxyden. 1. Mitt. *Reaktion mit Wasserstoffperoxyd in Abwesenheit von Sauerstoff.* (Vgl. MEDALIA u. KOLTHOFF, J. Polymer Sci. 4. [1949.] 377). Die Rk. zwischen Fe^{++} -Ionen u. H_2O_2 wird bei Raumtemp. in H_2SO_4 -Lsg. unter schnellem Mischen der Reaktionspartner u. Fernhalten von O_2 u. Hahnfett titrimetr. untersucht; die hierzu verwendete App. wird beschrieben. Zu den Lsgg., die im allg. 10^{-3} mol. an Fe^{++} u. H_2O_2 sind, wird A. in Konz. von 10^{-4} bis 10^{-1} Mol/Liter zugegeben. Während in Mischungen, die nur Fe^{++} , H_2O_2 in nicht zu großem Überschuß u. H_2SO_4 enthalten, die stöchiometr. Rk. $2 \text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ = 2 \text{Fe}^{+++} + 2 \text{H}_2\text{O}$ überwiegt, induziert in äthylalkoholhaltigen Mischungen die Primär-Rk. zwischen Fe^{++} u. H_2O_2 die Oxydation des A. durch das H_2O_2 zu Acetaldehyd (FENTON-Rk.). Wird für die Primär-Rk. der HABER-WEISSsche Mechanismus mit OH-Radikal als akt. Zwischenprod. zugrunde gelegt, so ist für die Alkoholoxydation der folgende Kettenmechanismus $\text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{+++} + \text{HO} + \text{OH}^-$; $\text{HO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{Fe}^{+++} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}^+ + \text{Fe}^{++}$ möglich, der zusammengefaßt den stöchiometr. Umsatz $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + 2 \text{H}_2\text{O}$ ergibt. Die induzierte Rk. ist in einem größeren Konzentrationsbereich von der H_2O_2 -Konz. unabhängig u. nimmt sowohl mit steigender Äthylalkoholkonz. als auch mit steigender Fe^{++} -Ionenkonz. zu. Ihr Ausmaß wird durch den Induktionsfaktor (Quotient aus Äquivalenzzahl der induzierten u. der Primär-Rk.) gemessen, für den Werte bis zu 17 gefunden werden. Der gebildete Acetaldehyd kann mit SCHIFFSchem Reagens in einer der induzierten H_2O_2 -Zers. äquivalenten Menge nachgewiesen werden. Acetaldehyd u. Methanol verhalten sich qualitativ ähnlich wie Alkohol. Bei Zusatz von Essigsäure zu einer A. enthaltenden Mischung nimmt die durch den A. red. H_2O_2 -Menge ab. Offenbar treten Essigsäure u. A. also in Konkurrenz bei der Rk. mit dem akt. Zwischenprod. der Primärreaktion. Für die Essigsäure wird die Reaktionsfolge $\text{HO} + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{CH}_3\text{COO} + \text{Fe}^{++} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Fe}^{+++}$ diskutiert, die nicht zu einem zusätzlichen H_2O_2 -Zerfall führt. Die aus den beiden organ. Verbb. gebildeten Radikale unterscheiden sich in ihren Folge-Rkk.; A. ist ein Promotor, Essigsäure ein Hommstoff, der die Promotorwrkg. des A. unterdrückt, welche Tatsache für analyt. Zwecke bedeutungsvoll sein kann. — Es wird ferner die Wrkg. verschied. anorgan. Zusätze (HClO_4 , NaClO_4 , NaCl , KNO_3 , H_3PO_4) auf die äthylalkoholinduzierte Rk. untersucht, aus denen das Fehlen eines Salzeffektes hervorgeht. Es ist hieraus auf ein ungeladenes akt. Zwischenprod. zu schließen, wodurch die Annahme eines freien Radikalmechanismus der Rk. gestützt wird. Das Cl^- -Ion ist ein wirksamer Hemmstoff ähnlich wie Essigsäure. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3777—83. Nov. 1949. Minneapolis, Minn., Univ. of Minnesota, School of Chem.) REITZ. 28

I. M. Kolthoff und A. I. Medalia, Die Reaktion zwischen Eisen(II)-Ionen und Peroxyden. 2. Mitt. *Reaktion mit Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Sauerstoff.* (1. vgl. vorst. Ref.) Fortsetzung der Verss. in Ggw. von O_2 u. organ. Verbindungen. Unter diesen Bedingungen tritt eine induzierte O_2 -Oxydation der Fe^{++} -Ionen auf, deren Ausmaß bes. in O_2 -gesätt., an H_2O_2 u. Fe^{++} verd. (10^{-3} mol.) Lsgg. beträchtlich sein kann (der Anteil der durch die induzierte Rk. oxydierten Fe^{++} -Ionen kann 2—3mal so groß werden wie der Anteil der stöchiometr. Rk.). Es scheint, daß das gebildete organ. Radikal mol. O_2 unter Bldg. eines Peroxydradikals bindet, das in einer Ketten-Rk. mit Fe^{++} -Ionen reagieren oder zur Autoxydation der organ. Verb. führen kann; ein entsprechendes Reaktionsschema wird angegeben. In Ggw. von O_2 zeigen alle untersuchten organ. Verb. (Methanol, Essigsäure, Aceton, tert.-Butylalkohol) ein qualitativ ähnliches Verh. ohne Unterscheidung zwischen fördernden u. hemmenden Verbindungen. Cl^- -Ionen wirken dagegen sowohl in Ggw. als auch in Abwesenheit von O_2 hemmend. Auf die Bedeutung von Spuren organ. Verunreinigungen in dem verwendeten W. oder den sonstigen Reagenzien bei der Unters. der Fe^{++} - H_2O_2 -Rk. wird hingewiesen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3784—88. Nov. 1949.) REITZ, 28

I. M. Kolthoff und A. I. Medalia, Die Reaktion zwischen Eisen(II)-Ionen und Peroxyden. 3. Mitt. *Reaktion mit Cumolhydroperoxyd in wässriger Lösung.* (2. vgl. vorst. Ref.) Cumolhydroperoxyd (I) reagiert mit Fe^{++} qualitativ ähnlich wie eine Mischung von H_2O_2 u. einer organ. Verb. wie Alkohol. Die Geschwindigkeitskonstante der Rk. zwischen I u. Fe^{++} in wss. $1,5nH_2SO_4$ -Lsg. beträgt bei 27° ca. 27 Liter \cdot Mol $^{-1}$ \cdot sec $^{-1}$, wobei zur Berechnung wegen des nichtstöchiometr. Reaktionsverlaufes der Fe^{++} -Verbrauch zugrunde gelegt u. die Rk. als von 1. Ordnung in bezug auf jeden Reaktionspartner angesehen wurde. Die Abweichungen vom stöchiometr. Umsatz zeigen, daß in der wss. Lsg. in Abwesenheit von O_2 ein zusätzlicher Zerfall des Peroxydes, in Ggw. von O_2 eine zusätzliche Oxydation der Fe^{++} -Ionen induziert wird. Zusatz von A. zum Syst. erhöht das Ausmaß beider induzierter Rkk.; Zusatz von Essigsäure unterdrückt den induzierten Peroxydzerfall in Abwesenheit von O_2 (u. zwar sowohl in Ggw. als auch in Abwesenheit von A.), unterdrückt dagegen nicht die induzierte Oxydation in Ggw. von O_2 . In Analogie zum HABER-WEISSschen Mechanismus wird als erster Schritt der Rk. zwischen dem organ.

Peroxyd u. Fe^{++} die Bldg. eines reaktionsfähigen Radikals $C_6H_5C \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ \diagup \\ O \end{matrix} + Fe^{+++} + OH^-$ angenommen. — Die Löslichkeit von I in W. bei 25° wird zu 0,0914 Mol/Liter bestimmt. Der Verteilungsquotient von I zwischen Bzl. u. W. ist eine Funktion der I-Konzentration. Die Säuredissoziationskonstante von I beträgt $2,5 \cdot 10^{-13}$ bei 27° . (J. Amer. chem. Soc. 71. 3789—92. Nov. 1949.) REITZ, 28

Henry Taube und Harold Dodgen, Anwendung von radioaktivem Chlor bei der Untersuchung der Mechanismen von Reaktionen, die unter Änderung des Oxydationszustandes von Chlor verlaufen. (Vgl. DODGEN u. TAUBE, C. 1950. I. 835.) Aus Verss. mit radioakt. Cl_2 als Indicator können die folgenden Schlußfolgerungen gezogen werden: 1. Die Oxydation von Chlorit durch Chlorat in saurer Lsg. $2H^+ + ClO_2^- + ClO_3^- = H_2O + 2ClO_2$ (gasförmig), ist viel langsamer als die Disproportionierung, denn innerhalb von 1 Stde. findet kein merklicher Austausch zwischen ClO_2^- u. ClO_3^- statt. 2. Bei der Rk. von Chlorit mit Cl_2 oder $HOCl$ zu ClO_2 bzw. Chlorat u. Cl^- -Ionen stammen die Cl -Atome im ClO_2 bzw. im Chloration fast ausschließlich aus dem Chlorit. 3. Der Austausch zwischen ClO^- u. ClO_2^- in alkal. Lsg. ist sehr langsam (weniger als 5% in 45 Min.). 4. Bei der Rk. $4H^+ + 2Cl^- + 2ClO_3^- = Cl_2(aq) + 2ClO_2 + 2H_2O$ stammen die Cl -Atome im ClO_2 zum größten Teil aus dem Chlorat. 5. Bei der in saurer Lsg. durch Cl^- -Ionen katalysierten Disproportionierung von Chlorit $4HClO_2 = Cl^- + 2ClO_2 + ClO_3^- + 2H^+ + H_2O$ stammen die Cl -Atome des ClO_2 zum größten Teil aus dem Chlorit. In den Fällen 2, 4 u. 5 findet ein geringer, aber definierter Austausch von Cl -Atomen zwischen den Prodd. statt. Die Beobachtungen in den 3 Systemen können durch die Annahme eines ihnen gemeinsamen asymm. Zwischenprod. $Cl-Cl \begin{matrix} O \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ (oder $Cl-O-Cl-O$), von dem 2 Moll. zu $Cl_2 + 2ClO_2$ zerfallen, erklärt werden: 6. Die Rück-Rk. im Syst. 4 ist sehr langsam. 7. Ein Austausch zwischen Cl_2 u. ClO_3^- in saurer Lsg. ist auch bei 93° noch nicht mit Sicherheit nachzuweisen. (J. Amer. chem. Soc. 71. 3330—36. Okt. 1949. Chicago, Ill., Univ. of Chicago, George Herbert Jones Labor., u. Inst. for Nuclear Stud.) REITZ, 28

William Marshall MacNevin und William Neuton Carson jr., Katalyse bei der Reaktion von Kohlenmonoxyd mit Jod in saurer Lösung. Die Rk. $CO + J_2 + H_2O = CO_2 + 2HJ$ hat die freie Energie -33835 cal/Mol. Sie kann katalyt. durch $PdCl_2$ beeinflusst werden, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit über den pH -Bereich 0—6 konstant bleibt. Voraus-

setzung ist, daß nur PdCl₂ in Lsg. u. kein Pd-Schwarz als Katalysator benutzt wird. HCOOH oder freier bzw. adsorbierter H₂ konnte bei der Rk. nicht festgestellt werden. (J. Amer. chem. Soc. **72**, 42—44. Jan. 1950. Ohio State Univ., Dep. of Chem.) FREE. 31

Ss. Ja. Ssokolow, *Moderne Probleme der Anwendung von Ultraschall*. Zusammenfassende Übersicht, bes. über die Arbeiten des Verfassers. Im einzelnen werden behandelt: die Absorption von Ultraschallwellen in festen Körpern; die Lichtstreuung durch Ultraschallwellen; das Ultraschallmikroskop sowie die Anwendungen von Ultraschallwellen zur Beobachtung von physikal.-chem. Problemen u. zur Unters. der Struktur von Metallen. — 28 Literaturangaben. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] **40**, 3—39. Jan. 1950.) KLEVER. 60

F. J. Jackson, Aids to physies. Baltimore: Williams & Wilkins. (235 S.) § 2.—

W. Kintof, Die Chemie in Versuchen. (Loseblattkartel. Lfg. 1—5.) Göttingen: Phywe. 1949. (Je Lfg. 30 Bl. m. Abb.) 8°. Je Lfg. DM 3,—; Ordner AC u. OC je DM 1,50.

Walter Wittenberger, Rechnen in der Chemie. Eine Einführung. T. 1. 2. Aufl. Wien: Springer. 1949—(XI + 324 S. m. 273 entwickelten Übungsbeispielen, über 1400 Übungsaufgaben samt Lösungen und 43 Abb.) 8°. S 46,—.

—, Redogörelse för atomkommittens verksamhet 1945—1949. Atomkommittén 1950. (115 S. m. 19 Abb.)

Franz Hejn, Chemische Koordinationslehre. Leipzig: Hirzel. 1950. (XVIII + 684 S. m. 41 Abb.) DM 41,—. Aufbauend auf langjährigen Unterrichtserfahrungen und den modernen Anschauungen über die Natur der Nebenvaleanzkräfte gibt Vf. in Weiterentw. der klass. Werke von **WERNER**, **PFRIFFER** u. **WEINLAND** eine umfassende Darst. der chem. Koordinationslehre, und zwar sowohl für das Gebiet der anorgan. Komplexverb. als auch das der organ. Verb. höherer Ordnung. In einem besonderen Kapitel wird die Bedeutung von Komplexen für Wissenschaft und Technik behandelt. Das Werk schließt eine fühlbare Lücke im Schrifttum. B. REUTER. 17

A₁. Atombausteine. Atome. Moleküle.

G. Källén, *Höhere Näherungen im äußeren Feld für das Problem der Vakuum polarisation*. Die Konvergenz u. Eichinvarianz der in den höheren Näherungen der Vakuum polarisation auftretenden Integrale werden für die Fälle des Spinor- u. Skalarfeldes diskutiert. Nur der verhältnismäßig einfache Fall eines äußeren elektromagnet. Feldes wird behandelt; das kompliziertere Problem eines quantisierten Feldes wird nicht diskutiert. (Helv. physica Acta **22**, 637—54. 1/12. 1949. Zürich, Schw. B.-Inst. für Technol.) CONRAD. 80

D. R. Bates und **M. J. Seaton**, *Die Quantentheorie kontinuierlicher Strahlungsabsorption durch verschiedene Atome im Grundzustand*. 2. Mitt. Weitere Berechnungen an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Nach Entw. der Wellenfunktionen u. der Formeln für Dipolmoment- u. -geschwindigkeit werden die Wirkungsquerschnitte für die Absorption von O, N- u. C-Atomen berechnet. Die größere Genauigkeit wird dem Wirkungsquerschnitt von O mit $2,6 \cdot 10^{-18}$ cm² zugesprochen. Für N ist der Wirkungsquerschnitt $9 \cdot 10^{-18}$ cm² u. für C $11 \cdot 10^{-18}$ cm². Die Änderung des Wirkungsquerschnitts in Abhängigkeit vom Energieinhalt, als Abb. dargestellt, wird diskutiert. (Monthly Notices Roy. astronom. Soc. **109**, 698—704. 1949. London, Univ. Coll.) MICHELSEN. 80

I. N. Sneddon und **B. F. Tousehek**, *Erzeugung von Mesonen durch Elektronen*. Elektronen von ~300 MeV haben für die Erzeugung von positiven Mesonen aus Protonen u. von negativen Mesonen aus Neutronen einen Wirkungsquerschnitt von der Größenordnung 10^{-33} cm²; bei der Wechselwrkg. mit schweren Kernen kann der Wirkungsquerschnitt um den Faktor 10^4 größer sein. (Nature [London] **163**, 524. 2/4. 1949. Glasgow, Univ., Dep. of Natural Philosophy.) KIRSCHSTEIN. 83

I. N. Sneddon und **B. F. Tousehek**, *Die Erzeugung von Mesonen durch Elektronen*. Vff. berechnen den differentiellen u. den totalen Wirkungsquerschnitt σ (A) für die Erzeugung von pseudoskalaren π -Mesonen durch Elektronen, deren Energie zwischen 200 u. 1000 MeV liegt (A = At.-Gew.). Bei einer Elektronenenergie von 300 MeV nimmt σ (A) fast linear von $2 \cdot 10^{-30}$ cm² für ein einzelnes Nucleon auf ca. 10^{-28} cm² für die schwersten Kerne zu, ist also ca. 100mal kleiner als bei der Erzeugung von Mesonen durch γ -Strahlen. (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **199**, 352—61. 7/11. 1949. Glasgow, Univ., Dep. of Natural Philosophy.) KIRSCHSTEIN. 83

G. B. Shdanow, *Kernprozesse in kosmischen Strahlen*. Zusammenfassende kurze Übersicht. — 20 Literaturangaben. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] **40**, 143—52. Jan. 1950.) KLEVER. 85

P. E. Hodgson und **D. H. Perkins**, *Schwere Kernsplitter*. An 2 auf dem Jungfraujoch, bzw. im Meiler belichteten Kernplatten wurden unter 6000 Sternen solche gefunden, bei denen hochgeladene Kernsplitter von dem stark angeregten, noch nicht im Gleichgewicht befindlichen Kern emittiert wurden. Unter der Annahme, daß die emittierten Neutronen die gleiche Energie besitzen wie die Protonen, beträgt die Anregungsenergie für derartige

Sterne 700 bzw. 500 MeV. Das scheinbare resultierende Moment in jedem Stern beträgt ca. 3000 MeV/c u. ist nach rückwärts gerichtet, woraus eine angenähert isotrope Verteilung der Neutronen folgt. Die diese Sterne erzeugenden Teilchen hinterlassen keine Spur in der Emulsion, müssen daher eine Ladung kleiner als 3 haben u. sich mit relativist. Geschwindigkeit bewegen. Die übrigbleibende Energie kann zur isotropen Emission energiereicher Neutronen oder vielleicht zur Vielfach-Mesonenerzeugung dienen. (Nature [London] 163. 439—40. 19/3. 1949. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) STEIL. 85

H. A. Meyer, G. Schwachheim, A. Wataghin und G. Wataghin, *Über die Natur der Mesonen in durchdringenden Schauern*. Vff. haben Verss. in einer Höhe von 1750 m durchgeführt, um Aufklärung über die Natur der in durchdringenden Schauern erzeugten Teilchen zu gewinnen. Zur Aufzeichnung wurden GEIGER-MÜLLER-Zähler-Anordnungen von je 500 cm² Fläche mit Vierfachkoinzidenzen benutzt. In den Experimenten wurde die Durchdringungsfähigkeit der in der Atmosphäre u. in 21 g/cm² Gasolinschichten oberhalb der Zähler erzeugten Teilchen verglichen. Aus den Meßergebnissen konnte geschlossen werden, daß einige der in der Gasolinschicht erzeugten Teilchen weicher als jene in der Luft erzeugten waren. Dieses Resultat widerspricht der bisherigen Theorie. Vff. geben eine Deutung der Versuchsergebnisse mit Hilfe neuer Vorstellungen über Eigg. u. Typen der Mesonen. (Physic. Rev. [2] 75. 908—09. 1/3. 1949. São Paulo, Brasilien, Univ., Dep. de Física.) LIERMANN. 85

L. N. Korablew, A. L. Ljubimow und A. T. Newrajew, *Untersuchung der „besonderen Schauer“ der kosmischen Strahlung mittels Hodoskop*. Bei der Unters. mit einem Hodoskop mit 176 Zählrohren trat bei 54 von 578 Beobachtungsfällen eine Vervielfachung der durchdringenden Teilchen auf, von denen 9 beim Durchgang breiter atmosphär. Schauer stattfanden. Von den übrigen, keine Vervielfachung zeigenden Fällen fanden nur 24 beim Durchgang breiter atmosphär. Schauer statt. Im Vgl. zu den „besonderen Schauern“, die durch einzelne Teilchen oder durch in der Luft stattfindende Schauer geringer D. gebildet werden, weist dieser Unterschied auf eine größere Fähigkeit zur Bldg. weiterer Schauer bei den Teilchen jenor „besonderen Schauer“ hin, die durch eine zu den breiten atmosphär. Schauern gehörende Komponente erzeugt werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR.] [N. S.] 68. 273—76. 11/9. 1949. Physikal. Lebedew-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) AMBERGER. 85

P. Kusch und A. K. Mann, *Präzisionsmessung des Verhältnisses der Kern-γ-Werte von Lithium 7 und Lithium 6*. Aus den Spektren von LiJ u. LiBr wurde $g(^7\text{Li})/g(^6\text{Li}) = 2,64094 \pm 0,00005$ bestimmt; die Differenz zwischen diesem u. dem mit der FERMI-Formel berechneten (2,64061) kann vermutlich ebenso erklärt werden, wie es BOHR für das Verhältnis $g(^2\text{D})/g(^1\text{H})$ getan hat. (Physic. Rev. [2] 76. 707—09. 15/9. 1949. New York, Columbia Univ.) KIRSCHSTEIN. 90

O. H. Arroe und J. E. Mack, *Kernspin 5/2 für Zirkon 91*. Aus einem Interferenzspektrogramm von Zr-Linien eines mit ⁹¹Zr angereicherten Präp. wird eindeutig erschlossen, daß ⁹¹Zr der Kernspin 5/2 zukommt. (Physic. Rev. [2] 76. 873. 15/9. 1949. Madison, Wisc., Univ. of Wisconsin.) O. ECKERT. 90

R. L. Walker, *Absorption von 17,6 MeV-γ-Strahlen in C, Al, Cu, Sn und Pb*. (Vgl. C. 1948. II. 1257.) Mittels eines γ-Strahlpaarspektrometers wurden die Wirkungsquerschnitte der γ-Strahlen der Rk. ⁷Li (p, γ) ⁸Be gemessen u. mit den theoret. Querschnitten der COMPTON-Streuung, der Paarbildg. im Kernfeld u. der Paarbildg. im Atomelektronenfeld verglichen. Für die leichten Elemente wird innerhalb von 1% Übereinstimmung mit dem theoret. Wert gefunden, bei Pb liegt jedoch der theoret. Wert 10% über dem experimentell ermittelten Wirkungsquerschnitt. Der Unterschied beruht wahrscheinlich auf der Benutzung der BORNschen Approximation in der BETHE-HEITLERschen Berechnung der Paarbildung. Die Wirkungsquerschnitte (in 10⁻²⁴ cm²) bei der Absorption in C, Al, Cu, Sn u. Pb betragen: 0,323 ± 1,4%, 0,972 ± 1,1%, 3,62 ± 0,6%, 8,96 ± 1,0% u. 20,56 ± 0,6%. (Physic. Rev. [2] 76. 527—30. 15/8. 1949. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.) STEIL. 100

P. Benoist, R. Bouchez, P. Daudel, R. Daudel und A. Rogozinski, *Die Zerfallswahrscheinlichkeit von Beryllium 7 als Funktion der Ionisation des Atoms*. Vergleichsmessungen an metall. ⁷Be u. wasserfreiem, nicht krist. ⁷BeF₃, die mit einer empfindlichen App. ausgeführt wurden, ergaben, daß zwischen den Zerfallszeiten ein Unterschied besteht, der durch die verschied. Einfangswahrscheinlichkeit von Hüllenelektronen bedingt ist. Der relative Unterschied ($T_{\text{BeF}_2} - T_{\text{Be}}$)/ T_{Be} beträgt 0,01 ± 0,003, während LEININGER, SEGRE u. WIEGAND (Physic. Rev. [2] 76. [1949.] 897) mit krist. BeF₂ (1,675 ± 0,19) · 10⁻³ erhalten hatten. Ohne Rücksicht auf diese Differenz ist die Tatsache von Bedeutung, daß die Abhängigkeit der Zerfallskonstante von äußeren Umständen nachgewiesen werden konnte. (Physic. Rev. [2] 76. 1000—01. 1/10. 1949. Paris, Labor. Curie u. Labor. de Phys. Cosmique.) KIRSCHSTEIN. 103

W. J. Byatt, F. T. Rogers jr. und Arthur Waltner, *Zum β -Spektrum des Tritiumzerfalls*. In einer früheren Arbeit (C. 1949. II. 1366) wurden von Vff. unred. Daten von Nebelspuren von β -Teilchen des ^3H -Zerfalls gegeben. Die inzwischen durchgeführte Red. ergibt eine um den Faktor 1,22 größere Endenergie, der neue Wert von 17,0 keV ist in guter Übereinstimmung mit dem bekannteren Wert von 16,9 keV. Die Energieverteilung wird graph. dargestellt u. stimmt mit Daten von CURRAN, ANGUS u. COCKCROFT (vgl. C. 1950. II. 1783) gut überein, was als Bestätigung für ähnliche Messungen an RaE betrachtet wird, die mit der gleichen Anordnung durchgeführt wurden. (Physic. Rev. [2] 75. 909. 1/3. 1949. Chapel Hill, N. C., Univ.; Oak Ridge, Tenn., Nat. Labor.; Raleigh, N. C., Coll. of Engng.) E. REUBER. 110

L. W. Groschew und L. Ja. Schawtwalow, *Messung eines ThB- β -Teilspektrums mittels Koinzidenzen in einem β -Doppelspektrometer*. Zur Aussonderung des tiefsten elementaren ThB- β -Teilspektr. aus dem β -Gesamtspektr. verwenden Vff. ein aus 2 ident. β -Spektrometern mit je einer magnet. Linse L_1 u. L_2 u. je einem Zähler C_1 u. C_2 bestehendes β -Spektrometer, in dessen Mitte ein Th-Präp. angeordnet ist. Die beim $\text{ThB} \rightarrow \text{ThC}$ -Übergang aus dem Kernniveau 238 keV zur starken Linie $H.\rho = 1385$ Oersted-cm führenden Elektronen werden durch L_1 auf C_1 fokussiert, u. in L_2 wird der Strom so einreguliert, daß in C_2 der Reihe nach die Elektronen der verschied. Energiezustände des zusammengesetzten β -Spektr. eintreffen. Vff. geben die Zahl Z der wahren β - β -Koinzidenzen pro Stde. als Funktion von $H.\rho$ ($H.\rho = 1000, Z = 46; 1600, 33; 2400, 0$) sowie das $\text{Th}(B + C + C')$ -Gesamtspektr. u. die eine Gerade ergebende FERMI-Kurve für $\text{ThB}[(N/p^2.F)^{1/2} = 96 \text{ für } 80 \text{ keV u. } = 0 \text{ für } 340 \text{ keV}]$. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68. 257—60. 11/9. 1949. Moskau, Lomonossow-Univ.) AMBERGER. 110

T. Lauritsen und W. F. Hornyak, *Korrekturen der Umwandlerdicke in der γ -Strahlungspektroskopie*. Vff. untersuchen den Einfl. der Schichtdicke von Th-Folien auf das aus einer γ -Strahlung umgewandelte Photoelektronenspektr., bes. dessen Maximum. Die Foliendicke beträgt 7—150 mg/cm², während die γ -Energie zwischen 0,4 u. 3,1 MeV variiert. Bei hohem Auflösungsvermögen des Linsenspektrometers u. hohen γ -Energien kann nahezu Unabhängigkeit von der Umwandlerdicke festgestellt werden. Bei geringeren γ -Energien u. bei Sättigungsdicke ist die Verschiebung des Photoelektronenspektr. proportional dem absol. Auflösungsvermögen, wogegen bei hohen Energien u. Schichtdicken, die klein gegenüber der Sättigungsdicke sind, die Verschiebung gerade dem wahrscheinlichsten Energieverlust bei Zusammenstößen innerhalb der halben Schichtdicke entspricht. Es wird ein halbempir. Ausdruck für die Verschiebung in Abhängigkeit von γ -Energie, Auflösungsvermögen u. Umwandlerdicke hergeleitet. (Physic. Rev. [2] 75. 1462. 1/5. 1949. California Inst. of Technol., Kellogg Radiation Labor.) SPEER. 110

D. T. King, *Bestimmung der Energie hochenergetischer γ -Strahlen durch die photographische Methode*. Nach der Meth. von GOLDSCHMIDT-CLERMONT, KING, MUIRHEAD u. RITSON (Proc. physic. Soc. 61. [1948.] 183) sowie von DAVIES, LOCK u. MUIRHEAD (C. 1950. II. 1204) wurden die γ -Strahlen eines Synchrotrons untersucht. Die Anwendung der Meth. bei der Unters. der Höhenstrahlung erscheint aussichtsreich. (Nature [London] 165. 526—27. 1/4. 1950. Bristol, Univ., H. H. Wills Phys. Labor.) KIRSCHSTEIN. 112

Daniel Steinberg und A. K. Solomon, *Die Wirkungen von ^{14}C , ^{45}Ca , ^{32}P , ^{131}I und ^{65}Zn auf photographische Emulsionen*. (Kurzbericht.) Aus Verss. mit 4 handelsüblichen Emulsionen ergab sich, daß die Empfindlichkeit E bei steigender Maximalenergie U der Strahlung abnimmt, daß aber keine quantitative Beziehung zwischen E u. U besteht. (Physic. Rev. [2] 76. 453. 1/8. 1949. Harvard Med. School.) KIRSCHSTEIN. 112

A. G. Sharkey jr. und R. A. Friedel, *Anomale negative Maxima in Massenspektren*. In den Massenspektren der Gase O_2 , N_2 , CO u. CO_2 wurden negative Maxima gefunden, u. zwar ca. 2 Masseinheiten niedriger als die Maxima der positiven Molekülionen. Der Mechanismus für die Bldg. negativer Ionen ist wahrscheinlich folgender: Das positive Ion fängt ein Elektron an der Metalloberfläche ein, wird neutralisiert, bleibt aber angeregt. Hierauf folgt entweder Einfang eines anderen Elektrons unter Bldg. eines negativen Ions desselben Typs oder Energieübertragung des positiven Ions auf ein anderes Atom an der Oberfläche, das seinerseits ein Elektron einfängt unter Bldg. eines negativen Ions von anderem Typ. Es wurden die folgenden Verhältnisse von negativen zu positiven Ionenmaxima gefunden: für N_2 $2,9 \cdot 10^{-4}$, für O_2 $3,5 \cdot 10^{-4}$, für CO $4,5 \cdot 10^{-4}$ u. für CO_2 $5,9 \cdot 10^{-4}$. (J. chem. Physics 17. 998. Okt. 1949. Bruceston, Pa., Bur. of Mines, Synthetic Liquid Fuels, Res. and Development Branch.) GOTTFRIED. 112

Rudolf Penndorf, *Die Verteilung von atomarem und molekularem Sauerstoff in der oberen Atmosphäre*. Vf. diskutiert den Gleichgewichtszustand u. die zeitliche Änderung der Sauerstoffkonz. zwischen photochem. dissoziierten Sauerstoffmoll. u. im Dreikörperstoß rekombinierten Sauerstoffmoll. bei verschied. Werten für die einfallende Strahlung,

für den Zenitabstand der Sonne u. für die Stoßkonstante in der Ionosphäre. Die wirksame Schicht für diese Vorgänge liegt nach Ansicht des Vf. bei 100—110 km Höhe u. besitzt eine Dicke von ca. 10 km. Der Übergang von nur mol. zu rein atomarem Sauerstoff ist sehr scharf. u. liegt für den Normalfall bei 100 km. Während der Nacht beträgt die stärkste Abweichung vom Tagesgleichgewicht infolge der Strahlungsabnahme weniger als 16%. Die Höhe der Übergangsschicht bleibt Tag u. Nacht unverändert. (Physic. Rev. [2] 77. 561—62. 15/2. 1950. Cambridge, Mass., Geophys. Res. Directorate, Air Material Command, Cambridge Field Stat.)
SPEER. 113

Jean Lecomte, unter Mitarbeit von O. Talbot und A. Delay, *Trennung der Strahlung im nahen Ultrarot mit Hilfe von Prismen. 2. Mitt. Vergleich der Dispersion verschiedener Substanzen.* (1. vgl. J. Physique Radium [8] 11. [1950.] 7.) Die Dispersionen von CS₂, Quarz, NaCl, LiF u. CaF₂ werden zwischen dem Sichtbaren u. 3 μ gemessen u. untereinander sowie mit teilweise vorliegenden Literaturdaten verglichen. Im Ultrarot ist die Reihenfolge nicht in allen Fällen die gleiche wie im Sichtbaren. Für die in der 1. Mitt. untersuchten opt. Gläser wird eine Klassifikation mit Hilfe der Konstanten der Dispersionsformel gegeben. (J. Physique Radium [8] 11. 67—69. Febr. 1950. Paris, Sorbonne, Labor. des Rech. physiques.)
REITZ. 120

R. O'B. Carpenter, *Dynamische Messungen von elektrooptischen Koeffizienten in Kristallen.* Vf. bestimmt die beiden elektroopt. Koeffizienten r_{41} u. r_{63} in Ammoniumphosphat-Kristallen als Funktion der Wellenlänge mit Hilfe eines angelegten elektr. Wechselfeldes. Die hierbei auftretende Rotation der Schwingungsrichtung wird photometr. an Hand der durchgelassenen Lichtintensität gemessen. Bei Feldschwingungszahlen oberhalb der piezoelektr. Grundschwingung besitzen die Koeffizienten nur noch etwa die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes, was auf Deformation u. photoelast. Effekte zurückgeführt wird. (Physic. Rev. [2] 76. 467. 1/8. 1949. Baird Assoc., Inc.)
SPEER. 122

H. H. Hopkins, *Wave theory of aberrations.* Monographs on the physics and chemistry of materials. Oxford U. Pr. 1950. (167 S. m. Diagr.) s. 15,—.

Irène Joliot-Curie, *Les Progrès récents en radioactivité et en physique nucléaire.* Alençon: Poulet-Malassis. 1950. (15 S.) fr. 33,—.

J. Yarwood, *An introduction to electronics.* London: Chapman & Hall. 1950. (329 S. m. Abb.) s. 28,—.

A₂. Elektrizität. Magnetismus. Elektrochemie.

E. Treiber und G. Porod, *Eine neue Extrapolationsmethode zur Berechnung der Molpolarisation und des Dipolmoments gelöster Stoffe.* Die Ableitung u. Anwendung einer neuen Extrapolationsformel für die Berechnung der Molpolarisation u. Molrefraktion werden aufgezeigt. Die Konstanten einiger Lösungsmittel zur Berechnung der Molpolarisation P werden mitgeteilt; im Falle des Bzl. wird der Betrag des Ultrarotgliedes rechner. abgeschätzt. Der derzeitige Stand u. die Schwierigkeiten bei der Ermittlung des Dipolmomentes aus DE-Messungen werden erörtert. (Mh. Chem. 80. 481—88. Aug. 1949. Graz, Univ., Inst. für theoret. u. physikal. Chem.)
WESLY. 131

Anna-Luise Vierk, *Messung der Dielektrizitätskonstanten von flüssigem SO₂ unter normalem Druck zwischen —16,5 und —68,8°.* Die DE. von fl. SO₂ wird mit Hilfe eines Dieckometers bestimmt. Die Versuchsdaten werden tabellar. u. graph. wiedergegeben. Die DE. beträgt bei —16,5° 17,27 u. bei —68,8° 24,63. (Z. anorg. Chem. 261. 279—82. April 1950.)
VIERK. 131

Jean Day, Marie Freymann und René Freymann, *Anomalien in den dielektrischen Eigenschaften des Oxyds UO₂.* UO₂ zeigt bei tiefen Temp. anomale Eigg., wie hier durch die Frequenzabhängigkeit (2, 5, 10, 100 u. 1000 kHz) u. Temperaturabhängigkeit (zwischen +20 u. —160°) der komplexen Dielektrizitätskonstante (ϵ' u. ϵ'') gezeigt wird. Zwischen +20 u. —70° besitzen ϵ' u. ϵ'' sehr hohe Werte, die nur verhältnismäßig wenig mit zunehmender Frequenz abnehmen. Dann folgt mit abnehmender Temp. bei —70° ein steiler Abfall der Werte von ϵ' u. ϵ'' u. zwischen ca. —100 u. —150° der Anomalitätsbereich, wo die Kurve ϵ' (T) umbiegt u. ϵ'' (T) durch ein Minimum gehend wieder ansteigt. Die Absorption ϵ'' in Abhängigkeit von T hat unterhalb —100° das typ. Aussehen einer DEBYE-Kurve, was einer Dipolorientierung zugeschrieben werden könnte, während oberhalb —100° die Absorption elektron. Ursprungs zu sein scheint. Die Anomalie scheint auf die Ausbildg. einer anderen Kristallstruktur von UO₂ bei Temp. unter —100° hinzuweisen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1013—15. 14/11. 1949.)
FAHLENBRACH. 131

Charles R. Mingins, Carl A. Stevens und David W. MacLeod jr., *Die Schwingungscharakteristik von Piezokristallen.* Kurze Bemerkung über systemat. Unterss. an verschied. geschnittenen Piezoquarkristallen. (Physic. Rev. [2] 76. 467. 1/8. 1949. Tufts Coll.)
SPEER. 135

W. Ss. Wawilow, *Verstärkung von Hochfrequenzströmen durch kristallinische Germaniumtrioden*. Zusammenfassende Übersicht über die Eigg. des Ge u. seine Anwendung als Kristalltriode (Transistor). — 92 Literaturangaben. (Успехи Физических Наук [Fortschr. physik. Wiss.] 40. 120—41. Jan. 1950.) KLEVER. 135

L. Elizabeth Grey, *Thermoionenemission des Systems BaO—CaO*. Emissionsmessungen an n. indirekt geheizten Kathoden mit Impulsen von 2 μ sec Dauer bei Pastierung mit BaO—CaO-Gemischen verschied. prozentualer Zusammensetzung. Für 1000° K Kathodentemp. wird das maximale Emissionsvermögen mit ca. 3,8 A/cm² für 60% BaO u. 40% CaO erreicht. Mischkristalle wurden bei Röntgenunterss. der Kathoden nicht beobachtet. (Nature [London] 165. 773—74. 13/5. 1950. Wembley, G. E. C. Res. Labor., Res. Staff of the M. O. Valve Co.) PIELOW. 135

Immanuel Broser und Ruth Warminsky, *Von der Elektrodenanordnung abhängige elektrische Eigenschaften von Cadmiumsulfidkristallen*. Fortführung der C. 1950. I. 2320 beschriebenen Versuche. Ist die am CdS-Kristall liegende Anode in Größe oder Material verschied. von der Kathode, so liegt ein Gleichrichtereffekt vor (z. B. bei Verwendung einer aufgedampften Metallschicht u. einer feinen Metallspitze wurden Gleichrichtungsfaktoren f über 1000 gemessen; bei Anordnung Al—CdS—Ag ist f = 10⁴). Die Größe von f hängt von der angelegten Spannung ab. Wechselströme bis 20 kHz können ohne merkliche Verzerrung gleichgerichtet werden. Unter Ausnutzung dieser Gleichrichtererscheinungen läßt sich ein durch einen CdS-Kristall fließender Elektronenstrom über eine dritte, gut sperrende Elektrode beeinflussen (Steuerwrkg. z. B. mit Kathode aus Al u. zweiter u. dritter Elektrode aus Ag). Schließlich können CdS-Kristalle als Photometer verwendet werden (Nachw. einer anregenden Strahlung). Die Empfindlichkeit ist bei Lichtanregung ebenso groß wie bei Cu₂O. Auch UV-Licht, Röntgen-, α -, γ - u. Elektronenstrahlen wirken anregend. (Z. Naturforsch. 5a. 62—63. Jan. 1950. Berlin-Dahlem, KWI für physikal. Chem. u. Elektrochem.) FUCHS. 135

A. van Itterbeek und L. de Greve, *Messungen des elektrischen Widerstandes dünner metallischer Schichten*. An dünnen durch Kathodenzerstäubung oder Aufdampfung im Vakuum erhaltenen Schichten von Ni wird in Abhängigkeit von der Gasart (He, H₂, Ar, Ne u. N₂) bei der Kathodenzerstäubung oder dem Gasdruck (zwischen 3·10⁻³ u. 20·10⁻³ mm Hg) bei der Aufdampfung der krit. Widerstand bestimmt. Mit krit. Widerstand wird dabei der spezif. elektr. Widerstand bei der Schichtdicke bezeichnet, bei der der Temperaturkoeff. gerade Null ist, während er bei dickeren Schichten positiv u. bei dünneren negativ ist. Schichten, durch Kathodenzerstäubung hergestellt, besitzen den geringsten krit. Widerstand, wenn sie in H₂ oder Ar zerstäubt werden. Der krit. Widerstand von Aufdampfschichten steigt mit abnehmendem Vakuumdruck an. (Physica 15. 80—82. April 1949. Leuven, Belgien, Inst. vor lage Temp. en Techn. Phys.) FAHLENBRACH. 136

N. Ss. Akulow und Ja. I. Feldstein, *Anwendung der Gruppentheorie zur Analyse der Kristallanisotropie*. Ableitung der Symmetriebedingungen für den Anisotropietensor, der bei der Berechnung der Magnetostriktion eine Rolle spielt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 70. 593—96. 1/2. 1950.) SCHUBERT. 137

Charles Guillaud, *Mechanismus der Koerzitivkraft und der Remanenz von MnBi-Pulver*. Verallgemeinerung. Die 1943 hinterlegte u. erst jetzt zur Veröffentlichung freigegebene Arbeit ähnelt der NÉELschen Pulvermagnettheorie. Die Spannungstheorie der Koerzitivkraft kann die bei MnBi gefundenen sehr hohen Werte nicht erklären. Ein Werkstoffmodell, bei dem jedes Korn nur aus einem Elementarbereich (feinstkörniges Pulver) besteht u. die Achsen leichter Magnetisierbarkeit parallel verlaufen, läßt sich nur mit großem Energieaufwand durch Drehprozesse magnetisieren, besitzt eine sehr hohe Koerzitivkraft u., falls das magnetisierende Feld in der Richtung der leichten Magnetisierbarkeit einwirkt, eine Remanenz gleich der magnet. Sättigung, also eine Rechteck-Magnetisierungskurve mit großer Hysterese. Diese zur Erklärung der Dauermagneteigg. von MnBi-Pulver dienende Theorie wird verallgemeinert u. läßt Permanentmagnete aus geeigneten ferromagnet. Metallpulvern in Korngrößen kleiner als 1 μ erwarten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 992—93. 14/11. 1949.) FAHLENBRACH. 137

Pierre Taglang, *Über die Veränderung des extrapolierten Moments $M_{\theta=0}$ bei ferromagnetischen Legierungen der Eisengruppe*. Im Anschluß an frühere Ergebnisse des Vf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. [1949.] 704), wonach das mittlere Atommoment ferromagnet. Legierungen aufgeteilt werden kann in einen vom CURIE-Punkt Θ unabhängigen Bestandteil $M_{\theta=0}$ u. in einen mit Θ variablen, wird jetzt bei ferromagnet. Legierungen der Elemente der Fe-Gruppe des period. Syst. (unabgeschlossene 3 d-Schale) die Abhängigkeit von $M_{\theta=0}$ von der Anzahl der Elektronen nach Ergebnissen von FORRER (J. de Physique 1. [1940.] 74) errechnet. $M_{\theta=0}$ nimmt linear mit zunehmender

Elektronenzahl Z ab, wobei pro Elektron $M_{\theta=0}$ gerade um ein BOHR'sches Magneton abnimmt u. bei $Z = 28,57$ Null wird. Der Fall der Ni-Legierungen, wo dem Ni-Atom 0,6 fremde Valenzelektronen hinzugefügt werden müssen, um den Ferromagnetismus zum Verschwinden zu bringen, wird gesondert diskutiert. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 994—95. 14/11. 1949.) FAHLENBRACH. 137

Juliette Roquet, *Über die Änderung der thermoremanenten Magnetisierung und der isothermen Remanenz der gebrannten Erden in Abhängigkeit vom angelegten Feld*. Zur Stütze der NÉEL'schen Theorie (Annales de Géophysique 5. [1949.] 99) werden Verss. an einem Zylinder aus gebranntem Ton ausgeführt. Ergebnisse: 1. Bei den höchsten verwendeten Magnetfeldern hat weder die thermoremanente Magnetisierung (TM) (7700 Oe) noch die isotherme Remanenz (IR) (26800 Oe) den Sättigungswert ganz erreicht. 2. Die Feldstärkeabhängigkeiten von TM u. IR sind stark verschieden. TM steigt schon bei verhältnismäßig kleinen Feldstärken von einigen 100 Oe sehr stark an u. erreicht bei 5000 Oe schon angenähert den Sättigungswert. IR steigt sehr viel langsamer mit der Feldstärke an. 3. Die Sättigungswerte von TR u. IR scheinen gleich zu sein. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1135—37. 28/11. 1949.) FAHLENBRACH. 137

Israel Epelboin und André Marais, *Makroskopische magnetische Textur von Streifen aus Permalloy*. An magnet. weichen hochnickelhaltigen Fe-Legierungen vom Typus des Permalloys wird jetzt die Wechselstrompermeabilität dünner Streifen nach verschied. starkem elektrolyt. Abätzen gemessen u. damit der Permeabilitätswert an verschied. Stellen des Querschnitts bestimmt. Bei der bei 1100° in H₂ geglühten 0,5 mm starken Probe einer Legierung mit 77% Ni, 5% Cu, 4% Mo, Rest Fe nimmt von der Oberfläche aus die Permeabilität zunächst stark zu, fällt dann nach einem scharfen Maximum wieder steil ab u. besitzt nur in einem engen Mittelteil einen konstanten sehr niedrigen Wert. Nimmt die Bandstärke ab, so verschwindet zunächst der permeabilitätskonstante Mittelteil u. bei weiterer Abnahme der Bandstärke auch der steile Abfall nach dem Maximum. Bei einer Banddicke von 0,27 mm ist gerade der Zustand erreicht, wo die Permeabilität von der Oberfläche bis zur Mitte ununterbrochen ansteigt. Diese mit magnet. Mikrostruktur bezeichnete Querschnittsabhängigkeit der Permeabilität soll der Grund für die Abhängigkeit der Permeabilität von der Banddicke sein. Bänder mit verschied. Makrostruktur besitzen verschied. Frequenzabhängigkeiten der Permeabilitäten u. der Verluste. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1131—33. 28/11. 1949.) FAHLENBRACH. 137

Charles Guillaud und Madeleine Roux, *Einige ferromagnetische Eigenschaften der Mischferrite von Nickel und Zink*. Untersucht werden die Mischferrite (Fe₂O₃, NiO, ZnO) mit variablem NiO- u. ZnO-Geh., u. zwar der Zuss. 50 Mol.-% Fe₂O₃, 5—50 Mol.-% NiO, Rest ZnO. Die Herst. der Mischferrite geschah durch sehr inniges Mischen der pulverförmigen Oxyde u. Sintern unter starkem Druck bei 1200° in O₂-Atmosphäre. Die Sättigungsmagnetisierung bei H = ∞, T = 0° K nimmt mit zunehmendem Geh. von NiO bis ca. 20 Mol.-% zu u. danach stetig wieder ab. Die CURIE-Punkte nehmen mit wachsendem Gehh. an NiO laufend zu, u. zwar von ca. 0° bis auf ca. 650° (NiO·Fe₂O₃). Außerdem ist noch die Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung gemessen worden. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1133—35. 28/11. 1949.) FAHLENBRACH. 137

R. Street und J. C. Woolley, *Die zeitliche Abnahme der magnetischen Permeabilität von Alnico*. Im Anschluß an eine frühere Unters. (vgl. C. 1950. II. 1437) wird eine Theorie der zeitlichen Abnahme der Permeabilität entwickelt. Die Grundannahme ist dabei, daß bei den verschied. Zuständen der Magnetisierung einer magnet. Substanz eine bestimmte Anzahl von Elementarbereichen immer Magnetisierungsvektoren in Lagen metastabiler Gleichgewichts besitzt, die mit der Zeit bestrebt sind, in stabile Lagen überzugehen. An einem Alnico-Stab wird diese Theorie im allg. durch direkte Messungen der Zeitabhängigkeit der Permeabilität bei Temp. zwischen — 80 u. 130° bestätigt. Diese Ergebnisse stimmen mit den früheren über die magnet. Nachwrkg. überein, so daß in Übereinstimmung mit den SNOEK'schen Ergebnissen an Fe kein Unterschied zwischen der magnet. Nachwrkg. u. der zeitlichen Abnahme der Permeabilität besteht. Bei den Alnico-Stählen ergaben Verss. nach verschied. Wärmebehandlung das Ergebnis, daß die Nachwrkg. mit zunehmender Koerzitivkraft geringer wird. Eine Diskussion über den möglichen physikal. Mechanismus der Nachwirkungsursachen wird im Rahmen der neueren ferromagnet. Theorien von NÉEL u. STONER u. WOHLFAHRT vorgenommen. (Proc. physic. Soc., Sect. B 63. 509—19. 1/7. 1950. Nottingham, Univ.) FAHLENBRACH. 137

J. Lange, J. Berga und N. Konopik, *Die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in wasserfreier Blausäure*. Von den untersuchten 1-1-wertigen Elektrolyten verhalten sich KJ, N(CH₃)₄J, N(C₂H₅)₄J im Rahmen der Meßgenauigkeit ideal, wogegen N(CH₃)₄-Pikrat ähnlich wie W. Dimerisation der Pikrationen zeigt. (Mh. Chem. 80. 708—19. Okt. 1949. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) WESLY. 138

Richard C. Vogel und George Gibson, *Die Wanderung von Natriumionen durch Quarzplatten unter der Wirkung eines elektrischen Feldes*. 1. Mitt. Vff. gehen auf die Einwanderung von Alkalien in Quarzscheiben unter dem Einfl. eines elektr. Feldes in älteren Arbeiten ein u. berichten über eigene Vers., die in einer Pyrex-Glaszelle bei 210—240° ausgeführt wurden. Untersucht wurde die Wanderung von Na-Ionen aus einem Na-Amalgam, welches als Elektrode die eine Seite der Quarzplatte (opt. klarer brasilian. Quarz) bedeckte. Die Plattendicke war variabel, die angelegte Spannung betrug maximal 140 Volt. Einwanderung erfolgte nur in Richtung der kristallograph. Hauptachse. Der durch die Platte fließende Strom zur Hg-Kathode war voraussichtlich durch die wandernden Na-Ionen gebildet. Die Frage, ob einzelne Na-Ionen im Quarzkristall steckenbleiben, empfehlen Vff. mit radioakt. Na zu untersuchen. (J. chem. Physics 18. 490—94. April 1950. Chicago, Ill., Inst. of Technol., Dep. of Chem.) REUSSE. 138

H. D. Crookford, Samuel B. Knight und Helen A. Staton, *Untersuchungen der Elektromotorischen Kraft in verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoffsäure in wässrigem Äthylenglykol bei 25°*. Zur Aufklärung über nicht befriedigende Werte von KNIGHT, MASI u. ROESSEL (J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 661) dehnten Vff. unter Verwendung von Zellen des Typs H₂/HCl(m), Äthylenglykol (x), Wasser (y)/AgCl-Ag die Messungen der EMK. bei 25° aus auf 5, 15 u. 30 Gew.-%ig. Lsgg. von Äthylenglykol für Säurekonz. bis 0,01 molar. Der Wert des Parameters der Ionengröße für HCl in den untersuchten Lsgg. wurde zu 4,3 Å gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 72. 2164—66. Mai 1950. Chapel Hill, N. C., Univ. of North Carolina. Venable Chem. Labor.) KÖHN. 140

Malcolm Dole, *Das Verhalten von Glaselektroden in sauren Lösungen*. Krit. Erwiderung auf eine von SINCLAIR u. MARTELL (C. 1950. II. 1323) veröffentlichte Kritik an der vom VI. entwickelten Theorie des Verh. von Glaselektroden in sauren Lösungen. (J. chem. Physics 18. 573—74. April 1950. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Dep. of Chem.) REUSSE. 140

A. D. Wadsley und Allan Walkley, *Einige Beobachtungen über das Potential der Mangandioxydelektrode*. Vff. bestimmen das Potential des Syst. Pt (oder C), MnO₂/MnCl₂, HCl AgCl/Ag, um das genaue Standardpotential der Kette MnO₂-Mn(II)-Ion in saurer Lsg. zu gewinnen. Der thermodynam. errechnete Wert von 1,23 V wird nicht bei allen Elektroden erreicht. Ähnliche Unters. von Oxyden mit γ-MnO₂- oder Pyrolusitstruktur zeigten eine Abhängigkeit des Potentials von dem Geh. an akt. O. Durch Elektronenbeugungsunters. an Pyrolusitelektroden konnte eine spontane Rk. nachgewiesen werden, die unabhängig von der untersuchten Rk. ist. Es gelingt auf diese Weise, Widersprüche in den Arbeiten anderer Autoren zu erklären. (J. electrochem. Soc. 95. 11—20. Jan. 1949. Melbourne, Australien, Council for Sci. and Industrial Res.) SPEER. 140

A₃. Thermodynamik. Thermochemie.

L. Ebert, H. Tschamler und H. Wächter, *Über die Margules'sche Lösung der Gleichung von Duhem*. Für die Lsg. der DUHEM'schen Gleichung von MARGULES wird ein Ansatz verwandt, dessen entscheidende Schwächung darin liegt, daß er die Verhältnisse im Mittelgebiet nur durch die gleichen Konstanten beschreiben kann, die für die Randgebiete maßgebend sind, in denen jedes Mol. ausschließlich fremde Nachbarn hat. Um den Besonderheiten des Mittelgebietes Rechnung zu tragen, wird ein neuer Lösungsansatz benutzt. (Mh. Chem. 80. 731—34. Okt. 1949. Wien, Univ., I. Chem. Labor.) WESLY. 146

Marc Foëx, *Der Einfluß einer vorangehenden Wärmebehandlung auf die Eigenschaften von Wolframsäureanhydrid bei tiefer Temperatur*. Mittels therm. Analyse u. dilatometr. Messungen wird das Verh. bei tiefer Temp. von unter Druck zusammengepreßten Proben von WO₃ untersucht, die vorher auf Temp. zwischen 700—1200° erhitzt wurden. Vff. findet eine Umwandlung, deren Temp. u. Stärke stark von der therm. Vorbehandlung der Probe abhängen. Die Umwandlung ist bei fallender Temp. durch einen geringen endothermen Effekt u. eine beträchtliche Ausdehnung charakterisiert; bei steigender Temp. treten die umgekehrten Erscheinungen auf, jedoch mit beträchtlicher Verzögerung, so daß sich das Bild einer Hysteresisschleife ergibt. Die Stärke der Umwandlungerscheinung wächst mit der Abschreckungstemp. der Proben, während die Hysteresis sich vermindert u. die Umwandlungstemp. steigen (—35° u. —108° für 800° Abschreckungstemp. u. —15° u. —70° für 1000°). Wird die Abkühlungsgeschwindigkeit geringer, so verschwindet die Erscheinung allmählich. Bei genügend langsamer Abkühlung (25 Stdn.) von 800° tritt ein 2. Umwandlungstyp bei tiefen Temp. auf, der einen schwachen dilatometr. Effekt im zum ersten entgegengesetzten Sinne zeigt. (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 228. 1335—37. 20/4. 1949.) FRETWALD. 148

A. A. Silvidi und J. G. Daunt, *Elektronische spezifische Wärmen von Wolfram und Zink*. Die spezif. Wärmen von W u. Zn wurden bei der Temp. des fl. He calorimetr. be-

stimmt. Vff. lösen den gefundenen Wert auf in ein vom Gitter bestimmtes DEBYE-Glied AT^3 u. ein elektron. SOMMERFELD-Glied νT . C_p/T gegen T^2 aufgetragen ergibt eine Gerade. Aus dieser Abb. lassen sich die numer. Werte für A u. ν ablesen. Die Werte für Zn stimmen mit den Erwartungen überein: Debye $\Theta = 291^\circ \text{K}$, $\nu = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ cal/mol/grad}^2$, während bei W $\Theta = 169^\circ \text{K}$ viel niedriger u. $\nu = 51,1 \cdot 10^{-4} \text{ cal/mol/grad}^2$ viel höher als berechnet liegen. Vff. diskutieren dieses Ergebnis ausführlich. Die Experimente sind genau beschrieben. (Physic. Rev. [2] 77. 125—29. 1/1. 1950. Columbus, O., Ohio State Univ., Mendenhall Labor.) U. WINKLER. 149

Rolf Haase, *Verdampfungsgleichgewichte von Mehrstoffgemischen*. 6. Mitt. *Ternäre Systeme mit Mischungsstücke*. (5. vgl. C. 1950. II. 1211.) Vff. gibt eine ausführliche mathemat. Behandlung ternärer Flüssigkeitsgemische, die in bestimmten Konzentrationsbereichen Entmischung zeigen, so daß zwei fl. Schichten auftreten; die Stabilitätsbedingungen hierfür werden geometr. durch die Fläche der freien Enthalpie veranschaulicht u. die so erhaltenen Begriffe der Gleichgewichtskurve u. des krit. Entmischungspunktes auch nach GIBBS abgeleitet. Vff. kommt zu der Feststellung, daß ein Temp.- oder ein Druckmaximum bzw. -minimum im Dreiphasenkoexistenzgebiet nur dann auftritt, wenn entweder die Konz. einer Komponente Null ist oder die Darstellungspunkte der beiden Fl. u. des Dampfes auf einer Geraden liegen oder ein krit. Punkt vorliegt. Weiterhin wird gezeigt, daß bei der Rektifikation heterogener tern. Flüssigkeitsgemische ein Sinken des Kp. im Rückstand möglich ist; nachst. Regeln werden aufgestellt: 1. Ein Minimum des Kp. im heterogenen Gebiet kann nur dann der tiefste Kp. des gesamten tern. Syst. sein, wenn die Dampfzus. zwischen den Zuss. der beiden fl. Schichten liegt. 2. Ein Maximum des Kp. im heterogenen Gebiet kann nie der höchste Kp. des gesamten tern. Syst. sein. Ausführliche mathemat. Ableitung der mitgeteilten Theorie s. Original. (Z. Naturforsch. 5a. 109—24. Febr. 1950. Marburg, Univ., Physikal.-chem. Inst.) ZIMMER. 150

L. Ziegler, *Thermische Eigenschaften von Chlor*. Vff. überprüft die bisher in der Literatur bekanntgewordenen Daten krit. u. errechnet dann, vor allem nach den Werten von GAUQUE u. POWELL (J. Amer. chem. Soc. 61. [1939.] 1970) u. PELLATON (J. chim. physique 13. [1915.] 426), die krit. Daten, Dampfdruckkurve, Kp., Verdampfungswärme, spezif. Wärme, Enthalpie sowie Entropie neu. Vff. erhält folgende Zustandsgleichung: $v = RT/p - C_1(T/100)^{n_1} - C_2 p^2/(T/100)^{n_2} = 11,956 T/p - 0,044783/(T/100)^{2,21} - 0,0023596 p^2/(T/100)^{5,25} [\text{m}^2/\text{kg}]$. Die von ihm aufgestellte Dampf tabel für Chlor enthält alle oben berechneten Zustandsgrößen in Abhängigkeit von der Temp. im Bereich von -70° bis zum krit. Punkt. Unter Zugrundelegung der aus der Dampf tabel gewonnenen therm. Daten stellt er das MOLLIER-i, lg p-Diagramm auf. Ein Vgl. mit der Dampf tabel von HULME u. TILLMANN (Chem. Engng. Min. Rev. 99. [1949.] 103.) zeigt Übereinstimmung der Ergebnisse. (Chemie-Ing. Techn. 22. 229—35. 14/6. 1950. Karlsruhe, TH, Kältetechn. Inst.) U. WINKLER. 152

D. W. Mitchell, *Wärmeinhalt und Bildungswärme von Magnesiumnitrid*. *Hochtemperaturmessungen*. Best. der Bildungswärme von Mg_3N_2 aus der Lösungswärme u. Meßergebnisse für den Wärmeinhalt bis zu einer Temp. von 1000° zur Klärung der im Schrifttum vorhandenen Diskrepanzen über die Stabilität der Verbindung. (Ind. Engng. Chem. 41. 2027—31. Sept. 1949. Berkeley, Calif., Univ. of California.) FREE. 155

H. Behrens, *Zur reaktionskinetischen Auswertung der Flammengeschwindigkeiten*. Variation der Gemischzus. durch teilweisen Ersatz eines Reaktionspartners durch ein inertes Gas gleicher spezif. Wärme führt bei konstanter Verbrennungstemp. zu qualitativen Aussagen über die Reaktionsordnung. Aus der graph. Darst. von Verbrennungsgeschwindigkeiten nach einem Verf. von PAYMAN (J. chem. Soc. [London] 115. [1919.] 1446) folgt ein Hinweis auf die Reaktionsordnung. Hierbei werden als Abszissen die dem stöchiometr. Gemisch zusätzlich beigefügten Mole Gas aufgetragen, so daß der Nullpunkt das stöchiometr. Gemisch darstellt. Als Beispiele werden die CO-Oxydation u. die Methanverbrennung untersucht. (Z. physik. Chem. 195. 225—34. Juni 1950.) U. WINKLER. 157

H. Mache, *Die Entzündung gasförmiger, flüssiger und fester Brennstoffe in Luft*. Mit Entzündung bezeichnet man das Fortschreiten der Flamme über die Oberfläche eines gasförmigen, fl. oder festen, in Ruhe oder Bewegung befindlichen Brennstoffes. Handelt es sich dabei um eine Oxydation, so ist zu unterscheiden, ob der Brennstoff genug O_2 enthält oder ob der nötige O_2 der umgebenden Atmosphäre entnommen werden muß. In letzterem Fall ist der Bewegungszustand der Atmosphäre bestimmend, aber um so schwerer in Rechnung zu stellen, als auch die von der Flamme aufsteigenden Verbrennungsprod. solche Bewegungen der umgebenden Luft veranlassen. Einer allg. Behandlung am hinderlichsten ist die konvektive Fortleitung der Entzündung, wie sie durch die aufsteigenden Flammengase eintritt, falls Brennstoff auch oberhalb der schon entwickelten Flamme vorhanden ist. Nur für den Fall, daß die Entzündung wesentlich nach unten

verläuft, ist zu erwarten, auch bei freier Verbrennung zu Ergebnissen von allg. Bedeutung zu gelangen. Es werden Beispiele geregelter Entzündung gegeben, die aber den Problemen der Praxis noch recht fernstehen. (Mh. Chem. 80. 364—78. Juni 1949. Wien, TH, Physikal. Inst.)
WESLY. 157

A₄. Grenzschichtforschung. Kolloidchemie.

Reynold C. Merrill, *Kolloidale Elektrolyte*. Krit. u. vergleichende Zusammenfassung alter u. zahlreicher neuer Arbeiten über micellarkoll. (nicht makromol.) Elektrolyte. (J. chem. Educat. 27. 312—28. Juni 1950. Philadelphia, Pa., Quartz Co.) BLUMRICH. 160

An. Christomanos, *Elektrisches Potential von Lösungen als Ursache für die Bildung von Liesegang-Ringen*. Beim Aufbringen der Tropfen verd. AgNO_3 -Lsg. auf die Chromatogelatine läßt sich eine Potentialdifferenz von ca. 80 mV feststellen, die mit beginnender Ringbildg. zuerst sehr rasch, später langsam abnimmt. Werden die Ableitungselektroden kurzgeschlossen, so ändert sich das Aussehen der Ringe. Erfolgt der Kurzschluß in der Weise, daß an Stelle der Glasplatte für die Herst. der period. Ndd. eine Ag-Platte verwandt wird, so bleibt die Bldg. von LIESEGANG-Ringen aus, u. es entsteht ein gleichartiger, diffuser Niederschlag. (Nature [London] 165. 238—39. 11/2. 1950. Athen, Univ.)
HENTSCHEL. 164

I. Prigogine, *Über die Oberflächenspannung von Lösungen mit Molekülen verschiedener Größe*. Es wird die Oberflächenspannung von bin. Lsgg. berechnet, die aus Moll. gebildet werden, von denen die einen 2 Plätze u. die anderen einen Platz nach Art eines kristallinen Netzes einnehmen. Untersucht wird weiter der Einfl. der Mischungswärme auf die Oberflächenspannung. Die Untersuchungsmeth. (statist. Auswertung der freien Energie) kann allg. angewandt werden auf Fälle, wo einer der Bestandteile einen Platz u. der andere eine beliebige Anzahl von Plätzen einnimmt. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 47. 33—40. Jan./Febr. 1950. Brüssel, Univ.)
BOYE. 166

William D. Harkins und **E. H. Loeser**, *Die Oberflächen fester Körper*. 19. Mitt. *Molekulare Wechselwirkung zwischen Metallen und Kohlenwasserstoffen*. (18. vgl. BASFORD, C. 1949. I. 275.) Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem KW-stoff u. einem Metall nimmt rasch in der Reihenfolge *Cu, Ag, Pb u. Fe* zu u. gleichfalls mit dem Wert P/P_0 . Die Energiewerte bei $p/p_0 = 1$, entsprechend dem gesätt. Dampf, werden zusammengestellt. Die Werte für die Adhäsionsarbeit betragen bei 25° u. den reinen Metallen für Cu 69, Ag 77, Pb 89, Fe 93. Für die mit Oxyd überzogenen Metalle liegen die Werte nur wenig höher u. nehmen mit sinkender Temp. zu. Für *n-Heptan* sind sie bei 0° nahezu die gleichen wie für *n-Heptan* bei 25°. Die Isothermen für *n-Heptan* werden für 25 u. 15° aufgenommen. Bei 0,02 mm Hg tritt an reinem Ag als typ. Erscheinung eine Umwandlung erster Ordnung auf. Das allg. gebräuchliche Verf. zur Berechnung der Adhäsionsspannung ist falsch, da für den gewöhnlichen Fall, wo die Fl. den festen Körper benetzt, die Adhäsionsarbeit als der 2fache Wert der freien Oberflächenenergie der Fl. angegeben wird, was besagt, daß die Natur des festen Körpers für die Adhäsionsarbeit belanglos ist; diese unrichtige Berechnungsart, die sich in allen Lehrbüchern der Oberflächenchemie findet, gibt erst bei Addition des Filmdrucks beim Gleichgewicht mit dem gesätt. Dampf richtige Werte. Infolge dieser häufig auftretenden Fehlerquelle wird die Fortlassung der Adhäsionsspannung empfohlen. (J. chem. Physics 18. 556—60. April 1950. Chicago, Ill., Univ. Dep. of. Chem.)
HENTSCHEL. 166

K. F. Alexander, *Über die Bestimmung von Soretkoeffizienten mit Hilfe permeabler Membranen*. Vf. mißt den Soret-Koeff. $s = 1/n \cdot dn/dT$ ($n = \text{Konz. des Gelösten}$), der für ideale verd. Lsgg. mit $s = Q^*/RT^2$ definiert ist ($Q^* = \text{Überführungswärme}$), an 0,1 n-Lsgg. von *KCl, NaCl, LiCl, NH₄Cl, K₂SO₄, ZnSO₄*. Vf. benutzt die RIEHLSche Meth. (C. 1943. II. 301), die den warmen vom kalten Teil der Lsg. durch eine Membran trennt, so daß Thermodiffusion nur in der dünnen Schicht der in den Membranporen enthaltenen Lsg. stattfindet. Vf. beschreibt seine App. u. diskutiert die Mängel der früheren Unterss., vor allem den Einfl. der Membranen auf die gemessenen Werte. Die Messungen sind bei 70° (im kalten Gefäß 33°) durchgeführt, wobei die Filter Cuprophan 30, Cellophan 300, Ultracellfilter „fein“ u. Ultrafilter „grob“ verwendet wurden. Für alle Salze zeigt sich mit wachsender Porengröße der Filter eine Abnahme des Soret-Koeff., was auf eine zusätzliche Überführungswärme zurückgeführt wird, die durch Einw. der Membran auf die in ihren Poren befindliche Lsg. entsteht. (Z. physik. Chem. 195. 175—85. Juni 1950. Göttingen, Max-Planck-Inst. für Physik.)
WINKLER. 171

James V. Robinson, *Die Viscosität von Suspensionen kugelförmiger Teilchen*. Nach Besprechung der bisher aufgestellten Gleichungen für die Viscosität von Suspensionen werden Verss. mit Mikroglasperlen, suspendiert in Motorenöl, Ricinusöl, Polyäthylenglykol sowie in wss. Lsgg. von Maissirup u. Rohrzucker beschrieben. Die bei 35° vorgenommene

Messung der Viscosität erfolgte mittels eines Rotationsviscosimeters nach BRUCHDAHL. Die Meßergebnisse lassen sich mit hinreichender Genauigkeit durch die Gleichung $V/\eta_{sp} = kV(1-S^{\prime}V)$ wiedergeben, wobei V die Vol.-Konz. an disperser Phase, k u. S^{\prime} Konstanten bedeuten. (J. phys. Colloid Chem. 53. 1042—56. Okt. 1949. Chillicothe, O., Mead Corp.)

HENTSCHEL. 172

A. N. Frumkin, *Über die Abhängigkeit der Adsorption von Elektrolyten vom Potential und der Konzentration*. Es wird gezeigt, daß die Theorie der Doppelschichten nur für den Fall der potentialbestimmenden Adsorption von Kationen bei Adsorbentien mit homogener Oberfläche im allg. Falle zu den bekannten Gleichungen führt (GAPON C. 1943. I. 2284). Am Beispiel des β -phasigen Syst. $Pd-H_2$ wird festgestellt, daß eine lineare Abhängigkeit besteht zwischen der absorbierten Menge u. dem Logarithmus der Konz. bei Prozessen, bei denen eine Diffusion des absorbierten Stoffes im Gitter der konsistenten Phase erfolgt. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 821—24. 21/12. 1949.)

A. KUNZE. 176

P. Besson und J. Sanlaville, *Über die Möglichkeiten der Anwendung einer Methode der Adsorption in Lösung als Maß für spezifische Oberflächen*. VII. untersuchten die Adsorption von Jod, gelöst in 5%ig. KJ-Lsg., bei einer J_2 -Konz. von 0,25—2,5% an Kohle, die durch Zers. von Acetylen bei etwa 800° erhalten wurde. Weiter wurde die Adsorption von N_2 bei —195° durchgeführt. Aus den Verss. wird festgestellt, daß die Adsorption von Jod sehr langsam stattfindet. Die Isothermenkurven genügen nicht der Gleichung von LANGMUIR. Die Unterss. stehen auch formell im Widerspruch zu den Hypothesen, daß das Adsorptionsgleichgewicht in einer genügend kurzen Zeit erreicht ist, die J_2 -Adsorption unimol. ist u. die Anfangskonz. der verwendeten J_2 -Lsg. hoch genug ist, um der Gleichgewichtskonz. beim Sprung der Isothermen nach LANGMUIR zu genügen. Da jedoch die erhaltenen Adsorptionisothermen der Gleichung nach BRUNAUER, EMMETT u. TELLER genügen, läßt sich die spezif. Oberfläche der Acetylenkohle ableiten. Die Ergebnisse der Ermittlungen der Oberflächen werden diskutiert. (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 47. 108—12. Jan./Febr. 1950. Lyon, Univ., Labor de Chim. Industrielle; La Chambre, Savoie, Soc. Industrielle des Dérivés de l'Acétylène.)

BOYE. 176

Louis Harris, David Jeffries und Benjamin M. Siegel, *Wärmebeständigkeit und Sintern von Goldrauchniederschlägen*. Der durch Verdampfen in N_2 oder Ho hergestellte Au-Rauch befindet sich zunächst in einem thermodynam. unstablen Zustand. Um den Vorgang zu beschreiben, durch den der Nd. ins thermodynam. Gleichgewicht gelangt, wird eine Theorie entwickelt, die auf der Diffusion der Gitterleerstellen an die Oberfläche der Kristalle beruht. Für die Aktivierungsenergie dieses Vorganges ergeben Messungen der Widerstandsänderung bei verschied. Tempp. infolge des Verlustes an Leerstellen einen Wert von 23,5 kcal/g-Atom. Beim Erwärmen über 100° sintern die Ndd. rasch u. erfahren deutliche Änderungen im Absorptions- u. Reflexionsvermögen für ultrarote Strahlung. Jedoch läßt sich ein solcher Übergang aus Au-Rauch durch eine Wärmebehandlung bei 70° stabilisieren, so daß der Sinterungsvorgang weitgehend aufgehalten wird, wie es die elektronenmkr. Beobachtung zeigt. (J. chem. Physics 18. 261—65. März 1950. Cambridge, Mass., Massachusetts Inst. of Technol., Dep of Chem.)

HENTSCHEL. 180

Bernard Vonnegut, *Verfahren zur Erzeugung von Silberjodidrauch*. Hochdisperse AgJ-Aerosole, wie sie als Keime zur Auslösung von Schnee u. Regen geeignet sind, können aus einer Lsg. hergestellt werden, die man durch Auflösen von AgJ u. NaJ (im Verhältnis 4:1) in Aceton erhält. Eine solche Lsg. läßt sich mit Aceton beliebig verdünnen. Zur Anwendung der Aerosole vom Flugzeug aus wird die Lsg. von Holzkohle aufgesaugt u. bei ausreichendem Luftzug in einem trichterförmigen Brenner verbrannt. Für die Herst. der Aerosole vom Boden hat sich eine näher beschriebene Verstäubevorr. bewährt, bei der die acet. AgJ-Lsg. mittels komprimiertem H_2 durch eine kleine Flamme geblasen wird. Diese Vorr. liefert etwa 10^{14} Keime bei einem Verbrauch von ca. 100 g AgJ/Stde.; auch Verss. mit einem das gleiche Prinzip verwendeten Turbo-Strahl-Generator werden ausgeführt. (J. Colloid Sci. 5. 37—48. Febr. 1950. Schenectady, N. Y., General Electric Res. Labor.)

HENTSCHEL. 180

E. Katchalsky und Hava Neumann, *Herstellung kolloidaler Silberjodid Suspensionen in Wasser zur Kernbildung in unterkühlten Wolken*. Eine ziemlich beständige, beliebig mit W. zu verdünnende AgJ-Suspension erhält man, wenn zu einer Lsg. von 0,716 g KJ in 140 cm³ W. unter kräftigem Rühren eine Lsg. von 0,734 g AgNO₃ in 80 cm³ W. u. 20 cm³ Aceton tropfenweise zugefügt wird. Diese Suspension wurde dann mit 760 cm³ W. verdünnt. Die elektronenmkr. Unters. ergab einen Teilchendurchmesser von etwa 0,1 μ . Durch Versprühen stark verd. frischer, sowie gealterter AgJ-Suspension in einem Kühlschrank ließen sich Eiswolken erzeugen; der Ladungssinn der Teilchen ist dabei ohne Einfluß. (Nature [London] 165. 244—45. 11/2. 1950. Rehovoth, Israel Weizmann Inst.)

HENTSCHEL. 180

A₅. Strukturforschung.

J. A. Spink, *Die Struktur von Stearinsäurefilmen auf Kupfer*. In einer Entgegnung auf die frühere Veröffentlichung des Vf. zum gleichen Thema (Nature [London] 164. [1949.] 244) hat BRUMMAGE (Nature [London] 164. [1949.] 244) angezweifelt, daß die beobachteten Beugungsringe Moll. aus Kupferstearat zuzuordnen sind. An Hand von Abb. u. durch krit. Diskussion der in der Entgegnung enthaltenen Gesichtspunkte weist der Vf. nach, daß die von ihm gewählte Deutung der Beugungsringe die tatsächlichen Verhältnisse wiedergibt. (Nature [London] 165. 612—13. 15/4. 1950. Melbourne, Commonwealth Scient. and Ind. Res. Org.) REUSSE. 184

Paul Kozakevitch, *Über die Struktur von Adsorptionsfilmen, die durch anorganische Substanzen gebildet werden*. Deutliche Erscheinungen der Oberflächenaktivität zeigen folgende Systeme: Amalgame von Li, Na, K, Rb, Cs, Ba; Na in Sn; Sb u. Sn in Cu; H₂O in AgTK(NO₃)₂ (I); Na₂O u. P₂O₅ in FeO; Cr₂O₃ in Na₂Si₂O₅ (II). Die Gleichung von RIDEAL kann auf folgende Systeme Anwendung finden: Na in Sn, Ba in Hg, W. in I, Cr₂O₃ in II, Na₂O u. P₂O₅ in FeO, weiter Na- u. Li-Amalgam. Die Struktur eines gesätt. Filmes kann aus den Werten des Oberflächenkoeff. u. der Angaben über die Struktur der adsorbierten Substanzen bestimmt werden. Na bildet auf Sn eine fl. Schicht. Die Schicht von Ba auf Hg entspricht einer solchen dichtester Anhäufung in der kristallinen Phase. W. auf I ist „fl.“ mit der Tendenz sowohl nach einer tetraedr. als auch nach einer n. Struktur. Na₂O auf FeO besitzt eine Struktur der Fläche 100 von krist. Na₂O. P₂O₅ auf FeO besitzt ein ebenes tetraedr. Netz entsprechend P₂O₅. (J. Chim. physique Physico. Chim. biol. 47. 24—32. Jan./Febr. 1950.) BOYE. 184

A. Kofler, *Zur quasi-eutektischen Synkristallisation binärer Gemische*. (Vgl. C. 1949. II. 398.) Die Komponenten eutekt. Mischungen können sich bei Unterkühlung nur dann n., d. h. gleichzeitig, abscheiden, wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit der Komponenten gleichartig gestiegen ist, was im allg. nur selten der Fall ist. Diese Tatsache führt bei der Erstarrung unterkühlter Mischungen einerseits zu anomaler Kristallisation eutekt. Mischungen, andererseits zu gleichzeitiger, d. h. quasi-eutekt. Abscheidung von Mischungen, deren Konz. nicht der eutekt. entspricht. Die quasi-eutekt. Abscheidung erfolgt nicht nur bei einer bestimmten Zus., sondern in einem mit dem Unterkühlungsgrad sich zunächst verbreiternden Konzentrationsintervall; die eutekt. Vertikale erscheint daher in 2 Linien gespalten, die das Konzentrationsintervall gleichzeitiger Abscheidung der Komponenten einschließen. Dieses Konzentrationsintervall wird als quasi-eutekt. Synkristallisationsbereich bezeichnet, der bei einer Reihe von bin. Gemischen untersucht wird; die Ergebnisse werden im einzelnen mitgeteilt. (Mh. Chem. 80. 441—48. Aug. 1949.) WESLY. 190

Carolina H. Mac Gillavry, H. C. J. de Decker und L. M. Nijland, *Die Kristallstruktur der dritten Form von Phosphorperoxyd*. In Fortführung früherer eigener Unters. (vgl. C. 1942. II. 753) u. unter Benutzung der Ergebnisse von HILL, FAUST u. HENDRICKS (J. Amer. chem. Soc. 65. [1943.] 794) bestimmen Vff. die Struktur der dritten Form von P₂O₅ vollständig. Raumgruppe D_{2h}¹⁰—Pnam mit a = 9,23 Å; b = 7,18 Å; c = 4,94 Å; Z = 4. Atomlagen: P_I in (4c) mit x = 0,244, y = 0,288; P_{II} in (4c) mit x = -0,098, y = -0,156; O_I in (4c) mit x = -0,219, y = -0,011; O_{II} in (4c) mit x = -0,142, y = 0,346; O_{III} in (4c) mit x = 0,055, y = -0,089; O_{IV} in (8d) mit x = 0,136, y = 0,282, z = 0,000. Die Struktur besteht aus 2 gewellten Ebenen parallel (100) in der Elementarzelle. Die Bindung innerhalb der Ebenen ist von der gleichen allg. Art wie in V₂O₅, doch unterscheiden sich die beiden Strukturen in Einzelheiten beträchtlich. Die Tetraeder sind im P₂O₅ sehr viel weniger als im V₂O₅ deformiert, die Bindung in der Ebene ist isotroper und die Packung dichter. (Nature [London] 164. 448—49. 10/9. 1949. Auburn, Ala., Alabama Polytechn. Inst.) B. REUTER. 195

D. H. Templeton und Carol H. Dauben, *Die Kristallstruktur von Natriumsuperoxyd*. NaO₂ (vgl. SCHECHTER u. Mitarbeiter, C. 1950. I. 1074) krist. in einem kub. flächenzentrierten Gitter mit a = 5,490 ± 0,005 Å. Die Struktur entspricht der NaCl-Struktur, die an Stelle der Cl⁻-Ionen O₂⁻-Ionen in ungeordneter Orientierung enthält. Der O—O-Abstand innerhalb des O₂⁻-Ions beträgt 1,33 ± 0,06 Å. Den Unterschied gegenüber der KO₂-Struktur führen Vff. darauf zurück, daß hier die hantelförmigen Anionen wegen der Größe der K⁺-Ionen mehr Platz haben. Infolgedessen überwiegt die COULOMB-Anziehung durch die Kationen, so daß sich die Anionen in Richtung der nächsten Kationen orientieren können. Bei kleinem Kation bestimmen dagegen die Abstoßungskräfte die Orientierung der O₂⁻-Ionen, so daß man einen anderen Strukturtyp erhält. (J. Amer. chem. Soc. 72. 2251—54. Mai 1950. Berkeley, Calif., Univ. of California, Dep. of Chem. and Chem. Engng. and Radiation Labor.) B. REUTER. 195

M. S. Ahmed und K. Lonsdale, *Die diffuse Streuung von NaClO₃*. Vff. nehmen Bezug auf eine Arbeit von GARRIDO (vgl. C. 1949. II. 950), in der aus LAUE-Aufnahmen die

Gebiete diffuser Streuung, die die reziproken Gitterpunkte von NaClO_3 umgeben, hergeleitet worden waren; beobachtet wurden lange Schweife entlang den Richtungen zweier Würfelachsen unter Bldg. eines quadrat. Kreuzes. Eine Wiederholung der Verss. von GARRIDO ergaben die gleichen Bilder; Vff. stimmen jedoch nicht mit den von GARRIDO aus den Aufnahmen gezogenen Schlußfolgerungen überein, sondern zeigen, daß in beiden Fällen die Form der Gebiete diffuser Streuung mit den von JAHN theoret. vorhergesagten Formen übereinstimmt, womit die Theorie der Wärmeschwingungen bestätigt wird. (Acta crystallogr. [London] 3, 241—42. Mai 1950. London, Univ., College, Chem. Dep.) GOTTFRIED. 195

J. H. Dedrick und A. Gerds, *Eine Untersuchung des Mechanismus der Sinterung metallischer Teilchen*. Um über die Grundvorgänge beim Sintern von Metallpulvern entscheiden zu können, wird Cu-Pulver (560—640 μ Korngröße) in dünner Schicht auf Graphitplatten bei Temp. von 700, 900, 1000 u. 1025° verschied. Zeiten in trockenem H_2 gesintert u. mkr. die mittlere Teilchengröße u. der mittlere Teilchenabstand in Abhängigkeit von der Sinterzeit u. der Sintertemp. bestimmt. Dadurch wird eine Bestätigung der Theorie von KUCZYNSKI (J. Metals 1944, 169) erbracht, da die 5. Potenz des Verhältnisses mittlerer Teilchenabstand/mittlere Teilchengröße geradlinig mit der Sinterzeit für alle Sintertemp. verläuft. Das Sintern von Metallpulvern ist also primär ein reiner Diffusionsprozeß. Die Aktivierungswärme der Selbstdiffusion von Cu wird aus den Ergebnissen zu 55000 cal/Mol in Übereinstimmung mit Bestimmungen durch radioakt. Indicatoren berechnet. (J. appl. Physics 20, 1042—44. Nov. 1949. Cincinnati, O., Univ.) FAHLENBRACH. 197

Paul Bastien und Pierre Azour, *Reversible Änderung der Wasserstoffbrüchigkeit in Eisen und Stahl bei tiefer Temperatur*. Die durch Beladen eines Stahls (z. B. mit 0,15% C) mit H_2 bei Raumtemp. hervorgerufene Brüchigkeit verliert sich in einem Temperaturbereich unterhalb -110° , erscheint aber wieder bei Temp. oberhalb dieses Gebiets. Bei der Temp. der fl. Luft sind also die mechan. Eig. die gleichen wie die des nicht mit H_2 beladenen Stahls. Das Verschwinden der Brüchigkeit bei tiefer Temp. ist, wie durch vergleichende Best. der Gasabgabe H_2 -beladener Proben nach Lagern bei Raumtemp. u. bei -160° (mit u. ohne mechan. Beanspruchung) gezeigt wird, nicht durch Entweichen des H_2 verursacht. Es wird vielmehr angenommen, daß die Brüchigkeit durch den Druck des H_2 in den Fehlstellen der Kristallstruktur unter Auftreten triaxialer Spannungen verursacht ist u. unterhalb -110° die Wärmebewegung des H_2 nachläßt u. seine Konz. infolge Überganges von aktivierter zu physikal. Adsorption verändert wird, so daß der Druck u. damit die triaxialen Spannungen abnehmen u. die Brüchigkeit verschwindet. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229, 549—51. 12/9. 1949.) v. DECHEND. 200

Woldemar A. Weyl, *Eine atomistische Deutung der Verformbarkeit und Sprödigkeit*. Vf. versucht die verschiedenartige Auswirkung der Fehlstellen in Metallen u. Gläsern zu erklären u. eine Antwort auf die Frage, warum reine Metalle plast. verformbar u. Gläser spröde sind, zu geben. Die Rk. von festen Körpern auf Schubbeanspruchungen u. der Bruchvorgang werden nicht nur durch die Stärke der Kohäsionskräfte, sondern auch durch die Symmetrie der Atomanordnung u. durch die Polarisierbarkeit der an dem Aufbau beteiligten Ionen beeinflusst. Plast. Formänderungen führen über Atomanordnungen, die durch erhebliche asymm. Kraftfelder gekennzeichnet sind. Hierdurch werden die Energieschwellen zwischen den Gleichgewichtslagen bestimmt. Der absol. Abstand zwischen den Gleichgewichtslagen ist durch die Symmetrie im Aufbau der Substanz u. durch die Richtung der Schubbeanspruchung gegeben. Die Aktivierungsenergie des Fließvorganges ist von der Polarisierbarkeit der Fließeinheiten abhängig u. nimmt daher mit Zunahme der Polarisierbarkeit der Ionen ab. Diese Vorstellung dient zur Erklärung der verschied. Grade der Sprödigkeit u. Zähigkeit von Alkali-, Ag- u. TI-Halogeniden. Der Einfl. verschied. Faktoren, z. B. der Symmetrie der Atomanordnung, der Temp., des Druckes, der Umgebung u. der Elektronenkonfiguration der Ionen auf die Zähigkeit eines Stoffes werden besprochen. Die extreme Sprödigkeit von Gläsern wird mit den starken Kraftwirkungen der glasbildenden Ionen aufeinander, ihrer Zugehörigkeit zum Edelgastyp u. dem nicht weitreichenden Ordnungszustand der Gläser begründet. (Glas-techn. Ber. 23, 174—80. Juni 1950. Pennsylvania State College.) HENTSCHEL. 200

W. Lethersich und H. Pelzer, *Die Messung des Koeffizienten der inneren Reibung von festen Stäben durch eine Resonanzmethode*. Es wird zunächst bemerkt, daß man zwischen der transversalen Viscosität η u. der longitudinalen Viscosität η_1 bei den entsprechenden Schwingungsbeanspruchungen unterscheiden muß, u. mit Hilfe der bekannten Beziehungen zwischen den elast. Moduln der Zusammenhang $\eta_1 = 27 k^2 \eta / [(\eta \omega)^2 + (G + 3k)^2]$ abgeleitet (ω = Kreisfrequenz). Für hinreichend kleine Frequenzen ergibt dies $\eta_1 = \eta (1 + \nu)^2/3$, wobei ν die POISSONSche Querszahl bezeichnet. Durch Integration der Bewegungs-

gleichungen für einen an einem Ende freien, am andern Ende durch eine period. Kraft mit konstanter Amplitude beanspruchten Stab ergibt sich $\eta/M = (\delta f/2\pi f^2) (1 + 2\delta f/f)$. Dabei bezeichnet f eine Resonanzfrequenz, δf die zugehörige Resonanzbreite u. η bzw. M je nach der Beanspruchungsart die transversale oder longitudinale Viscosität bzw. den elast. Modul. Die bisher unter Vernachlässigung des Korrektionsgliedes $2\delta f/f$ in der zweiten Klammer gewöhnlich benutzte Beziehung kann bei höheren inneren Reibungen zu merklichen Fehlern führen. Gehorchen die bei transversalen u. longitudinalen Beanspruchungen erhaltenen Werte von η_t u. η_l nicht der oben angegebenen Beziehung, so wird das auf eine auch bei reiner Volumdilatation auftretende Volumviscosität zurückgeführt, auf die bereits WEGEL u. WALTHER sowie FRENKEL u. OBRASZOW hingewiesen haben. (Brit. J. appl. Physics 1, 18—22. Jan. 1950.) KOCHENDÖRFFER. 200

B. Anorganische Chemie.

P. Pierron, *Verbindung von Metalloxydhydraten mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung; Einfluß der entstehenden Produkte auf die Beständigkeit oder die Zersetzung dieser Lösungen*. Metalloxydhydrate reagieren mit H_2O_2 in alkal. Lsg. zu 1. Peroxyhydraten, 2. Mischungen von Peroxyden n. Hydroxyden, 3. teilweise dehydratisierten Peroxyden oder 4. dehydratisierten Oxyden. Diese Verb. beeinflussen die Entw. der oxydierten Lsg.; sie verlangsamen sie im 1. Falle deutlich; die Verlangsamung ist im 2. Fall schwächer. Dagegen findet im 3. u. bes. im 4. Fall eine Beschleunigung statt. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 291—93. März/April 1950. Lyon, Fac. de Sciences, Labor. de Chimie Minérale.) WESLY. 236

D. H. Derbyshire und W. A. Waters, *Das Bromkation Br^+ und seine Reaktionen*. Die von WEISS (Annu. Rep. Progr. Chem. 44. [1947.] 79) geäußerte Annahme, daß HOBr in saurer Lsg. nach $HOBr + H^+ \rightleftharpoons Br^+ + H_2O$ reagiert, wird von Vff. durch folgende Beobachtungen gestützt: Bromidfreie HOBr ist in Mineralsäuren, jedoch nicht in annähernd neutralen Lsgg., wesentlich reaktionsfähiger als freies Br_2 ; z. B. findet im Dunkeln eine direkte Anlagerung an Maleinsäure statt. Bei der Einw. von HOBr auf eine mit H_2SO_4 angesäuerte, jedoch nicht auf eine neutrale ca. $1/100$ mol. wss. Bzl.-Lsg. wird eine unmittelbare Abscheidung von Brombenzol beobachtet. Auch Benzoesäure wird in mäßig starker HNO_3 oder H_2SO_4 zu *m*-Brombenzoesäure umgesetzt. Durch freies Br_2 wird dagegen weder Bzl. noch Benzoesäure in wss. Mineralsäuren vergleichbarer Stärke angegriffen. Möglicherweise liegt in der angesäuerten HOBr das Br^+ -Kation nicht als solches, sondern in hydratisierter Form $(H_2OBr)^+$ vor. — Zur Herst. eines akt. Bromierungsmittels empfehlen Vff., Bromwasser zur Entfernung der Bromidionen mit einem Ag- oder Pb-Salz zu behandeln. So konnte Bzl. in mindestens 80%ig. Ausbeute (bezogen auf Br_2) durch Rühren mit Br_2 in einem großen Vol. kalter $2nHNO_3$ u. allmähliches Eintropfenlassen einer äquivalenten Menge $AgNO_3$ -Lsg. bromiert werden. $Pb(NO_3)_2$ ist wegen der größeren Löslichkeit des $PbBr_2$ weniger wirksam, doch läßt sich damit leicht *Toluol* am Kern bromieren. Da Essigsäure durch das Br^+ -Kation offenbar nicht angegriffen wird, kann die Rk. auch in weitem Umfang zur Bromierung von Substanzen verwendet werden, die in W. wenig lösl. sind. Verss. deuten darauf hin, daß die Bromierungsgeschwindigkeit von der Stärke der verwendeten Mineralsäure abhängig ist. (Nature [London] 164. 446—47. 10/9. 1949. Oxford, Dyson Perrins Labor.) B. REUTER. 250

W. Rogie Angus, Richard W. Jones und Glyn O. Phillips, *Existenz von Nitrosylionen (NO^+) in Distickstofftetraoxyd und von Nitroniumionen (NO_2^+) in flüssigem Distickstoffperoxyd*. Daraus, daß Mol.-Gewichtsbestimmungen von N_2O_4 in Eisessig nach der kryoskop. Meth. keine Abnormitäten zeigen u. die Elektrolyse von fl. N_2O_4 zwischen einer Fe-Kathode u. einer Pt-Anode keine Spur des charakterist. gefärbten $Fe(NO)^{++}$ -Ions erkennen läßt, schließen Vff., daß fl. N_2O_4 , auch nicht teilweise, in der ionisierten Form $NO^+NO_3^-$ vorliegt. Dagegen lassen sich die Versuchsergebnisse durch die Annahme eines

polarisierten Mol. der Form $NO-\overset{\delta+}{N}-\overset{\delta-}{O_3}$ erklären, das unter der Wrkg. stark polarisierender Agenzien in NO^+ - u. NO_3^- -Ionen zerfallen kann. Diese Annahme wird durch folgende Verss. gestützt: 1. Fl. N_2O_4 in Eisessig läßt sich bei einer Potentialdifferenz von 230 V nach Einwerfen eines Na-Acetat-Kriställchens unter starker Gasentw. elektrolysieren. Offenbar reicht diese Potentialdifferenz zur Ionisierung des polarisierten N_2O_4 -Mol. aus. An der Fe-Kathode entsteht dabei ein brauner Ring von $Fe(NO)^{++}$ -Ionen. 2. Das von ADDISON u. THOMPSON (C. 1949. II. 1153) bei der Rk. von Na mit fl. N_2O_4 beobachtete weiße feste Prod. kann als NaN_3 identifiziert werden. Vff. können nicht nur die von ADDISON u. THOMPSON beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Zugabe von Bzl. bestätigen, sondern auch umgekehrt bei Anlegen einer Potentialdifferenz eine merkliche Beschleunigung der Rk. beobachten, was gleichfalls mit der Annahme eines polarisierten Mol. in Einklang steht. 3. Fl. N_2O_4 reagiert unmittelbar mit $SOCl_2$ unter

Bldg. isolierbarer Mengen NOCl . Die Zugabe von fl. SO_2 steigert die Ausbeute an NOCl merklich. Auch diese Rk. stützt die Annahme eines polarisierten Mol., das im Augenblick

der Rk. Ionen bildet. — Einen entsprechenden polarisierten Zustand $\text{NO}_2^{\delta+}-\text{NO}_3^{\delta-}$ nehmen Vff. beim N_2O_5 an. Fl. N_2O_5 reagiert bei -40° mit großer Heftigkeit mit metall. Na unter Entw. brauner NO_2 -Dämpfe. Dabei hinterbleibt NaNO_3 . Dies läßt sich nur auf Grund der Annahme verstehen, daß im N_2O_5 NO_3^- -Ionen vorhanden sind oder vorher gebildet werden. Sie könnten durch Ionisation des polarisierten Zustands des N_2O_5 unter der Einw. des Na in NO_2^+ u. NO_3^- entstanden sein, doch sind hier über noch weitere Unters. notwendig. (Nature [London] 164. 433—34. 10/9. 1949. Bangor, Univ. Coll. of North Wales.)

B. REUTER. 264

John R. van Wazer und Karl A. Holst, Struktur und Eigenschaften der kondensierten Phosphate. 1. Mitt. *Einige allgemeine Betrachtungen über Phosphorsäuren.* Die freien Säuren der kondensierten Phosphate werden entweder mit den bekannten Methoden der Entwässerung von H_3PO_4 bzw. durch Hydratisierung von P_2O_5 hergestellt oder aus den Lsgg. kondensierter Phosphate mit Hilfe von Ionenaustauschern gewonnen. Mit den wss. Lsgg. der Säuren werden p_H -Titrationsen mit $n/10$ NaOH u. $n/10$ $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ durchgeführt. Die Verss. zeigen, daß jedem P-Atom ein stark saures H-Atom zukommt u. sich an beiden Enden einer Kette von PO_4 -Tetraedern ein schwach saures H-Atom befindet. Aus der Tatsache, daß pro P-Atom ein stark saures H-Atom nachweisbar ist u. die krist. Phosphate nur aus PO_4 -Tetraedern aufgebaut sind, wird geschlossen, daß in Lsg. nur unverzweigte Ketten oder Ringe aus untereinander verbundenen PO_4 -Tetraedern existieren. (J. Amer. chem. Soc. 72. 639—44. Febr. 1950. Rumford, R. I., Rumford Chem. Works, Res. Labor.)

H. A. LEHMANN. 265

John R. van Wazer, Struktur und Eigenschaften der kondensierten Phosphate. 2. Mitt. *Eine Theorie der molekularen Struktur von Natriumphosphatgläsern.* (1. vgl. vorst. Ref.) Die Theorie betrachtet die Phosphatanionen im geschmolzenen Glas als polymere Kondensate mit einem beträchtlichen Geh. an Ionenbindungscharakter. Es wird gezeigt, daß in der Reihe der Verb. zwischen reinem P_2O_5 -Glas u. glasigem Metaphosphat sowohl die Schmelzen als auch die daraus zu erhaltenden Gläser Raumstruktur haben, die beim Lösen der Gläser zerstört wird. Bei einem Molverhältnis von $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 1$ werden nur gerade PO_4 -Ketten gefunden, deren Länge vom Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ abhängig ist. Bei Abwesenheit von W. in den Gläsern wird kein Orthophosphat gefunden. (J. Amer. chem. Soc. 72. 644—47. Febr. 1950.)

H. A. LEHMANN. 265

John R. van Wazer, Struktur und Eigenschaften der kondensierten Phosphate. 3. Mitt. *Fraktionierte Fällung und andere Löslichkeitsuntersuchungen.* (2. vgl. vorst. Ref.) Lsgg. von Phosphatgläsern im Bereich zwischen Meta- u. Pyrophosphat werden mit Aceton fraktioniert gefällt. Mit Hilfe von p_H -Titrationsen wird bei den einzelnen Fraktionen das Verhältnis von Gesamt-P zum Endgruppen-P ermittelt. In der Annahme, daß dieses Verhältnis der halben durchschnittlichen Kettenlänge entspricht, wird für jedes untersuchte Glas die Verteilung der Kettenlängen in Kurven niedergelegt. Die Ergebnisse stimmen mit den im vorst. Ref. wiedergegebenen Erfahrungen bei niedrigem überein. Weiter wird über das Verh. der Gläser während der Auflösung u. über ihre Löslichkeit berichtet. In Übereinstimmung mit der Theorie wurde ein Minimum der Auflösungsgeschwindigkeit bei einer Zus. von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{P}_2\text{O}_5$ gefunden. Außerdem zeigte sich, daß aus Lsgg. von Gläsern der Zus. $5 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{P}_2\text{O}_5$ sofort ein krist. Gemisch von Pyro- u. Tripolyphosphat ausgefällt wird. (J. Amer. chem. Soc. 72. 647—55. Febr. 1950.)

H. A. LEHMANN. 265

John R. van Wazer und Doris A. Campanella, Struktur und Eigenschaften der kondensierten Phosphate. 4. Mitt. *Bildung komplexer Ionen in Lösungen von Polyphosphaten.* (3. vgl. vorst. Ref.) Polarograph. wird das Verh. einiger Metalle in Lsgg. verschied. polymerer Phosphorsäuren mit einer Konz. von $15 \cdot 10^{-4}$ g-Atom P/l untersucht. Als Zusatzelektrolyt wird $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ verwendet. In Polyphosphatkomplexen hat Ba die Koordinationszahl 4 u. Na 2. Die Dissoziationskonstanten (DK) für die Komplexe werden elektrometr. bestimmt. Für Ba-Komplexe wurden folgende $-\lg$ DK-Werte erhalten: Pyrophosphat 4,5; Tripolyphosphat 4,5; \bar{n} (durchschnittliche Anzahl von PO_4 -Gruppen pro Kette) = 55,5; $\bar{n} = 8,56, 0$; $\bar{n} = 756,5$. Bei den nun aufgeführten Metalleionen ergeben sich für $\bar{n} = 5$ u. den Koordinationszahlen 2, 4 u. 6 folgende Werte für $-\lg$ DK: Li: 1,5; 4,3; 7,4; Na: 1,3; 4,0; 6,6; K: 0,7; 3,5; 6,0; NH_4 : 1,0; 3,5; 6,5; Mg 3,2; 6,0; 9,5; Ca: 3,0; 6,0; 9,0; Sr: 2,8; 4,5; 8,5; Ba: 3,0; 5,5; 8,5; Cu^{II} : 3,5; 5,5; 9,0; Ag: 3,5; 5,0; 8,0; Zn: 2,5; 6,0; 9,5; Pb^{II} : 3,0; 5,5; 10,0; Mn^{II} : 2,5; 5,5; 9,0; Fe^{III} : 3,5; 6,5; 10,0; Fe^{II} : 3,0; 6,0; 9,5; Co^{II} : 3,0; 6,0; 9,0; Ni^{II} : 3,0; 6,5; 10; UO_2^{II} : 3,0; 6,0; 9,5; sie sind fast unabhängig von der Länge der Ketten. Während die Rk. mit Na nahezu reversibel ist, ist dies bei Ba nicht der Fall, weshalb die DK. des Ba-Komplexes größer als erwartet ist. Auf Grund des verschied. Verh. der Kationen gegen Polyphosphatanionen lassen sie sich

in 3 Gruppen, entsprechend ihrer Neigung Komplexe zu bilden, einteilen. Quaternäre Ammoniumionen geben keine Komplexe, A kali- u. verwandte Ionen bilden schwache u. die anderen einschließlich der Erdalkali-Ionen starke Komplexe. (J. Amer. chem. Soc. 72. 655—63. Febr. 1950.)

H. A. LEHMANN. 265

John R. van Wazer, *Struktur und Eigenschaften der kondensierten Phosphate*. 5. Mitt. *Molekulargewichte von Polyphosphaten aus Viscositätsdaten*. (4. vgl. vorst. Ref.) Es werden die Viscositäten verd. Lsgg. von Na-Phosphatgläsern mit einem Geh. von 10% $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ im OSTWALDSchen Capillarviscosimeter bei 25° gemessen. Die gefundenen Werte für die innere Reibung (η) zeigen lineare Abhängigkeit von der durchschnittlichen Anzahl der P-Atome pro Kette. Das Ionengewicht M von Polyphosphatanionen, die an jedem Ende ein H-Atom enthalten, steht mit der Anzahl n der P-Atome pro Kette in folgender Beziehung: $M = 79,0n + 18$. (J. Amer. chem. Soc. 72. 906—08. Febr. 1950.)

H. A. LEHMANN. 265

Francis J. Norton, *Massenspektrometrischer Nachweis eines neuen Borhydrids*. Bei der massenspektrometr. Unters. von reinem B_5H_{11} , das lange Zeit bei -78° aufbewahrt worden war, beobachtete Vf. außer B_5H_{11} geringe Mengen $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, B_6H_{10} u. B_5H_9 , sowie eine Gruppe von Linien, deren Maximum der M. 105 entspricht. Vf. nimmt an, daß es sich dabei um das bisher unbekannte B_9H_{13} handelt, doch kann auch die Zus. B_9H_{15} massenspektrometr. nicht ausgeschlossen werden, obwohl dieses Prod. weniger beständig als B_9H_{13} sein sollte. Das Ionisationsverh. des neuen Hydrids ist ähnlich dem von $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Höhere Borhydride bis zu Massenzahlen von 400 konnten wegen ungenügender Flüchtigkeit massenspektrometr. nicht nachgewiesen werden. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1849—50. April 1950. Schenectady, N. Y., General Electric Co., Res. Labor.) B. REUTER. 271

Herbert H. Anderson, *Pseudohalogenide des Siliciums; Reaktionen der Pseudohalogenide und der Halogenide*. Ag-Thioisocyanat oder Ag-Isocyanat reagiert mit Alkylchlorosilanen unter Bldg. von vier neuen Pseudohalogeniden: *Benzylsiliciumtriisothiocyanat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NCS})_3$, *Benzylsiliciumtrioisocyanat*, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NCO})_3$, *n-Butylsiliciumtriisothiocyanat*, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Si}(\text{NCS})_3$, *Triäthoxysiliciumisothiocyanat*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{NCS})_3$, dem einzigen stabilen Äthoxysiliciumisothiocyanat. Die Arbeitsbedingungen sind: Das Chlorsilan wird nach u. nach zu einem 25%ig. Überschuß von AgNCS oder AgNCO , das in Bzl. suspendiert ist, zugegeben. Danach wird 30 Min. am Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wird das Pseudohalogenid isoliert. Die durchgeführten Rkk. lassen sich in den folgenden Formeln zusammenfassen: $\text{SiCl}_3\text{SH} + \text{AgNCO} \rightarrow \text{Si}(\text{NCO})_4 + \text{AgCl} + \text{Ag}_2\text{S}$; $\text{SiCl}_2\text{Br}_2 + 4 \text{AgNCO} \rightarrow \text{Si}(\text{NCO})_4 + 2 \text{AgCl} + 2 \text{AgBr}$; $\text{Pj}_3 + 3 \text{AgNCO} \rightarrow \text{P}(\text{NCO})_3 + 3 \text{AgJ}$; $3 \text{Ge}(\text{NCO})_4 + 4 \text{SbF}_3 \rightarrow 3 \text{GeF}_4 + 4 \text{Sb}(\text{NCO})_3$; $3 \text{SiJ}_4 + 4 \text{SbF}_3 \rightarrow 3 \text{SiF}_4 + 4 \text{SbJ}_3$. Keine Rk. ergaben: $\text{AgNCO} + \text{Si}(\text{NCS})_4$; $\text{AgNCO} + \text{Si}(\text{NCO})_4$; $\text{SbCl}_3 + \text{Si}(\text{NCO})_3$; $\text{SbCl}_3 + \text{Si}(\text{NCS})_4$; $\text{H}_2\text{S} + \text{Si}(\text{NCO})_4$; $\text{HNCO} + \text{SiCl}_4$. (J. Amer. chem. Soc. 72. 193—94. Jan. 1950. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Chem. Labor.) J. FISCHER. 272

William S. Tatlock und Eugene G. Rochow, *Die Reaktion einer starken Base mit Hexamethyldisiloxan*. Bei der Behandlung von Hexamethyldisiloxan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$, mit Alkalihydroxyd ist entweder eine Spaltung der Si-C- oder der Si-O-Bindung zu erwarten. Die Verss. zeigen, daß in einem hydroxylhaltigen Lösungsm. (bei 170—200°) die Methylgruppen leichter zur Bldg. von Methan als zur Bldg. eines Siloxy-Anions neigen. In geeigneten aprot. Lösungsmitteln wird dagegen die Bldg. von Methan zugunsten der Bldg. von Alkalisalzen von Trimethylsilanol unterdrückt. Die besten Ergebnisse wurden erhalten, wenn Hexamethyldisiloxan selbst als Lösungsm. verwendet wurde. Die Verss. wurden bei Raumtemp. u. sehr langen Rührzeiten am Rückfluß u. im Bombenrohr durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 72. 528—30. Jan. 1950. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Mallinckrodt Labor.) J. FISCHER. 272

E. König und E. Schwarz-Bergkampff, *Gipsabscheidung aus gesättigten Salzsoln*. Zur Unters. der Gleichgewichtsverhältnisse in den Kristallausscheidungen u. den zugehörigen Mutterlaugen bei der Abscheidung von Gips aus gesätt. Salzsoln wurde die Einstellung der Gleichgewichte durch Mischen von je einer halbmol. Lsg. von CaCl_2 u. Na_2SO_4 in verschied. Verhältnissen vorgenommen. Beide Lsgg. waren an NaCl gesättigt. Nach genauer Best. der Zus. dieser Lsgg., deren zusätzliche Ca- u. SO_4 -Ionengehh. mit Gips, Glaubert u. Doppelsulfat im Gleichgewicht stehen, ist es möglich, alle Abscheidungen richtig beurteilen bzw. durchführen zu können. Im besonderen Fall der Reinigung von sulfathaltigen Mutterlaugen aus Salinen mit den Ca-haltigen Ablaugen aus Solvaywerken muß zur Abscheidung von reinem Gips die Mutterlauge in die Solvaylauge eingebracht werden. (Berg- u. hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben 95. 14—16. Jan. 1950. Leoben.) MEYER-WILDHAGEN. 297

N. Kolarow, *Zur Frage der Entstehung flüchtiger Bariumverbindungen aus dem System $\text{BaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$* . Eine BaSO_4 -Probe, bei deren Herst. BaCl_2 im Überschuß angewendet

worden ist, färbt die Flamme stärker gelbgrün als eine BaSO_4 -Probe, zu deren Herst. ein H_2SO_4 -Überschuß angewendet worden ist. Es wird vermutet, daß die Verstärkung der Flammenfärbung nicht durch das Auftreten einer flüchtigen Ba-Verb., sondern durch koll. feines BaSO_4 , das in dieser Form in der Flamme verteilt wird, hervorgerufen wird. (Österr. Chemiker-Ztg. 50. 180. 1949. Sofia, Staatl. Polytechnikum, Inst. für anorgan. Chem.)

WESLY. 299

R. W. Nurse und N. Stutterheim, *Das System Gehlenit-Spinell. Beziehung zu dem quaternären System $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Bei der Unters. des bin. Syst. Gehlenit-Spinell wird gefunden, daß die opt. Konstanten von Gehlenit u. Spinell mit den in der Literatur angegebenen ident. sind. Weder durch opt. noch durch therm. Unters. wird ein Nachw. für das Vorliegen einer festen Lsg. erbracht. Auf Grund der Resultate wird ein Zustandsdiagramm aufgestellt. Das Eutektikum besitzt die Zus. 83,5% Gehlenit u. 16,5% Spinell (34,15% CaO , 4,70% MgO , 42,85% Al_2O_3 , 18,30% SiO_2) u. liegt bei 1527°. Der größere Teil des Syst. liegt im prim. Phasenfeld von Spinell u. ein Großteil dieses Bereiches geht über die Temperaturgrenzen des bei der Unters. benutzten Pt/Rh-Widerstandsofens hinaus. Der aufgezeichnete Teil des Syst. jedoch stellt einen wichtigen Punkt auf der Gehlenit-Spinell-Grenzfläche fest; da das Syst. bin. ist, wird dieser Punkt ein Temperaturmaximum auf der Fläche sein. (J. Iron Steel Inst. 165. 137—38. Juni 1950. Pretoria, Südafrika, National Building Res. Inst.)

HOCHSTEIN. 302

Harold L. Friedman und Henry Taube, *Beobachtungen über die Chlorogallate und verwandte Verbindungen*. Vff. berichten über die Herst. u. Eig. von Verb. der allg. Formel $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}\text{Cl}_4$, u. zwar LiGaCl_4 (I), KGaCl_4 (II), CsGaCl_4 (III), NH_4GaCl_4 (IV), NH_4FeCl_4 (V), NH_4AlCl_4 (VI), KAlCl_4 (VII) u. LiAlCl_4 (VIII). Zur Herst. der feuchtigkeitsempfindlichen Prodd. benutzten Vff. 5 verschied., mehr oder weniger allg. anwendbare Verff.: 1. Äquivalente Mengen Me^+Cl u. $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ werden zusammen in einem abgeschmolzenen Rohr erhitzt. Dieses Verf. eignet sich für alle Verb., deren kondensierte Phase bis zu ihrem F. stabil ist. 2. Me^+Cl u. ein Überschuß an $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ werden in die beiden Schenkel eines Reaktionsrohrs gebracht, das evakuiert u. abgeschmolzen wird. Dann wird $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ zu Me^+Cl dest. u. der F. des Gemisches verfolgt, bis dessen Maximum durchlaufen ist. Nun wird $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ von dem Gemisch bei 400—450° abdest. u. in dem anderen, durch fl. N_2 gekühlten Schenkel kondensiert, bis das Maximum des F. gerade wieder erreicht ist. 3. Ein Gemisch von $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ mit überschüssigem Me^+Cl wird geschmolzen, abgekühlt u. mit Ae. extrahiert. Die äther. Lsg. wird abfiltriert, im Vakuum eingedampft u. bis auf 100° erhitzt. Dieses Verf. ist nur anwendbar, wenn Me^+Cl in Ae. unlösl., das Prod. dagegen lösl. ist u. nicht zers. wird. 4. Eine Lsg. von äquimol. Mengen Me^+Cl u. $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ in wss. HCl wird in einer HCl -Atmosphäre zur Trockne eingedampft u. auf 400—430° erhitzt. Dieses Verf. ist nur bei $\text{Me}^+ = \text{NH}_4$ anwendbar; das Prod. ist selten reiner als 95% ig. 5. Ein geringer Überschuß an NH_4Cl wird zu einer Lsg. von äquimol. Mengen Me^+Cl (Me^+ nicht NH_4) u. $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ in wss. HCl zugesetzt. Die Lsg. wird zur Trockne eingedampft u. der Rückstand in einer Atmosphäre von trockenem HCl auf 400—450° erhitzt, bis alle flüchtigen Prodd. abdest. sind. Die erhaltenen Präpp. sind nicht sehr rein. Dagegen lassen sich nach den Verff. 1, 2 u. 3 bei sorgfältigem Wasserausschluß 99,9% ig. Prodd. erhalten. Verf. 1 eignet sich bes. für III u. V, Verf. 2 versagt bei I, IV, V, VI u. VIII wegen deren zu geringer Beständigkeit. Nach Verf. 3 lassen sich I u. III nicht herstellen. Verf. 4 eignet sich nur für IV u. V, nicht dagegen für VI. Verf. 5 versagt bei allen Verb. des Typs Me^+AlCl_4 . — Physikal. Eig.: FF.: II 259°, III 385°, IV 304°, V 295°, VI 304°; Molvöll. (in ml): II 105, III 121, IV 110, V 110, VI 108; Löslichkeit in wasserfreiem Ae. bei 25° (in Gew.-%): I > 30, II > 30, III < 0,004, IV 58, V 44, VI > 30. IV, V u. VI sind in Kontakt mit ihren gesätt. äther. Lsgg. existenzfähig, der Bodenkörper von überschüssigem I u. II in äther. Lsg. enthält dagegen mehr Me^+Cl , als der stöchiometr. Zus. entspricht. Wohl definierte Ätherate konnten von keiner Verb. isoliert werden. V löst sich in Bzl. zu $< 10^{-3}$ Mol/Liter. Alle Verb. lösen sich in W. unter Wärmeentwicklung. Die Kristalle von II, III u. IV sind anisotrop. — In der Beständigkeit der Verb. bestehen Unterschiede: I u. VIII reagieren beim Erhitzen leichter nach $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}\text{Cl}_4$ (fl.) \rightarrow Me^+Cl (fl.) + $\text{Me}^{3+}\text{Cl}_3$ (Gas) als die entsprechenden K-Verb. II u. VII. IV verflüchtigt sich beim Erhitzen vollständig u. dissoziiert dabei nach NH_4GaCl_4 (fl.) \rightarrow HCl (Gas) + NH_3GaCl_3 (Gas). Das Syst. ist im Gleichgewicht flüssig-dampfförmig divariant, die Dampfphase ist an HCl angereichert. NH_3GaCl_3 (IX) ist im Dampfzustand monomer. Oberhalb 450° bei Atmosphärendruck dissoziiert IX merklich. Die Verdampfungswärme von fl. IX (Kp. 438°) beträgt 17,7 kcal. Daraus u. aus anderen Daten folgt $\Delta H = + 33$ kcal für die Rk. NH_3GaCl_3 (Gas) \rightarrow NH_3 (Gas) + GaCl_3 (Gas). Der entsprechende Wert für NH_3AlCl_3 beträgt nach KLEMM, TILK u. JACOBI (Z. anorg. allg. Chem. 207. [1932.] 194) + 41 kcal. — Von 200° an reagiert II mit NH_3 unter Bldg. von flüchtigen GaCl_3 -Amminen. Oberhalb 500° wird auch eine gelbe, nicht flüchtige Ga-N-Verb. gebildet, vermutlich gelbes Ga-Nitrid. —

IV reagiert bei ca. 450° mit Cl_2 nach $2\text{NH}_4\text{GaCl}_4 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{GaCl}_3 + 8\text{HCl} + \text{N}_2$. Durch Abkühlen auf -20° läßt sich GaCl_3 kondensieren, das sich auf diesem Wege bequem herstellen läßt. (J. Amer. chem. Soc. 72. 2236—43. Mai 1950. Chicago, Univ., George Herbert Jones Labor.)

B. REUTER. 303

H. Zellner, *Versuche zur Darstellung von Chromylbromid*. Es wird versucht, CrO_2Br_2 aus CrO_2Cl_2 u. überschüssigem fl. HBr bei -60 bis -80° ohne Anwendung eines Lösungsm. u. in CS_2 -Lsg. darzustellen. Dio zu Beginn der Rk. auftretende Violettfärbung ist wahrscheinlich auf die Bldg. von Anlagerungs- oder Komplexverb. zurückzuführen. Es wird eine Verb. gewonnen, die aus 92,5% CrO_2Br_2 u. 7,5% CrO_2Cl_2 , aus dem Halogengeh. berechnet, besteht. Die gegenüber dieser Berechnung zu niedrig gefundenen Gehh. an Cr lassen darauf schließen, daß die Verb. noch Beimengungen enthält. Die Verb. ist tief rotbraun u. krist. in groben Nadeln. Bei Anwendung von CS_2 als Lösungsm. erhält man heller gefärbte Verb., die nur kleine Mengen CrO_2Br_2 enthalten. Die Verb. ist hygroskop., zerfließt an der Luft unter Br_2 -Entw., ist in CS_2 u. CCl_4 wenig lösl., wirkt stark oxydierend u. zers. sich beim Erhitzen im Hochvakuum zu schön krist. schwarzem Cr_2O_3 . (Mh. Chem. 80. 317—29. Juni 1949. Wien, Univ., II. Chem. Labor.)

WESLEY. 336

George W. Watt, W. A. Jenkins jr. und Jane M. McCuiston, *Reaktionen einiger Thorium- und Uranverbindungen in flüssigem Ammoniak*. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ reagiert mit fl. NH_3 (I) bei $-33,5^\circ$ zu NH_4NO_3 u. wahrscheinlich $\text{Th}(\text{I V})\text{-Oxydhydrat}$. — Bei der Ammonolyse von $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ durch I bei $-33,5^\circ$ entstehen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. andere Prodd., die wohl bas. Th-Sulfate sind. — Die Löslichkeit von $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ in I beträgt bei 25° 0,03 g/100 g I, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ löst sich unter den gleichen Bedingungen zu 0,51 g in 100 g I. Beide Salze reagieren weder bei 25° noch bei $-33,5^\circ$ mit I. — $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reagiert bei $-33,5^\circ$ weder mit I noch mit Lsgg. von NH_4Br in I, wohl aber mit KNH_2 unter Bldg. von *Kaliumperuranat*, K_2UO_6 . Durch metall. K wird $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in I nur langsam reduziert. — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ reagieren bei $-33,5^\circ$ mit I unter Bldg. von $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$. — Bei der Behandlung von UCl_4 , UCl_3 u. UBr_4 mit I bei $-33,5^\circ$ entstehen Ammonolyseprodd., die durch Lsgg. von K nicht zu elementarem U red. werden. — Durch Lösen von 25 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 300 ml trockenem Ae., Kühlen in einem Trockeneis-Acetonbad, solange noch Eiskristalle fallen, Trocknen der überstehenden Lsg. mit 75 g wasserfreiem CuSO_4 für 25 Stdn., Filtrieren in einer trockenen N_2 -Atmosphäre u. nachfolgende Zugabe von wasserfreiem NH_3 -Gas gelingt die Herst. eines Ammoniakats $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{NH}_3$, das in Form eines glänzenden gelben Nd. ausfällt, über BaO im Vakuum getrocknet u. in einer trockenen NH_3 -Atmosphäre bei Atmosphärendruck aufbewahrt wird. (J. Amer. chem. Soc. 72. 2260—62. Mai 1950. Austin, Tex., Univ. of Texas, Dep. of Chem.)

B. REUTER. 339

L. B. Asprey, S. E. Stephanou und R. A. Penneman, *Eine neue Wertigkeitsstufe von Americium, Am(VI)*. Durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ wird Am(III) in 0,2 mol. HNO_3 oder HCl in einen nicht durch Fluorid fällbaren Zustand oxydiert. Bei einer Konz. von 200 μg pro 100 μl ändert sich dabei die charakterist. blaßrote Färbung des Am(III) in ein kräftiges Gelb. Das Absorptionsspektr. dieser Lsg. zeigt weder die Absorption des Am(III) bei 504 u. 811 $\mu\mu$, noch die des Am(V) bei 514 u. 714 $\mu\mu$. Dagegen tritt eine schmale, starke Linie bei 991—992 $\mu\mu$ u. starke UV-Absorption auf. Im Laufe der Zeit nehmen diese Maxima ab unter gleichzeitigem Anwachsen der Am(V)-, nicht jedoch der Am(III)-Absorption. Bei Abwesenheit von Sulfat nimmt das Maximum bei 991 $\mu\mu$ schneller ab, u. die UV-Absorption ändert sich. — Bei Zugabe von Na-Acetat entsteht eine gelbe Verb. von tetraedr. Struktur, die mit $\text{NaUO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (I) u. $\text{NaPuO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ (II) isomorph ist. Der Brechungsindex des $\text{NaAmO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ beträgt erwartungsgemäß 1,528 (für I 1,501 u. II 1,518). Die Verb. weist keine Absorptionslinien des Am(III) oder Am(V) auf. Sie wird mit Aceton getrocknet, mit überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ behandelt u. mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ zurücktitriert. Am wird radiochem. bestimmt, 2,9 Äquivalente werden für die Red. von Am(VI) zu Am(III) verbraucht. — Die Röntgenanalyse zeigt eine kub. Struktur mit $a_0 = 10,6 \text{ \AA}$, ebenso wie bei den analogen U- u. Pu-Verbindungen. — Die Extraktion mit Ae. ist nach Entfernung von Sulfat als BaSO_4 u. Versetzen mit NH_4NO_3 u. HNO_3 fast vollständig. Auch eine Extraktion mit Hexon (Methylisobutylketon) ist möglich, allerdings weniger vollständig, offenbar infolge von Red. durch das Lösungsmittel. — Bei Zusatz von H_2SO_4 (bis zu einer 4 mol. Lsg.) zu einer Am(V)-Lsg. in 0,3 mol. HClO_4 verschwindet die Am(V)-Absorption rasch. Gleichzeitig erscheint die 991 $\mu\mu$ -Linie des Am(VI) u. die Am(III)-Absorption. Ob daneben noch Am(IV) in beobachtbaren Mengen entsteht, ist unsicher. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1425—26. März 1950. Los Alamos, N. Mex., Los Alamos Sci. Labor.)

B. REUTER. 340

Eugene K. Maun und Norman Davidson, *Untersuchungen über die Chemie des Rheniums*. 1. Mitt. Die Oxydationsstufen IV, V und VII. Vff. bestimmen die Absorptions-

spektren von Re(VII), Re(V) u. Re(IV) u. bestimmen die Reaktionsfähigkeit dieser Wertigkeitsstufen gegenüber üblichen Oxydations- u. Reduktionsmitteln. Dabei zeigt sich, daß die Red. von Re(VII) in 4 mol. HCl mit Sn(II) zunächst zu grünem Re(V) u. dann weiter zu einer gelbbraunen Varietät von Re(IV) führt. Durch Auflösen von frisch gefälltem ReO_2 in HCl erhält man eine ähnliche, aber nicht ident. Form von Re(IV), die durch Behandlung mit heißer konz. HCl in *Hexachlororhenat(IV)*, $[\text{ReCl}_6]^{2-}$, überführt wird. Dieses Ion hat ein anderes Absorptionsspektr. u. ist viel weniger reaktionsfähig gegenüber Oxydationsmitteln als die gelbbraunen Varietäten von Re(IV), So wird $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ nur durch heiße Ce(IV)-Salzlg. oxydiert, während die gelbbraunen Re(IV)-Verbb. bereits durch Cl_2 , nicht jedoch durch J_2 zu Re(VII) oxydiert werden. Vff. vermuten, daß diese Unterschiede darauf zurückzuführen sind, daß das gelbbraune Re(IV) einige Re-O-Bindungen enthält, während das $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Ion nur Re-Cl-Bindungen aufweist. Die Unterschiede zwischen den verschied. gelbbraunen Re(IV)-Varietäten sind möglicherweise auf eine Reihe verschied. Hydroxoionen der Form $[\text{ReCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ oder auf verschied. Polymero mit Re-O-Re-Bindungen zurückzuführen. (J. Amer. chem. Soc. 72. 2254—60. Mai 1950. Pasadena, Calif., California Inst. of Technol., Gates and Crellin Laborr. of Chem.)

B. REUTER. 344.

Harald Schäfer, Untersuchungen am System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeCl}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$. 4. Mitt. *Das Vierphasensystem FeOCl , FeCl_3 fest, $(\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})_{\text{flüss.}}$ Gas.* (3. vgl. C. 1950. II. 1554.) In der Reihe der Bodenkörperumwandlungen bei Einw. von HCl auf Fe_2O_3 wird weiter das bei Ggw. von W. im HCl auftretende Syst. mit den kondensierten Phasen FeOCl , FeCl_3 fest u. $(\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})_{\text{flüss.}}$ u. der Gasphase (HCl, H_2O , Fe_2Cl_9) behandelt. Die Zus. der FeCl_3 -Hydratschmelze neben wasserfreiem FeCl_3 als Bodenkörper wird bis zum F. des FeCl_3 verfolgt. Die Messungen werden bei kleinen Zersetzungsdrukken über der Hydratschmelze im Schliffapp., bei einer Summe der Zersetzungsdrukke ≥ 1 at im schlifflosen App. gemacht (Beschreibung, Zeichnung). Mit steigender Temp. nimmt der H_2O -Geh. der Schmelze kontinuierlich ab; die Kurve Temp./ H_2O -Geh. mündet in den F. des wasserfreien FeCl_3 . Der Einfl. der im Syst. entstehenden Zersetzungsprodd. HCl, Cl_2 , FeOCl , FeCl_2 , der im einzelnen diskutiert wird, auf das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{FeCl}_3$ in der Schmelze ist vernachlässigbar. — Ferner wird die Gasphase, u. zwar H_2O - u. HCl-Zersetzungsdruk über den Bodenkörpern FeOCl , FeCl_3 fest u. $(\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})_{\text{flüss.}}$ untersucht (schlifflose App. wie oben, ergänzt durch Gasvolumengefäß). Die gemessenen HCl-Drukke lassen sich durch die empir. Formel $\log P_{\text{HCl}} = 8,250 - 2500/T$ gut wiedergeben; die gemessenen H_2O -Drukke sind nur ca. 2 mm größer als die mittels dieser Formel u. des Gleichgewichts zwischen FeCl_3 fest, FeOCl , HCl u. $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$ berechneten Werte ($\log P_{\text{H}_2\text{O}} = 6,733 - 2298/T$). Für den Gesamtdruk $\Sigma P = P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{FeCl}_2}$ über $\text{FeOCl} + \text{FeCl}_3$ fest + $(\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})_{\text{flüss.}}$ gilt $\log \Sigma P = 8,251 - 2484/T$. — Mit Hilfe dieser Beziehungen für $\log P_{\text{HCl}}$, $\log P_{\text{H}_2\text{O}}$, $\log \Sigma P$ sowie von $\log P_{\text{Fe}_2\text{Cl}_9} = 15,323 - 7250/T$ läßt sich die Temp. $T_{\text{U}2/3/4}$ der Bodenkörperumwandlung $\text{FeOCl} \rightarrow \text{FeCl}_3$ fest + $(\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})_{\text{flüss.}}$ berechnen. Sie ist $188,2^\circ$ für $\Sigma P = 732$ mm. Die experimentelle Best. von $T_{\text{U}2/3/4}$ durch Best. der Zersetzungstemp. von wasserhaltigem FeCl_3 bei vorgegebenem Außendruk ergibt 192° bei 732 mm u. durch Ermittlung der Temp. beginnender H_2O -Aufnahme des Bodenkörpers bei Einw. von HCl auf FeOCl 195° . (Z. anorg. Chem. 260. 127—40. Okt. 1949. Jena, Univ., Inst. für Anorg. Chem., u. Stuttgart, Max-Planck-Inst. für Metallforschung.)

V. DECHEND. 346

F. H. Burstall, F. P. Dwyer und E. C. Gyfaras, Optische Aktivität, gebunden an einen sechsfach kovalenten, zueiwertigen Osmiumkomplex. Beim Behandeln von $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ oder $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ mit einem Überschuß von 2,2'-Dipyridyl bei $260 - 280^\circ$ erfolgt Red. der vierwertigen Os-Salze zur drei- u. zueiwertigen Stufe unter Bldg. der Komplexsalze $[\text{OsCl}_2\text{2dipy}]\text{Cl}$, $3\text{H}_2\text{O}$ (I) u. $[\text{Os3dipy}]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II), bzw. der entsprechenden Bromide. Ausgehend von $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ erhielten Vff. eine Mischung von I u. II, nur in Ggw. von metall. Os oder anderer Reduktionsmittel entstand II allein. $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$ ergibt fast ausschließlich das zueiwertige Os-Salz, das als $[\text{Os3dipy}]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ isoliert wurde. Es bildet fast schwarze, glänzende monokline Prismen. Das dunkelrote Chlorid I kann durch Erhitzen mit 2,2'-Dipyridyl u. metall. Os zu II red. werden. Die Salze des komplexen Kations $[\text{Os3dipy}]^{++}$ sind dunkelgrüne, krist. Substanzen, sie geben dunkelgrüne Lsgg. im reflektierten u. dunkelrote im durchgelassenen Licht bis zu Konz. von 10^{-5} molar. Das Komplexion ist in starken Säuren u. Alkalien beständig, in HNC_3 oder konz. H_2SO_4 schlägt die Farbe in rot um, wahrscheinlich als Folge einer Oxydation zu einem dreiwertigen Komplex vom Typ $[\text{Os3dipy}]^{+++}$. Die Rk. $[\text{Os3dipy}]^{++}$ (grün) \rightarrow $[\text{Os3dipy}]^{+++}$ (rot) + e^- besitzt ein Potential von ~ 1 Volt. Vom zueiwertigen Os-Komplex wurden außer dem

Jodid noch das Perchlorat-Monohydrat, eine schwerlös. Verb. u. das Hydroxyd-Oktahydrat dargestellt. Diese Base absorbiert CO_2 aus der Luft, ihre Lsg. setzt aus Ammoniumsalzen NH_3 in Freiheit u. fällt Fe(III) - u. Cu(II) -Hydroxyd aus ihren Lsgg. aus. Vff. konnten weiterhin opt.-akt. Formen des Antimonyltartrats $[\text{Os3dipy}](\text{SbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ u. des Jodids darstellen. Es wurden die Verbb. (—)-Tri-2,2'-dipyridyl-Osmium(II)-antimonyl(+)-tartratdihydrat; (—)-Tri-2,2'-dipyOs(II)-jodid, $3\text{H}_2\text{O}$, die entsprechende (+)-Verb. u. (+)-Tri-2,2'-dipyOs(II)(+)-tartrat, $3\text{H}_2\text{O}$ isoliert. Die beobachteten Rotationen von $[\text{Os3dipy}]_2, \text{H}_2\text{O}$ in 0,004% ig. Lsg. betrug $+0,085^\circ$ u. $-0,09^\circ$. Für die Mol.-Rotationen wurde eine Größenordnung von $\pm 21,000^\circ$ berechnet. Die opt. Aktivität wurde im Hg-Licht ($\lambda = 5461$) festgestellt. Das komplexe Os-Jodid besitzt eine anomale rotator. Dispersion, eine Unters. dieses Effekts am Jodsalz u. den entsprechenden Ru-, Fe- u. Ni-Komplexen ist im Gange. Bei Oxydation des $[\text{Os3dipy}]^{++}$ -Ions zur dreiwertigen Stufe bleibt die opt. Aktivität erhalten. (J. chem. Soc. [London] 1950. 953 bis 955. März. Teddington, Middlesex, Chem. Res. Labor. u. Sidney, Univ.) E. JAHN. 353

C. Mineralogische und geologische Chemie.

W. G. Chlopin, *Zur Frage der Bestimmung des absoluten geologischen Alters nach der Heliummethode an nicht radioaktiven Mineralien mit dichter Kristallpackung*. Aus den Berechnungen des geolog. Alters aus den Werten des He-Geh. von Mineralien von TSCHERBYNZEW u. KOSAK (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] 69. [1949.] 829), die keine Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Alter ergeben, folgert Vff. die Bestätigung seiner These, wonach die Okklusion von im Magma bei der Kristallisation gelöstem He nicht nur an Be-, Li- u. B-Mineralien beobachtet wird, sondern eine allg. Eig. der Minerale darstellt, bes. derjenigen mit dichter Kristallpackung, wenn sie unter denselben Bedingungen u. aus dem Magma derselben Zus. kristallisieren wie die Be-, Li- u. B-Mineralie. Bei der Best. des geolog. Alters nach der He-Meth. unter Verwendung nicht radioakt. Minerale mit dichter Kristallpackung ist deshalb der mögliche Fehler infolge der He-Okklusion aus dem Magma zu berücksichtigen. Es ist nur ein solches Mineral zu verwenden, in welchem $^3\text{He}/^4\text{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ gilt. Gegenüber der Pb-Meth. hat die He-Meth. den Vorzug, daß es für die Best. der Isotopenzus. des He genügt, diese für ein Mineral mit dichter Kristallpackung durchzuführen, das für einen Magmatyp u. eine Kristallphase charakterist. ist, u. sich zu überzeugen, daß das darin enthaltene He der Bedingung $^3\text{He}/^4\text{He} < 2 \cdot 10^{-8}$ genügt. Für die Best. des geolog. Alters einer gegebenen Kristallisationsphase u. eines bestimmten Magmatyps kann dann jedes beliebige Mineral mit dichter Kristallpackung verwendet werden. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 69. 825—28. 21/12. 1949. Radium-Inst. der Akad. der Wiss. der UdSSR.) LEBTAG. 378

W. Dekeyser und A. Van Rijssen, *Verwitterung von Glimmerblättchen*. In Ggw. von W. blättern die Glimmermineralien auf u. geben nach mehr oder weniger langer Zeit koll. Lösungen. Die Geschwindigkeit der Aufblätterung u. die Feinheit der entstehenden Fraktionen werden durch Anwesenheit von Elektrolyten u. durch das pH des Mediums stark beeinflusst. Die Anwesenheit von Feldspat katalysiert diese Umänderung. Kurven für die Bldg. von Ton aus *Biotit* u. *Muskovit* werden wiedergegeben. (Naturwetensch. Tijdschr. 31. 189—91. 31/8. 1949. Gent, Univ., Geolog. Inst.) JACOB. 380

Fritz Dahlgrün, *Zeitlicher und räumlicher Ablauf der variszischen Gebirgsbildung im rheinisch-herzynischen Becken*. (Glückauf 86. 467—68. Juni 1950. Clausthal-Zellerfeld.) WÜRZ. 382

René Coppens, *Einschlüsse mit geringen Urangelhalten in Graniten*. Nach den früher beschriebenen Methoden wurde eine Reihe von Graniten untersucht u. dabei festgestellt, daß diese nur sehr wenig oder überhaupt kein Th enthalten. Aus der Aufnahme an dem Anschliff errechnet sich eine U-Konz. von 0,035—0,04. Ein Kristall hat einen U-Geh. in der Größenordnung von 14%, während die übrigen einen solchen von ca. 4% aufweisen. Im Innern der Kristalle ist die Radioaktivität keineswegs gleichmäßig verteilt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1221—22. 5/12. 1949.) ENSSLIN. 384

E. A. Vincent, *Chemismus und physikalische Eigenschaften des Restglases des Tholeiitganges von Kap Dausy, Ostgrönland*. Der Tholeiit enthält ca. 16% Glas, das meist zwischen Feldspatleisten eingeschlossen ist. Aus dem fein zerkleinerten Gestein wird das Glas mit Hilfe von schweren Lsgg. abgetrennt u. analysiert; Brechzahl u. D. werden bestimmt. Aus dem Vgl. der Zus. des Glases u. des Gesteins werden Folgerungen in bezug auf die Kristallisationsfolge u. Differentiation gezogen. Andere Gesteine u. deren Restgläser werden mit dem Tholeiit verglichen. (Mineral. Mag. J. mineral. Soc. 29. 46—62. März 1950. Durham, Univ., Durham Coll.) W. FABER. 385

J. W. C. M. van der Sijp, *Petrologie des St. Jean du Gard-Gebietes in den südöstlichen Cevennen, Frankreich*. Beschreibung des Gneises, der von gefleckten u. feldspathaltigen Schiefen umgeben ist. (Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 53. 337—46. März 1950.) ENSSLIN. 385

M. H. Hey, *Chemical Index of Minerals*. London: British Museum, 1950. (XX + 609 S.) s. 30,—.

Boris Velkov, *Prinos vurchu izučavane mesečnite promeni v chimičeskija sustav na vodite vuv Varnenskija zaliv i Varnenskoto ezero*. Beitrag zur Untersuchung der monatlichen Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Gewässer in der Bucht und im See von Warna. Warna: Durzavno izdatelstvo „Nauka i izkustvo“ (Staatsverl. Wissenschaft und Kunst) 1949. (30 S. m. Abb.) gr. 8°. Lv. 50,—.

D. Organische Chemie.

D₁. Allgemeine und theoretische organische Chemie.

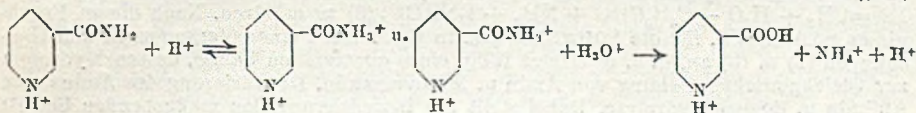
Ramart-Lucas (unter Mitarbeit von M. Grumez), *Über die Deformation der Elektronenbahnen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in heterocyclischen Verbindungen*. Vf. vergleicht die UV-Absorption von o-disubstituierten Benzolderivv. mit der entsprechenden bzw. ähnlichen kondensierten 5-gliedrigen Ringe. *o*-Methylstyrol u. Inden zeigen etwa gleiche Absorption, *o*-Methyl- α -methylstyrol u. α -Methylinden stark verschiedene. Ebenso zeigen starke Unterschiede in der Absorption: *N*-Methyl-*N*-acetyl-*o*-toluidin (das infolge der Entkopplung durch die beiden Methylgruppen „transparent“ ist) (vgl. C. 1950. I. 1585. 1586) u. *N*-Methylindol, das absorbiert. Weitere Beispiele: Anthranil (Furazan), Indazole. Es werden folgende Regeln aufgestellt: 1. Ein Ringschluß, der die Valenzwinkel der ringbildenden Atome ändert u. den kondensierten Benzolring deformiert, beeinflusst die Absorption nur wenig. 2. Wenn beim Ringschluß die Kopplung zwischen einem Chromophor u. dem Rest des Mol. geändert wird, ändert sich die Absorption stark. Dies erklärt sich aus einer grundlegenden Änderung der Elektronenanordnung eines Bestandteiles des Chromophors: Übergang des tetraedr. C oder pyramidalen N in die ebene Form. 3. Ein benzoider Ring kann bei der Bldg. des 5-gliedrigen Ringes in die chinoid Form übergehen (bzw. ein chinoider in die benzoide Form). Der Verlauf der Absorption des Anthranils u. der Vgl. mit der des Furazans bestätigen die chinoid Form des Anthranils. — Indazol u. α -Methylindazol besitzen ein ähnliches Absorptionsspektr. (das von dem des Anilins nicht sehr verschied. ist); diese Verb. sind daher benzoid, die Kopplung zwischen der C=N-Gruppe u. dem Rest des Mol. sehr gering. β -Methylindazol hat eine ganz andere Absorption, ähnlich wie β -Methyltriazol u. auch wie Anthranil, u. hat daher chinoid Struktur. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 317—22. März/April 1950.)

L. LORENZ. *15

R. Ja. Lewina, Je. A. Wiktorowa und P. A. Akischin, *Kontaktisomerisation von Acetylenkohlenwasserstoffen mit zentral gelegener Dreifachbindung*. Werden α - u. β -Acetylen-KW-stoffe in Ggw. von Cr₂O₃-Al₂O₃ einer Temp. von 250° ausgesetzt, so verschiebt sich die Dreifachbindung zur Kettenmitte u. disproportioniert zum Teil in konjugierte Doppelbindungen [Pentin-(1) → Pentin-(2) u. Pentadien-(1.3)]. γ -Acetylen-KW-stoffe sind, verglichen mit den isomeren α - u. β -Verb., energieärmer. Trotzdem disproportioniert auch ihre Dreifachbindung unter den obigen Bedingungen in konjugierte Doppelbindungen. Das aus Hexin-(3) erhaltene Prod. enthielt nach spektralanalyt. Unterss. 49% unverändertes Hexin-(3), 33% Hexadien-(2.4) u. 17—18% Hexadien-(1.3). Hexin-(1) u. Hexin-(2) werden nicht festgestellt.

Versuche: Hexin-(3), aus dem Na-Deriv. des Butin-(1) u. Diäthylsulfat (50% Ausbeute) u. aus 1,4-Dichlorbutin-(2) mit CH₃MgBr, Kp.₇₆₇ 80—80,5°, D.₂₀ 0,7230, Mol.-Ref. 28,34. — Hexadien-(2.4); Addukt mit Maleinsäureanhydrid, F. 94—95°. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 1065—67. 21/4. 1950.) E. FROELICH. *18

H. H. G. Jellinek und A. Gordon, *Die Hydrolyse von Nicotinamid in salzsauren Lösungen*. Es wurde die Hydrolyse von Nicotinamid (I) in HCl-Lsgg. untersucht u. der Einfl. der Temp., HCl-Konz. u. Ggw. von NaCl auf die Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Im Gegensatz zu anderen Amidinen durchlaufen die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von I kein Maximum zwischen 0,05n u. 8,6nHCl-Lösungen. Die Aktivierungsenergien sind in 0,1n u. 1nHCl gleichgroß. Der Salzeffekt ist positiv. Unter Annahme der Reaktionsfolge (s. untenst. Formel) ergibt sich $k = 7 \cdot 10^{-5} 0,67 H^+ / 1 +$



0,67 (H⁺) (H₃O⁺) sec⁻¹ in befriedigender Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen. — Die Analysierung der Reaktionsgemische wurde polarograph. durchgeführt. I gibt an der Hg-Tropfelektrode bei p_H > 10 eine Stufe mit dem Halbstufenpotential — 1,799 V gegen die gesätt. Calomelektrode. Die Diffusionsstromkonstante $i_d/cm^3/t^{1/2}$ beträgt 3,1. Nicotinsäure wird nicht reduziert. (J. phys. Colloid Chem. 53. 996—1009. Okt. 1949. London, J. Lyons and Co., Ltd., Labor.)
FORCHE. *21

S. J. Angyal und R. C. Rassack, *Die Sommeletreaktion*. Nach Unterss. der Vff. ist die Rk. zwischen *Benzylchlorid* (I) u. *Hexamethylenetetramin* (II), die zur Bldg. von Benzaldehyd (III) führt (SOMMELET-Rk.), ein Redoxprozeß. Dabei ist das durch Hydrolyse von II entstehende *Methylenimin* der Wasserstoffacceptor; es reagiert mit prim. gebildetem *Benzylamin* (IV) nach (A) $C_6H_5CH_2NH_2 + CH_2=NH + H_2O \rightarrow C_6H_5CHO + NH_3 + CH_2NH_2$, daneben wird III gebildet durch Rk. von *Methylenbenzylamin* (V) u. IV: (B) $C_6H_5 \cdot CH_2NH_2 + C_6H_5CH_2N=CH_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2NHCH_3 + NH_3$. Der Mechanismus erklärt das Auftreten von *Methylenamin* u. *Methylenbenzylamin* (VI) als Nebenprodd.; bei der Rk. von IV-Hydrochlorid mit CH₂O wird B der Hauptvorgang u. VI, das dabei auch durch PLÖCHL-Methylierung von V nach $C_6H_5CH_2N=CH_2 + CH_3O + H_2O \rightarrow C_6H_5CH_2NHCH_3 + HCOOH$ gebildet wird, das Hauptprod., III entsteht dabei nur zu 20—25%. Die besten Ausbeuten an III (85%) erhält man bei einem langsamen Zutropfen von I zu einer II-Lsg. oder bei Anwendung eines großen Überschusses an II. Die SOMMELET-Rk. ist danach die Inversion der LEUCKART-Rk. bei Ketonen, z. B.

$C_6H_5CH(NH_2)CH_3 \xrightleftharpoons[HCOOH]{II} C_6H_5COCH_3 + NH_3$, während bei Aldehyden die LEUCKART-Rk. weiter bis zu den tert. Aminen führt. (Nature [London] 161. 723—24. 8/5. 1948. Sidney, Univ.)
KRESSE. *22

C. W. Shoppee, *Die Sommeletreaktion*. Der für die Rk. zwischen *Benzylchlorid* u. *Hexamethylenetetramin* zu *Benzaldehyd* (SOMMELET-Rk.) von ANGYAL u. RASSACK angenommene Mechanismus (vgl. vorst. Ref.) ist dem von GRAYMORE u. DAVIES (J. chem. Soc. [London] 1945. 293 u. 1947. 1116) aufgestellten nach Ansicht des Vf. auch deswegen vorzuziehen, weil der letzte eine prototrope Umwandlung von *Methylenbenzylamin* (I) in *Benzylidenmethylamin* (II) fordert. Diese Umwandlung tritt aber nach Unters. von HUGGE u. Vf. (J. chem. Soc. [London] 1929. 1199) in Ggw. von OH-Ionen erst bei 300°, in Ggw. von OC₂H₅-Ionen erst bei 195° ein; weiterhin ist bei den angestellten Reaktionsbedingungen (sd. 0,3nHCl) I als SCHIFFSche Base wahrscheinlich zum größten Teil hydrolyt. gespalten, seine aktuelle Konz. also klein. — Der niedrige Prozentsatz der Umwandlung I → II ist ein Beispiel für unterschiedliche Ergebnisse bei kinet. u. thermodynam. Unterss. prototroper Rkk. (Ionenrekombinationen), da nach thermodynam. Berechnungen unter Berücksichtigung der Resonanzenergie II beständiger ist. (Nature [London] 162. 619—20. 16/10. 1948. London, Chester Beatty Res. Inst., u. Swansea, Univ. Coll.)
KRESSE. *22

S. J. Angyal und R. C. Rassack, *Die Sommeletreaktion*. 1. Mitt. *Verlauf der Reaktion*. (Vgl. zweitvorst. Ref.) Bei der Rk. von Benzylhaliden mit *Hexamethylenetetramin* (I) in wss. Lsg. beim Erwärmen (SOMMELET-Rk.) entstehen in guter Ausbeute arom. Aldehyde, daneben HCHO, NH₃ u. Methylamine. Der von SOMMELET u. später vorgeschlagene Mechanismus sieht prim. Bldg. von *Methylenbenzylamin* (II) aus dem quaternären Salz, dessen Umlagerung zu Benzylidenmethylamin u. Hydrolyse vor. Die Wanderung der Doppelbindung in II ist jedoch nach neueren Unterss. (vgl. l. c.) äußerst unwahrscheinlich. Zur Aufklärung des Mechanismus der SOMMELET-Rk. untersuchen Vff. jetzt zuerst die Wrkg. von I. Da die Rk. gut nur zwischen p_H 3 u. 7 vor sich geht, wurde *Benzylamin* (III) als Zwischenprod. mit CH₂O in gepufferter Lsg. umgesetzt, dabei entstand jedoch *Benzaldehyd* (IV) nur mit geringer Ausbeute. Negativ verliefen auch Verss. unter Ersatz von I durch Mischungen verschied. Aldehyde u. Amine; I wirkt also weder als Puffer noch als Mischung von CH₂O u. NH₃. CH₂O selbst wirkt auf I-Hydrochlorid methylierend nach $RNH_2 + CH_2O \rightarrow RN=CH_2 + CH_2O + H_2O \rightarrow RNHCH_3 + HCOOH(1)$ die gebildete Ameisensäure red. ihrerseits weiteres II: $RN=CH_2 + HCOOH \rightarrow RNHCH_3 + CO_2(2)$. Unter den Reaktionsprodd. findet sich kein NH₂CH₃, was gegen den SOMMELETschen Mechanismus spricht. Dagegen wird eine dem gebildeten IV äquivalente Menge NH₃ gefunden, nach Ansicht der Vff. ist dies durch die Rk. $C_6H_5NH_2 + RN=CH_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5CHO + NH_3 + RNHCH_3(3)$ zu erklären. Nach diesen Ergebnissen nehmen Vff. für die SOMMELET-Rk. in Ggw. von I einen Verlauf nach den Gleichungen (1) u. (3) an, d. h. es erfolgt Bldg. eines quaternären Salzes, dessen Hydrolyse zur Gleichgewichtsmischung von Amin u. Methylenamin, Dehydrierung desamins zum Aldimin u. dessen Hydrolyse. Dabei stellt die Dehydrierung den maßgebenden Schritt

dar. Wirksam sind dabei die bei der Hydrolyse von I gebildeten Zwischenprodukte. Da das Hydrolysegleichgewicht von I oberhalb p_H 7 n. unterhalb p_H 3 sehr stark auf einer der beiden Seiten liegt, sind die p_H -Grenzen für die Rk. gut erklärbar. Die Bldg. von Benzylmethylamin (V) als Nebenprod. nach (3) wird in Ggw. von I dadurch gehemmt, daß bei der Methylierung NH_3 u. III konkurrieren, präparativ ist daher für die SOMMELET-Rk. ein großer Überschuß an I (3 Mol) als NH_3 -Quelle günstig. — *Dibenzylamin* gibt bei Rk. mit I ebenfalls gute Ausbeuten an IV, V nur geringe, *Tribenzylamin* u. *Benzyl-dimethylamin* reagieren, wie erwartet, nicht. Gesätt. aliphat. Aldehyde sind durch die Rk. nicht darstellbar. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2700—04. Okt. Sidney, Univ.) KRESSE. *22

S. J. Angyal, P. J. Morris, R. C. Rassack und J. A. Waterer, *Die Sommeletreaktion*. 2. Mitt. *Der Orthoeffekt*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. von 2,4,6-Trimethylbenzylchlorid (I), 2,6-Dichlorbenzylbromid (II), 2-Chlor-6-nitrobenzylbromid (III) oder 2-Methyl-1-chlor-methylnaphthalin (IV) mit Hexamethylentetramin (V) unter den Bedingungen der SOMMELET-Rk. werden wohl die quaternären Salze, bei II u. IV auch die entsprechenden Amine (IIa, IVa) gebildet; deren Umwandlung in die Aldehyde erfolgt jedoch auch unter verschärften Bedingungen nicht (vgl. auch FUSON u. DENTON, C. 1941. II. 3188). Während also bei 2 o-Substituenten die SOMMELET-Rk. ster. gehindert ist, genügt ein o-Substituent nicht für diese Hinderung; o-, m- u. p-Brombenzylbromid gehen mit ähnlichen Ausbeuten in die entsprechenden Aldehyde über, auch bei o-Jodbenzylbromid erfolgt die Rk. glatt. Andere Verff. zur Darst. der ster. gehinderten Aldehyde (Oxydation von I u. IIa mit Isatin, von IIa mit $C O_3$) versagten genau wie die Rk. mit V, während ungehinderte aromat. Amine (1-Aminomethylnaphthalin, Benzylamin) unter analogen Bedingungen leicht reagieren. Vff. schließen aus ihren Ergebnissen, daß Oxydationsmittel wie V das reaktionsfähige Benzyl-C-Atom u. nicht das Amino-N angreifen, durch diese Annahme wird auch das Ausbleiben der SOMMELET-Rk. bei aliphat. Aminen erklärt.

Versuche: Die von FUSON u. DENTON (l.c.) als Bis(trimethylbenzylamino)-methan beschriebene Verb. ist nach den Unterss. der Vff. als polymeres Methyl-2,4,6-trimethylbenzylamin (Dimeres?) aufzufassen. — *N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylbenzylamin*, $C_{12}H_{18}N$, aus dem quaternären Salz von I u. V (FUSON u. DENTON, l.c.) mit V, $HCOOH$ u. wss. HCl am Rückfluß; *Hydrochlorid*, F. 233—234° (W.); *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 144—145° (A.). — *2-Methyl-1-chlormethylnaphthalin* (IV), F. 58° (A.), aus 2-Methylnaphthalin mit Paraformaldehyd, Eisessig u. konz. HCl in 85%ig. H_3PO_4 bei 80—85°. — *2-Methyl-1-aminomethylnaphthalin* (IVa), $C_{12}H_{13}N$, aus IV u. V in Chlf. (→ quaternäres Salz, F. 203°; Zers.; Zers. des Salzes mit wss. HCl oder mit W. bei 150° im Bombenrohr; *Hydrochlorid*, F. 190° (W.). — *2,6-Dichlorbenzylbromid* (II), $C_7H_4Cl_2Br$, F. 45—46°, Kp. 118°, aus sd. 2,6-Dichlortoluol mit Br_2 . — *2,6-Dichlorbenzylamin* (IIa), $C_7H_7NCl_2$, Kp. 242—244°; *Hydrochlorid*, F. 237—238° (W.); *Pikrat*, gelbe Nadeln, F. 207° (A.), aus II wie IVa. — *o-Jodbenzaldehyd*, F. 30—31°, aus o-Jodbenzylbromid u. V in Chlf. u. Erhitzen des gebildeten quaternären Salzes mit 50%ig. Essigsäure. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2704—06. Okt. Sydney, Univ.) KRESSE. *22

W. Poethke und E. Andriß, *Der Einfluß von Alkali bei der Oxydation der Aldehyde durch gasförmigen Sauerstoff*. (Vgl. POETHKE, C. 1950. II. 1121.) Vff. untersuchten die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit der Aldehyde von der Basizität des Lösungsmittels. Sie wählten *Acetaldehyd* (I), *Benzaldehyd* (II) u. *Salicylaldehyd* (III), die sich elementarem O_2 gegenüber verschied. verhalten. Vergleicht man den Einfl. alkal. Rk. auf die Oxydation der 3 Aldehyde, so ergibt sich folgendes: Die in wss. Lsg. sehr langsam verlaufende Oxydation von I wird bei annähernd neutraler Rk. auch durch geringe Mengen Pd nur wenig beschleunigt. Mit steigender Alkalität nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit in Ggw. von Pd ganz erheblich zu, wahrscheinlich infolge der Oxydation der in alkal. Lsg. vorliegenden Salze des hydratisierten I bzw. deren Ionen. Bei II kann infolge der geringen Löslichkeit in W. bei Anwesenheit von Alkali ein Salz des Aldehydhydrats nur in geringer Konz. vorliegen. Die auch in Ggw. von W. sehr lebhaft erfolgende Oxydation des II wird daher durch Alkali nicht so stark beeinflusst wie bei I. Wird aber die Oxydation durch Isopropylalkohol gehemmt, dann werden ähnliche Verhältnisse wie bei I erhalten, u. ein Alkalizusatz ist von erheblicher Wirkung. Die nur geringfügige Autoxydation des III wird durch Alkali wesentlich beeinflusst. III liegt in alkal. Lsg. nicht als Salz eines Aldehydhydrats, sondern als Enolat vor. Deshalb verläuft die Oxydation in anderem Sinne als bei I u. II. Sie ist vergleichbar mit der Oxydation mehrwertiger Phenole in alkal. Lösung. (Pharmazie 5. 61—68. Febr. 1950. Leipzig.) AMELUNG. *28

George S. Hammon und Henry J. Shine, *Mechanismus der Benzidinumlagerung*. 1. Mitt. *Einfluß der Säurekonzentration auf die Geschwindigkeit*. (Vgl. DEWAR, J. chem. Soc. [London] 1946. 777.) Vff. untersuchten die Benzidinumlagerung von *Hydrazobenzol* (I) in 75%ig. A. bei verschied. HCl-Konz. u. wechselndem Salzzusatz ($NaClO_4$), indem sie

in Proben die Konz. an I durch Oxydation mit überschüssigem BINSCHEDLERS Grün (II) u. Rücktitration des restlichen II mit TiCl_3 bestimmten. Sie stellten fest, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k proportional dem Quadrat der HCl-Konz. ist u. daß die Rk. einem positiven Salzeffekt unterliegt — bei Anwendung von $0,196n\text{HCl}$ steigt k von $14,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ohne Zusatz auf 27,0 bei Ggw. von $0,200n\text{NaClO}_4$. Für den Mechanismus ergibt sich aus den Verss., daß die Umlagerung bei dem zweifach geladenen Ammoniumion von I vor sich gehen muß, ob diese Umlagerung selbst oder die reversible Anlagerung des 2. Protons geschwindigkeitsbestimmend ist, bleibt unsicher. Die Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Annahmen von DEWAR (l. c.), dessen Theorie über den Zwischenzustand der Umlagerung, einen asymm. π -Komplex, daher modifiziert werden muß. In Übereinstimmung mit den bisher vorgeschlagenen Mechanismen nehmen Vff. an, daß vor Bruch der N—N-Bindung die neue C—C-Valenz „teilweise“ schon gebildet wird; daß die C-Atome in die zur Bindungsbldg. nötige Nähe kommen, wird bei Annahme des doppelt geladenen Ions als Vorstufe durch die elektrostat. Abstoßung zwischen den beiden geladenen N-Atomen erleichtert. (J. Amer. chem. Soc. 72, 220—21. Jan. 1950. Ames, Io., Iowa State Coll.) KRESSE. *28

Frank S. H. Head, *Einfluß von Licht auf die Reaktion zwischen Perjodaten und α -Glykolen*. JACKSON u. HUDSON (J. Amer. chem. Soc. 59, [1937.] 2049) u. DAVIDSON (C. 1941. II. 1090) haben gefunden, daß bei der Oxydation von Cellulose der Verbrauch an HJO_4 oder *Na-Metaperjodat* (I) nicht beim theoret. Wert von 1 Mol. pro C_6 -Einheit halt macht, sondern für Baumwolle 1,22 u. für Filterpapier 1,86 Mol verbraucht werden, wobei DAVIDSON die Bldg. beträchtlicher Mengen Ameisensäure, Formaldehyd u. CO_2 beobachtete. Vf. fand dagegen bei Anwendung von 1,6 Mol I bei Baumwolle bei Zimmer-temp. u. völligem Lichtausschluß nur einen Verbrauch von 1 Mol (bei einem Vers. selbst nach 17-tägiger Reaktionsdauer). Dagegen verlief die Rk. im hellen Tageslicht wesentlich schneller u. hörte erst dann auf, wenn alles I verbraucht war (1 Mol nach 6 Tagen; 1,6 Mol nach 18 Tagen). Bei Anwendung von 3,7 Mol I pro C_6 -Einheit wurden 1 Mol in 4 Tagen u. 3,7 Mol in 25 Tagen verbraucht, wenn das Reaktionsgemisch dem hellen Tageslicht ausgesetzt wurde. Dem Verschwinden von I folgt in allen Fällen das Auftreten von freiem Jod; CO_2 kann nachgewiesen werden u. die unlösl., oxydierte Baumwolle hat einen merklichen Carboxylgehalt. Auch bei der Oxydation von β -Methylglucosid u. β -Methylcellobiosid mit einem großen Überschuß I hört die Rk. nicht auf, wenn der Perjodatverbrauch u. die Ameisensäurebldg. die von der klass. MALAPRADE-Rk. gesetzten Grenzen erreicht haben, sofern nicht in völliger Dunkelheit gearbeitet wird. Die Oxydationsgeschwindigkeiten der verschied. α -Glykole (Kohlhydrate, Glucoside usw.) zeigen große Unterschiede u. die Störung der n. Rk. durch Bestrahlung ist dann am stärksten, wenn die „Dunkel-Rk.“ relativ langsam verläuft wie bei der Cellulose. Lsgg. von I sind bei Aufbewahrung im hellen Tageslicht unbeständig; es tritt hierbei O_3 -Geruch auf. Im Dunkeln aufbewahrte I-Lsgg. sind beständig u. geruchlos. (Nature [London] 165, 236—37. 1/2. 1950. Didsbury, Manchester, British Cotton Industry Res. Association.) CORTE. *30

W. Rubin, H. Steiner und A. Wassermann, *Katalyse bei Diensynthesen nach Diels-Alder*. 5. Mitt. *Protonen- und Elektronenübergänge*. (4. vgl. KHAMBATA, J. chem. Soc. [London] 1946. 1090.) Vff. haben die Kinetik der Diensynth. zwischen *Benzoichinon* (I) u. *Cyclopentadien* (II) colorimetr. u. die Kinetik der Dimerisation von II dilatometr. untersucht. Sie stellten fest, daß beide Rkk. durch Säuren (untersucht Essigsäure, Mono-, Di- u. Trichlor-essigsäure, β -Naphthalinsulfonsäure u. HCl) katalysiert werden, die katalyt. Wirksamkeit ist dabei eine lineare Funktion der Acidität. Bei der Rk. zwischen I u. II sind außerdem Phenol, o- u. p-Kresol u. Hydrochinon, schwächer symm.-Tri- u. Pentachlorphenol wirksam, o-Nitrophenol ist inaktiv. Verhindert wird die Katalyse durch Aminalsalze organ. Säuren u. durch polare Moll. (A., Nitromethan, Acetonitril, Chlf. u. o-Dichlorbenzol). Auf Grund ihrer Ergebnisse nehmen Vff. als Mechanismus für die katalysierte Diensynth. prim. einen Protonenübergang von der Säure HB zum Substrat S an, der so gebildete Komplex (A) $\text{HS}^+ \dots \text{B}^-$ kann ein weiteres Mol. S anlagern u. schließlich HB unter Bldg. der Endprodd. abspalten. Die aus diesem Mechanismus folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit erklärt bei speziellen Annahmen für die einzelnen Konstanten gut alle Beobachtungen. I bildet leichter als II solche Komplexe, bes. auch mit Phenolen, der Einfl. der Konst. der Phenole zeigt sich schon in der Intensität der Farbvertiefung von I-Phenollsgg. u. ist durch die verschied. Lage des Komplexbildungsgleichgewichts leicht erklärbar. Bei den retardierend wirkenden Stoffen hängt die Wrkg. von der Leichtigkeit der Bldg. eines Dipolassoziationskomplexes (B) zwischen A u. dem Inhibitor (J) ab, in B kann entweder ein weiterer Protonenübergang zu J unter Freisetzung von S erfolgen, oder die Reaktionsgeschwindigkeit von B gegenüber einer weiteren S-Mol. ist im Vgl. zu A abgeschwächt. — Auch bei der Auswertung der temperaturunabhängigen Faktoren F der ARRHENIUSschen Gleichung u. der Aktivierungsenergien E, die für die beiden unter-

suchten Rkk. in Ggw. der verschied. Katalysatoren berechnet wurden, erklärt der vorgeschlagene Mechanismus alle Ergebnisse. Werden organ. Säuren u. Phenole als Katalysatoren verwendet, so besteht zwischen $\log F$ u. E eine lineare Beziehung. Hier reagiert der Komplex A in allen Fällen gleich schnell, maßgebend für die Unterschiede in den F u. E ist die Geschwindigkeit des Protonenüberganges, zwischen den Entropie- u. Energieänderungen, die dabei erfolgen, bestehen allg. Beziehungen. Wird HCl a's Katalysator bei der Dimerisation von II verwendet, so ist das Verhältnis von F zu dem wahren Stoßzahlfaktor $Z \sim 10^{-12}$, hier ist der prim. gebildete Komplex viel stärker solvatisiert als das Ausgangsmaterial, seine Weiter-Rk. ist ster. gehindert. Auch die Einflüsse von verschied. Lösungsmitteln lassen sich durch den Mechanismus deuten. — Wegen Einzelheiten der kinet. Untersuchungsmethodik vgl. das Original. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3046—57. Nov. London WC11, Univ. Coll., u. Manchester 17, Petrocarbon Ltd.) KRESSE. *31

E. G. Steward, *Die Kristalloptik von Äthylendiamintartrat bei erhöhten Temperaturen*. Die opt. Eigg. des aus äquimol. Mengen der Komponenten erhaltenen *Äthylendiamintartrats*, $C_8H_{14}O_6N_2$, über das bereits berichtet wurde (Analytic. Chem. 20. [1948.] 491), zeigt bei höherer Temp. Besonderheiten: Der opt. Achsenwinkel, 40° , des wasserlös. piezoelekt. monoklinen Kristalls nimmt, wie durch Unters. mit dem Polarisationsmikroskop festgestellt wurde, mit zunehmender Temp. ab u. erreicht bei 120° den Wert Null, (so daß die Kristalle dann opt. einachsigt auftreten), um bei höherer Temp. wieder zuzunehmen (wobei die Kristalle wieder opt. zweiachsigt werden), bis der F . u. Zersetzungspunkt erreicht werden. Der opt. einachsige Zustand ist recht instabil, was das Studium dieses Zustandes erschwert. (Nature [London] 165. 406. 11/3. 1950. Wembley, Middlesex, General Electric Co., Res. Laborr.) DU MONT. *122

W. E. Kaskan und A. B. F. Duncan, *Mittlere Anregungsdauer der Fluoreszenz von Aceton- und Diacetyldämpfen*. (Vgl. HUNT u. NOYES, C. 1949. I. 30.) Nach einem früher beschriebenen Verf. (C. 1949. II. 852), dessen Fehlergrenzen auf 3% verringert wurden, wurde der Einfl. von Druck (P), Temp. (T) u. Intensität (I) des anregenden Lichts auf die Anregungsdauer τ der Fluoreszenz von *Aceton* (I) u. *Diacetyl* (II) bei 25 u. 50° untersucht. Bei I besteht zwischen P (10—200 mm) u. τ eine Beziehung von der Form $1/\tau = (K_1 + K_2P)/(1 + K_3P)$, wobei die K_1 von der Wechselwrkg. von angeregten u. n. Moll. u. von der Emissionswahrscheinlichkeit der Einzel- u. der Doppelmoll. abhängen u. durch ihre (nicht feststellbare) Temperaturabhängigkeit den Einfl. der Temp. auf τ übertragen. Bei II hängt $1/\tau$ linear vom O_2 -Druck ab; nur einer von 106 Zusammenstößen zwischen angeregten II- u. O_2 -Moll. wirkt löschend. Bei konstantem P u. T ist $1/\tau$ bei beiden Verb. eine lineare Funktion von I, was mit der Löschung durch Prodd. der photochem. Zers. erklärt werden kann. (J. chem. Physics 18. 427—31. April 1950. Rochester, N. Y., Univ. Dep. of Chem.) KIRSCHSTEIN. *125

W. E. Kaskan und A. B. F. Duncan, *Einfluß der Temperatur auf die Anregungsdauer der Fluoreszenz von festem Aceton*. (Vgl. vorst. Ref.) Im Bereich zwischen 78 u. 170° absol. ist $1/\tau$ eine lineare Funktion der Temp., doch hängt die Neigung der Geraden, die diese Funktion darstellt, noch von der untersuchten Probe u. ihrer Vorbehandlung ab; diese Effekte lassen sich im Rahmen der Theorie, nach der die Elektronenanregungsquanten sich durch den Kristall fortpflanzen, ehe sie wieder emittiert werden, erklären. Die exponentielle Abnahme der Fluoreszenz kann zwar nicht bewiesen werden, ist aber mit den Versuchsergebnissen vereinbar. Bei Diacetyl dagegen ist eine exponentielle Abnahme nur bei niedriger Anregungsenergie u. niedriger Temp. festzustellen. (J. chem. Physics 18. 432—34. April 1950.) KIRSCHSTEIN. *125

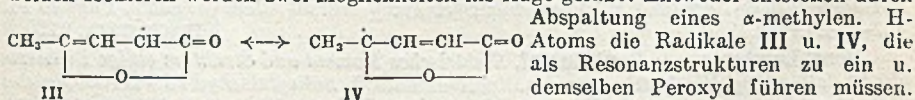
Henri Lumbroso und Paul Rumpf, *Elektrisches Moment und Struktur: einige Probleme der Chelatbindung*. Vff. bestimmen die Dipolmomente: 1. *Salicylaldehyd* 2,85 D (das gleiche Präp. im Licht „gealtert“ 2,7 D); 2. *o-Methoxybenzaldehyd* 4,19 D; 3. *Salicylsäuremethylester* 2,51 D; 4. *o-Methoxybenzoesäuremethylester* 2,65 D. Die möglichen stereoisomeren u. mesomeren Formen der Verb. werden diskutiert. Die Dipolmomente lassen sich in befriedigender Übereinstimmung mit dem Meßergebnis für 1 u. 3 berechnen, wenn Brückenbindung zwischen dem H der freien OH-Gruppe u. dem O der C=O-Gruppe angenommen wird; polare Formen wirken in geringem Umfang mit. Für 2 läßt sich der gemessene Wert berechnen unter der Annahme der Brückenbindung zwischen dem H der Aldehydgruppe u. dem O der Äthergruppe. Bei 4 kann zwischen 2 ster. Möglichkeiten nicht entschieden werden. (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 371—75. März/April 1950. Paris, Fac. des Sci.) L. LORENZ. *131

J. C. D. Brand, *Aromatische Sulfonierung*. 1. Mitt. *Die Ionisationskonstanten von p-Nitrotoluol, Nitrobenzol und p-Chlornitrobenzol und die Säurefunktion des Oleums*. Die Ionisationskonstanten (p_{K_a}) von p-Nitrotoluol (—10,28), Nitrobenzol (—11,26) u. p-Chlornitrobenzol (—11,49) wurden spektrometr. bei ansteigender H_2SO_4 -Konz. bestimmt u.

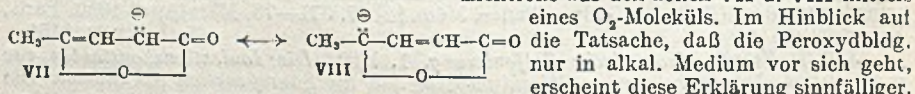
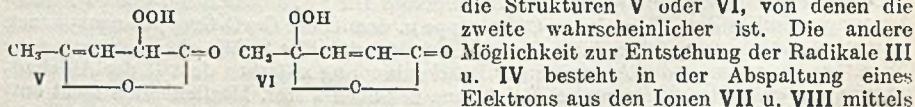
die Säurefunktionsskala bis zum Olcum mit 14% SO₃ ausgedehnt. Durch Messung des Einfl. von W. bzw. von KHSO₄ auf den Betrag der Ionisation des p-Chlornitrobenzols in 103,6% H₂SO₄ wird gezeigt, daß in diesem Medium die Rk. $\text{ArNO}_2 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{ArNO}_2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_7\text{H}^-$ vorherrscht, während in stärker konz. Olcum vielleicht die Rk. $\text{ArNO}_2 + \text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{ArNO}_2\text{SO}_3$ in den Vordergrund tritt. (J. chem. Soc. [London] 1950. 997—1003. März. London, Univ., King's Coll.; Glasgow, Univ.) NIEMITZ. *139

J. C. D. Brand, Aromatische Sulfonierung. 2. Mitt. Kinetik der Sulfurierung in rauchender Schwefelsäure. (1. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte die Kinetik der Sulfonierung in Olcum bis zu 33% SO₃ bei 0—45° von folgenden Verbb.: *p*-Tolyltrimethylammoniummethylsulfat, Phenyltrimethylammoniummethylsulfat, *p*-Nitrotoluol u. Nitrobenzol. Dabei wurde der Einfl. der Ausgangskonz., des Zusatzes von Basen u. Salzen (verzögernde Wrkg.) u. der Temp. untersucht. Die Verss. wurden mit einem Überschuß an SO₃ ausgeführt. Sie waren in bezug auf die organ. Reaktanten Rkk. erster Ordnung, *p*-Nitrotoluol u. Nitrobenzol waren in diesem Medium hauptsächlich in der reaktionsunfähigen ionisierten Form vorhanden u. die Sulfonierung griff nur an der kleinen Gleichgewichtskonz. der nicht ionisierten Base an. Für die quaternären Ammoniumsalze u. für die nicht ionisierten *p*-Nitrotoluol u. Nitrobenzol wird die Veränderlichkeit von k_1 (aus $-\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = k_1[\text{ArH}]$) durch die Gleichung $\log k_1 = \log A + 2.3 \log R$ ausgedrückt, wobei A einen für die zu sulfonierende Substanz charakterist. Parameter u. R das stöchiometr. mol. Verhältnis H₂S₂O₇/H₂SO₄ bedeutet. Die Konstanten der ARRHENIUS-Gleichung werden abgeleitet. Es wird gezeigt, daß die kinet. Unterss. mit der Annahme vereinbar sind, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Sulfonierung folgender ist: $\text{SO}_3\text{H}^+ + \text{ArH} = \text{ArSO}_3\text{H} + \text{H}^+$. Relative Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Rk. werden auf chem. u. opt. Wege bestimmt. (J. chem. Soc. [London] 1950. 1004—17. März.) NIEMITZ. *139

E. Vance Kirkland, Charles A. Reynolds und Calvin A. VanderWerf, Eine polarographische Untersuchung von β - γ - und α - β -Angelicalacton. Das polarograph. Verh. von β - γ - (I) u. α - β -Angelicalacton (II) wurde untersucht. Bei völligem Ausschluß von O₂ wird I an der Hg-Tropfelektrode nicht reduziert. II gibt in 0,1 mol. Tetramethylammoniumbromidgrundlsg. bei Abwesenheit von O₂ zwei Reduktionsstufen mit den Halbstufenpotentialen -1,88 u. -1,99 V gegen die gesätt. Kalomelektrode. Wenn aber keine Vorkehrungen zur Fernhaltung von O₂ bei der Dest. getroffen werden, gibt eine wss. Lsg. von I eine irreversible Stufe bei -1,32 ± 0,02 V, deren Höhe in keiner Beziehung zu der Konz. steht. Diese Stufe, die nur in bas. Medium, aber nicht in neutraler oder saurer Lsg. auftritt, rührt nicht von I als solchem her, sondern ist auf die Red. eines durch Rk. des Lactons mit O₂ entstandenen Peroxyds zurückzuführen. Das Ansteigen der Stufenhöhe mit der O₂-Aufnahme wurde experimentell verfolgt u. eine lineare Beziehung festgestellt. Auch II bildet in alkal. Lsg. mit O₂ ein Peroxyd, das bei demselben Halbstufenpotential -1,32 V irreversibel red. wird. Die O₂-Aufnahme erfolgt hier beträchtlich langsamer als bei I. Vermutlich bildet sich bei beiden Isomeren das gleiche Peroxyd. Nicht der gesamte aufgenommene O₂ erscheint in Gestalt des reduzierbaren Peroxyds. Anscheinend findet eine Neben- oder Sekundär-Rk. statt, die bei höheren Temp. stärker in Erscheinung tritt. Da bei der Behandlung von I u. II in alkal. Lsg. mit O₂ hochsd. u. nicht destillierbare Substanzen entstehen, ist es denkbar, daß die Sekundär-Rk. in einer Polymerisation besteht. Für den Mechanismus der Bldg. desselben Peroxyds aus den beiden Isomeren werden zwei Möglichkeiten ins Auge gefaßt: Entweder entstehen durch



Die größere Stabilität des Syst. von konjugierten Doppelbindungen in II im Vgl. zu den isolierten Doppelbindungen in I erklärt die geringere Reaktionsgeschwindigkeit von II. Für das Peroxyd ergeben sich

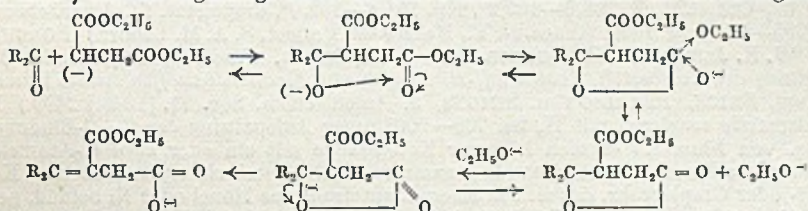


(J. Amer. chem. Soc. 72. 1764—68. April 1950. Lawrence, Kans., Univ. of Kansas, Dep. of Chem.)

Syüzö Seki, *Die Erscheinung der „Dampfschlange“ und „plastische Kristalle“*. Vf. hat das von PHIBBS u. SHIFF (C. 1950. II. 14) beschriebene Phänomen der „Dampfschlange“ auch bei *Cyclohexanol* u. CCl_4 beobachtet u. bringt es nicht mit dem verhältnismäßig hohen Dampfdruck der Substanz bei ihrem F., sondern mit der Fähigkeit zur Bldg. fl. Kristalle in Zusammenhang. (J. chem. Physics 18. 397—98. März 1950. Osaka, Japan, Univ., Dep. of Chem.) HENTSCHEL. *186

D₂. Präparative organische Chemie. Naturstoffe.

William S. Johnson, Allen L. McCloskey und Daniel A. Dunnigan, *Mechanismus der Stobbe-Kondensation*. Nach einem kurzen Überblick über die Geschichte der STOBBE-Kondensation (Rk. von Oxoverbb. mit Bernsteinsäureestern unter Wrkg. von Alkoholaten) besprechen Vf. die für die Rk. möglichen Mechanismen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Kondensation fast völlig auf Bernsteinsäureester beschränkt ist u. daß substituierte Halbestere gebildet werden, erscheint am wahrscheinlichsten die schon von STOBBE vorgeschlagene intermediäre Bldg. eines Paraconsäureesters, die durch den leichten Ringeschluß zum γ -Lacton begünstigt wird. Die Rk. würde dann durch die Gleichungsfolge



wiedergzugeben sein. Zum Beweis, daß eine Carbalkoxygruppe in einer zum Lactonringeschluß günstigen Stellung diese Reaktionsart ermöglicht, führen Vf. Vers. mit *o*-Benzoylbenzoesäure-*tert*-butylester (I) durch. Im Gegensatz zu Benzophenon, das die *o*-Carboxygruppe nicht enthält, kann I in guter Ausbeute schon mit Essigsäureestern nach Art der STOBBE-Kondensation zur Rk. gebracht werden, die Konst. der gebildeten *o*-Carboxyphenylzimtsäureester wird bewiesen. Daß die intermediäre Bldg. einer Lactonsäure hier Bedeutung besitzt, folgt aus den Ergebnissen zwanglos. Auch die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse bei der STOBBE-Kondensation mit *Piperonal*, bei der bei tiefer Temp. u. kurzer Reaktionszeit eine Lactonsäure abgefangen werden konnte, sowie andere Literaturangaben, sprechen für den vorgeschlagenen Mechanismus. — *Glutarsäureester* reagieren nur sehr schlecht, nur mit Benzophenon u. dem *tert*-Butylester gelang es, eine STOBBE-Kondensation in schlechter Ausbeute durchzuführen, meist tritt Acetessigestersynth. ein. Vf. führen die geringe Reaktionsfähigkeit auf die geringere Bildungstendenz des δ -Lactonrings zurück.

Versuche: *Essigsäure-tert*-butylester, Kp.₇₃₈ 94—97°, n_D^{25} 1,3820, aus Eisessig u. Isobutylen in Ggw. von H_2SO_4 . — *o*-Benzoylbenzoesäure-*tert*-butylester (I), $C_{15}H_{18}O_3$, F. 68—69,2° (PAc.), aus dem Äthylester mit *K*-*tert*-Butylat in *tert*-Butanol oder aus der Säure mit Isobutylen in Ggw. von H_2SO_4 ; *Pseudo-o*-benzoylbenzoesäure-*tert*-butylester, F. 92,6—94,2° (PAc.), aus der Säure mit $SOCl_2$ u. Rk. des Chlorids mit *tert*-Butanol in Pyridin. — β -[*o*-Carboxyphenyl]-zimtsäure-*tert*-butylester (II), $C_{20}H_{26}O_4$, F. 175,5 bis 177° (PAc.), aus I in sd. Bzl. mit *K*-*tert*-Butylat u. Essigsäure-*tert*-butylester (Ausbeute 64%). — β -[*o*-Carboxyphenyl]-zimtsäure (III), $C_{16}H_{18}O_4$, F. 196,5—199°, aus II in Bzl. mit *p*-Toluolsulfonsäure. — Der *Methyl*- (F. 158—160°) bzw. *Äthylester* (F. 160—165°) von III entstanden bei Verwendung der entsprechenden Ester analog II, Ausbeuten 55 bzw. 56%. — *3-Phenylphthalid-3-essigsäure*, $C_{16}H_{16}O_4$, F. 179—181° (Bzl.-PAc.), a) aus II oder III mit wss. HBr-Essigsäure am Rückfluß, über 90% Ausbeute, b) aus *o*-Benzoylbenzoesäureäthylester mit Bromessigsäuremethylester u. Zn-Spänen nach REFORMATZKI u. Kochen mit HBr-Essigsäure. — δ,δ -*Diphenyl- γ -carbo-tert*-butoxy-allylessigsäure, $C_{22}H_{24}O_4$, F. 127—127,5° (Bzl.-PAc.), aus Glutarsäuredi-*tert*-butylester mit Benzophenon u. *K*-*tert*-Butylat in *tert*-Butanol beim Erhitzen unter N_2 ; Ausbeute 10%. (J. Amer. chem. Soc. 72. 514—17. Jan. 1950. Madison, Wisc., Univ.) KRASSE. 450

William T. Miller jr., Edward W. Fager und Paul H. Griswald, *Umlagerung von Chlorfluorkohlenstoffen durch Aluminiumchlorid*. Unter der Einw. von wasserfreiem $AlCl_3$ tritt bei gewissen gesätt. Chlorfluorkohlenstoffen sowohl Wanderung des F-Atoms als auch Ersatz von F durch Cl ein. So wird *1.1.2-Trichlortrifluoräthan* zu CCl_2-CF_3 umgelagert u. zu CCl_3-CClF_2 chloriert. In ähnlicher Weise entstehen aus *1.2.3-Trichlorpentfluorpropan* $CClF_2-CCl_2-CF_3$ u. $CCl_3-CCl_2-CF_3$. Die Rkk. zeigen die Tendenz zur Bldg. der stabilen Trifluormethylgruppe, die ihrerseits dem weiteren Angriff durch $AlCl_3$ widersteht.

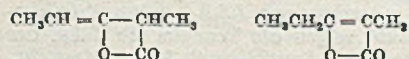
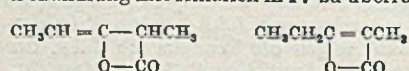
Durch Verwendung von radioakt. Cl enthaltendem $AlCl_3$, Zers. der fraktionierten Prodd. durch Na_2O_2 -Schmelze u. Fällung des Cl als $AgCl$ ließ sich zeigen, daß nur das Chlorierungsprod. radioakt. ist, aber nicht das Umlagerungsprodukt. Die Umlagerung ist also ein intramol. Vorgang u. verläuft ohne Cl-Austausch mit dem $AlCl_3$. Als Primär-Rk. wird eine Koordinierung des F-Atoms mit dem $AlCl_3$ angenommen.

V e r s u c h e: 6 Mol $CCl_2F-CClF_2$ wurden mit 1 Mol $AlCl_3$ 5 Stdn. bei 55–60° unter Rückfluß gekocht, das Prod. auf Eis gegossen, die organ. Schicht mit W. gewaschen, mit P_2O_5 getrocknet u. durch Dest. in zwei Fraktionen mit Kp. 46–48° u. Kp. 91–92° getrennt. Die niedrigsd. Fraktion bestand (neben 5% unumgesetztem Ausgangsmaterial) aus *1,1,1-Trichlortrifluoräthan*, CCl_3-CF_3 , F. 13,5–14,0°, Kp. 46,4°; D_4^{20} 1,5771; n_D^{20} 1,3603, u. entsprach ca. 50% des eingesetzten Substanzgewichtes. Die höhersd. Fraktion (40% der Einsatzmenge) war *1,1-Difluortetrachloräthan*, CCl_2-CClF_2 , F. 40,5–40,6°, Kp. 91–92°. Im Destillationsrückstand fanden sich noch 5% des eingesetzten Materials als Hexachloräthan, dessen Anfall bei längerer Reaktionsdauer zunahm. — Bei der entsprechenden Behandlung von $CClF_2-CClF-CClF_2$ mit $AlCl_3$ bei 80–90° wurden 70% des Ausgangsmaterials zu $CClF_2-CCl_2-CF_3$, F. –5°, Kp. 71–72°; n_D^{25} 1,3490, u. 20% zu $CCl_3-CCl_2-CF_3$, F. 108,9–109,2°, Kp. 151,8–152,0°, umgesetzt. (J. Amer. chem. Soc. 72. 705–07. Febr. 1950. Ithaca, N. Y., Manhattan Project, S. A. M. Laborr.) FORCHE 510

W. R. James, W. H. Pearlson und J. H. Simons, *Fluorkohlenstoffchemie*. 3. Mitt. *Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen von Fluorkohlenstoffen mittels Wasserstoff*. (2. vgl. BRICE, PEARLSON u. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 2499.) Fluorkohlenstoffe reagieren mit H_2 bei 700–900° unter Aufspaltung der C—C-Bindungen u. Bldg. von Fluor-KW-stoffen kürzerer Kettenlänge mit ein oder zwei H-Atomen. Der verdampfte Fluorkohlenstoff wurde zusammen mit H_2 durch ein elektr. geheiztes Kohlenstoff- oder Graphitrohr, das sich in einem Mantelrohr aus Monel oder Ni befand, geleitet. Die direkte Berührung des Gasgemisches mit Stahl oder Monel führt zur Zers. der Fluorkohlenstoffe in C u. HF. Dieselbe Erscheinung wurde auch an Thermoementrohren aus Cu u. Ni beobachtet. Das Kohlenstoff- u. Graphitrohr wurde zuvor durch mehrstd. Erhitzen im N_2 -Strom auf 790–850° von organ. Füllstoffen befreit. Die Reaktionsprodd. wurden durch fraktionierte Dest. u. durch Chlorierung u. Bromierung voneinander getrennt. — Aus 440 g C_3F_8 (Kp. –38 bis –35°), die mit einer Geschwindigkeit von 0,13 Mol/Stde. u. einem Molverhältnis von $H_2 : C_3F_8 = 2 : 1$ durch das auf 775–840° geheizte Reaktionsrohr geleitet wurden, entstanden 73,0 g CHF_3 , 34,5 g C_2HF_5 , Spuren CH_2F_2 u. 5,5 g C (entsprechend einer vollständigen Zers. von 6% C_3F_8). 52% des eingesetzten C_3F_8 wurden unverändert wiedergefunden. Dieselben Prodd. wurden aus C_4F_{10} (Kp. –3 bis +1°) erhalten. *Cycl. C₆F₁₂* (Isomerenmischg., Kp. 47–48,5°) ist stabiler als die acycl. Verb. u. erfordert Temp. von 830–850°. Als Umsetzungsprodd. wurden CHF_3 , CH_2F_2 u. H-haltige, vermutlich cycl. Fluorkohlenstoffverb., festgestellt, aber keine H-Verb. mit Ketten aus 2–5 C-Atomen. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1761–64. April 1950. Pennsylvania State Coll., Fluorine Laborr.) FORCHE 510

D. E. Ames und R. E. Bowman, *Die Darstellung von 2-Äthoxyäthylchlorid und -bromid*. 1 Mol 2-Äthoxyäthanol, 1 Mol tert. Base u. 1,2 Mol $SOCl_2$ oder $SOBr_2$ werden bei –20° gemischt u. dann 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Man erhält 2-Äthoxyäthylchlorid mit Dimethylanilin in 61%, mit Pyridin in 80% u. mit Chinolin in 84% Ausbeute, 2-Äthoxyäthylbromid mit Pyridin in 70% Ausbeute. Überschuß an Base setzt die Ausbeuten herab. (J. chem. Soc. [London] 1950. 406–07. Jan. London, Birkbeck Coll.) K. FABER. 560

R. B. Woodward und Gilbert Small jr., *Die Struktur des sauren Dimeren des Methylketens*. Vom *Methylketen* sind ein fl. Dimeres, dessen Eigg. denen des Diketens ähneln, u. ein krist., saures Dimeres (IV) bekannt. Letztere Verb. der Zus. $C_6H_8O_2$ bildet einen fl. Monomethyläther u. ein Monobromderiv., besitzt ein akt. H-Atom, 2 CH_3 -Gruppen an C gebunden u. wird durch energ. Hydrolyse in Diäthylketon u. CO_2 gespalten. Red. auf chem. oder katalyt. Wege blieb erfolglos. Dagegen wurden aus dem Reaktionsprod. mit NH_3 durch Hydrierung über red. PtO_2 2 Verb. isoliert, von denen die eine eine starke Base darstellt, die durch wss. Alkalien wieder in IV überführt werden kann, während die andere ein Amin ($C_6H_{14}N_2$) ist, das als Dibenzoylverb. identifiziert werden konnte. Da dieses Amin weder von $KMnO_4$ noch von Br_2 angegriffen wird, muß angenommen werden, daß in ihm ein gesätt. 3- oder 4-Ring vorliegt. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde der krist. dimeren Verb. nebenst. Konst. zuerteilt. Es gelang nicht, die fl. dimere Verb., die aus Propionylchlorid u. Trimethylamin in reiner Form dargestellt werden konnte, durch Behandlung mit Alkalien in IV zu überführen, wie von anderen Vff. angegeben worden war.



Es wird daher angenommen, daß dieses Verb. eine der nebenst. Konstitutionen zukommt. Die Darst. von IV nach SCHROETER aus α,α' -Di-

methylaceton dicarbonsäure dimethylester (II) wurde eingehend geprüft. Es wurde festgestellt, daß durch Einw. von konz. H₂SO₄ auf den Ester ein saures Prod. entsteht, nämlich *6-Methoxy-3,5-dimethyl-2,4-pyron* (I). Dieses kann mit CH₂N₂ leicht in *2,6-Dimethoxy-3,5-dimethyl-γ-pyron* (III) übergeführt werden, das durch Einw. von H₂SO₄, die überschüssiges SO₃ enthält, direkt aus dem Ester gewonnen werden kann. Aus I entsteht durch Hydrolyse mit Ba(OH)₂ das saure Dimere IV. Der Mechanismus dieser Rk. auf elektronentheoret. Grundlage wird abschließend erörtert.

Versuche: α.α'-*Dimethylaceton dicarbonsäure dimethylester* (II), aus Dimethylaceton dicarboxylat u. CH₃Br in Ggw. von Na in absol. CH₃OH bei 25—30°; Kp.₂ 105—110°; Ausbeute 90,2%. — *6-Methoxy-3,5-dimethyl-2,4-pyron* (I), C₈H₁₀O₄, durch Zutropfen von 96 g II zu 126,8 g konz. H₂SO₄ u. 273,2 g rauchender H₂SO₄ (20% freies SO₃) unterhalb 7° unter Rühren, Zers. mit Eis, Aufnehmen des Nd. mit 10% ig. Sodalsg., Waschen mit Chf. u. Wiederausfällen mit 6n HCl, F. 156,5—157° (Dioxan); 30% Rohprodukt. Die Ausbeute ist abhängig von der Säurekonzentration. — *2,6-Dimethoxy-3,5-dimethyl-γ-pyron* (III), a) durch Kondensation von 16 g II mit 30,2 g konz. H₂SO₄ u. 36,1 g rauchender H₂SO₄ bei 5°, Zers. mit Eis nach 24 Stdn. (Aufarbeitung des Nd. gibt 1 g *Oxymethoxydimethyl-γ-pyron*) u. Neutralisation des Filtrats mit 10% ig. Sodalsg., dicke Nadeln aus Bzl., F. 165°; Rohausbeute 25%; b) durch Umsetzung von 1 g I in CH₃OH mit äther. CH₂N₂-Lsg. unter sehr starker Kühlung, F. 164—165° (Bzl.); Ausbeute 0,36 g. — Zugabe von 2,5 g III zu 18 g Ba(OH)₂ · 8 H₂O in W., 1¹/₂ std. Erwärmen, Einleiten von CO₂ nach Kühlen, Zufügen von 10% ig. Sodalsg., Filtration u. Extraktion mit Ae. lieferte 1 cm³ eines gelben Öles, das durch 2,4-Dinitrophenylhydrazin als *Diäthylketon* identifiziert werden konnte. Aus der wss. Lsg. wurde nach Ansäuern mit verd. HCl u. Ausäthern I erhalten. — *2,4-Dimethyl-Δ²-cyclobutenol-(3)-on-(1)* (IV), C₆H₈O₂, nach SCHROETER aus I u. Ba(OH)₂ · 8 H₂O bei 85°. Nach 2 Stdn. wurde CO₂ eingeleitet, filtriert, bis fast zur Trockne eingengt, mit konz. HCl angesäuert u. der Nd. mit Bzl. ausgezogen, kurze Nadeln, F. 138° (Bzl.); Ausbeute 5,8 g aus 50 g I. *Monobromverb.*, C₆H₇O₂Br, durchsichtige Prismen, F. 158° aus Eisessig (Zers.). *IV-Methyläther*, C₇H₁₀O₂, aus 4,27 g IV in Ae. u. äther. CH₂N₂-Lsg., Verdampfen des Lösungsm., nach 4 Stdn. u. Dest. bei 10 mm, hellgelbes Prod., Kp.₇₆₀ 209°; n_D 1,4719; D₄²⁰ 0,995; Ausbeute 2,8 g. Hydrolyse liefert leicht IV. *IV-Dioxim* (V), C₆H₁₀O₂N₂, durch $\frac{1}{2}$ std. Erwärmen von 1,2 g IV, 5 g NH₂OH · HCl u. W.; kleine Kristalle, F. 198—200° (A.) (Zers.); Ausbeute 1,5 g, + 3,3 Mol H₂ wurden innerhalb von 24 Stdn. von 0,01 Mol V in Eisessig in Ggw. von 0,17 g ADAMS-Katalysator aufgenommen. Nach Filtration wurde eingedampft u. der Rückstand mit konz. HCl aufgenommen. Nach Eindampfen eines Teiles über KOH wurde in A. aufgenommen, Ae. zuge tropft u. ein hellbraunes, festes Prod. erhalten, das an der Luft sofort gummiartig wurde. *H₂PtCl₆-Deriv.*, (C₆H₁₀N₂)₂ · H₂PtCl₆ · H₂O. *Dibenzoyldimethylcyclobutandiamin*, C₂₀H₂₂O₂N₂, aus dem Hydrochloridgemisch u. Benzoylchlorid in Ggw. von 20% ig. NaOH, F. 272° (50% ig. A.); Mol.-Gew. 331. *1-Amino-3-imino-2,4-dimethyl-Δ¹-cyclobuten* (VI), C₆H₁₀N₂, durch Zutropfen von 5n NaOH zu dem filtrierten Hydrochloridgemisch, glänzende Platten, F. 153—157°; Sublimation liefert ein weißes, feines Pulver, das bei 159,5—160° unter Zers. schmilzt. Hydrolyse mit 5n NaOH, Ansäuern mit HCl, Eindampfen zur Trockne u. Ausziehen mit Bzl. liefert IV. — IV wurde mit 0,1005n NaOH potentiomet. titriert (p_K 2,8) u. VI mit 0,0980n HCl (p_K ca. 12). (J. Amer. chem. Soc. 72. 1297—1304. März 1950. Cambridge, Mass., Harvard Univ., Converse Memorial Labor.)

HORST BAGANZ. 710

Charles D. Hurd und Catherine Anne Blanchard, *Die Struktur des Diketens und des dimeren Butylketens*. Die Ozonisierung von *Diketen* (I) liefert *Formaldehyd* u. *Malonsäure*. Daraus ergibt sich, daß I die Konst. des *3-Butensäure-β-lactons* zukommt, während *2-Butensäure-β-lacton*, wenn überhaupt, nur in Spuren daneben vorliegt. Da aus *dimerem Butylketen* durch Ozonisierung nur *Valeraldehyd* erhalten wird, ist anzunehmen, daß es die Konst. des *2-Butyl-3-octensäure-β-lactons* besitzt.

Versuche: *Diketen* (I) wurde nach der Meth. von WILLIAMS u. KRYNITSKY (C. 1942. II. 997) dargestellt, Kp.₂₀ 66—67°, F. —8 bis —7°. Nach 12std. Einleiten eines 5,7% ig. O₃-Stroms in eine Lsg. von I in CCl₄ u. 15 Min. Schütteln mit W. u. Zn-Staub konnte in der wss. Lsg. *Formaldehyd* als *2,4-Dinitrophenylhydrazon* (F. 165°) u. als *Dimedonderiv.* [F. 187° (A.); Ausbeute 30%] nachgewiesen werden. Nach Oxydation der Aldehydsg. mit 3% ig. H₂O₂, Neutralisation mit NaOH, Eindampfen zur Trockne, Behandeln mit HCl, Ausziehen mit Ae. u. Entfernung des Lösungsm. wurde eine saure Lsg. erhalten, in der *Ameisensäure* u. *Malonsäure* (als *Cinnamylidenmalonsäure*, F. 197°) nachgewiesen werden konnten. — *2-Butyl-3-octensäure-β-lacton* wurde aus Caproylchlorid u. Triäthylamin dargestellt, Kp.₃₃ 54—55°; Ausbeute 29%. Nach Ozonisierung in trockenem CCl₄ u. Hydrolyse mit W. in Ggw. von Zn-Staub wurde die organ. Schicht mit überschüssigem 5% ig. NaHSO₃ ausgeschüttelt, die wss. Schicht mit verd. HCl an-

gesäuert u. mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin behandelt. *Valeraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon*, F. 98° (verfl. A.); Ausbeute 42%. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1461—62. April 1950. Evanston, Ill., Northwestern Univ., Chem. Labor.) HORST BAGANZ. 720

R. A. Raphael und Franz Sondheimer, *Die Synthese langkettiger aliphatischer Säuren aus Acetylenverbindungen*. 1. Mitt. *Die Synthese eines geometrischen Isomeren von Herculin*. *Undecadien-(1,7)-carbonsäure-(I)-isobutylamid* wird auf verschied. Wegen synthetisiert. Die erhaltenen Prodd. werden auf Grund allgemeiner Erfahrungen als cis-cis-Isomere angesehen u. sind nicht ident. mit dem natürlichen Prod., dem Herculin (vgl. JACOBSON, J. Amer. chem. Soc. 70. [1948.] 4234), das wahrscheinlich die 1-trans-7-cis-Verb. ist. Vorrs. zur Umlagerung des cis-cis-Isomeren blieben erfolglos. Bei der Permanganat-oxidation von cis-cis-Herculin werden Isobutyloxamsäure, Adipinsäure u. Buttersäure in ungefähr den gleichen Mengen gefunden wie beim natürlichen Herculin.

Versuche: *Undecadiin-(1,7)* (I), C₁₁H₁₆, aus Octadiin-(1,7) u. Propyljodid mit NaNH₂ in NH₃, Kp.₂₀ 97—99°; n_D²⁰ 1,4576; 86% (Ausbeute); daneben *Tetradecadiin-(4,10)*, Kp.₁₈ 135—140°; n_D²⁰ 1,4650. — *Undecadien-(1,7)-carbonsäure-(I)* (II), C₁₂H₁₆O₂, aus I u. Äthyl-MgBr in Ac. mit CO₂, Kp.₁₀₋₂ 134—135°. Lichtabsorption in A.: ε = 6,700 bei 2160 Å; n_D¹⁶ 1,4882. *S-Benzylthiuroniumsalz*, C₂₀H₂₆O₂N₂S, F. 174°. *Säurechlorid*, aus II mit Oxalylechlorid, Kp.₁₀₋₂ 97—99°; n_D²⁰ 1,4903. Aus diesem mit Isobutylamin: *Undecadiin-(1,7)-carbonsäure-(I)-isobutylamid*, C₁₆H₂₅ON, Nadeln aus Pae., F. 47—48°. Daraus mit H₂ (Pd, CaCO₃) *Undecadien-(1[cis].7[cis])-carbonsäure-(I)-isobutylamid (cis-cis-Herculin, IV)*, C₁₆H₂₉ON, farblose Fl., Kp.₁₀₋₃ 140—142°; n_D¹⁷ 1,4838. — *Undecadien-(1[cis].7[cis])-carbonsäure-(I)*, C₁₂H₂₀O₂, aus II mit H₂ (Pd, CaCO₃), Kp.₁₀₋₁ 108—109°; n_D²⁰ 1,4740—1,4742; Lichtabsorption in A.: ε = 13,700 bei 2160 Å. Daraus über das Säurechlorid mit Isobutylamin IV. — *1-Chlornonin-(5)* (V), C₉H₁₅Cl, aus Acetylen u. Na in fl. NH₃ u. Propyljodid, danach erneut NaNH₂ hinzu, sowie 1-Chlor-4-bromtitan, Kp.₁₅ 83—84°; n_D¹⁶ 1,4620; 64%; daneben *1-Chlorhexin-(5)*, Kp.₁₀ 37—38°; n_D²⁴ 1,4461; aus V mit NaJ in Aceton das Jodid u. durch dessen Umsatz mit Na-Acetylid I; 44%. — *1-Chlornonen-(5)[cis]*, C₉H₁₇Cl, aus V mit H₂ (Pd, CaCO₃), Kp.₁₂ 75°; n_D¹⁷ 1,4515. — *Undecen-(7)[cis]-in-(I)*, C₁₁H₁₈, aus vorst. über das Jodid mit Na-Acetylid, Kp.₁₀ 73°; n_D²⁰ 1,4462. Daraus mit C₂H₅MgBr u. CO₂ *Undecen-(7)[cis]-in-(I)-carbonsäure-(I)*, C₁₂H₁₈O₂, Kp._{5,10-4} 116°; n_D¹⁶ 1,4788—1,4790. — *Undecen-(7)[cis]-in-(I)-carbonsäure-(I)-isobutylamid*, C₁₆H₂₇ON, aus vorst. Säure über das Säurechlorid mit Isobutylamin, Kp.₁₀₋₂ 145 bis 148°; n_D¹⁸ 1,4876. Daraus mit H₂ (Pd, CaCO₃) IV. — *Laurinsäureisobutylamid*, aus IV mit H₂ u. PtO₂, F. 52—53°. (J. chem. Soc. [London] 1950. 115—19. Jan. London, Imp. Coll. of Sci. and Technol.) L. LORENZ. 810

R. A. Raphael und Franz Sondheimer, *Die Synthese langkettiger aliphatischer Säuren aus Acetylenverbindungen*. 2. Mitt. *Die Synthese eines geometrischen Isomeren des Pellitorins*. (1. vgl. vorst. Ref.) *Nonadien-(1,5)-carbonsäure-(I)-isobutylamid* wird aus *Hexadiin-(1,5)* über *Nonadiin-(1,5)* u. *Nonadiin-(1,5)-carbonsäure-(I)* synthetisiert. Die so erhaltene Verb. (wahrscheinlich die cis-cis-Form) unterscheidet sich in den physikal. u. physiol. Eigg. von der natürlichen Verb., dem *Pellitorin* (vgl. JACOBSON, J. Amer. chem. Soc. 71. [1949.] 366). Bei der KMnO₄-Oxydation gibt die synthet. Verb. Buttersäure, Bernsteinsäure u. Isobutyloxamsäure in ähnlichem Verhältnis wie *Pellitorin*.

Versuche: *Hexadiin-(1,5)*, aus 1,2,5,6-Tetrabromhexan mit NaNH₂ in fl. NH₃, Kp.₇₅₈ 87,5—88,5°; n_D²³ 1,4380—1,4382; 56% (Ausbeute). — *Nonadiin-(1,5)*, C₉H₁₂, aus vorst. Verb. mit NaNH₂ u. Propyljodid, Kp.₁₀ 62°; n_D²¹ 1,4562—1,4565; 49%. — *Nonadiin-(1,5)-carbonsäure-(I)*, C₁₀H₁₂O₂, aus vorst. Verb. mit C₂H₅MgBr u. CO₂ bei n. Temp. unter Druck, F. 87°; 63%. *Chlorid*, mit Oxalylechlorid, Kp._{0,8} 95—97°; n_D²⁰ 1,4930. — *Nonadiin-(1,5)-carbonsäure-(I)-isobutylamid*, C₁₄H₂₁ON, aus vorst. Chlorid u. Isobutylamin, F. 72°. — *Nonadien-(1,5)-carbonsäure-(I)-isobutylamid (cis-cis-Pellitorin)*, C₁₄H₂₅ON, aus vorst. Verb. mit H₂ + Pd/CaCO₃, Kp._{5,10-4} 125—126°. Daraus mit H₂ u. Pt: *Nonan-carbonsäure-(I)-isobutylamid*, F. 37—37,5°. (J. chem. Soc. [London] 1950. 120—22. Jan.) L. LORENZ. 810

A. W. Kirssanow und Ju. M. Solutow, *Amidierung von zweibasischen Carbonsäuren*. Bei der Amidierung von zweibas. Säuren mit Sulfamid (I) können Diamide nur dann erhalten werden, wenn die Carboxylgruppen weit genug voneinander entfernt sind, z. B. in der aliph. Reihe von der Adipinsäure (II) an. Bei der Amidierung von Phthalsäure (III) u. Glutarsäure (IV) entstehen cycl. Imide, bei Amidierung von Bernsteinsäure (V) ein Gemisch von *Succinimid* u. *Succinamidsäure* (VIII). Bei Amidierung von Malonsäure (VI) u. Benzylmalonsäure (IX) bilden sich unter CO₂-Abspaltung Amide einbas. Säuren.

Versuche: *Sebacinsäurediamid*, durch 3std. Erwärmen von Sebacinsäure mit I in Pyridin (VII), Prismen aus A., F. 208°; Ausbeute 85%. — *Adipinsäurediamid*, aus II

u. I in VII analog, feinkristallines Pulver, aus W., F. 218—220°. — *Glutarimid*, aus IV u. I in VII, krist. M. mehrfach mit sd. Bzl. behandelt. Nach Abdampfen des Bzl. hinterbleibt ein bald kristallisierendes Öl, aus A. feine Blättchen, F. 153—154°; Ausbeute 75%. — *Succinimid*, durch Erhitzen von V u. I in VII, krist. M. mit Aceton extrahiert. Nach Abdampfen des Acetons Rückstand mit NaOH neutralisiert, im Vakuum eingedampft, nochmals mit Aceton extrahiert, wobei das Na-Salz der Succinaminsäure (VIII) zurückbleibt. Nach Abdampfen des Acetons Kristalle, aus Bzl. Blättchen oder Bipyramiden, F. 122,5—124,0°; Ausbeute 40%. — VIII, aus vorst. Na-Salz durch Neutralisation der wss. Lsg., aus Aceton Nadeln, F. 153—154°; Ausbeute 35%. — *Phthalimid*, aus III u. I in VII, Nd. aus W. umkrist., F. 235—236°; Ausbeute 88%; bei Verwendung äquimol. Mengen Phthalsäureanhydrid Ausbeute nur 80—82%. — *Acetamid*, aus VI u. I in VII, wobei CO₂ entweicht. Nd. mit Aceton extrahiert, das Aceton verdampft, aus dem Rückwand Kristalle, F. 78—81°; Ausbeute 88% (bezogen auf I). — *Hydrozimtsäureamid*, aus IX u. I in VII analog, aus W., F. 102—103°. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 20. (82.) 1145—50. Juli 1950. Dnepropetrowsk, Stalin-Inst. für Metallurgie.)

FROELICH, 820

A. Funke und H. Dubendorfer, *Darstellung einiger Aminoderivate der Aconsäure*. CAMPBELL u. HUNT (C. 1947. Erg.-Bd. I. 194) haben Aconsäureester in der Hoffnung hergestellt, Cardiotonica zu erhalten, aber die Unters. gestaltete sich wegen ihrer Unlöslichkeit schwierig. Vff. haben deshalb versucht, lösl. Derivv. herzustellen, nämlich Ester von Aminoalkoholen oder Aminoamiden. Bei der Einw. von Aminoalkoholen auf das Aconsäurechlorid (I) erhält man direkt die lösl. Hydrochloride.

Versuche: *Aconsäurechlorid* (I), C₈H₇O₂Cl, durch 3std. Kochen von Aconsäure mit SOCl₂, nach Sublimation bei 80—90°/0,03 mm aus absol. Ae. Nadeln, F. 75,5°; Ausbeute 91,8%; in Ae., Chlf., Bzl. löslich. — *Aconsäureanilid*, C₁₁H₉O₂N, aus A. lange Nadeln, F. 181°. — *Diäthylaminopropanol-(1,3)-aconat HCl*, aus I in Ae. u. 1-Diäthylaminopropanol-(3) unter Rühren u. Kühlen. *Diäthylaminoäthanolaconat-HCl*, analog, F. 106,5°. — *Diäthylaminopentanol-(5,2)-aconat-HCl*, analog, F. 89—90° (Zers.). — *Aconsäure-m-dimethylaminomethylanilid-HCl*, aus m-Aminobenzyl dimethylamin u. I, aus A., F. 224 bis 224,5° (Zers.). (Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] 17. 346—47. März/April 1950. Paris, Labor. de Chimie Thérapeut. de l'Inst. Pasteur.)

MOTSCHMANN, 850

E. T. McBee, R. A. Sanford und P. J. Graham, *Bromierung von Trifluormethylbenzolen*. Zur Bromierung von Trifluormethyl- u. Bis-[trifluormethyl]-benzolderivv. mit elementarem Br₂ wird SbCl₅ als Halogenüberträger verwendet. Da die Wrkg. des SbCl₅ infolge Red. zu Sb(III)-Salzen schnell nachläßt, wird während der Rk. ständig Cl₂ zugeführt, um eine ausreichende SbCl₅-Konz. aufrecht zu erhalten. Unter diesen Bedingungen ist die Ausbeute an Brom-[trifluormethyl]-benzolen größer als der Rk. C₆H₄CF₃ + Br₂ → C₆H₄(CF₃)Br + HBr entspricht. Vielleicht ist bei diesen Umsetzungen BrCl als eigentliches Bromierungsmittel anzusehen. Die Bromierung von Bis-[trifluormethyl]-benzolen u. Chlorbis-[trifluormethyl]-benzolen geht schwieriger vonstatten u. erfordert Temp. von 125—200°. Das Br geht in die m-Stellung zu einer CF₃-Gruppe u. in die p- oder o-Stellung zu einem Cl-Atom. Dabei ist der lenkende Einfl. des Cl stärker als der Einfl. der CF₃-Gruppe. Wenn das Br die Möglichkeit hat, in p- oder o-Stellung zu einem Cl-Atom zu treten, bevorzugt es im allg. die p-Stellung.

Versuche: Ein mit Gaseinleitungsritze, Kühlschlange u. Rückflußkühler versehenes Pyrexrohr wurde mit 60 g SbCl₅ beschickt u. eine Lsg. von 52 g Br₂ in 361 g 4-Chlor-[trifluormethyl]-benzol langsam zugegeben, wobei die Temp. durch Kühlung auf 20° gehalten wurde. Sobald sich die heftige Anfangsrk. gemäßig hatte, wurde Cl₂ mit einer Geschwindigkeit von 1 Mol/Stde. eingeleitet. Wenn die tiefrote Farbe der Fl. in Hellorange übergegangen war, wurde das Reaktionsgemisch in W. gegossen, mit Wasserdampf dest., die organ. Schicht getrocknet u. fraktioniert. Neben 209 g unumgesetztem Ausgangsmaterial wurden 162 g 3-Brom-4-chlor-[trifluormethyl]-benzol erhalten, F. —22,5 bis —21,9°, Kp.₇₄₀ 191—192°; D.₄²⁵ 1,743; n_D²⁵ 1,496; (Umsetzung) 31,1%; (Ausbeute) 74,2%. — Auf ähnliche Weise: 5-Brom-2-chlor-[trifluormethyl]-benzol, F. —21,9 bis —20,5°, Kp.₇₄₀ 197—198°; D.₄²⁵ 1,752; n_D²⁵ 1,505, aus 2-Chlor-[trifluormethyl]-benzol; 26% bzw. 86%. — 4-Brom-3-chlor-[trifluormethyl]-benzol, F. —25,0 bis —22,8°, Kp.₇₄₀ 193—194°; D.₄²⁵ 1,748; n_D²⁵ 1,500, aus 3-Chlor-[trifluormethyl]-benzol; 42% bzw. 90%. — 2-Brom-5-chlor-[trifluormethyl]-benzol, F. 17,8—19,3°, Kp.₇₄₀ 195—196°; D.₄²⁵ 1,751; n_D²⁵ 1,504. — 5-Brom-2,4-dichlor-[trifluormethyl]-benzol, F. 8,0—9,4°, Kp.₇₄₀ 224—225°; D.₄²⁵ 1,845; n_D²⁵ 1,525, aus 2,4-Dichlor-[trifluormethyl]-benzol; 25% bzw. 74%. — 5-Brom-3,4-dichlor-[trifluormethyl]-benzol, F. —24,0 bis —20,8°, Kp.₇₄₀ 220—221°; D.₄²⁵ 1,836; n_D²⁵ 1,519, aus 3,4-Dichlor-[trifluormethyl]-benzol; 24% bzw. 94%. — Ein Autoklav wurde mit 214 g 1,4-Bis-[trifluormethyl]-benzol, 50 g SbCl₅ u. 80 g Br₂ beschickt, Cl₂ bis zu einem Druck von 11 at eingeleitet, 8 Stdn. unter Rühren auf 125° erhitzt (Druck 28 at), nach

Erkalten durch Alkalilauge abgegast, die M. auf Eis gegossen, das unumgesetzte Br₂ mit NaHCO₃ neutralisiert, die organ. Schicht mit Wasserdampf dest., getrocknet u. das unumgesetzte Ausgangsmaterial (73 g) bei n. Druck abdestilliert. Fraktionierung der entstandenen Prodd. unter vermindertem Druck ergab: 129 g *2-Brom-1.4-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. 4,5–5,0°, Kp.₇₅₁ 161,8°; D.₄²³ 1,741; n_D²³ 1,431; 44% bzw. 67%, u. 44,5 g *2.5-Dibrom-1.4-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. 72,0–72,5°, Kp.₄₀ 112,0°; 12% bzw. 18%. Bei Reaktionstemp. über 125° nimmt der Anfall an Dibromverb. auf Kosten der Monobromverb. zu. — Auf gleiche Weise: *5-Brom-1.3-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. —16,0 bis —15,5°, Kp.₇₃₀ 151,3°; D.₄²³ 1,715; n_D²⁵ 1,425, aus *1.3-Bis-[trifluormethyl]-benzol*; 70% bzw. 90%. — *4-Brom-1.2-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. —48,0 bis —47,0°, Kp.₄₀ 87,0°, D.₄²³ 1,759; n_D²⁵ 1,440, aus *1.2-Bis-[trifluormethyl]benzol*; 66% bzw. 87%. — *5-Brom-2-chlor-1.4-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. 45,0–45,3°, Kp.₇₅₀ 189,5°, aus *2-Chlor-1.4-bis-[trifluormethyl]-benzol*; 68% bzw. 83%. — *5-Brom-2-chlor-1.3-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. 20,5–20,9°, Kp.₇₄₈ 192,1°; D.₄²⁶ 1,815; n_D²⁵ 1,460, aus *2-Chlor-1.3-bis-[trifluormethyl]-benzol*; 82% bzw. 91%. — *1-Brom-2-chlor-3.5-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. —11,5 bis —11,0°, Kp.₇₄₃ 186,5°; D.₄²³ 1,825; n_D²⁵ 1,455, aus *4-Chlor-1.3-bis-[trifluormethyl]-benzol*; 45% bzw. 55%. — *2-Brom-3.4-dichlor-1.5-bis-[trifluormethyl]-benzol*, F. 40,0–40,5°, Kp.₁₀ 84,5°; D.₄²³ 1,707; n_D²⁵ 1,465, aus *1.2-Dichlor-3.4(3.5? D. Ref.)-bis-[trifluormethyl]-benzol*; 8% bzw. 21%. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1651–53. April 1950. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Dep. of Chem. u. Purdue Res. Found.)

FORCHE. 1010

Z. Buděšinský und J. Solín, *Über die Darstellung einiger neuer asymmetrischer Sulfone*. Vff. stellen entweder aus p-aminobenzolsulfinsäurem Na bzw. dem Acetylderiv. u. der entsprechenden Halogenverb. oder aus dieser u. p-Nitrothiophenol bei nachfolgender Oxydation [*4-Aminophenyl*]-butyl- (III), -myristyl- (IV), -oleyl- u. -4'.6'-dimethylpyrimidyl-(2')-sulfon (I) dar. Die Acetylverb. von I läßt sich mit verd. HCl oder NaOH in W. u. A. nicht desacetylieren, führt dabei vielmehr zu *2-Oxy-4.6-dimethylpyrimidin*, p-Acetylaminobenzolsulfinsäure (II) u. deren Spaltprodukten. — Gegenüber *Mycobacterium tuberculosis* zeigen die dargestellten Verbb. nur schwache Wirkung.

Versuche: *4-Acetylaminophenylbutylsulfon*, C₁₂H₁₇O₃NS, aus p-Acetylaminobenzolsulfinsäure (II), NaOH u. C₄H₉Br in A. durch 4std. Kochen u. Verdünnen mit W.; Ausbeute 51%; F. 105–106° (verd. A.). Desacetylierung mit halbverd. HCl führt zu *4-Aminophenylbutylsulfon* (III)-Hydrochlorid, Blättchen, F. 210–215°. III, C₁₀H₁₅O₂NS, F. 108–110° (50%ig. A.); unlösl. in H₂O. — *4-Nitrophenylbutylsulfid*, C₁₀H₁₃O₂NS, aus p-Nitrothiophenol-Na u. C₄H₉Br durch 2std. Erhitzen in A.-Bzl. (1:1) u. Eindampfen des Filtrats im Vakuum; Kp.₁₂ 192–195°. — Daraus durch Oxydation mit 30%ig. H₂O₂ in Eisessig + Acetanhydrid *4-Nitrophenylbutylsulfon*, C₁₀H₁₃O₄NS, Nadeln, F. 56–57° (verd. A.), das mit Fe + HCl in A. durch 3std. Kochen, Einengen des Filtrats, Alkalisieren mit NH₄OH, Eindampfen des Filtrats im Vakuum, Ausziehen mit alkoh. HCl u. Zugabe von NH₄OH zu III führt. III wird auch aus p-Aminobenzolsulfinsäure, C₆H₄Br u. NaOH in A. durch 3std. Kochen u. Waschen des erhaltenen Öls gewonnen. — *4-Aminophenylmyristylsulfon* (IV), C₂₀H₃₅O₂NS, aus 4-acetylaminobenzolsulfinsäurem Na u. Myristylchlorid in Butanol u. Glykol durch 7std. Kochen über die in heißem A. lösl., in W. unlösl. Acetylverb., F. 105–108° (A.), die mit 22%ig. HCl zum IV-Hydrochlorid desacetyliert wurde; F. 185–190° (Zers.). IV, F. 114–116° (A.). — *4-Aminophenyleylsulfon*, C₂₂H₄₁O₂NS, aus Oleylbromid, II u. 5nKOH durch 2std. Kochen in A., Eindunsten des Filtrats, Verdünnen mit W., Hydrolyse der Acetylverb. mit 5nHCl (Hydrochlorid, F. 192 bis 197°) u. Erhitzen mit NH₄OH; perlmutterglänzende Blättchen aus 90%ig. A., F. 92°. — *4-Acetylaminophenyl-4'.6'-dimethylpyrimidyl-(2')-sulfon*, C₁₄H₁₉O₃N₂S, aus II u. 2-Chlor-4.6-dimethylpyrimidin (V) durch ½std. Kochen mit A. + 5nNaOH; Ausbeute 90,1%; F. 260° (Zers.); unlösl. in W. u. den meisten organ. Lösungsmitteln, etwas lösl. in verd. CH₃COOH. Gibt bei dem Vers. der Desacetylierung mit Alkali oder Säure in der Wärme oder Kälte *2-Oxy-4.6-dimethylpyrimidin*. — *4-Aminophenyl-4'.6'-dimethylpyrimidyl-(2')-sulfon* (I), C₁₂H₁₃O₂N₂S, aus p-Aminobenzolsulfinsäure, 5nNaOH u. V in A. durch Erhitzen mit W. auf dem Wasserbad, Abfiltrieren u. mehrfache Wiederholung des Erhitzens; Ausbeute 63,9%; aus A., F. 262° (Zers.); wenig lösl. in H₂O. — *4-Nitrophenyl-4'.6'-dimethylpyrimidyl-(2')-sulfid*, C₁₂H₁₁O₂N₂S, aus p-Nitrothiophenol u. V durch kurzes Kochen u. tropfenweise Zugabe von 5nNaOH; Ausbeute 93,8%; F. 118–120° (A.); lösl. in Chlf., heißem A., wenig in Ae., unlösl. in heißem u. kaltem W., wenig in Essigsäure. — Daraus mit 30%ig. H₂O₂ in Eisessig + Acetanhydrid u. Eingießen in W. 69% *4-Nitrophenyl-4'.6'-dimethylpyrimidyl-(2')-sulfon*, C₁₂H₁₁O₄N₂S; aus A. Nadeln, F. 195 bis 197°; lösl. in Chlf., A., Aceton, unlösl. in Ae. u. Wasser. Die Verb. führt bei Red. mit Fe in alkod. HCl zu I. (Collect. Trav. chim. Tchecoslov. 14. 267–73. 1949. Prag, United Pharmaceutical Works (SPOFA), Res. and Control Inst.)

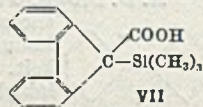
NITZSCHKE. 1040

James Cason und Guy Oren Dyke jr., Darstellung von 2,3-Dioxybenzoesäure. Bei der Darst. von 2,3-Dioxybenzoesäure (I) nach SCHMITT u. HABLE (1891) aus dem Di-Na-Salz von Brenzcatechin (II) u. CO₂, Monoumlagerung u. Decarboxylierung werden nur bei Anwendung von feuchtem II befriedigende Ausbeuten erzielt, das Prod. der Di-Umlagerung, 2,3-Dioxyterephthalsäure (III) entsteht dabei nicht. Mit scharf getrocknetem II erhalten Vf. bei 135° Brenzcatechin zurück, kein I u. wenig III. Die Bldg. von III erfolgt bei diesem Vers. schneller bei 210°. Da für die Salicylsäuredarst. nach KOLBE Feuchtheitsausschluß erforderlich ist, scheint es sich bei der Darst. von I um einen etwas anderen Reaktionsmechanismus als bei der KOLBESchen Synth. zu handeln.

Versuche: 2,3-Dioxybenzoesäure (I). Feuchtes II (aus Brenzcatechin u. 6nNaOH unter N₂) wird im Stahlautoklaven 40 Stdn. mit CO₂ unter 850 lbs./sq. in. auf 135° erhitzt, das Prod. in W. mit konz. HCl angesäuert u. etwa gebildete 2,3-Dioxyterephthalsäure (III) [F. 270° (Zers.)] abfiltriert; nach Einengen I, F. 203—205° nach Sintern bei 200°; Ausbeute 56%. Tabelle über Verss. bei verschied. Bedingungen vgl. Original. (J. Amer. chem. Soc. 72. 621—22. Jan. 1950. Berkeley, Calif., Univ., Chem. Labor.) HULDSCHINSKY. 1140

Frederick Kurzer, Reaktionen von Arylthioharnstoffen mit aromatischen Sulfonylchloriden. Die Rk. zwischen 1 Mol Arylthioharnstoff u. 2,5 Mol Sulfonylchlorid in Pyridin liefert annähernd 1 Mol Arylcyanamid u. 1 Mol S. Einige dieser Cyanamide reagieren weiter mit überschüssigem Sulfonylchlorid unter Bldg. von Arylsulfonylarylcyanamid. Ein Teil des Sulfonylchlorids wird in Disulfoxyd übergeführt. Aus Phenylthioharnstoff u. p-Toluolsulfonylchlorid entstehen so 65% Phenylcyanamid, 80% S, 25% p-Toluolsulfonylphenylcyanamid u. 25% Di-p-toluoldisulfoxyd. (Nature [London] 165. 817. 20/5. 1950. London, Univ., Royal Free Hosp. School of Med.) HILDEGARD BAGANZ. 1190

H. Gilman, R. A. Benkeser und G. E. Dunn, Die Reaktion von n-Butyllithium mit einigen siliciumorganischen Verbindungen. Verbb. vom Typ R₃COH, R₃N, R₃P u. R₃As (R = C₂H₅) werden beim Erwärmen mit n-Butyllithium (I) in Ae. im Kern metalliert während bei R₃Bi u. R₃Sn die C-Metallbindung gespalten wird (vgl. GILMAN u. Mitarbeiter, C. 1945. II. 469). Die Unters. werden auf siliciumorgan. Verbb. ähnlichen Baues übertragen. Triarylsilanole werden an der C-Si-Bindung gespalten, denn sie bilden nach Einw. von I u. nachfolgender Behandlung mit CO₂ Diaryl-n-butylsilanole u. Arylcarbonsäuren, während Alkyl-GRIGNARD- u. Aryl-Li-Verbb. die Si-C-Bindung nicht angreifen. Hexaphenyldisiloxan wird zunächst an der Si-O-Bindung gespalten unter Bldg. von Triphenyl-n-butylsilan (II) u. Triphenylsilanol (III). III wird dann, wie oben erwähnt, an der C-Si-Bindung weiterspalten in Diphenyl-n-butylsilanol (IV) u. C₆H₅Li. Verbb. vom Typ R₃Si wurden bisher in keinem Fall von I an der C-Si-Bindung angegriffen. Die im Fall des Trimethyl-9-fluorenylsilans (V) erhaltene Fluoren-9-carbonsäure (VI) (aus I, V u. CO₂) verdankt ihre Entstehung nicht der spaltenden Wrkg. von I, sondern der Instabilität der durch Metallierung in 9-Stellung u. CO₂-Anlagerung entstandenen Carbonsäure VII, die in VI u. Trimethylsilanol zerfällt. Metallierungen des aromat. Kerns fanden nur dann statt, wenn in diesem aktivierende Gruppen vorhanden waren.



Versuche: Triphenyl-n-butylsilan (II), C₂₂H₂₄Si, aus Triphenylchlorsilan (VIII) u. I in Ae., Kristalle aus absol. Methanol, F. 87,5—88°; 85% (Ausbeute); gab mit I keine Arylcarbonsäure. — Triäthyl-p-anisylsilan (XI), C₁₃H₂₂OSi, aus Triäthylchlorsilan u. p-Anisyllithium, Kp._{0,2} 103°, n_D²⁰ 1,5130, D.₂₀ 0,9487; 64%. — Trimethyl-1-naphthylsilan, C₁₃H₁₆Si, aus Trimethylchlorsilan (IX) u. α-Naphthyllithium, Kp._{0,2} 99°, n_D²⁰ 1,5810, D.₂₀ 0,9870; 70%; gab mit I keine Arylcarbonsäure. — Trimethyl-9-fluorenylsilan (V), C₁₆H₁₈Si, aus 9-Fluorenyllithium (aus Fluoren u. I) u. IX, Kristalle aus verd. A., F. 97,5—99,5°; 49%; gab mit I 9-Fluorencarbonsäure; 82%. — Triphenyl-2-thienylsilan (X), C₂₂H₁₈SSi, aus Thiophen, I u. VIII, Kristalle, F. 196—198°; 63%. — Diphenyl-p-tolylsilanol, C₁₅H₁₈OSi, aus Diphenyldichlorsilan u. p-Tolylolithium in Ae. bei —15 bis —20° u. nachfolgender Hydrolyse, Kristalle aus Bzn. (90—120°), F. 87—88°; 77%; gab mit I p-Tolylsäure u. Benzoesäure. — Diphenyl-n-butylsilanol (IV), C₁₆H₂₀OSi, durch Einw. von I auf III in Ae., Kp._{0,3} 165—166°, n_D²⁰ 1,5178, D.₂₀ 0,9700; 86%; daneben 76% Benzoesäure. Aus III u. n-Butyl-MgBr bzw. p-Tolyl-Li wurde keine Säure erhalten. — Triphenyl-[5-carboxyphenyl-(2)]-silan, C₂₃H₁₈O₂SSi, aus I, X u. CO₂, Kristalle aus verd. A., F. 188—190°; 45%. — Triäthyl-[4-methoxy-3-carboxyphenyl]-silan, aus I, XI u. CO₂, Kristalle, F. 52—56°; 47%; identifiziert als 2-Methoxy-5-brombenzoesäure. Aus Tri-p-tolylsilanol wurde mit I p-Tolylsäure, mit C₆H₅Li dagegen keine Säure erhalten. — Tetraphenylsilan, Trimethylphenylsilan, Triäthylphenylsilan u. Tetra-p-tolylsilan gaben mit I keine Säuren. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1689—91. April 1950. Ames, Io., State Coll., u. Lafayette, Ind., Purdue Univ., Chem. Labor.) GRALHEER. 1300

E. M. Filachione, J. H. Lengel und William P. Ratchford, *Darstellung von Arylacrylaten und -methacrylaten durch Pyrolyse der entsprechenden Acetoxyester*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit (J. Amer. chem. Soc. 66. [1944.] 494) wurden durch therm. Zers. der entsprechenden Acetoxyester einige neue Arylacrylate sowie Phenylmethacrylat dargestellt. Zur Gewinnung der Ester wurde Milchsäure über Acetoxypropionsäure in deren Säurechlorid übergeführt, mit einem Phenol umgesetzt u. aus dem gebildeten Arylacetoxypropionat durch therm. Zers. das Arylacrylat erhalten.

Versuche: *o-Allylphenol*, durch Umlagerung von Allylphenyläther (Kp.₁₃ 80 bis 84°; n_D²⁰ 1,5218) Kp.₁₈ 105—109°, n_D²⁰ 1,5450. — α -Acetoxypropionylchlorid (I), aus Milchsäure mit Acetanhydrid \rightarrow Acetoxypropionsäure + SOCl₂. — α -Acetoxyisobutyrylchlorid (II), durch Acetylierung von Oxyisobuttersäure u. Rk. mit SOCl₂. — Die Aryl- α -acetoxypropionate wurden aus I u. den Phenolen auf dem Dampfbad bis zur Beendigung der HCl-Entw. dargestellt. — *p*-Chlorphenyl- α -acetoxypropionat, C₁₁H₁₁O₄Cl, Kp.₂ 126°, F. 38—44°, D.₄²⁵ 1,2244, n_D²⁵ 1,4985; 95% (Ausbeute). — *m*-Tolyl- α -acetoxypropionat, Kp.₂ 115—118°, D.₄²⁵ 1,1042, n_D²⁵ 1,4855; 88%. — *o*-Allylphenyl- α -acetoxypropionat, in Pyridin-Bzl., Kp._{0,2} 105—110°, D.₄²⁰ 1,0585, n_D²⁰ 1,4975; 85%. — *p*-tert.-Butylphenyl- α -acetoxypropionat, Kp.₂ 142—144°, D.₂₀²⁰ 1,0585, n_D²⁰ 1,4860; 89%. — *p*-tert.-Amylphenyl- α -acetoxypropionat, Kp._{0,3} 133—135°, D.₄²⁸ 1,0516, n_D²⁸ 1,4865; 88%. — *p*-Cyclohexylphenyl- α -acetoxypropionat, Kp._{0,25} 160°, D.₄²⁵ 1,0848, n_D²⁵ 1,5035; 90%. — Phenyl- α -acetoxyisobutyryl, C₁₂H₁₄O₄, aus II u. Phenol während 4—5 Stdn. auf dem Dampfbad, Kp._{0,5} 82—86°, D.₄²⁰ 1,1110, n_D²⁰ 1,4850. — Die größte Ausbeute bei der therm. Zers. wurde bei 500—550° u. höchstens 10 Sek. Kontaktzeit erhalten. Die Prodd., deren Polymerisation die Zugabe von Hydrochinon bzw. Phenyl- β -naphthylamin verhinderte, wurden durch Vakuumdest. (CO₂-Atmosphäre) getrennt. *p*-Chlorphenylacrylat, C₆H₄O₂Cl, Kp.₁ 70°, D.₄²⁰ 1,2131, n_D²⁰ 1,5352; 77%. — *m*-Tolylacrylat, Kp._{1,5} 70,5°, D.₄²⁰ 1,0490, n_D²⁰ 1,5180; 59%. — *o*-Allylphenylacrylat, Kp._{0,55} 60—70°, D.₂₀²⁰ 1,0359, n_D²⁰ 1,5526; 76%. — *p*-tert.-Butylphenylacrylat, Kp._{0,35} 79—80°, F. 18—20°, D.₄²⁰ 1,0042, n_D²⁰ 1,5102; 80%; daneben entstand *p*-tert.-Butylstyrol, C₁₂H₁₆, Kp._{7,5} 83—86°, D.₄²⁰ 0,8972, n_D²⁰ 1,5193. — *p*-tert.-Amylphenylacrylat, Kp._{0,1} 76—83°, n_D²⁰ 1,5175. — *p*-Cyclohexylphenylacrylat, Kp._{0,2} 108—115°, F. 62—63° (PAe.). — Phenylmethacrylat, Kp._{0,2} 47—50°, D.₄²⁰ 1,0542, n_D²⁰ 1,5147. — Polymerisation der Arylacrylate führte zu harten Prodd., die zum Teil bei 65° erweichten. *o*-Allylphenylacrylat ergab ein unlösl. u. unschmelzbares Polymerisat mit Netzstruktur. (J. Amer. chem. Soc. 72. 839—41. Febr. 1950. Philadelphia, Pa., Eastern Reg. Res. Labor.)

KOCK. 1500

R. D. Brown, *Fulvalen*. Vf. berichtet über einige unerwartete Ergebnisse bei der



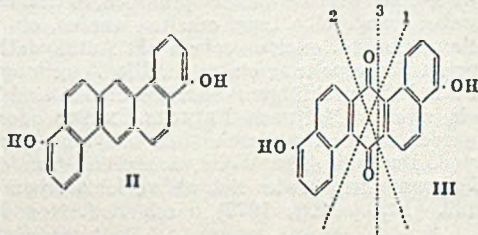
theoret. Betrachtung des bis jetzt unbekanntens Fulvalens (I). Die stat. Ladungsverteilung in dem Mol. gibt kein Bild der chem. Reaktionsfähigkeit. Außerdem spiegelt das klass. Formelbild I nicht die Reaktionsfähigkeit für Rkk., wie z. B. die Ozonolyse, wieder. (Nature [London] 165. 566—67. 8/4. 1950. Melbourne, Univ., Chem. Dep.) AMELUNG. 1810

Calvin N. Wolf und R. L. Shriner, *Die Nitrierung von Triphenylcarboniumsulfat*. Durch stufenweise Nitrierung von Triphenylcarboniumsalzen erhielt VORLÄNDER (vgl. Ber. dtsh. chem. Ges. 58. [1925.] 1895) nach Hydrolyse Carbinole, deren Analyse annähernd auf das Vorhandensein von Mononitro-, Dinitro- u. Trinitroderivv. hinwies. Diese Prodd. konnten nicht in reinem Zustand erhalten werden u. waren auch nicht in die entsprechenden Nitrobenzoesäuren überführbar. Durch Red. entstanden keine Fuchsinfarbstoffe, woraus geschlossen wurde, daß die Nitrogruppe nicht die *p*-Stellung besetzt. — Vf. untersuchten die Mononitrierung des Triphenylcarboniumsulfates (I) u. fanden als günstigste Bedingung Umsatz von I mit rauchender HNO₃ bei 25° in konz. H₂SO₄ als Lösungsmittel. Nach Verdünnen mit W. u. Neutralisieren wurde ein Gemisch von Carbinolen erhalten, aus dem sich durch Red. nach KOVACHE (vgl. Ann. chim. phys. [9] 10. [1918.] 201) mit HCOOH/HCOONa in 15,4% ig. Ausbeute *m*-Nitrotriphenylmethan (II) vom F. 91—92° isolieren ließ. — Es konnten keine weiteren Isomeren erhalten werden, Mischschmelzpunkte von *o*- u. *p*-Nitrotriphenylmethan mit II ergaben Depression. Vf. schließen daraus, daß dem Triphenylmethylkation eine nach der meta-Stellung dirigierende Kraft eigen ist u. sehen auch für VORLÄNDERS Trinitrotriphenylcarbinol die meta-Struktur als gegeben an. — Zur Nitrierung von Triphenylcarboniumsulfat (I) wird das Triphenylcarbinol in konz. H₂SO₄ mit rauchender HNO₃ (D. 1,50) bei 25° 24 Stdn. stehengelassen. Nach Verdünnen mit W. u. Neutralisation mit konz. Ammoniak wird der Nd. gewaschen u. getrocknet. Das Rohprod. wird 8 Stdn. mit 98% ig. Ameisensäure unter Zusatz von Na-Formiat am Rückfluß gekocht u. danach 2 Stdn. bei 25° stehengelassen. Abgeschiedenes Öl wird in Bzl. aufgenommen u. mit Na₂CO₃-Lsg. u. W. gewaschen. Dest. im Vakuum liefert hellgelbe Kristalle von *m*-Nitrotriphenylmethan, Kp._{0,35} 170—180°;

nach Umkrist. aus „Skellysolve B“, F. 90—91°. (J. org. Chemistry 15. 367—69. März 1950. Iowa City, Univ., Iowa.) KÜHNEL 2210

J. Kenyon und E. M. Thain, Isomerisierung von Dianisylcarbinylnitrit zu Dianisylnitromelhan. Die Isomerisierung von Dianisylcarbinylnitrit (I) zu Dianisylnitromelhan (II) erfolgte durch Aufbewahren von frisch aus Dianisylcarbinol u. Nitrosylchlorid dargestelltem I bei 0° in Eisessig mit einer Spur HCl während 12 Stdn. u. wurde durch Red. des erhaltenen II mittels Sn u. HCl zu Dianisylmethylamin (III) u. dessen Benzoylierung (F. 173—174°) nachgewiesen. Frisch dargestelltes I ergab bei sofortiger oder nach Erhitzen in Chloroformlsg. auf 100° erfolgter Red. kein II. Die Reaktionsbedingungen wurden in Analogie der Sulfit-Sulfon-Isomerisation so gewählt, daß die Bldg. von Carbenium- u. Nitritionen begünstigt u. die freier Radikale vermieden werden sollte. (Nature [London] 165. 400—01. London, Battersea Polytechnic, Chem. Dep.) DU MONT 2220

William G. Dauben und Masato Tanabe, Die Synthese des 5-Oxy-1,2-naphthalsäureanhydrid. CARON u. FIESER (J. Amer. chem. Soc. 62. [1940.] 2681) fanden, daß das carcinogene 1,2;5,6-Dibenzantracen (I) im Körper von Mäusen u. Ratten in 4',8'-Dioxydibenzantracen (II) übergeht u. beobachteten, daß das Diacetat von II bei der Oxydation zum entsprechenden 9,10-Chinon (III) u. nachfolgender Alkalischemelze 5-Oxynaphthoesäure-(2) ergibt (Spaltung 1). Die weniger wahrscheinliche Spaltung 2 hätte 5-Oxynaphthoesäure-(1) liefern müssen. HEIDELBERGER (private Mitt.) fand, daß keine der beiden Säuren mit dem sauren Umwandlungsprod. von I ident. ist. Durch unsymm. Spaltung (3) von III oder Oxydation einer Molekülhälfte von II könnte 5-Oxynaphthalsäure-(1,2)-anhydrid (IV) gebildet werden. Vff. haben IV auf folgendem Wege synthetisiert: γ -[o-Methoxyphenyl]-buttersäure ließ sich leicht gewinnen durch Umsetzung der Cd-Verb. des o-Bromanisols mit β -Carbomethoxypropionylchlorid u. nachfolgender Red. des entstandenen β -[o-Methoxybenzoyl]-propionsäureäthylesters mit Hydrazinhydrat u. Alkalilauge. Durch Kondensation von γ -[o-Methoxyphenyl]-buttersäureäthylester mit Oxalsäure-diäthylester in Ggw. von K-Äthylat u. Cyclisierung des Reaktionsprod. mit H₂SO₄ bei 20—25° erhält man 5-Methoxy-3,4-dihydronaphthalsäure-(1,2)-anhydrid, aus dem durch Erhitzen mit S u. nachfolgender Entmethylierung mit HBr IV resultiert. Das neue Anhydrid ist ähnlich wie das saure Umwandlungsprod. von I unlösl. in W., aber lösl. in 50n NaHCO₃-Lösung.

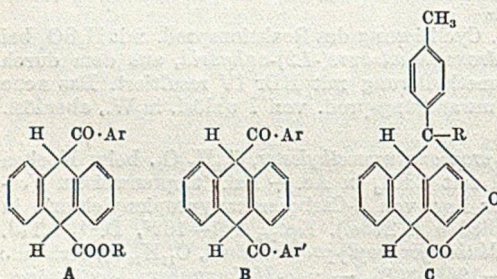


Versuche: β -[o-Methoxybenzoyl]-propionsäuremethylester, C₁₂H₁₄O₄, beim Kochen der GRIGNARD-Verb. aus o-Bromanisol mit CdCl₂ in Ae. + Bzl., tropfenweisem Versetzen des Reaktionsgemisches mit einer Lsg. von β -Carbomethoxypropionylchlorid in Bzl. u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden (1 Stde.), Kp.₁₅ 161—162°, D.₄²⁰ 1,178, n_D²⁷ 1,5311; 42,7% (Ausbeute). — β -[o-Methoxybenzoyl]-propionsäure, C₁₁H₁₂O₄, Kristalle aus Ligroin, F. 95,6—96,6°, Kp._{0,5} 195—196°; 86%. — γ -[o-Methoxyphenyl]-buttersäure, beim Erhitzen von vorst. Ester mit 85% ig. Hydrazinhydrat u. KOH in Diäthylenglykol auf 150°, Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 200° u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsprod. mit Dimethylsulfat u. wss. NaOH oder, weniger gut, bei der Red. des Na-Salzes der β -[o-Methoxybenzoyl]-propionsäure mit H₂ bei Ggw. von Kupferchromit (58%), Kp._{0,1} 131—132°, n_D²⁷ 1,5265; 65,3%; p-Phenylphenacyl-ester, C₂₅H₂₄O₄, F. 88—89°; Äthylester, C₁₅H₁₆O₄, aus vorst. Säure beim Erhitzen mit A. u. Naphthalinsulfonsäure-(2) in Bzl., Kp._{0,2} 101—102°, n_D²⁹ 1,4998; 82,1%. — α -Äthoxalyl- γ -[o-methoxyphenyl]-buttersäureäthylester, durch tropfenweise Zugabe von vorst. Äthylester zu einer mit Oxalsäure-diäthylester versetzten Suspension von K-Äthylat in Ae. u. nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemisches (12 Stdn.), zähes Öl. — 5-Methoxy-3,4-dihydronaphthalsäure-(1,2)-anhydrid, C₁₃H₁₀O₄, beim Aufbewahren von vorst. Verb. mit konz. H₂SO₄ bei 20—25°, Kristalle aus Bzl. + Ligroin, F. 169—170°; 36%. — 5-Methoxynaphthalsäure-(1,2)-anhydrid, C₁₃H₈O₄, aus vorst. Verb. beim Erhitzen mit S auf 230—235° (30 Min.), gelbe Kristalle aus Bzl., F. 228—229°, sublimierbar; 80%. — 5-Oxynaphthalsäure-(1,2)-anhydrid (IV), aus vorst. Verb. beim Kochen mit 48% ig. HBr in Eisessig, Kristalle aus W., F. 271 bis 272°, sublimierbar; 47%. — 5-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalsäure-(1,2)-anhydrid, C₁₃H₁₂O₄, aus vorst. Verb. bei der Hydrierung bei Ggw. von PtO₂ in Eisessig, gelbe Kristalle aus Bzl. + Ligroin, F. 144—146°; sublimiert im Vakuum. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2877—79. Aug. 1949. Berkeley, Calif., Univ., Dep. of Chem. and Radiation Labor.) HILLGER 2700

John H. Gorvin, *Der Dimorphismus des 3-Acenaphthalenaldehyds*. Der von HINKEL, AYLING u. BEYNON (J. chem. Soc. [London] 1936. 344) durch GATTERMANN-Synth. dargestellte 3-Acenaphthalenaldehyd (F. 87°) geht beim Filtrieren durch aktiviertes Al₂O₃ in Pae.-Lsg. in die von FIESER u. JONES (C. 1943. II. 1872) mittels N-Methylformanilid u. POCl₃ erhaltene Form (F. 107,4—108°) über. Es handelt sich um einen Fall von Dimorphismus, bei dem die metastabile Form durch Spuren teeriger Verunreinigungen weitgehend stabilisiert wird. (J. chem. Soc. [London] 1950. 407—08. Jan. London NW 1, Wellcome Laborr. of tropical Med.) K. FABER. 2750

Jean Rigaudy, *Ketosäuren und Diketone des meso-Dihydroanthracens*. Vf. untersucht das Verh. von 9.10-Dihydroanthracendicarbonsäure-(9.10) (II) bzw. deren Anhydrid (I) sowie deren Monomethyl- bzw. -äthylesterchlorid (III a u. b) gegenüber aromat. KW-stoffen in Ggw. von AlCl₃. Die n. Prodd. der FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. konnten nur bei Anwendung solcher KW-stoffe in befriedigender Ausbeute erhalten werden, die durch Einführung von Alkyl- oder Alkoxy substituenten aktiviert sind; III a u. III b eignen sich wegen ihrer größeren Reaktionsfähigkeit besser als I für die Kondensationen. Mit *p*-Xylol, bei dem die Kondensation in *o*-Stellung zu einer CH₃-Gruppe vor sich gehen muß, waren die Ausbeuten infolge ster. Hinderung geringer als bei den anderen reaktionsfähigen aromat. KW-stoffen, bei denen *p*-Substitution eintritt, wie für *Toluol* u. *Anisol* bewiesen wurde. Während sich I u. III a u. b mit Bzl. nicht kondensieren ließen, konnten die entsprechenden Reaktionsprodd. unter Verwendung von *Phenylzinkchlorid* erhalten werden. Die aus der Rk. von III a u. b mit aromat. KW-stoffen resultierenden Ketoester (A) erwiesen sich als sehr alkaliempfindlich, es tritt schon in der Kälte Lsg. in alkoh. Alkali ein, wobei orangefarbene Lsgg. erhalten werden, ein Zeichen für eine Enolisierung. Die Enolisierungsprodd. erleiden sehr leicht Autoxydation; beim Arbeiten im Vakuum kann dagegen Säurespaltung eintreten. Die Verseifung der Ketoester läßt sich dagegen gut mit konz. HCl durchführen, die freien Säuren sind in ihre Chloride überführbar, die ihrerseits ein zweites Mal nach FRIEDEL-CRAFTS oder besser mit Organozinkverb. umgesetzt werden können, wodurch auch unsymm. meso-Dihydroanthracendiketone (B) erhältlich sind. Das auf diese Weise, ausgehend von cis-II erhaltene cis-9.10-Dibenzoyl-9.10-dihydroanthracen erwies sich als verschied. von dem nach COOK (J. chem. Soc. [London] 129. [1926.] 1282, 1677) durch Red. von Dibenzoylanthracen dargestellten Prodd.,

weswegen Vf. letzterem die trans-Form zuschreibt. — Bei den im Arylkern in *p*-Stellung mit CH₃ substituierten Ketosäuren A bzw. Diketonen B wurde in alkal. Lsg. eine Isomerisierung beobachtet, die wahrscheinlich nicht auf einer Umlagerung der cis- in die trans-Form beruht, sondern für die Vf. die Bldg. eines tautomeren cycl. Isomeren (C) annimmt. Die bei dem Vers. der Umsetzung von I, III a oder III b mit Bzl. in Ggw. von AlCl₃ beobachtete Zers. war Veranlassung für eine genauere Unters. des Abbaues von II u. ihren Derivaten. cis-u. trans-II sowie I sind ziemlich beständig u. zers. sich erst bei längerem Erhitzen, aus I werden dabei 9-Anthracencarbonsäure (X) u. durch weitere Decarboxylierung Anthracen erhalten, aus III a entsteht beim F. X-Methylester, in gleicher Weise zers. sich die Chloride der Ketosäuren A unter Entw. von CO u. HCl — auf diese Weise konnte das bisher noch nicht bekannte *Anthratoluon* dargestellt werden —, das intermediäre Prod. D kann aber auch unter Abspaltung von ArCOCl Anthracen bilden. Von AlCl₃ in dem nicht kondensierbaren CS₂ als Lösungsm. werden cis-u. trans-II nicht angegriffen, während sich I u. III a in gleicher Weise wie beim Erhitzen zers., in Ggw. von Bzl., dessen Reaktivität zur n. Kondensation nach FRIEDEL-CRAFTS nicht ausreicht, werden dagegen die entsprechenden 9.10-Dihydroderiv. erhalten. In die Unters. wurden auch 9.10-Dihydroanthracencarbonsäure-(9)-chlorid u. die Dichloride von cis-u. trans-II einbezogen. — Die große Neigung der 9.10-Dihydroanthracenderiv., in den aromat. Zustand des Anthracens zurückzukehren, zeigt sich in der leichten Dehydrierbarkeit durch SOCl₂, weswegen bei der Darst. der Säurechloride längeres Erhitzen vermieden werden muß.



genauere Unters. des Abbaues von II u. ihren Derivaten. cis-u. trans-II sowie I sind ziemlich beständig u. zers. sich erst bei längerem Erhitzen, aus I werden dabei 9-Anthracencarbonsäure (X) u. durch weitere Decarboxylierung Anthracen erhalten, aus III a entsteht beim F. X-Methylester, in gleicher Weise zers. sich die Chloride der Ketosäuren A unter Entw. von CO u. HCl — auf diese Weise konnte das bisher noch nicht bekannte *Anthratoluon* dargestellt werden —, das intermediäre Prod. D kann aber auch unter Abspaltung von ArCOCl Anthracen bilden. Von AlCl₃ in dem nicht kondensierbaren CS₂ als Lösungsm. werden cis-u. trans-II nicht angegriffen, während sich I u. III a in gleicher Weise wie beim Erhitzen zers., in Ggw. von Bzl., dessen Reaktivität zur n. Kondensation nach FRIEDEL-CRAFTS nicht ausreicht, werden dagegen die entsprechenden 9.10-Dihydroderiv. erhalten. In die Unters. wurden auch 9.10-Dihydroanthracencarbonsäure-(9)-chlorid u. die Dichloride von cis-u. trans-II einbezogen. — Die große Neigung der 9.10-Dihydroanthracenderiv., in den aromat. Zustand des Anthracens zurückzukehren, zeigt sich in der leichten Dehydrierbarkeit durch SOCl₂, weswegen bei der Darst. der Säurechloride längeres Erhitzen vermieden werden muß.

Versuche: 9.10-Dihydroanthracendicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (I) zers. sich bei der Behandlung mit AlCl₃ in Bzl. unter Entw. von CO u. etwas CO₂, aus dem Rückstand wurden 9.10-Dihydroanthracencarbonsäure-(9)-(IV), C₁₅H₁₂O₂, F. 206—207°; 55%

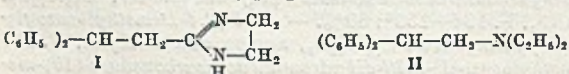
(Ausbeute), u. etwas Anthracen, F. 214°, isoliert. — *cis-9.10-Dihydroanthracendicarbonsäure-(9.10)-monomethylester*, C₁₇H₁₄O₄, aus I in CH₃OH in Ggw. von Pyridin u. Isolierung mittels 10% ig. Sodalslg., F. 178—179° (Bzl.). — *cis-9.10-Dihydroanthracendicarbonsäure-(9.10)-monomethylesterchlorid (IIIa)*, C₁₇H₁₃O₃Cl, aus vorst. Verb. mit SOCl₂, F. 117 bis 118° (Zers.). — *cis-9.10-Dihydroanthracendicarbonsäure-(9.10)-monoäthylester*, C₁₈H₁₆O₄, aus I in A., F. 151—152°. — *cis-9.10-Dihydroanthracendicarbonsäure-(9.10)-monoäthylesterchlorid (IIIb)*, C₁₈H₁₅O₃Cl, F. 100—101° (Zers.). — IIIa zers. sich in Bzl. in Ggw. von AlCl₃ unter CO-Entw. zu 2 nicht identifizierten Prodd., F. 176—177° u. F. 159—160° u. IV-Methylester, C₁₈H₁₄O₂, F. 90°. Durch 6std. Kochen von IIIa mit SnCl₄ in Bzl. wird Anthracencarbonsäure-(9)-methylester (X-Methylester), C₁₆H₁₂O₂, F. 113°, erhalten. — *cis-9-p-Toluyll-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10) (V)*, C₂₃H₁₈O₃, aus I u. Toluol in Ggw. von AlCl₃ während 15 Min. in der Kälte als unreines Prod., F. 240°; 20—25%, daneben entstand IV-Methylester, C₂₂H₂₀O₃, aus IIIa u. Toluol in Ggw. von AlCl₃ unterhalb — 10°, aus A. Kristalle, F. 170—171°; 82%; oder aus IIIa u. p-Tolylzinkchlorid (aus ZnCl₂ u. p-Tolyl-MgBr in Ae.) im Vakuum, 40%; gibt durch Verseifung mit HCl (D. 1,18) reine V, aus Bzl., F. 251—252°. Äthylester, C₂₄H₂₂O₃, aus IIIb u. Toluol in Ggw. von AlCl₃, F. 107—108°; 50%. V wird von konz. H₂SO₄ zu p-Toluylsäure, F. 176—177°, u. sulfonierten Anthracenderivv. zersetzt. In n. methylalkoh. KOH zers. sich V zu IV u. p-Toluylsäure, während in Ggw. von O₂ neben letzterer Anthrachinon entsteht. — *cis-9-Benzoyl-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10) (XI)*, C₂₂H₁₆O₃, aus I u. Phenylzinkchlorid (VI) in Toluol während 40 Min. bei 100—110° u. Isolierung aus dem unlösl. Reaktionsprod. mit 10% ig. NaHCO₃-Lsg., F. 198—199°; 40%. Methylester, C₂₃H₁₈O₃, aus IIIa u. VI in Toluol im Vakuum, F. 128—129°; 60—70%; gibt bei der Verseifung mit HCl die freie Säure; 89%. Äthylester, C₂₄H₂₀O₃, aus IIIb u. VI, F. 122—123°; 80%. XI zers. sich in alkal. Lsg. im Vakuum zu IV u. Benzoessäure, in Ggw. von O₂ entsteht neben letzterer Anthrachinon, F. 282—283°. — *cis-9-p-Anisoyl-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)*, C₂₃H₁₈O₄, durch Kondensation von IIIa bzw. IIIb mit Anisol in Ggw. von AlCl₃ zum Methylester (C₂₂H₂₀O₄, F. 162—163°; 95%) bzw. Äthylester (C₂₃H₂₂O₄, F. 138—139°; 85%) u. Hydrolyse mit HCl, F. 236° (Bzl.), gibt bei der Autoxydation in nNaOH Anthrachinon u. p-Anissäure. — *cis-9-[3.4-Dimethylbenzoyl]-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-methylester*, C₂₅H₂₂O₃, aus IIIa u. o-Xylol in Ggw. von AlCl₃, F. 154—155°; 80%. — *cis-9-[2.4-Dimethylbenzoyl]-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-methylester*, C₂₅H₂₂O₃, analog aus m-Xylol, F. 157 bis 158°; 80%. — *cis-9-[2.5-Dimethylbenzoyl]-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-methylester*, C₂₅H₂₂O₃, analog aus p-Xylol, F. 137—138°; 40%. — *cis-9-[3.4-Dimethoxybenzoyl]-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-methylester*, C₂₅H₂₂O₅, aus IIIa u. o-Dimethoxybenzol in Ggw. von AlCl₃, F. 183—184°; 85%. — *cis-9-[2.4-Dimethoxybenzoyl]-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-methylester*, C₂₅H₂₂O₅, analog aus m-Dimethoxybenzol, F. 200—201°; 85%. — *cis-9-[2.5-Dimethoxybenzoyl]-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-methylester*, C₂₅H₂₂O₅, analog aus p-Dimethoxybenzol, F. 173—174°; 85%. — *cis-9-Benzoyl-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-chlorid (VII)*, C₂₂H₁₅O₃Cl, aus der Säure mit SOCl₂ während 4—5 Min. bei 70—80°, aus Bzl. Kristalle, F. 157—158° (Zers.); 95%. — *cis-9-p-Toluyll-9.10-dihydroanthracencarbonsäure-(10)-chlorid (VIII)*, C₂₃H₁₇O₃Cl, analog, aus Bzl. Kristalle, F. 172—173° (Zers.). — *cis-9-Benzoyl-10-p-anisoyl-9.10-dihydroanthracen*, C₂₀H₂₂O₃, aus VII u. Anisol in Ggw. von AlCl₃ während 1½ Std., aus Bzl. α-Form, F. 158—159° → β-Form, F. 170—171°, aus A. β-Form. — *cis-9-p-Toluyll-10-anisoyl-9.10-dihydroanthracen (IX)*, C₃₀H₂₄O₃, analog aus VIII, aus A. Kristalle, F. 185—186°; 70—75%. — *cis-9.10-Dibenzoyl-9.10-dihydroanthracen*, C₂₈H₂₂O₂, aus VII u. VI, aus A., F. 170—171°. — *cis-9-Benzoyl-10-p-toluyll-9.10-dihydroanthracen*, C₂₉H₂₂O₂, aus VIII u. VI, F. 178—179° (A.). — *Isomeres von V*, C₂₃H₁₈O₃, durch Schütteln von V in nNaOH während 15 Min., F. 209—210°, geht durch Erhitzen auf 150° wieder in V über. Das Chlorid konnte nicht rein erhalten werden, das dargestellte Gemisch ergibt mit CH₃OH einen Methyläther (C₂₄H₂₀O₃, aus CH₃OH, F. 139—140°) u. liefert durch Kondensation mit Anisol in Ggw. von AlCl₃ ein Isomeres von IX, C₃₀H₂₄O₃, F. 261—262° (Bzl.); 40%, das auch durch Isomerisierung von IX mit methylalkoh. KOH erhalten wurde; 95%. — Die therm. Zers. von I sowie die Zers. in Ggw. von AlCl₃ in CS₂ lieferte 9-Anthracencarbonsäure (X), C₁₆H₁₀O₂, F. 214° (Zers.), u. Anthracen unter Entw. von CO u. CO₂, deren Mengen bestimmt wurden. — Das bei der therm. Zers. von cis-II (F. 283°) u. trans-II (F. 380°) frei werdende CO₂ wurde bestimmt, gegen AlCl₃ waren beide Säuren beständig. — IIIa lieferte bei der therm. Zers. u. in Ggw. von AlCl₃ X-Methylester, F. 111—113°. — Aus VII wurden bei der therm. Zers. Anthracen (25—30%) u. Anthraphenon, C₂₁H₁₄O, aus CH₃COOH gelbe Kristalle, F. 147—148°, erhalten; bei der Zers. mit AlCl₃ wurde daneben noch 9.10-Dibenzoylanthracen isoliert. — Anthratoluen (9-p-Toluyllanthracen), C₂₂H₁₆O, wie vorst. aus VIII, aus CH₃COOH blaßgelbe Kristalle, F. 191—192°; in Ggw. von AlCl₃ entstand daneben noch eine unbekannte Verb., F. 280°. Mit SnCl₄ ist die Zersetzungs-

geschwindigkeit wesentlich geringer. — Die Zers. von *9.10-Dihydroanthracencarbonsäure* (*9*)-chlorid (F. 57—58° unter Zers.) mit AlCl₃ in CS₂ lieferte Anthracen. Aus *cis*- u. *trans*-II-Dichlorid wurde X mit 85—95% Ausbeute erhalten. TiCl₄ wirkte wie AlCl₃, SnCl₄ sehr viel schwächer. — Die dehydrierende Wrk. von SOCl₂ bei längerer Einw. wird an folgenden Beispielen gezeigt: *cis*-II-Monomethylester → Gemisch von *9.10-Anthracendicarbon-säuremonomethylesterchlorid* u. -dichlorid, aus dem mit CH₃OH der Dimethylester, F. 180 bis 181°, entsteht. XI → *9-Benzoylanthracencarbonsäure*-(10), C₂₂H₁₄O₃, aus CH₃COOH gelbe Kristalle, F. 218—219° (Zers.). — V → *9-p-Toluylanthracencarbonsäure*-(10), C₂₃H₁₆O₃, aus CH₃COOH gelbe Kristalle, F. 240—241° (Zers.); 75%. — *Dihydroanthra-phenon* (COOK, l. c.) zers. sich in n. methylalkoh. KOH in Ggw. von O₂ ziemlich quantitativ zu Anthrachinon u. Benzoesäure. (Ann. Chimie [12] 5. 398—452. Mai/Juni 1950. École Supérieure des Physique et Chim. Industr.) SPAETH. 2800

Vaughn W. Floutz, Die Reaktion von 2-Thienylmagnesiumbromid mit Chloral und Butylchloral. Im Gegensatz zu der Beobachtung, daß Chloral u. Butylchloral mit GRIGNARD-Reagenzien in anormaler Weise unter Bldg. von prim. Alkoholen u. Oxydations-prodd. der GRIGNARD-Verbb. reagieren (DEAN, WOLF, J. Amer. chem. Soc. 58. [1936.] 332; FLOUTZ, C. 1948. I. 1103), wurde gefunden, daß die Umsetzung der beiden Chlorale mit Thienyl-(2)-MgBr n. verläuft unter Bldg. der erwarteten sek. Alkohole.

Versuche: *Trichlormethyl-[thienyl-(2)]-carbinol*, C₆H₅OCl₃S, aus Thienyl-(2)-MgBr u. Chloral in absol. Ae. unter N₂, Öl, Kp.₁₀ 140—142°; färbt sich beim Aufbewahren grün; 62% (Ausbeute). *Acetat*, C₆H₅O₂Cl₃S, Kristalle aus A., F. 63,5°; 87%; *Benzoat*, Kristalle aus A., F. 74,5°, Kp.₃ 175—177°. — *2.2.3-Trichlor-1-[thienyl-(2)]-butanol*-(1), C₈H₉OCl₃S, analog vorst. Verb., Öl, Kp.₄ 152—155°; färbt sich beim Aufbewahren gelb; 74%; *Acetat*, C₁₀H₁₁O₂Cl₃S, hellgelbe zähe Fl., Kp.₃ 138—142°; 88%; *Benzoat*, C₁₆H₁₃O₂Cl₃S, Kristalle aus A., F. 102°, Kp.₁ 188—191°; 60%. (J. Amer. chem. Soc. 71. 2859—60. Aug. 1949. Akron, O., Univ., Knight Chem. Labor.) HILLGER. 3071

J. O. Jilek und M. Protiva, Einige Amidine und Dihydroglyoxaline der 1.1-Diphenyl-äthan- und 1.1-Diphenylpropanreihe. In Hinblick auf die bekannte Ähnlichkeit der pharmakol. Eigg. von Dialkyl-äthylaminen u. 2-Methyl-dihydroglyoxalinen (z. B. Antergan u. Antistin) stellten Vff.



2-[2.2-Diphenyläthyl] 4.5-dihydroglyoxalin (I) als Glyoxalin-Analoges zum *Aspasan* (II) her. Unter verschied. ähnlich gebauten Amidinen u. niederen Homologen von I hatte nur *β,β-Diphenylpropionamidin* als Chlorhydrat eine ziemlich starke Antihistaminwirkung.

Versuche (alle FF. korr., Ausbeuten in Klammern): *β,β-Diphenylpropionitril* (III), aus *α-Cyan-β,β-diphenylpropionsäure* nach KOHLER u. REIMER (J. Amer. chem. Soc. 33. [1905.] 338) Kristalle aus A. + PAe., F. 88,5 (72%) — *β,β-Diphenylpropionsäureiminoäthylätherchlorhydrat* (IV), aus III mit absol. A. + HCl in Chlf. in 10 Tagen bei 20°, F. 128° (fast 100%). — 2-[2.2-Diphenyläthyl]-4.5-dihydroglyoxalin (I), C₁₇H₁₈N₂ aus IV u. Äthylendiamin in sd. absol. A. in 7 Stdn. oder aus III u. 2-Aminoäthylammonium-p-toluolsulfonat (F. 122—124°) bei 200° in 3 Stdn., nach alkal. Hydrolyse des zunächst gebildeten *p-Toluolsulfonates* (C₂H₄O₃N₂S, F. 170—174°; 92%) Kristalle aus 50% ig. A., F. 101°. *Chlorhydrat*, C₁₇H₁₉N₂Cl·H₂O, Kristalle aus Aceton, F. 88—90°. *Pikrat*, C₂₃H₂₁O₇N₅, Kristalle aus A., F. 168—170°. — *β,β-Diphenylpropionsäureäthylester*, aus III mit A. + H₂SO₄, 3 Stdn. Rückfluß, Öl, Kp._{0,25} 138—141°. — *N-[2-Aminoäthyl]-β,β-diphenylpropionsäureamid*, „*β,β-Diphenylpropiono-2-aminoäthylamid*“, C₁₇H₂₀ON₂, aus vorst. Verb. u. Äthylendiamin im Rohr in 18 Stdn. bei 210—230°, Prismen aus Bzl., F. 112°. *Chlorhydrat*, Kristalle aus A., F. 214—215°. — *β,β-Diphenylpropionamidin*, aus IV u. absol. alkoh. NH₃ in 13 Stdn. bei 20°, Öl. *Pikrat*, C₂₁H₁₉O₇N₅, Kristalle aus absol. A., F. 209—209,5°. — *N,N-Dimethyl-β,β-diphenylpropionamidinchlorhydrat*, C₁₇H₂₁N₂Cl, aus IV mit 18% ig. alkoh. NH(CH₃)₂ in 24 Stdn. bei 20°; F. 249°. — *N,N-Pentamethylen-β,β-diphenylpropionamidinchlorhydrat*, C₂₀H₂₅N₂Cl, aus IV u. Piperidin in A. in 12 Stdn. bei 20°, F. 250°. — *Diphenylacetiminoäthylätherchlorhydrat*, aus Diphenylacetnitril (V, F. 74°) u. alkoh. HCl. — *Diphenylacetamidin*, aus vorst. Verb. mit alkoh. NH₃ oder aus V u. NH₄SCN in 5 Stdn. bei 180°, F. 95—97°. *Pikrat*, C₂₀H₁₇O₇N₅, Kristalle aus A., F. 224 bis 225°. — *2-Benzhydryl-4.5-dihydroglyoxalin*, aus V u. 2-Aminoäthylammonium-p-toluolsulfonat in 3 Stdn. bei 200—210°, Kristalle aus Aceton, F. 133—135°. *Pikrat*, C₂₂H₁₅O₇N₅, Kristalle aus A., F. 184,5. *Chlorhydrat*, C₆H₁₇N₂Cl, Kristalle aus A. + Ae., F. 180 bis 182°. (J. chem. Soc. [London] 1950. 188—90. Jan. Prag, United Pharmac. Works, Res. and Control Inst. of Spofa.) K. FABER. 3102

Josef Schmitt, *Oxalester-Kondensationen*. 1. Mitt. *Die fortgesetzte Kondensation des Oxalesters mit Aceton*. Die fortgesetzte, gemischte Kondensation des Oxalesters mit zwei verschiedenen Ketonen. VI. setzt die von CLAISEN begonnene Kondensation von Oxalester mit Aceton fort, um höhere bzw. cycl. Kondensationsprodd. zu erhalten. Verwendung von Bzl. statt A. oder Ae. als Lösungsm. u. Na als Kondensationsmittel in allen Fällen erlaubt stufenweise Kondensation u. damit Darst. u. leichte Isolierung gemischt aromat. aliph. Polyketone. Da aromat. bzw. ungesätt. Ketone schneller mit Oxalester reagieren, muß bei gemischten Prodd. zuerst die aliph. Komponente in der Kälte kondensiert werden, das aromat. Keton wird dann bei 100° mit dem Zwischenprod. zur Rk. gebracht. Es wird die Darst. verschied. neuer Kondensationsprodd. sowie ihre Cyclisierung zu γ -Pyronderiv. beschrieben u. eine vergleichende Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsstufen gegeben.

Versuche: 1.3.5.6.8-Pentaoxononancarbonsäure(1)-äthylester (I), C₁₂H₁₄O₇, aus Oxalsäurediäthyleter, Aceton u. Na in Bzl. (Molverhältnis 1:1); aus Essigester citronengelbe Kristalle, F. 140—141° (Zers.); als Nebenprod. *Oxalyldiaceton*, F. 123° u. *Chelidonsäurediäthylester*, F. 62°. Aus der durch Zers. der Na-Verb. erhaltenen wss. Mutterlauge *Acetylbrenztraubensäure*, nach Sublimation bei 90°/1 mm F. 100—101°; *Methylester*, F. 65°; *Anil*, C₁₁H₁₁O₃N, aus Bzl. citronengelbe Blätter, F. 164°; *Verb.* C₁₁H₁₀O₂N₂, aus Acetylbrenztraubensäure u. o-Phenylendiamin nach Sublimation bei 220—230°/1 mm gelbe Kristalle, F. 258°. — 6-Acetacetyl- γ -pyroncarbonsäure-(2)-äthylester (II), C₁₂H₁₂O₆, aus I durch Dest. bei 170°/1 mm aus CH₃OH Kristalle, F. 98—99°; 50% (Ausbeute). — 6-Acetacetyl- γ -pyroncarbonsäure-(2), C₁₀H₈O₆, aus II durch alkal. oder saure Verseifung, aus CH₃OH Nadeln, F. 211° (Zers.); 80%. — 1-Phenylheptanetetron-(1.3.4.6) (III), C₁₃H₁₂O₆, aus Oxalsäureester, Aceton, Acetophenon (1:1:1) mit Na, aus Essigester Platten, F. 97°. — 1-p-Anisylheptanetetron-(1.3.4.6) (IV), C₁₄H₁₄O₆, analog aus p-Methoxyacetophenon, aus Eisessig gelbe Nadeln, F. 140°. — 1.3.5.6.8-Pentaoxo-8-phenyloctancarbonsäure-(1)-äthylester (V), C₁₇H₁₆O₇, wie III (2:1:1); aus Essigester gelbe Kristalle, F. 158° (Zers.). — 6-Benzoylacetyl- γ -pyroncarbonsäure-(2)-äthylester (VI), C₁₇H₁₄O₆, aus V durch Dest. im Vakuum oder mittels konz. HCl, aus CH₃OH gelbe Nadeln, F. 138°. — 6-Benzoylacetyl- γ -pyroncarbonsäure-(2), C₁₅H₁₀O₆, aus VI durch Kochen mit konz. HCl, aus Eisessig gelbliche Kristalle, F. 254° (Zers.). — 1.3.5.6.8-Pentaoxo-8-p-anisylloctancarbonsäure-(1)-äthylester (VII), C₁₈H₁₆O₆, aus p-Methoxyacetophenon wie V, aus Dioxan orange Kristalle, F. 183° (Zers.). — 6-p-Anisoylacetyl- γ -pyroncarbonsäure-(2)-äthylester, C₁₈H₁₆O₇, aus VII mit konz. HCl, aus Dioxan citronengelbe Kristalle, F. 172°. — 1.3.5.6.8-Pentaoxo-10-p-anisyldeccen-(9)-carbonsäure-(1)-äthylester (VIII), C₂₀H₂₀O₆, aus Anisalacetone wie V, aus Essigester ziegelrote Kristalle, F. 159—60°. — 6-p-Methoxycinnamoylacetyl- γ -pyroncarbonsäure-(2)-äthylester, C₂₀H₁₈O₇, aus VIII mit konz. HCl, aus Dioxan orange Prismen, F. 196°. — 1.3.5.6.8.10-Hexaoxodecandecandicarbonsäure-(1.10)-diäthylester, C₁₆H₁₈O₁₀, aus I unter nicht näher angegebenen Bedingungen mit Oxalsäureester tiefgelbe Prismen, F. 172°. — Bis-[2- γ -pyron-6-carbonsäureäthylester], C₁₆H₁₄O₈, aus IX mit konz. HCl, Nadeln, F. 204°. (Liebig's Ann. Chem. 569, 17—28. 1950. Lille, Fac. de Med. te de Pharmacie, Organ.-Chem. Labor.)

SCHÖNEWALD. 3201

Josef Schmitt, *Oxalester-Kondensationen*. 2. Mitt. *Über die gemischte Kondensation des Oxalesters mit Essigester und Aceton*. (1. vgl. vorst. Ref.) Bei dem Vers., Oxalsäureester gemeinsam mit Essigester u. Aceton nach der vorst. beschriebenen Meth. zu kondensieren, stellt Vf. fest, daß Aceton schneller reagiert als Essigester u. somit nur I (s. vorst. Ref.) entsteht. Bei Anwendung stufenweiser Reaktionsfolge, wobei erst Oxallessigester dargestellt u. anschließend mit Aceton kondensiert wird, entsteht der gesuchte 2.3.5-Trioxohexancarbonsäure-(1)-äthylester. Homologe aromat. Derivv. werden beschrieben u. gezeigt, daß die reaktionsfähige Gruppierung -COCOCH₂COOR in jedes zur Kondensation befähigte Keton eingebaut werden kann.

Versuche: 2.3.5-Trioxohexancarbonsäure-(1)-äthylester, C₉H₁₂O₅, aus Oxalsäureester, Essigester u. Aceton (1:1:1), aus Ae. gelbe, lange Stäbe, F. 70—71°; 15% (Ausbeute). — 2.3.5-Trioxo-5-phenylpentancarbonsäure-(1)-äthylester, C₁₄H₁₄O₅, aus Acetophenon wie oben, aus Essigester hellgelbe Kristalle, F. 105—106°; ca. 50%. — 2.3.5-Trioxo-5-anisylpentancarbonsäure-(1)-äthylester, C₁₆H₁₆O₅, aus p-Methoxyacetophenon analog, aus Ae. strohgelbe Kristalle, F. 89°; ca. 50%. (Liebig's Ann. Chem. 569, 28—32. 1950.)

SCHÖNEWALD. 3201

Josef Schmitt, *Oxalester-Kondensationen*. 3. Mitt. *Über die gleichzeitige, fortgesetzte Kondensation des Oxalesters mit Mesityloxyd und Aceton*. (2. vgl. vorst. Ref.) Vf. setzt Oxalesterkondensationen unter Verwendung von Mesityloxyd fort. Die Darst. von Oxalyldimesityloxyd, das in das cyclisierte Prod. übergeführt wird, wird vereinfacht. Die Cyclisierung des Pentaoxo-(10)-methylundecen-(9)-carbonsäureesters (II) kann theoret. zu

3 verschied. Reaktionsprodd. führen, da zwei verschied. Gruppierungen im Mol. zum Ring-schluß neigen: A) $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CHCOCH}:\text{CC}(\text{OH}) \cdot \text{u. B.} \cdot \text{CC}(\text{OH}):\text{CHCOCH}:\text{CC}(\text{OH})\text{COOR}$. Vff. zeigt, daß der Ring aus B unter Wasserabspaltung sich zuerst schließt (\rightarrow III) u. demzufolge auf dem von ihm benutzten Wege kein monocycl. Prod. mit dem Ring aus A sich bilden kann, wohl aber das bicycl. Prod. IV.

Versuche: *Oxalyldimesityloxyd* (I), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus Oxalsäureester, Mesityloxyd (1:2) u. Na in Bzl., aus Essigester oder Bzl. sattgelbe Kristalle, F. 150°. — *Bis-[6.6-dimethyl-5.6-dihydro- γ -pyron-(2)]*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$, aus I durch Erhitzen mit alkoh. HCl, aus A. gelbe lange Spieße, F. 198°; Ausbeute $> 80\%$. — *1.3.5.6.8-Pentaoxo-10-methylundecen-(9)-carbonsäure-(1)-äthylester* (II), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$, aus Mesityloxyd, Aceton u. Oxalsäureester (1:1:2), aus Essigester oder Bzl. citronengelbe Kristalle, F. 138° (Zers.). — *6-[5'-Methylhexen-(4')-dion-(1'3')- γ -pyroncarbonsäure-(2)-äthylester* (III), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$, aus II durch Dest. im Vakuum oder mit konz. HCl, aus CH_3OH ockergelbe Nadeln, F. 127—128°. — *6-[6'.6'-Dimethyl-5'.6'-dihydro- γ -pyron-(2')- γ -pyroncarbonsäure-(2)-äthylester* (IV), $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8$, aus II durch Sieden in alkoh. HCl, ockergelbe Nadeln, F. 141°; Säure, $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$, aus der Mutterlauge von IV oder durch Erhitzen von IV in konz. HCl, leicht bräunliche Prismen, F. 227° (Zers.); Ausbeute quantitativ. (Liebigs Ann. Chem. 569. 32—37. 1950.)

SCHÖNEWALD. 3201

Mary Jackman, F. C. Nachod und S. Archer, *Die Darstellung von N-[γ - Δ^1 -Cyclohexenyl- γ -phenylpropyl]-piperidinhydrochlorid und verwandte Verbindungen.* (Vgl. auch C. 1950. I. 704.) Im Zuge einer Untersuchungsreihe über die Synth. von antispasmod. wirkenden Substanzen beschreiben Vff. die Darst. von *N-[γ - Δ^1 -Cyclohexenyl- γ -phenylpropyl]-piperidin* (III) u. einer Reihe verwandter Verb. durch Spaltung der entsprechenden α - Δ^1 -Cyclohexenyl- α -aryl- γ -dialkylaminobutyronitrile. Durch Umsetzung von Cyclohexyldienphenylacetonitril mit β -Piperidyläthylchlorid (I) bei Ggw. von NaNH_2 in Toluol wurde das Hydrochlorid des α - Δ^1 -Cyclohexenyl- α -phenyl- γ -N-piperidylbutyronitrils (II) gewonnen, dessen UV-Absorptionsspekt. wie erwartet eine Verlagerung der Doppelbindung aufzeigt. Durch Kochen von II mit NaNH_2 in Xylol erhält man III, dessen UV-Absorptionsspekt. kein Maximum besitzt u. bei dessen Oxydation mit Permanganat kein Cyclohexanon gebildet wird. Um den Nachw. zu führen, daß

bei den geschilderten Rkk. nicht etwa das Δ^2 -Deriv. IV entstanden war, wurde dieses aus dem nach der Meth. von ZIEGLER u. Mitarbeitern (C. 1942. II. 2683) erhältlichen Δ^2 -Cyclohexenylbromid synthetisiert; das Hydrochlorid erwies sich als deutlich verschied. von dem Hydrochlorid von III. Bei der Kondensation von m-Methoxyphenylacetonitril mit Cyclohexanon bildet sich ein ungesätt. Nitril, dessen UV-Absorptionsspekt. eine Inflexion bei ca. 245 μ zeigt, aber kein deutliches Maximum erkennen läßt. Trotz Bevorzugung der Δ -Cyclohexenylstruktur kann jedoch in diesem Falle die Lage der Doppelbindung nicht mit Sicherheit als richtig angenommen werden. Bei der Alkylierung mit I oder β -Dimethylaminoäthylchlorid gelang es, die gewünschten Nitrile zu erhalten, die keine Absorptionsmaxima oder Inflexionen zeigen u. die mit NaNH_2 in die III entsprechenden Basen übergeführt wurden. Die Spektren der Salze dieser Verb. zeigten keine Andeutung eines Maximums. Die isomeren Cyclohexyldenverb. konnten nicht gefaßt werden.

II $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_9$



II

IV $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_9$



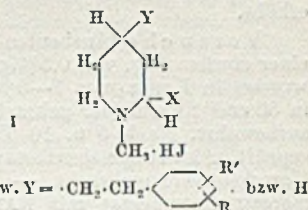
IV

Versuche (alle FF. korr.): α - Δ^1 -Cyclohexenyl- α -phenyl- γ -N-piperidylbutyronitril (II), durch Zugabe einer Lsg. von I zu einer Mischung von NaNH_2 u. Cyclohexyldienphenylacetonitril in Toluol bei 60° u. nachfolgendem 16std. Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 70°; *Hydrochlorid*, aus verd. HCl, F. 206—207,8°. — *N-[γ - Δ^1 -Cyclohexenyl- γ -phenylpropyl]-piperidin* (III), beim Kochen von II mit NaNH_2 in Toluol (12 Stdn.), Kp._{1,5} 169—172°; *Hydrochlorid*, Nadeln aus verd. HCl, F. 243,8—245,8°. — *N,N-Diäthyl- γ - Δ^1 -cyclohexenyl- γ -phenylpropylaminhydrochlorid*, Kristalle aus A. + Ae., F. 127,2 bis 128,8°. — *N,N-Dimethyl- γ - Δ^1 -cyclohexenyl- γ -phenylpropylaminhydrochlorid*, Kristalle aus A. + Ae., F. 141,6—143,8°. — *N-[δ - Δ^1 -Cyclohexenyl- δ -phenylbutyl]-piperidinhydrochlorid*, Kristalle aus Essigester, F. 162,3—164,1°. — Δ^1 -Cyclohexenyl-m-methoxyphenylacetonitril, $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON}$, durch tropfenweise Zugabe von Cyclohexanon zu einer Mischung von m-Methoxyphenylacetonitril u. Na-Äthylatlg. bei Zimmertemp. u. nachfolgendem Erhitzen zum Sieden (2 Stdn.), Kp.₁₆ 210—216°; 60% (Ausbeute). — *N,N-Dimethyl- γ - Δ^1 -cyclohexenyl- γ -(m-methoxyphenyl)-propylaminhydrochlorid*, Kristalle aus Essigester, F. 126—128°. — *N-[γ - Δ^1 -Cyclohexenyl- γ -(m-methoxyphenyl)-propyl]-piperidinhydrochlorid*, Kristalle aus A. + Ae., F. 192,5—193°. — Δ^2 -Cyclohexenylphenylacetonitril, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}$, bei der Zugabe von Δ^2 -Cyclohexenylbromid zu einer Mischung aus Phenylacetonitril u. NaNH_2 in Toluol (Temp. nicht über 30°), Kp.₉ 165—174°; 53%. — α - Δ^2 -Cyclohexenyl-

α -phenyl- γ -N-piperidylbutyronitrilhydrochlorid, Kristalle aus A. + Ae., F. 222—225°. — N-[γ - Δ^2 -Cyclohexenyl- γ -phenylpropyl]-piperidinhydrochlorid, Kristalle aus Essigester, F. 188,4—189,8°. — N-[γ - Δ^2 -Cyclohexenyl- γ -phenylpropyl]-piperidinmethyljodid, Kristalle aus A. + Ae., F. 158,2—160,2°. (J. Amer. chem. Soc. 72, 716—17. Febr. 1950, Rensselaer, N. Y., Sterling Wⁱⁿthrop Res. Inst.)

HILGER. 3221

Arthur P. Phillips, Katalytische Hydrierung einiger 2- und 4-Stilbazolmethyljodide. Die Hydrierung der 2- u. 4-Stilbazolmethyljodide (vgl. C. 1948, I. 328) gelingt leicht mit ADAMS Katalysator in Methanol in 90—100%ig. Ausbeute. Der Katalysator wird, im Gegensatz zu Pd-Tierkohle, durch Jodionen nicht vergiftet. Zur Hydrierung wird reines Stilbazolmethyljodid in absol. Methanol gelöst oder suspendiert, in Ggw. von H₂ mit dem Katalysator bei 3 atü 1—2 Stdn. geschüttelt, Pt abfiltriert, zur Trockne eingedampft u. aus einem Gemisch von A., Äthylacetat u. Ae. umkristallisiert. Erhalten wurden sub tituierte Hydrojodide von N-Methyl-2-



bzw. -4-stilbazolinen (1-Methyl-2- bzw. 4-Pheüäthylpiperidin) (I) mit folgenden Substituenten im Benzolkern: A. N-Methyl-2-stilbazolinhydrojodide: ohne, C₁₄H₂₂NJ, F. 114—115°; 2-OH, C₁₄H₂₂ONJ, F. 159 bis 160°; 3-OH, F. 120°; 4-OH, F. 162—163°; 2-CH₃O, C₁₅H₂₄ONJ, F. 146—147°; 4-CH₃O, F. 113—114°; 3,4-CH₂O₂, C₁₅H₂₄O₂NJ, F. 100—101°; 2-OH-3-CH₃O, C₁₅H₂₄O₂NJ, F. 165 bis 168°; 2-OH-3-C₂H₅O, C₁₆H₂₆O₂NJ, F. 179—180°; 3-CH₃O-4-OH, C₁₅H₂₄O₂NJ, F. 151 bis 152°; 3-C₂H₅O-4-OH, C₁₆H₂₆O₂NJ, F. 128—129°; 2,5-(CH₃O)₂, C₁₆H₂₆O₂NJ, F. 141 bis 142°; 3,4-(CH₃O)₂, F. 141—142°; 4-(CH₃)₂N, C₁₆H₂₇N₂J, F. 187—188°; 3-Br-4-(CH₃)₂N, C₁₆H₂₆N₂BrJ, F. 104—105°; 4-(C₂H₅)₂N, C₁₆H₃₁N₂J, F. 134—135°. B. N-Methyl-4-stilbazolinhydrojodide: ohne, F. 153—154°; 2-OH, F. 167—168°; 3-OH, F. 141—142°; 4-OH, F. 174—175°; 2-CH₃O, F. 128—129°; 4-CH₃O, F. 104—105°; 3,4-CH₂O₂, F. 129—130°; 2-OH-3-CH₃O, F. 119—120°; 2-OH-3-C₂H₅O, F. 135—136°; 3-CH₃O-4-OH, F. 141—142°; 3-C₂H₅O-4-OH, F. 152—153°; 2,5-(CH₃O)₂, F. 161—162°; 3,4-(CH₃O)₂, F. 171—172°; 4(CH₃)₂N, F. 107—108°; 4-(C₂H₅)₂N, Dihydrochlorid, C₁₈H₃₂N₂Cl₂, F. 207—208°. (J. Amer. chem. Soc. 72, 1850—52. April 1950. Tuckahoe 7, N. Y., Wellcome Res. Labor.)

F. FISCHER. 3221

John C. Sowden, Die Kondensation von Nitromethan mit D-Erythrose und 2,4-Benzyliden-D-erythrose. Vf. berichtet über die Kondensation von CH₃NO₂ mit D-Erythrose (I) u. 2,4-Benzyliden-D-erythrose (II). 4,6-Benzyliden-D-glucose wurde zu 4,6-Benzylidensorbit red., Behandlung mit Na-Metaperjodat ergab II, die zu I hydrolysiert wurde. Kondensation von II mit CH₃NO₂ führte zu Nitroalkoholen, 3,5-Benzyliden-1-nitro-1-desoxy-D-arabit u. 3,5-Benzyliden-1-nitro-1-desoxy-D-ribit. Hydrolyse der Benzylidengruppe u. Acetylierung lieferte die entsprechenden Nitroalkoholtetraacetate, die mit NaHCO₃ in Bzl. D-Erythrotriaceoxy-1-nitropenten-(I) ergaben, das auch direkt aus I erhalten werden konnte. Hydrierung der Doppelbindung, Entacetylierung u. Hydrolyse führte zu D-Erythro-2-desoxy-pentose.

Versuche (Ausbeute in []): 4,6-Benzylidensorbit, aus 4,6-Benzyliden-D-glucose mit H₂ u. Pt-Oxyd in 95%ig. A. unter Druck; [82%]; aus A. + Ae., F. 132—133°. — 4,6-Hexahydrobenzylidensorbit, C₉H₂₄O₆, ebenso mit W. als Lösungsm.; [80%]; aus A. + Ae. u. PAe., F. 124—125°; [α]_D²² —24,2° (W.; c = 5,3). — II-Phenylhydrazon, C₇H₁₈O₃N₂, aus 4,6-Benzylidensorbit mit Na-Metaperjodat u. NaHCO₃ in W., dann mit Phenylhydrazin; [84%]; aus Ae. + PAe., F. 146—147°; [α]_D²⁵ +64,5° (absol. Chlf.; c = 2). — II-Benzylphenylhydrazon, C₂₂H₂₄O₃N₂, wie oben; [85%]; F. 156—157°; [α]_D²⁵ 20,5° (absol. Chlf.; c = 2,2). — II gibt mit CH₃NO₂ u. Na in absol. CH₃OH 3,5-Benzyliden-1-nitro-1-desoxy-D-arabit, aus W., F. 145—146° u. 3,5-Benzyliden-1-nitro-1-desoxy-D-ribit, aus Ae.-PAe., F. 106—107°; Gesamtausbeute 64%. — 1-Nitro-1-desoxy-D-arabit, mit wenig H₂SO₄ in W. u. A.; [85%]; aus absol. A., F. 147—148°. Tetraacetat, [96%]; aus absol. A., F. 123—125°. — Ebenso 1-Nitro-1-desoxy-D-ribittetraacetat, C₁₃H₁₆O₁₀N, [90%]; aus absol. A. F. 64—65°; — [α]_D²⁵ —7,8° (Chlf.; c = 6). — D-Arabinosbenzylphenylhydrazon, aus 1-Acinitro-1-desoxy-D-arabit-Na-Verb. mit H₂SO₄ u. Benzylphenylhydrazin; [70%]; F. 170 bis 172°. — Ebenso D-Ribosebenzylphenylhydrazon, [72%]; F. 127—128°. — Die obigen Nitroalkoholtetraacetate ergaben mit NaHCO₃ in Bz. 60—80%. D-Erythrotriaceoxy-1-nitropenten-(I). Außerdem wurde es aus I zu 44% dargestellt; F. 63—65°. — Daraus durch Hydrierung mit Pd-Schwarz in A. bei n. Druck u. Temp., Einengen, Rk. mit alkoh. NaOH, dann mit H₂SO₄ bei 0°, Neutralisation mit BaCO₃, Einengen, Aufnehmen des Sirups in 75%ig. A. u. Rk. mit Benzylphenylhydrazin 59% D-Erythro-2-desoxy-pentosebenzylphenylhydrazon; F. 127—128° (wss. A.); [α]_D²⁵ —17,7° (Pyridin; c = 2). Rk. mit C₆H₅CHO gibt D-Erythro-2-desoxy-pentose; [82%]; F. 83—85° (Isopropylalkohol); [α]_D²⁵ —56° (W.; c = 1). Keine

Mutarotation. (J. Amer. chem. Soc. 72. 808—11. Febr. 1950. Saint Louis, Mo., Washington Univ., Dep. of Chem.)

AMELUNG. 3400

G. N. Bollenback und L. A. Underkofler, *Die Einwirkung von Acetobacter suboxydans auf ω -Desorxyzuckeralkohole*. Vff. berichten über die Oxydation verschiedener ω -Desorxyzucker durch *Acetobacter suboxydans*. D-Lyxomethylit, L-Gulomethylit u. D-Rhamnit werden schnell u. fast quantitativ oxydiert, L-Lyxomethylit (II), D-Allomethylit u. L-Fucit (I) langsam unter Bldg. geringer Mengen reduzierender Verbindungen. L-Gulomethylit, D-Gulomethylit, D-Idomethylit u. L-Rhamnit werden nicht angegriffen. Bei I u. II wird die Ausbeute an reduzierenden Verbb. durch geringe Mengen assimilierbaren Sorbits merklich erhöht.

Versuche (Ausbeuten in []): Die Kultur von *Acetobacter suboxydans* wurde in einer sterilen Lsg. von 0,5%ig. Difco-Hefe-Extrakt u. 5% Sorbit gezüchtet. Die Zucker wurden in Konz. von 1—5% in W. mit 0,5% Difco-Hefeextrakt in 10 cm³-Portionen in 50 cm³ Erlenmeyer gebracht, mit 1 cm³ *Acetobacter*-Suspension versetzt u. bei 28° aufbewahrt. Nach 5 u. 10 Tagen wurden 1 cm³-Proben auf reduzierende Substanzen geprüft. Als Vergleichssubstanz diente Glucose. Bei Anwesenheit von Sorbit wurden Korrekturen angebracht. — D-Lyxomethylitetraacetat, C₁₃H₂₀O₈: D-Arabinosediäthylmercaptaltetraacetat mit RANEY-Ni behandeln; [26%]; aus absol. A., F. 115—116°; $[\alpha]_D^{30} + 27,30^\circ$ (Chlf.; c = 1,00). — D-Lyxomethylit, C₆H₁₂O₄, aus vorst. Tetraacetat mit 0,5-n. (CH₃O)₂Ba in absol. CH₃OH; [90%]; aus CH₃OH-Ae., F. 131—132°; $[\alpha]_D^{20} + 2,46^\circ$ (W.; c = 1,02). — II-Tetraacetat, C₁₃H₂₀O₈, wie oben aus dem L-Deriv.; [50%]; aus absol. A., F. 115°; $[\alpha]_D^{30} - 26,37^\circ$ (Chlf.; c = 1,29). — II, C₆H₁₂O₄; [93%]; aus CH₃OH-Ae., F. 129—131°; $[\alpha]_D^{30} - 1,46^\circ$ (W.; c = 1,02). — L-Fucit-(L-Galaktomethylit) (I)-Pentaacetat, aus D-Galaktosediäthylmercaptalpentaacetat; [48%]; F. 127—128°; $[\alpha]_D^{30} + 22,0^\circ$ (Chlf.; c = 2,00). — I, [87%]; F. 154—156°; $[\alpha]_D^{30} + 4,00^\circ$ (gesätt. Boraxlsg.; c = 2,00). — L-Gulomethylitpentaacetat, aus D-Glucosediäthylmercaptalpentaacetat; [40%]; F. 102 bis 104°; $[\alpha]_D^{30} + 21,00^\circ$ (CH₃OH; c = 2,00). — L-Gulomethylit, [65%]; F. 133—134°; $[\alpha]_D^{20} + 4,50^\circ$ (W.; c = 2,00). — D-Rhamnit (D-Mannomethylit), aus D-Mannosediäthylmercaptalpentaacetat; [36%]; F. 120—121°; $[\alpha]_D^{28} - 10,0^\circ$ (W.; c = 1,00). — Nach Behandeln von 2,3; 4,5-Diacetonaldehydo-L-arabinose mit überschüssigem CH₃J u. Aufnehmen der zu 78,5% entstandenen diastereoisomeren Diacetonderivv. in Pae. wurden in der Kälte 28% 1,2; 3,4-Diaceton-L-rhamnit, C₁₂H₂₂O₆, erhalten; F. 62—64° (CH₃OH); $[\alpha]_D^{28} 0,0^\circ$ (c = 1,0; CH₃OH). Aus der Mutterlauge 39% 1,2; 3,4-Diaceton-D-gulomethylit, C₁₂H₂₂O₆, als Sirup; $[\alpha]_D^{28} - 1,0^\circ$ (CH₃OH; c = 1,0). L-Rhamnit, aus dem Deriv. mit 10%ig. CH₃COOH bei 100°; [74%]; F. 120—121° (absol. A. + Aceton); $[\alpha]_D^{28} + 9,50^\circ$ (W.; c = 1,00). Ebenso D-Gulomethylit, C₆H₁₄O₅; [62,5%]; F. 130—132°; $[\alpha]_D^{28} - 2,30^\circ$ (W.; c = 1,00). — Aldehydo-D-xylosetetraacetat in Bzl. unter N₂ mit CH₃MgJ behandeln; aus Pae. krist. 9,2% D-Idomethylitpentaacetat (III), C₁₂H₂₄O₁₀; F. 100°; $[\alpha]_D^{28} + 10,5^\circ$ (Chlf.; c = 1,00); mit 0,5-n. (CH₃O)₂Ba + CH₃OH hydrolysieren; D-Idomethylit, C₆H₁₄O₅; [56,5%]; hellgelber Sirup; $[\alpha]_D^{28} + 1,43^\circ$ (W.; c = 1,00). Mutterlauge von III wie oben hydrolysieren; L-Glucomethylit als Sirup isolieren; [79%]; $[\alpha]_D^{28} + 7,21^\circ$ (W.; c = 1,00). — D-Allomethylit, aus D-Allomethyllose mit Na-Amalgam; F. 60°; $[\alpha]_D^{30} - 8,62^\circ$ (W.; c = 1,00). (J. Amer. chem. Soc. 72. 741—45. Febr. 1950. Ames, Io., State Coll., Dep. of Chem.)

AMELUNG. 3400

M. L. Wolfrom, J. M. Berkebile und A. Thompson, *Die Einwirkung von Diazomethan auf acyclische Zuckerderivate*. 10. Mitt. *Synthese von Perseulose (L-Galaheptulose)*. (9. vgl. J. Amer. chem. Soc. 68. [1946.] 1453.) Die Synth. der Perseulose wurde auf folgendem Wege durchgeführt: D-Galakturonsäure → L-Galaktonsäure- γ -lacton → L-Galaktanamid → L-Galaktanamid-O-pentaacetat → L-Galaktonsäurepentaacetat → L-Galaktanylchloridpentaacetat → 1-Diazo-1-desoxyketogalaheptulosepentaacetat → keto-L-Galaheptuloschezaacetat → L-Galaheptulose oder Perseulose. In diesem Rahmen wurden die Tetraacetate von L u. D-L-Galaktonsäure- γ -lacton dargestellt. Weiterhin wird die Darst. von kristallinem D-Lyxonsäuretetraacetat beschrieben.

Versuche: Tetraacetyl-L-galaktonsäure- γ -lacton, C₁₄H₁₈O₁₀, aus L-Galaktonsäure- γ -lacton u. Acetanhydrid in Pyridin bei 0°, nach Stehen über Nacht bei 0° Eingießen in Eiswasser, aus absol. A. oder Toluol, F. 67—68° (korr.); $[\alpha]_D^{23} + 20^\circ$ (c = 4 in Chlf.), + 23° (c = 4 in 80% Aceton + 20% W.); (Ausbeute) 83%. — Tetraacetyl-DL-galaktonsäure- γ -lacton, aus absol. A., F. 77—78° (korr.). — L-Galaktonsäureamid, aus dem γ -Lacton nach GLATTFELD u. MACMILLAN (J. Amer. chem. Soc. 56. [1934.] 2481), F. 175° (korr.); $[\alpha]_D^{25} - 30^\circ$ (c = 4 in W.). — O-Pentaacetyl-L-galaktonsäureamid, aus vorst. analog, aus absol. A. oder Bzl., F. 167° (korr.); $[\alpha]_D^{25} - 27^\circ$ (c = 4 in Chlf.); 81%. — DL-Galaktonsäureamid, aus 80%ig. A., F. 174° (korr.). — O-Pentaacetyl-DL-galaktonsäureamid, aus absol. A., F. 167° (korr.). — L-Galaktonsäurepentaacetat, C₁₆H₂₂O₁₃, aus vorst. L-Amid durch

Desamidierung mit N₂O₃, F. 132—133° (korr.); $[\alpha]_D^{23} - 14^\circ$ (c = 4 in Chlf.). — *Pentaacetyl-L-galaktonylchlorid*, C₁₆H₂₁O₁₁Cl, aus vorigem mit PCl₅, aus Ae., F. 81—82° (korr.), $[\alpha]_D^{24} - 3^\circ$ (c = 4 in Chlf.); 83%. — *1-Diazo-1-desoxy-keto-L-galaheptulosepentaacetat*, C₁₇H₂₂O₁₁N₂, aus vorigem Chlorid u. CH₂N₂ in Ae., an „Magnesol-Celite“ chromatographiert, aus CH₃OH + PAe. hellgelbe Kristalle, F. 136,5—137,5° (korr.) $[\alpha]_D^{29} - 59^\circ$ (c = 4 in Chlf.); 78%. — *keto-L-Galaheptulosehexaacetat (keto-Perseulosehexaacetat)* C₁₉H₂₆O₁₃, durch Abspaltung des N₂ der Diazoverb. mit Kupferacetat in Eisessig bei 80°, kurzes Erhitzen u. Gießen der Lsg. auf Eis, Extraktion mit Chlf. u. wie vorst. chromatographiert, mit Aceton eluiert u. krist., F. 101,5—102,5° (korr.); $[\alpha]_D^{31} + 21,5^\circ$ (c = 2 in Bzl.); 85%. — *keto-DL-Galaheptulosehexaacetat (keto-DL-Perseulosehexaacetat)*, C₁₉H₂₆O₁₃, aus CH₃OH + Ae. (1 : 1), 149,5—150,5° (korr.). — *Perseulose (L-Galaheptulose)*, C₈H₁₄O₇ · 0,5 H₂O, durch Desacetylierung mit kaltem Ba(OH)₂, F. 102—103° (korr.); $[\alpha]_D^{23} - 102^\circ$ (extrapoliert) → -82°; *Phenylsazon*, C₁₉H₂₄O₃N₄, aus A., F. 202° (korr.); $[\alpha]_D^{23} - 36^\circ$ (in Pyridin); 78%. — *D-Lyxonsäuretetraacetat*, C₁₃H₁₈O₁₀, nach GLATTFELD u. MACMILLER (l. c.) aus D-Lyxonsäure-γ-lacton über D-Lyxonsäureamid [aus CH₃OH + A., $[\alpha]_D^{21} - 10^\circ$ (c = 4 in W.)], Acetylierung des Amids mit Eisessig + ZnCl₂ 8 Stdn. bei 0° unter Rühren, Gießen in Eiswasser u. Extraktion mit Chlf., Desamidierung des erhaltenen Sirups in Eisessig mit N₂O₃ (aus NaNO₂ + konz. H₂SO₄) u. Dest., Extraktion des in wss. NaHCO₃ gelösten Sirups mit Chlf., aus Toluol Kristalle, F. 113,5—115°; $[\alpha]_D^{23} + 19^\circ$ (c = 5,5 in Chlf.). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2360—62. Juli 1949. Columbus, O., Ohio State Univ., Dep. of Chem.) MATSCHKE. 3400

M. L. Wolfrom und Pascal W. Cooper, *Die Einwirkung von Diazomethan auf acyclische Zuckerderivate*. 11. Mitt. *Zwei Ketooctosen aus D-Galaheptonsäure*. (10. vgl. vorst. Ref.) Aus den zwei D-Galaheptonsäuren entstehen durch Rk. mit CH₂N₂ auf folgendem Wege 2 neue Keto-Octosen: R—COOH → R—COCl $\xrightarrow{CH_2N_2}$ RCOCHN₂ $\xrightarrow{CH_3COOH}$ RCOCH₂O · COCH₃ $\xrightarrow{Ba(OH)_2}$ CH₂OH—(CHOH)₅CO—CH₂OH; (R = CH₂OCOCH₃—(CHOCOCH₃)₅—), *D-Gala-L-tagatooctose* u. *D-Gala-L-sorbooctose*. Erstere ist amorph, bildet aber ein krist. Phenylsazon u. ein Phenylsotriazol. Letztere bildet ein krist. Ketoacetat u. ein Phenylsazon.

Versuche: *D-Gala-L-mannoheptonamid-Dihydrat*, C₈H₁₅O₇N · 2H₂O, aus Galaktose nach HANN, MERILL u. HUDSON (J. Amer. chem. Soc. 57. [1935.] 2100); aus W., F. 102 bis 105° (Zers.); $[\alpha]_D^{25} + 11^\circ$ (c = 1,84 in W.). — *Hexaacetyl-D-gala-L-mannoheptonylchlorid*, C₁₆H₂₅O₉Cl, durch Acetylierung des letzteren mit ZnCl₂ u. Essigsäureanhydrid u. anschließende Behandlung der *Hexaacetyl-D-gala-L-mannoheptonsäure* (F. 176—177°; $[\alpha]_D^{29} + 15^\circ$ bei c = 3,94 in Chlf.) mit PCl₅ in absol. Ae.; F. 130—131°; $[\alpha]_D^{21} + 26^\circ$ (c = 4,3 in absol. Chlf.); Ausbeute 91%. — *1-Diazo-1-desoxyketo-D-gala-L-tagatooctosehexaacetat*, C₂₀H₂₆O₁₃N₂, aus Vorhergehendem durch Rk. mit CH₂N₂ in absol. Ae. u. Chromatographie; aus Aceton durch Zusatz von PAe., gelbliche Kristalle, F. 120—122°; $[\alpha]_D^{27} + 22^\circ$ (c = 4,5 in Chlf.). — *keto-D-Gala-L-tagatooctoseheptaacetat*, C₂₂H₃₀O₁₅, durch Kochen des Letzterem mit Eisessig u. einer Spur Cu-Acetat; Reinigung durch Chromatographie; Sirup, $[\alpha]_D^{25} + 31^\circ$ (c = 3,9 in Chlf.). — *D-Gala-L-tagatooctose*, C₈H₁₄O₈, durch Entacetylierung der letzteren Verb. mit Ba(OH)₂; amorphes Prod., red. heife FEHLING-Lsg., gibt keine Rk. nach SELIWANOFF auf Ketosen u. wird von Bäckerhefe nicht vergoren; $[\alpha]_D^{21} - 17^\circ$ (c = 4,0 in W., keine Mutarotation). *Phenylsazon*, F. 225—229°. *Phenylsotriazol*, C₁₄H₁₉O₆N₃, F. 200—202° (W.); $[\alpha]_D^{25} + 26^\circ$ (c = 1,5 in Pyridin). — *Hexaacetyl-D-gala-L-glucoheptonsäure* (I), C₁₉H₂₆O₁₄, aus dem Filtrat des D-Gala-L-mannoheptonsäureamids, isoliert als *Phenylhydrazid* (F. 183—185°); $[\alpha]_D^{26} - 8^\circ$ (c = 3,86 in W.); Überführung in das Cd-Salz u. Acetylierung des letzteren mit Essigsäureanhydrid u. trockenem HCl; F. 210—212° (Aceton); $[\alpha]_D^{25} + 16,5^\circ$ (c = 1,1 in Aceton). — *Methylhexaacetyl-D-gala-L-glucoheptonat*, C₂₀H₂₈O₁₄, aus letzterem mit CH₂N₂ in Ae.; F. 125 bis 127° (Aceton-PAe.); $[\alpha]_D^{25} + 20^\circ$ (c = 4,47 in Chlf.). — *1-Diazo-1-desoxy-keto-D-gala-L-sorbooctosehexaacetat*, C₂₀H₂₆O₁₃N₂; I wird in Bzl. mit SOCl₂ + Pyridin in das entsprechende Säurechlorid übergeführt u. dieses mit CH₂N₂ umgesetzt; F. 133—135° (Aceton-PAe.); $[\alpha]_D^{21} - 21,5^\circ$ (c = 4,5 in Chlf.). — *keto-D-Gala-L-sorbooctoseheptaacetat*, C₂₂H₃₀O₁₅, aus letzterer Verb. wie vorher beschrieben; F. 104—106° (Aceton-PAe.); $[\alpha]_D^{28} + 11^\circ$ (c = 5,5 in Chlf.). — *D-Gala-L-sorbooctose*, C₈H₁₄O₈, weißes amorphes Prod.; $[\alpha]_D^{26} - 45^\circ$ (c = 5,0 in W., keine Mutarotation). — *Phenylsazon*, C₂₀H₂₆O₆N₄, F. 200—205° unter Zers. (korr.); $[\alpha]_D^{23} - 4,3^\circ$ (½ Stde.) → -43° (nach 4 Tagen, c = 2,3 in Pyridin). (J. Amer. chem. Soc. 71. 2668—70. Aug. 1949.) MATSCHKE. 3400

M. L. Wolfrom und Pascal W. Cooper, *Die Einwirkung von Diazomethan auf acyclische Zuckerderivate*. 12. Mitt. *D-Manno-L-fructooctose*. (11. vgl. vorst. Ref.) Vff. berichten über die Synth. von *D-Manno-L-fructooctose* aus *D-Manno-D-galaheptonsäure*: RCOOH → RCOCl → RCOCHN₂ → RCOCH₂OAc → CH₂OH(CHOH)₅ · CO · CH₂OH [R = CH₂OAc · (CHOAc)₅].

Versuche: *Hexaacetyl-D-manno-D-galaheptonsäure*, $C_7H_8O_8(CH_3CO)_6$, aus Ba-D-Manno-D-galaheptonat mit 6 n H_2SO_4 über das Cd-Salz; aus Chlf.-PAc., F. 206—208° (korr.); $[\alpha]_D^{27} + 3,5^0$ (Chlf.; $c = 4,2$). — *Hexaacetyl-D-manno-D-galaheptonylechlorid*, $C_7H_7O_7Cl(CH_3CO)_6$, aus vorst. Säure mit PCl_5 in Ae.; aus Ae., F. 106—108° (korr.); $[\alpha]_D^{27} - 3,7^0$ (absol. Chlf.; $c = 4,2$); leicht lösl. in Aceton u. Chlf., mäßig in Ae., unlösl. in W. u. Petroläther. — *1-Diazo-1-desoxyketo-D-manno-L-fructooclosohexaacetat*, $C_{20}H_{26}O_{15}N_2$, aus vorst. Chlorid u. CH_2N_2 in Ae. nach Chromatographie; aus Bzl.-Ae. grünelige Nadeln, F. 126—128°; $[\alpha]_D^{26} 45,6^0$ (Chlf.; $c = 4,0$); lösl. in Aceton, Bzl. u. Chlf., mäßig in warmem A. u. Ae., unlösl. in W. u. PAe., red. FEHLINGSche Lsg., mit Säuren N_2 -Entwicklung. — *keto-D-Manno-L-fructooclosoheptaacetat*, $C_{22}H_{30}O_{15}$, aus vorst. Verb. mit Eisessig u. einer Spur Cu-Acetat; aus Aceton u. PAe., F. 86—88° (korr.); $[\alpha]_D^{26} - 14,9^0$ (Chlf.; $c = 4,3$); red. FEHLINGSche Lsg. u. zeigt ein Absorptionsband bei 2840 Å, $\log \epsilon_{max}^{2840} 1,79$ (0,0070 mol. in Chlf.). — *D-Manno-L-fructooclose*, $C_8H_{16}O_6$, aus vorst. Verb. mit $Ba(OH)_2$; amorphes Prod.; $[\alpha]_D^{26} + 66,4^0$ (W.; $c = 3,2$); keine Mutarotation; lösl. in W., süßer Geschmack, red. heiße FEHLINGSche Lsg., mit Bäckerhefe nicht vergärb. *Phenylsazon*, $C_{20}H_{20}O_6N_4$, F. 222—223° (Zers., korr.). (J. Amer. chem. Soc. 72. 1345—47. März 1950.)

AMELUNG. 3400

B. Lythgoe und N. V. Riggs, *Macrozamin*. 1. Mitt. Identifizierung der Kohlenhydratkomponente. Die von COOPER (Proc. Roy. Soc. New South Wales 74. [1940.] 450) aus *Macrozamia spiralis* isolierte tox. Verb., *Macrozamin* (I) wurde aus der westaustral. Pflanze *M. Riedlei* erhalten. Es erwies sich als eine glykosid. Verb. von der Summenformel $C_{12}H_{24}O_{11}N_2$. Die Kohlenhydratkomponente konnte als *Primverose* identifiziert werden. Acetylierung von I gibt ein Hexaacetylderiv., in welchem alle 6 Acetylgruppen am Primverosylrest angreifen.

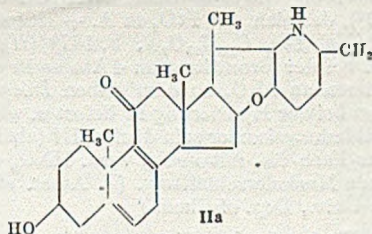
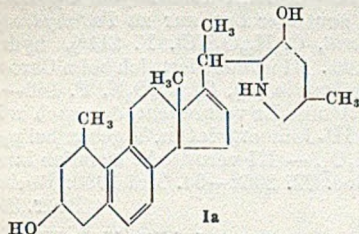
Versuche: I, $C_{13}H_{24}O_{11}N_2$, Isolierung durch 6malige Extraktion der Kerne von *M. Riedlei* mit kaltem W. (je 2 Stdn.). Nach Abtrennung der suspendierten Stärke durch Dekantieren, mit A. versetzen, filtrieren, aufkochen, ausgeflocktes Eiweiß abfiltrieren, im Vakuum in CO_2 -Atm. unter Zusatz von Octanol zum Sirup einengen, diesen mit A. behandeln u. filtrieren. Der beim Einengen des Filtrats erhaltene Sirup wird mit A. solange gerührt, bis der Gummi an den Wänden haften bleibt; klare Lsg. abgießen u. durch Reiben zur Kristallisation bringen. Extraktion etwa 5 mal wiederholen. Kristalldrusen vereinigen u. in warmen W. lösen, mit A. versetzen u. filtrieren. Aus dem Filtrat krist. ein farbloses Prod., F. 199—200° (Zers.); $[\alpha]_D^{16} - 70^0$ ($c = 0,4$ in W.). — *Hexaacetylmacrozamin*, $C_{25}H_{36}O_{17}N_2$: Aus I mit Essigsäureanhydrid in Pyridin. Nach 4 Tagen einengen unter vermindertem Druck, Rückstand mehrmals mit A. aufnehmen u. im Vakuum abdest., in wenig heißem A. aufnehmen. Beim Abkühlen vollständige Kristallisation. Nadeln aus Essigester-Aceton-Leichtbenzin, F. 144—145°; $[\alpha]_D^{16} - 49^0$ ($c = 0,85$ in Chlf.). Entacetylierung mit Na-Methylat liefert I zurück. — *Glucose* aus I durch Hydrolyse mit n-HCl 2 Stdn. bei 100°. Neutralisation mit $PbCO_3$. Filtrat unter vermindertem Druck einengen. Sirup mit A. ausziehen u. zur Kristallisation stehen lassen. Farblose Kristalle aus A.; $[\alpha]_D^{16} 195^0$ ($c = 0,96$ in W. mit einer Spur NH_3). Acetylierung gibt β -Pentaacetyl-d-glucose, F. 130°; $[\alpha]_D^{16} + 5,7^0$ ($c = 0,9$ in Chlf.). — Identifizierung der Xylose a) durch Istd. Kochen von I mit 15%ig. HCl, Verdünnen mit W. u. Destillation. Nachw. von Furfural als Phenylhydrazon im Destillat, F. 94—96°. b) Durch Hydrolyse von I in n-HCl 2 Stdn. bei 100°. Das Hydrolysat wird auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllt. Die Lsg. zeigt die gleiche Drehung; $[\alpha]_D^{16} 0,59^0$ ($l = 1$ dm), wie die Lsg. eines Gemisches d-Glucose-d-Xylose gleicher Konz.; $[\alpha]_D^{16} 0,61$ ($l = 1$ dm). Neutralisation mit $PbCO_3$, Filtrieren u. Einengen im Vakuum zu einem Sirup. Extraktion mit A. liefert nach Dest. einen Gummi. Behandlung mit dem Xylose-Reagens von BREDDY u. JONES liefert *Dibenzyliden-d-xyloosedimethylacetal*, F. 208°. — α -Heptaacetylprimverose, $C_{28}H_{34}O_{17}$, durch Hydrolyse von I mit 50%ig. Essigsäure, einer Spur $CuSO_4$ u. Zn-Staub bei 100°. Nach 2 Stdn. filtrieren im Vakuum einengen, mit Essigsäure in Pyridin behandeln. Eingießen in Eis-W. u. Extraktion mit Chlf., F. 202—204° (Essigester-Leichtbenzin); $[\alpha]_D^{16} + 33^0$ ($c = 0,6$ in Chlf.). — β -Heptaacetylprimverose, durch Entacetylierung von vorst. Heptaacetat mit Na-Methylat u. anschließender Neuacetylierung mit Essigsäureanhydrid u. Na-acetat bei 100° (2 Stdn.), F. 212°; $[\alpha]_D^{16} - 22^0$ ($c = 0,5$ in Chlf.). — Perjodat oxydation von I: Verbrauch = 4,07 Mol Perjodat. Bldg. von Ameisensäure: 1,99 Mol pro Mol I. (J. chem. Soc. [London] 1949. 2716—18. Okt. Cambridge, Univ. Chem. Labor.)

MATSCHKE. 3450

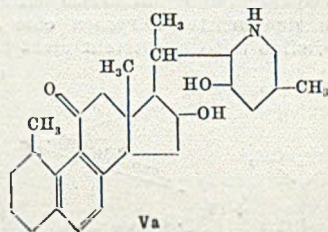
N. V. Riggs, *Die Eigenschaften eines Cyclohexits aus Macrozamia Riedlei*. Das rohe *Macrozamin* aus *Macrozamia Riedlei* (vgl. vorst. Ref.) enthält als Verunreinigung einen methanollösl. *Mesoinositmonomethyläther*, $C_7H_{14}O_6$, farblose Blättchen, F. 237—238°, der mit Essigsäureanhydrid u. Pyridin in ein *Pentaacetat*, $C_{17}H_{24}O_{11}$, lange Nadeln aus Essigester-Leichtbenzin, F. 200—201,5°, übergeführt werden kann. Diese Verb. ist ident.

mit *Sequooyit*, einem Monomethyläther vom Mesoinosit aus *Sequoia sempervirens* (SHER-RARD u. KURTH, J. Amer. chem. Soc. 51. [1929.] 3139). Auf Grund des Verh. bei der Perjodat oxydation scheint es sich um den 2-Methyläther u. nicht den 5-Methyläther zu handeln. (J. chem. Soc. [London] 1949. 3199—3200. Dez.) MATSCHEKE. 3450

Walter A. Jacobs und Yoshio Sato, *Veratrumalkaloide*. 30. Mitt. *Weitere Untersuchungen über die Struktur von Veratramin und Jervin*. (29. vgl. SATO, C. 1950. II. 173.) *Veratramin* (I) (vgl. JACOBS u. CRAIG, J. biol. Chem. 160. [1945.] 555) liefert bei der Se-Dehydrierung den gleichen *KW-stoff* $C_{22}H_{20}$, F. 153,5—155,5°, der aus *Jervin* (II) erhalten worden ist



(vgl. JACOBS, CRAIG u. LAVIN, C. 1942. I. 3097), sowie eine *Phenolbase* C_6H_7ON (III), F. 137,5—139° (korr.), die mit der aus II (vgl. I. c.) u. nunmehr auch aus *Isosjervin* (V) durch Se-Dehydrierung gewonnenen *Phenolbase* $C_8H_{11}ON$ (IV), F. 145—147°, nahe verwandt ist. Die Farb.-Rk. mit FOLIN-DENIS-Reagens u. die pH-Veränderlichkeit der UV-Absorptionsspektren machen es höchst wahrscheinlich, daß es sich bei III u. IV um β -Oxypyridine, nämlich *3-Methyl-5-oxypyridin* bzw. *3-Methyl-6-äthyl-5-oxypyridin*, handelt. Unter Berücksichtigung der früheren Ergebnisse werden für I, II u. V die Formeln Ia, IIa bzw. Va in Betracht gezogen. (J. biol. Chemistry 181. 55—65. 1/11. 1949. New York, Rockefeller Inst. for Med. Res.) BOIT. 3500



Frank Koniuszy, Paul F. Wiley und Karl Folkers, *Erythrinaalkaloide*. 16. Mitt. *Untersuchungen über die Konstitution von Erysoadin, Erysovin und Erysozin*. (14. vgl. C. 1945. II. 821.) *Erysoadin* (I) erweist sich durch die Bldg. eines *Jodmethylats*, $C_{18}H_{21}O_3N \cdot CH_2J$, F. 229—229,5°, als tert. Base. Bei der Hydrierung mit PtO_2 in verd. HCl entsteht *Tetrahydroerysoadin* (II), $C_{18}H_{25}O_3N$, F. 152—153° (*Hydrobromid*, $C_{18}H_{25}O_3N \cdot HBr$, F. 251 bis 251,5°, Zers.), wobei 2 C=C-Doppelbindungen (u. keine C=N-Doppelbindung) abgesätt. werden, da II mit Acetanhydrid ein *O-Acetylderiv.*, $C_{20}H_{27}O_4N$, F. 135—136°, bildet. Analog lassen sich Erysozin (III) zu *Tetrahydroerysozin* (*Hydrobromid*, $C_{17}H_{23}O_3N \cdot HBr$, F. 244—245°) u. „Erysocin“ (I-Erysovin-Komplex) zu „*Tetrahydroerysozin*“ (*Hydrobromid*, $C_{18}H_{25}O_3N \cdot HBr$, F. 223—224°) hydrieren. — *Erysovinhydrobromid*, $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HBr \cdot 0,5 H_2O$, F. 150—151° (Zers.); *Hydrojodid*, $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HJ \cdot H_2O$, F. 162°. — I u. III liefern mit $(CH_3)_2SO_4$ in NaOH das gleiche *Erysotrinmethomethylsulfat* (O-Methylerysoadinmethomethylsulfat = O-Dimethylerysozinmethomethylsulfat), $C_{21}H_{29}O_7NS$, F. 61°. Um die Methylierung am N-Atom zu unterbinden, werden die N-Oxyde von I, III u. Erysovin mit $(CH_3)_2SO_4$ u. NaOH umgesetzt, wobei aus allen dreien dasselbe Erysotrin-N-oxyd entsteht, das durch $Zn + HCl$ zu *Erysotrin*, $C_{18}H_{23}O_3N$, Kp. 2,5·10⁻⁴, 100 bis 105° (*Pikrat*, $C_{19}H_{23}O_3N \cdot C_6H_2O_7N_3$, F. 160—161°; $[\alpha]_D^{20}$ 138,1° (A.), red. wird. Das mit III isomere Erysozin liefert bei der gleichen Reaktionsfolge kein Erysotrin. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß I, III u. Erysovin das gleiche tetracycl. C. N. O-Gerüst besitzen u. sich nur durch Stellung oder Zahl der OCH_3 -Gruppen unterscheiden. (J. Amer. chem. Soc. 71. 875—78. März 1949. Rahway, N. J., Merck & Co., Inc., Res. Laborr.) BOIT. 3500

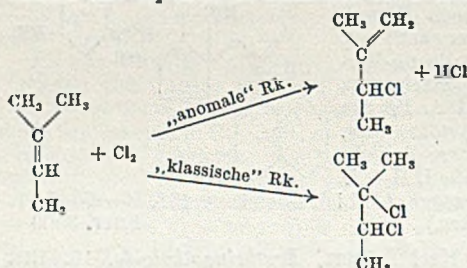
Karl Folkers und Frank Koniuszy, *Erythrinaalkaloide*. 17. Mitt. *Tetrahydroerysovin*. (16. vgl. vorst. Ref.) Während Tetrahydroerysovin u. Tetrahydroerysoadin erheblich geringere Curare-Wirksamkeit als Erysovin u. Erysoadin besitzen (40 bzw. >300 mg Hydrobromid/kg Frosch gegenüber 4 bzw. 10 mg Hydrochlorid/kg Frosch), ist *Tetrahydroerysovin* ($C_{18}H_{25}O_3N$, dargestellt aus Erysovin durch Hydrierung mit PtO_2 in 1%ig HCl, F. 158—159°) wirksamer als Erysovin (1 gegenüber 2 mg/kg Frosch für die Hydrochloride). (J. Amer. chem. Soc. 72. 1832—33. April 1950.) BOIT. 3500

G. L. Sauvage und V. Boekelheide, β -Erythroidin. 2. Mitt. *Die Umwandlung von β -Erythroidin in Derivate der Desmethoxy-Reihe*. (1. vgl. Science [New York] 109. [1949.] 627) β -Ery-

throidin (I), C₁₆H₁₈O₃N, F. 97–98° (*Jodmethylat*, C₁₇H₂₂O₃NJ, F. 211°), liefert bei der Behandlung mit wasserfreier HF bei 20° oder mit sirup. H₃PO₄ bei 80° unter Abspaltung der OCH₃-Gruppe u. Ausbildg. einer neuen Doppelbindung *Desmethoxy-β-erythroidin* (II), C₁₅H₁₅O₂N, F. 108–109° (*Jodmethylat*, C₁₆H₁₈O₂NJ, F. 166°), welches mit PtO₂ in A. + HCl zu *Hexahydrodesmethoxy-β-erythroidin* (*Jodmethylat*, C₁₆H₂₄O₂NJ, F. 246°), in neutraler Lsg. aber nur zu einem Gemisch von Di- u. Tetrahydroderiv., hydrierbar ist. Beim Erhitzen von I oder II mit H₃PO₄ oder H₂SO₄ auf 120° entsteht das mit II isomere *Apo-β-erythroidin* (III, vgl. DIETZ u. FOLKERS, J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 35. [1946.] 48), C₁₅H₁₅O₂N, F. 132–132,5° (*Hydrochlorid*, C₁₅H₁₆O₂NCl, F. 179° [Zers.]); *Jodmethylat*, C₁₆H₁₈O₂NJ, F. 189°), das sich mit PtO₂ in A. + HCl oder in neutraler Lsg. nur zu *Tetrahydroapo-β-erythroidin* (IV), C₁₅H₁₆O₂N, F. 147° (*Hydrochlorid*, C₁₅H₂₀O₂NCl, F. 211°), hydrieren läßt u. bei der Bromtitration 4 Atome Br aufnimmt. III isomerisiert sich beim Chromatographieren an Al₂O₃ zu dem gelben *Isoapo-β-erythroidin* (V), C₁₅H₁₅O₂N, F. 146–147°, welches bei der Hydrierung IV liefert u. wie III 4 Atome Br verbraucht, demnach mit III doppelbindungsisomer sein dürfte. III (aber nicht III-*Jodmethylat*) u. V geben bei p_H < 5 violette Farb-Rk. mit FeCl₃, verd. HNO₃ oder H₂O₃. — III verursacht ziemlich lang anhaltende Muskeler schlaffung. (J. Amer. chem. Soc. 72. 2062–64. Mai 1950. Rochester, N. Y., Univ., Dep. of Chem.)

BOIT. 3500

D. Tischtschenko, *Ein neuer Typ der Terpenumlagerungen*. 1. Mitt. Nach Vf. besteht zwischen den einfachsten Olefinen mit verzweigter Kette (Isobutylen, Trimethyläthylen) u. den meisten Terpenen eine Analogie im chem. Verhalten. Bei Behandlung solcher Olefine mit Cl₂ entsteht nicht nur unter Absättigung der Doppelbindung das Dichlorid



(„klass. Rk.“), sondern unter Verschiebung der Doppelbindung auch ein Monochlorid („anomale Rk.“). Unter günstigen Bedingungen — wenig Cl₂, Bindung des HCl mit NaHCO₃ zur Vermeidung von Sekundär-Rkk., Kühlung — ist die Ausbeute an Monochlorid sogar größer. Nach Vf. kommt diese „anomale“ Rk. so zustande, daß ein polarisiertes Cl₂-Mol. sich mit seinem positiven Teil an den negativen Teil der Doppelbindung anlagert. Das freiwerdende Chloranion ergreift den am stärksten protoni-

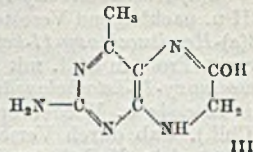
sierten Wasserstoff in der Nähe der Doppelbindung unter HCl-Bildung. Da die „Protonisierung“ des Wasserstoffs in zu Doppelbindungen benachbarten Methylgruppen größer ist als in analogen Methylengruppen („induktiver Effekt“) kommt es zur „anomalen“ Bldg. des Monochlorids. Bei Übertragung dieser Rk. auf die Terpene erhält man Terpenmonochloride vom Allyltyp gleichen Ungesättigkeitsgrades u. mit gleichem Kohlenstoffgerüst wie das Ausgangsterpen, jedoch mit verschobener Doppelbindung. Vf. führt diese Rk. an einzelnen Terpenen theoret. durch u. glaubt, einen allg. Weg aufgezeigt zu haben, um zu Terpenabkömmlingen (Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Halogenhydrinen, Säuren) mit gleichem Kohlenstoffgerüst u. gleichem Ungesättigkeitsgrad wie das Ausgangsterpen zu kommen, was bisher nur schwer u. mit nur geringer Ausbeute durchgeführt werden konnte. (Журнал Общей Химии [J. allg. Chem.] 20. (82.) 563–70. April 1950. Forsttechn. Kirow-Akad.)

FROELICH. 3550

A. Chatterjee und L. Zechmeister, *Über einige Isomere des Kryptoxanthins*. Aus Dattelpflanzen extrahiertes u. durch chromatograph. Adsorption an Calciumhydroxyd-Celito 545 (3:1) analysenrein erhaltenes *Kryptoxanthin* wird durch Belichtung in Ggw. von Jod isomerisiert. Das erhaltene Gemisch isomerer Kryptoxanthine wird erneut chromatographiert u. folgende Stoffe in reiner Form dargestellt: *Neokryptoxanthin U* (I) u. A (II). *Neokryptoxanthin B* wurde bisher nur in Lsg. erhalten, doch konnten quantitative Absorptionsspektren aufgenommen werden. I ist ein Mono-cis-Kryptoxanthin mit einer am Kettenende gelegenen cis-Doppelbindung. Bei II ist diese zentral gelegen, doch konnte noch nicht entschieden werden, ob eine zweite cis-Doppelbindung am Kettenende vorhanden ist. Die Reindarst. von chromatograph. einheitlichem II gelang erst, als die gesamte Isolierung unterhalb 30° vorgenommen wurde. Einheitliches II im Hochvakuum bei 56° aufbewahrt, lagert sich z. T. innerhalb weniger Stdn. um. In ähnlicher Weise wirkt starke Belichtung, so daß die Beobachtungszeiten bei den spektroskop. Messungen möglichst kurz zu wählen sind. — *Neokryptoxanthin U* (I), C₄₀H₅₆O, Kristalle aus Bzl.-Methanol, F. 95–96° (korr.). — *Neokryptoxanthin A* (II), Kristalle aus Bzl.-Methanol, F. 75–76° (korr.). (J. Amer. chem. Soc. 72. 254–56. Jan. 1950. Pasadena, Calif., Inst. of Techn., Gates and Crellin Labor.)

GRALHEER. 3600

Michel Polonovski und Henri Jérôme, Über eine neue Methode zur Synthese der Pteridine. Aus 2,4-Dichlor-5-nitro-6-methylpyrimidin (I) entsteht mit Glykokoll in Ggw. von Alkali 2,4-Di-[carboxymethylamino]-5-nitro-6-methylpyrimidin; Zers. oberhalb 300°. Aus der Säure wurde in 2n HCl lösl. Diäthylester dargestellt, F. 131° (CH₃OH). Das Cl-Atom in 4-Stellung ist reaktionsfähiger als das in 2-Stellung; mit mol. Mengen I u. Glykokolläthylesterhydrochlorid in A. entstehen in der Kälte nach Zugabe von Sodaslg. 76% 2-Chlor-4-[carboxymethylamino]-5-nitro-6-methylpyrimidin (II), F. 78° (Bzl. + PAe.); lösl. in organ. Lösungsmitteln, unlösl. in 2n HCl. — II führt in wss.-methanol. NH₃ zu 82% 2-Amino-4-[carboxymethylamino]-5-nitro-6-methylpyrimidin nach Rk. bei Zimmertemp. u. dann im Rohr bei 100°; F. 187° (CH₃OH); unlösl. in W., lösl. in 2n HCl. Verseifung führt zu 2-Amino-4-[carboxymethylamino]-5-nitro-6-methylpyrimidin; Ausbeute 85%; Zers. oberhalb 320°; unlösl. in W. u. Alkohol. — Aus dieser Verb. entsteht durch SnCl₂-Red. 2-Amino-4-methyl-6-oxo-7,8-dihydropteridin (III). (C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 230. 392—94. 23/1. 1950.)



NITZSCHKE. 3600

Mostafa M. Hafez, Bicholestatrien. Beim Vers., 7-Dehydrocholesterin (Provitamin D₂) auf einem neuen Weg darzustellen, wurde ein gefärbtes Sterin, vermutlich Bicholestatrien (I), erhalten. Aus Isocholesterylmethyläther gewonnenes Δ⁵-Isocholestadien wurde mit N-Bromsuccinimid in CCl₄ + Benzoylperoxyd bromiert u. zu Δ^{5,9(10)}-Isocholestatrien (II) debromiert, die entstehende HBr mit CaCO₃, BaCO₃, K-Acetat oder Diäthylanilin neutralisiert. Das schlecht trennbare harzige Reaktionsprod. wurde in Aceton gelöst, mit 65% H₂SO₄ der Cyclopropanring geöffnet u. die Isostruktur in die n. isomerisiert. Aus der butterähnlichen Substanz wurde aus heißem Aceton I, C₂₄H₃₂, als fester, gelber Stoff isoliert, goldgelbe Kristalle aus Bzl., F. 239—240°; 4 Doppelbindungen pro Mol. reagieren mit Perbenzoesäure nach 24 Stdn. bei 0°, 2 weitere nach 3 Tagen bei Zimmertemperatur. Die Lage der Doppelbindungen u. der Verknüpfungspunkt der beiden Teile zum Doppelmol. sind noch unsicher. (Nature [London] 165. 401—02. 11/3. 1950. Alexandria, Ägypten, Farouk I Univ., Inst. of Applied Chem.)

DU MONT. 3650

Evelyn Borgstrom und T. F. Gallagher, Partialsynthesen von Verbindungen, die den Nebennierenrindenhormonen verwandt sind. 11. Mitt. Reaktionen von C-Ring-Ketolen bei der Darstellung einer 11-Keto-Gallensäure. (10. vgl. GALLAGHER, J. biol. Chemistry 165. [1946.] 211.) 3(α).12(β)-Dioxy-11-ketocholansäure (I) wurde in 3(α)-Oxy-11-ketocholansäure übergeführt durch partielle Veresterung in 3-Stellung mit Bernsteinsäure, Ersatz der OH-Gruppe in 12-Stellung durch Br mit Hilfe von PBr₃ u. reduktive Abspaltung des Halogens. Andere Methoden zur Abspaltung der 12-OH-Gruppe waren weniger geeignet. Die alkal. Isomerisation von I wurde untersucht u. aus dem Isomerenverhältnis festgestellt, daß die Stellung der Ketogruppe an C₍₁₁₎ begünstigt ist. Eine OH-Gruppe an C₍₁₂₎ steht vorzugsweise in β-, an C₍₁₁₎ in α-Stellung. Damit stimmen auch die verschied. Verseifungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Acetoxyverb. u. die höheren Mol.-Rotationen der 12-α- gegenüber den 12-β-Verbb. überein. Letztere Differenz wird durch die Ggw. anderer funktioneller Gruppen in Nachbarschaft verstärkt, ohne daß diese einen Einfl. auf die Richtung der Rotation ausüben. Entsprechend zeigen die 11-β-Verbb. höhere Rotationen als ihre 11-α-Epimeren.

Versuche (FF. kor.): Nach Kochen von 25,35 g 3(α).12(β)-Dioxy-11-ketocholansäure (I), F. 206—208°, in 1200 cm³ 5%ig. NaOH unter N₂ während 2 Stdn. wurden 25,02 g Prod. wiedergewonnen, dessen Trennung in die verschied. Isomeren ausführlich beschrieben wird. Das Gemisch bestand zu 63,1% aus I, F. 202—204°; 30,4% 3(α).11(α)-Dioxy-12-ketocholansäure, isoliert als 3(α).11(α)-Diacetoxy-12-ketocholansäuremethylester, F. 151—152°; 1,1% 3(α).12(α)-Dioxy-11-ketocholansäure, isoliert als 3(α).12(α)-Diacetoxy-11-ketocholansäuremethylester, C₂₉H₄₄O₇, F. 133—134° (PAe.); [α]_D²² + 118,1° (Chlf.); u. Spuren 3(α).11(β)-Dioxy-12-ketocholansäure, isoliert als 3(α).11(β)-Diacetoxy-12-ketocholansäuremethylester, F. 106—108°; [α]_D²² + 134,3° (Chlf.). — 3(α).12(β)-Diacetoxy-11-ketocholansäuremethylester, F. 83—85° (CH₃OH); [α]_D²² + 55,4° (Chlf.). — Die Hydrolysegeschwindigkeit der 4 vorst. genannten Mylesterdiacetate wird graph. dargestellt. — 3(α).12(β)-Di-p-toluolsulfonyl-11-ketocholansäuremethylester, C₃₀H₅₂O₆S₂, aus 3(α).12(β)-Dioxy-11-ketocholansäuremethylester (II), F. 156—157°, mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin während 18 Stdn. bei Raumtemp., F. 154—154,5°; [α]_D²² + 93° (Aceton), gibt mit NaJ nach 16std. Kochen in Aceton u. Aufarbeitung ein mit der „α“-Form von 11-Keto-12-oxocholansäuremethylester oder 11-Oxy-12-ketocholansäuremethylester von BARNETT u. REICHSTEIN (Helv. chim. Acta 21. [1938.] 926) ident. Prod., C₂₅H₄₀O₄, F. 75—77° (CH₃OH); [α]_D + 59,7° (Methanol); [α]_D + 64° (Aceton). — 3(α).12(β)-Dimethylsulfonyl-

11-ketocholansäuremethylester, C₂₇H₄₄O₆S₂, aus II mit Methansulfonylchlorid in Pyridin, aus Aceton-Methanol Nadeln, F. 157—158°; [α]_D²⁷ + 55,6° (Chlf.), gab nach Erwärmen mit NaJ in Methyläthylketon kein krist. Produkt. — *3(α),12(β)-Bishemisuccinoxy-11-ketocholansäuretrimethylester*, aus II mit Bernsteinsäureanhydrid (III) in Pyridin, krist. nicht. — *3(α)-Hemisuccinoxy-12(β)-oxy-11-ketocholansäuredimethylester*, C₃₀H₄₆O₈, aus I mit III u. nachfolgend Veresterung mit CH₂N₂, F. 90—91° (CH₃OH); [α]_D²⁶ + 63° (Chlf.). — *3(α)-Hemisuccinoxy-11-keto-12(α)-bromcholansäuredimethylester*, C₃₀H₄₃O₈Br, aus dem vorst. Prod. in Chlf. mit PBr₃, F. 80—81° (CH₃OH); Ausbeute 50—70%. — *3(α)-Hemisuccinoxy-11-ketocholansäuredimethylester*, durch Erhitzen des vorst. Prod. mit Zn-Staub in Eisessig u. Wiederveresterung mit CH₂N₂, F. 113—114° (Essigester); [α]_D²⁵ + 63° (Chlf.). Gab durch Verseifung die freie Säure, F. 221—224° (CH₃OH, A.); [α]_D + 67° (absol. A.); *Methylester*, F. 100—103°, daraus durch CrO₃-Oxydation *3.11-Diketocholansäuremethylester*, F. 82—83°. (J. biol. Chemistry 177. 951—67. Febr. 1949. Chicago, Univ., Dep. of Biochem.) HELD. 3750

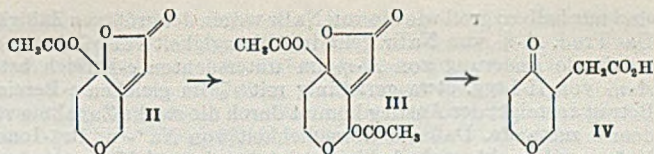
Charles W. Marshall und T. F. Gallagher, *Partialsynthesen von Verbindungen, die den Nebennierenrindenhormonen verwandt sind*. 13. Mitt. *3α,11α-Dioxy-17α-sterioide*. (12. vgl. vorst. Ref.) Es werden 2 neue Steroide mit der unnatürlichen 17α-Konfiguration der Seitenkette dargestellt: *3α,11α-Dioxy-17α-pregnan-20-on* (I) u. *3α,11α-Dioxy-17α-ätiolcholsäure* (II). I wird aus dem Diacetat der n. 20-Ketoverb., II aus dem Gemisch von 5 krist. Formen der 17α- u. 17β-Epimeren des *3α,11α-Diacetoxy-21-benzalpregnan-20-ons* (IV) durch Ozonolyse u. Perjodsäureoxydation erhalten. Von diesen 5 krist. Formen sind 3 als polymorphe Modifikationen des n. Diacetats bekannt. Die beiden anderen Acetate mit einer um 110° von den n. Acetaten abweichenden Rotation sind sicher polymorphe Modifikationen des 17α-Epimeren. Sie haben das UV-Spektr. eines *20-Ketobenzals* (ε₂₉₄₀ = 23400 u. 22900) u. sind deshalb keine Enolacetate, die eine viel höhere mol. Extinktion bei 2930 Å u. 3030 Å besitzen. In Tabellen sind die mol. Rotationsdifferenzen für Paare von 20-Ketopregnanen u. ihren Deriv. sowie von Ätiolcholsäuren u. ihren Deriv., die an C₁₇ epimer sind, wiedergegeben. Bei den *20-Ketopregnanen* beträgt die mol. Rotationsdifferenz [M]_D^{17β}—[M]_D^{17α} etwa 55000; dieser Wert kann als Kriterium für die Reinheit oder die Vollständigkeit der Trennung der Isomeren herangezogen werden. Bei den Ätiolcholsäuren sind die Verhältnisse infolge größerer Streuung der Δ[M]_D^{17β-17α}-Werte unübersichtlicher.

Versuche: *3α,11α-Dioxy-17α-pregnan-20-on* (I), C₂₁H₃₄O₃, 7,78 g *3α,11α-Diacetoxy-17β-pregnan-20-on* (F. 145,5—147°) werden 1 Stde. in 120 cm³ 80%ig. alkoh. 0,5n NaOH unter Rückfluß erhitzt. Aus Äthylacetat 2,80 g Plättchen des n. Isomeren u. ein Gemisch von Plättchen u. Nadeln. Die Mutterlaugen u. die unter 170° schm. Kristalle werden 6 abwechselnden Isomerisationen u. fraktionierten Kristallisationen unterworfen. 80% Ausbeute an I, seidige Nadeln aus Äthylacetat-Pae., F. 120—123°; [α]_D²³ — 69° (Chlf.) u. — 50° (80%ig. A.). — 99 mg *3α,11α-Dioxy-17β-pregnan-20-on* (III), F. 179—180,5°; [α]_D²³ + 93 (Chlf.), geben nach 1std. Erhitzen (in N₂-Atmosphäre) in 5 cm³ 80%ig. alkoh. 0,8n NaOH wieder das n. Isomere (F. 150—174°) u. 14 mg Nadeln, F. 110—115°; [α]_D²⁴ 57° (Chlf.). — Rotationsänderung der Epimeren I u. III nach Erhitzen mit alkoh. Lauge: III: [α]_D²³ + 89° (80%ig. A.), + 92° (0,5n A.-NaOH, nicht erhitzt), + 48° (0,5n A.-NaOH, 30 Min. 80°). I: [α]_D²³ — 50° (0,5n A.-NaOH nicht erhitzt), + 40° (0,5n A.-NaOH, 30 Min. 80°). — *3α,11α-Dioxy-17α-ätiolcholsäure* (II), C₂₀H₃₂O₄, nach LONG, MARSHALL u. GALLAGHER (J. biol. Chemistry 165. [1946.] 197) aus α- u. β-Isomerengemisch von *3α,11α-Diacetoxy-21-benzalpregnan-20-on* (IV) durch Ozonolyse u. Perjodsäurespaltung. Rohausbeute 2,62 g (aus 4,46 g IV); nach wiederholtem Kristallisieren aus Äthylacetat wenig Nadeln der β-Säure (F. 240°) u. 915 mg α-Säure, Prismen, F. 204,5—205,5°; [α]_D²⁴ — 10° (95%ig. A.). Misch-F. mit β-Isomeren (F. 250°) 200—206°. — Umwandlung von II in das β-Isomere: 644 mg II werden mit CH₂N₂ verestert u. mit 5 mol. CH₃ONa-Lsg. in CH₃OH ½ Stde. am Rückfluß unter N₂ u. nach Zugabe von W. 15 Min. gekocht. Nach Verdünnen mit W., Entfernung des CH₃OH u. Abkühlung fällt unlös. Na-Salz von II aus (nach Ansäuern 72 mg II); das Filtrat wird mit 10%ig. H₂SO₄ angesäuert u. NaCl bis zu einer Konz. von 10% zugegeben. 376 mg reines β-Isomeres, F. 240—248°. — *3α,11α-Diacetoxy-17α-ätiolcholsäuremethylester*, C₂₂H₃₆O₆, aus dem Isomerengemisch + CH₂N₂ u. Acetylierung mit Acetanhydrid in Ggw. von HClO₄, chromatograph. Trennung vom 17-β-Epimeren an Al₂O₃; Nadeln aus Pae., F. 141—142°, [α]_D²⁴ — 50° (Chlf.). (J. biol. Chemistry 179. 1265—73. Juli 1949. Chicago, Ill., Univ., Dep. of Biochem.)

K. F. MÜLLER. 3750

R. B. Woodward und Gurbakheh Singh, *Die Synthese von Patulin*. Die früher von Vff. angenommene Konst. von *Patulin* (I) (vgl. C. 1950. I. 1366) wurde folgendermaßen durch Totalsynth. bewiesen: Das *Lactolacetat* II ging in CCl₄ bei Ggw. einer Spur Benzoylperoxyd

mit 1 Mol. N-Bromsuccinimid in eine Bromverb. über, die in Essigsäure mit Ag-Acetat das Diacetat III, C₁₁H₁₂O₇, F. 142—143°, gab, dessen Konst. durch katalyt. Red. (PtO₂, Dioxan) zu Desoxyapatulinsäure (IV) bestätigt wurde. Aus dem durch Erwärmen von III mit Acetanhydrid-Essigsäure-H₂SO₄ erhaltenen Gemisch wurden 1—2% I-Acetat isoliert, das durch BROCKMANN-Al₂O₃ schneller hindurchfließt als die Beiprod. u. mit dem Naturprod. ident. war. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1428. März 1950. Cambridge, Mass., Harvard Univ.)



H. W. Rjodehamel jr., S. L. McCormick und S. F. Kern, Kristalline Dihydrostreptomycinbase. Aus der wss. Lsg. von Dihydrostreptomycinsulfat wurde durch Titration mit Ba(OH)₂ bis zum p_H 12 oder durch Überleiten über ein stark bas. Ionenaustauschharz in der Hydroxylform (z. B. Amberlite IRA-400) u. anschließendes Füllen mit einem mit W. nicht mischbaren Lösungsm. wie Aceton die freie Dihydrostreptomycinbase (I), C₂₁H₄₁O₁₂N₇·H₂O, als Öl erhalten, das allmählich nadelartig kristallisiert. I färbt sich bei 300° schwarz, ohne jedoch zu schm.; die 1%ig. wss. Lsg. zeigt ein p_H von 12. Bzgl. der Röntgenbeugungsdaten von I vgl. Original. (Science [New York] 111. 233. 3/3. 1950. Indianapolis, The Lilly Res. Labor., Eli Lilly and Comp.)

LEHMSTEDT. 3850

CORTE. 3850

H. Richtzenhain, Über den oxydativen Abbau von Alkohollignin. Wird Lignin (I) oder Holzmehl zunächst mit starkem Alkali erhitzt, dann methyliert u. mit Permanganat oxydiert, so erhält man ca. 20% Veratrumsäure (II) u. 6—10% Isohemipinsäure (III). Aus dem Holz durch 8std. Kochen mit 3%ig. alkoh. HCl ausgelöstes u. dann mit Alkali u. Dimethylsulfat methyliertes Alkohollignin gab bei der Oxydation mit Permanganat neben 9,2% II, 0,5% Dehydrodiveratrumsäure u. 0,95% III auch noch 1,3% m-Hemipinsäure (IV) u. ca. 1,5% Bernsteinsäure. — Sollte IV auch aus anderen I-Präpp. gebildet werden, so hält Vf. eine Änderung der bisherigen Vorstellung über die Konst. des I für notwendig. (Acta chem. scand. 4. 206. 1950. Stockholm, Zentrallabor. der Celluloseind. im Schwedischen Holzforschungsinst.)

GROHN. 3900

D₃. Makromolekulare Chemie.

J. J. Hermans, Eine Schätzung des Volumeneffektes bei geknäuelten Kettenmolekülen. Statist. näherungsweise Berechnung des Vol. eines Molekülknäuels unter Berücksichtigung auch entfernter Kettenglieder. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69. 220—24. Febr. 1950. Groningen, Holland, Univ.)

W. BROSER. 4000

A. J. Staverman, Die Entropie hochpolymerer Lösungen. Verallgemeinerungen der Formeln. Die Theorie von HUGGINS (Ann. N. Y. Acad. Sci. 43. [1942.] 1) wird derart erweitert, daß sie auch auf Moll., die vernetzt sind oder Ringe enthalten, angewendet u. auf Mischungen beliebiger Moll. erweitert werden kann. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69. 163—74. Febr. 1950. Delft, Plastic Inst.)

W. BROSER. 4000

H. Staudinger, Über die röntgenographische und viscosimetrische Kettenlänge von Fadenmolekülen. 338. Mitt. Über makromolekulare Verbindungen. (337. vgl. C. 1950. II. 304.) Die Viscositätszahlen von Carotinoiden u. von Verb. mit aromat., hydroaromat. u. vielmehrigen Ringen sind weitaus größer als die nach dem Viscositätsgesetz berechneten. Diese Abweichungen werden auf eine Versteifung der Fadenmoll. zurückgeführt. Daraus ergibt sich, daß die viscosimetr. Länge der n. Paraffine weit geringer als ihre röntgenograph. ist. Daher ist das einfache Viscositätsgesetz nur für steife Fadenmoll. gültig, während bei biegsamen Moll. Abweichungen eintreten. (Makromolekulare Chem. 4. 289—307. Febr. 1950. Freiburg/Br., Forschungsinst. makromol. Chem.)

W. BROSER. 4000

David Edelson und Raymond M. Fuoss, Ein Gegensatz zwischen Polyelektrolyten und einfachen Elektrolyten. Von Poly-*n*-vinyl-*N*-*n*-butylpyridiniumbromid (I, Mol.-Gew. 195000) u. Natriumpolyacrylat (II) wurden in W. unterhalb $c = 0,3$ Mol/Liter die Äquivalentleitfähigkeit Λ (2000 kg), die D. u. die relative Viscosität η_r , je bei 25°, gemessen, ferner von NaBr-Lsgg. ($c = 0,23$ — $2,1$) die D. u. Λ . Zur Deutung der Ergebnisse gehen Vf. von der Annahme aus, daß die Leitfähigkeit bei I im wesentlichen nur durch die Br⁻-Ionen u. bei II durch die Na⁺-Ionen bedingt sei, während die Makroionen infolge ihres großen Vol. u. somit geringen Beweglichkeit prakt. keinen Beitrag zu Λ liefern sollen. Diese Annahmen werden durch folgende Tatsachen gestützt: Werden die Λ -Werte der (Λ , ν_c)-Kurven von I u. II addiert (= Leitfähigkeit von Na⁺ u. Br⁻), so wird eine Kurve erhalten, die parallel der (Λ , ν_c)-Kurve von NaBr verläuft; die Λ -Werte der Summenkurve

sind nur halb so groß wie die von NaBr wegen der größeren Zähigkeit der I- u. II-Lösungen. Das Prod. $A \cdot \eta_r$ von NaBr geht in Abhängigkeit von \bar{v}_c durch ein flaches Minimum, die maximale Änderung von $A \cdot \eta_r$ im untersuchten c-Bereich beträgt nur 10%, während $A \cdot \eta_r$ von II-Lsgg. etwa geradlinig mit \bar{v}_c im gleichen c-Bereich auf etwa den 3fachen Betrag ansteigt; der Anstieg kommt durch die starke Zunahme von η_r von II mit wachsendem c zustande. Daß die Beweglichkeit von Na⁺- u. Br⁻-Ionen im elektr. Feld durch Makromoll. prakt. nicht behindert wird, zeigen A -Messungen von NaBr-Lsgg., die *Polyvinylalkohol* (III) enthalten: Ähnlich wie bei der oben genannten Summenkurve verlaufen diese (A, \bar{v}_c)-Kurven parallel zu der entsprechenden Kurve von NaBr allein; bei zunehmender Konz. an III (\bar{v}_c -Bereich von 1,2–40) tritt eine Parallelverschiebung der Kurven nach etwas kleineren A -Werten auf. Eine Abschätzung der Grenzleitfähigkeit (d. h. für $c = 0$) von I auf Grund der Formeln von PERRIN, STOCKES u. EINSTEIN führt zu Werten der Größenordnung 600, während der höchste für $c = 0,0039$ gemessene Wert nur 46,9 beträgt; die bisherigen Messungen zeigen keine Andeutung dieses A -Anstieges. — Darst. von I durch Erhitzen (60°, 4 Tage) von 25,5 g Polyvinylpyridin mit 75 cm³ n-Butylbromid (IV) in 400 cm³ Nitromethan (V), abdampfen des überschüssigen IV u. V im Vakuum, Lösen des Rückstandes in A. u. Fällen mit Dioxan, schließlich Vakuumtrocknung. (J. Amer. chem. Soc. 72, 306–10. Jan. 1950. New Haven [Conn.], Yale Univ., Sterling Chem. Labor.) FUCHS. 4010

W. Kuhn, B. Hargitay, A. Katchalsky und H. Eisenberg, *Reversible Dilatation und Kontraktion durch Veränderung des Ionisierungszustandes hochmolekularer vernetzter Säuren*. Filme aus *Polyacrylsäure* werden durch Erhitzen mit *Glycerin* oder *Polyvinylalkohol* teilweise verestert zu unlösl., in W. quellbar dreidimensionalen Moll., die bei Zusatz von Alkali stark quellen u. sich bei Säurezusatz rasch zusammenziehen. Wird die Veresterung unter Zug ausgeführt, so erhält man Fäden mit orientierter Netzstruktur, die bei höherer Temp. Kautschukelastizität u. plast. Fluß zeigen. Werden sie unter Spannung abgekühlt, so weisen sie permanente Doppelbrechung auf. In W. kontrahieren sie in wenigen Sekunden. Bei abwechselndem Säure- u. Alkalizusatz kontrahieren u. verlängern sie sich reversibel u. können dabei ein Gewicht tragen. — Bei Mischpolymerisaten aus *Methacrylsäure* u. 1,2 oder 4% *Divinylbenzol* (mit Benzoylperoxyd als Katalysator hergestellt) nimmt die Quellsfähigkeit in W., das Alkali enthält, mit steigendem Geh. an Divinylbenzol ab. Die Quellung nimmt mit steigendem Neutralisationsgrad zu u. erreicht ein Maximum, wenn 50–60% der Carboxylgruppen neutralisiert sind. Dabei sind die Moll. fast vollständig gestreckt. (Nature [London] 165, 514–16. 1/4. 1950. Basel, Univ., Physikal. chem. Inst., u. Rehovoth, Israel, Weizmann Inst.) LANTZSCH. 4010

Sven Ekegren, Olof Öhrn, Kirsti Granath und Per-Olof Kinell, *Die Polymerisationswärme des Chloroprens*. Die Polymerisationswärmen von *Methacrylsäuremethylester* (I), *Styrol* (II) u. *Chloropren* (III) werden in einem isothermen Kalorimeter zu $-\Delta H^{\circ}_{349,8} = 13,9 \pm 0,3$ kcal; bzw. $-\Delta H^{\circ}_{349,8} = 16,1 \pm 0,1$ kcal bzw. $-\Delta H^{\circ}_{334,5} = 16,2 \pm 0,3$ kcal bestimmt. Als Katalysator diente in allen Fällen Benzoylperoxyd; I, II u. III wurden mittels Aluminiumoxyd gereinigt. Die Polymerisationswärmen von I u. II sind von der Katalysatorkonz. unabhängig; die von III hängt jedoch aus noch nicht geklärten Gründen von ihr ab. (Acta. chem. scand. 4, 126–39. 1950. Upsala, Schweden, Univ., Inst. physikal. Chem.) W. BROSER. 4010

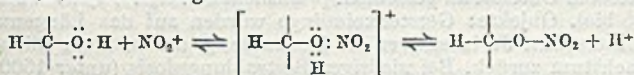
Kurt Ueberreiter und Gerhard Kanig, *Einfriertemperaturen und Maschenverteilungsfunktionen von vernetzten Polystyrolen*. Der früher (UEBERREITER, C. 1940. I. 3086) geprägte Begriff: „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“ wird schärfer als „Flüssigkeit mit therm. fix. Struktur“ definiert. Diesem Begriff wird die Definition „Flüssigkeit mit chem. fix. Struktur“ hinzugefügt. Das Raumnetz, daß bei der Mischpolymerisation von *Styrol* mit wechselnden Mengen *Divinylbenzol* entsteht, wird mathemat. durch die Definition einer Maschenweite Me beschrieben. Die Einfriertemp. dieser Mischpolymerisate sind eine Funktion der Maschenweite, dabei ist die Konstante 586 [Me T], die die Versteifung des Polystyrols durch den Divinylbenzolzusatz kennzeichnet, eine wichtige Größe für die Bewertung vernetzter Stoffe. Die therm. Anregbarkeit der Raumnetze hört ziemlich plötzlich auf. Bis zur krit. Maschenweite von 4 C-Atomen sind die Polystyrolraumnetze therm. anregbar. Die Maschenverteilung, für die der Ausdruck „Polydictyalität“ vorgeschlagen wird, kann aus den Vol.-Temp.-Kurven ermittelt u. durch eine GAUSSsche Fehlerkurve beschrieben werden. Die Breite dieser Kurve ist für alle Mischpolymerisate übereinstimmend etwa 1,7. Das bedeutet, daß etwa die Hälfte aller Maschen die mittlere Maschenweite besitzt. (J. chem. Physics 18, 399–406. April 1950. Berlin-Dahlem. KWI, physikal. Chem.)

W. BROSER. 4010

Ernst A. Hauser, *Zusammensetzung und Struktur von kolloiden Elastomeren*. VI. gibt einen Überblick über die Zweiphasentheorie des *Kautschuks* (Lyogel aus zwei Phasen

verschied. Polymerisationsgrades) u. die kolloidchem. Erklärung der Kautschukelastizität. Elektronenmikroskopaufnahmen von *Heveakautschuk*, *Guttapercha*, *Neopren*, *Polyisobutylen* u. *Butylkautschuk* sind wiedergegeben. Dabei wird gezeigt, daß die Mol.-Gew.-Verteilung eines Elastomeren für die mechan. Eigg. ausschlaggebend ist. Das Problem der Herst. von synthet. Prodd., die weitgehend dem Naturprod. entsprechen, wird kolloidchem. aufgezeigt. (Rubber Age [New York] 67. 185—90. Mai 1950. Cambridge, Mass., Inst. Technol., u. Worcester, Mass., Polytechn. Inst., Prof. of Coll. Chem.) SCHÄFF. 4030

Shalom Israelashvili, *Der Mechanismus der Stärkenitrierung*. Bei der Unters. der Nitrierung von *Mais*- u. *Kartoffelstärke* beobachtete Vf., daß a) ein Gemisch von äquimol. Mengen W., HNO₃ u. H₂SO₄ zur Bldg. von salpetersauren Estern mit niedrigem N-Geh. (7,1%) führt; b) bei der Nitrierung von Stärke mittels solcher gemischten Säuren mit abnehmenden Mengen W. u. zunehmenden Mengen von freiem SO₃ der Nitrierungsgrad von Stärke durch das Verhältnis von W. u. SO₃ in dem Nitrierungsgemisch geregelt wird. Stärkenitrate mit ca. 13% N konnten bei Anwendung von Gemischen reiner HNO₃ u. Oleum (2—3% SO₃) leicht erhalten werden. Es ist anzunehmen, daß nicht Pseudosalpetersäure, sondern das positive Nitroniumion (NO₂⁺) das akt. Agens bei der Nitrierungs-Rk. ist. Bedingungen, die die Bldg. des Nitroniumions begünstigen, führten zu Nitraten mit hohem N-Gehalt. Man könnte auch annehmen, daß N₂O₅, (NO₂)⁺(NO₃)⁻, als Nitroniumion reagiert. Die Bldg. der Nitrate könnte auf einem Angriff des Nitroniumions auf ein einsames Elektronenpaar des OH-Sauerstoff beruhen, dem die Eliminierung eines Protons aus dem intermediären Prod. folgt:



(Nature [London] 165. 686. 29/4. 1950. Israeli Ministry of Defence, Scientific Dep.)
AMELUNG. 4050

F. A. Henglein und I. Krohn, *Die Quellung von Pektinen und pektinhaltigen Stoffen*. Bei Raumtemp. beträgt die Wasseraufnahme von *Pektin*-Präpp. 60—70%, wenn sie vorher bei 55° im Vakuum getrocknet werden, bzw. 30—40%, wenn sie vorher bei 110° getrocknet wurden. Die Quellung nimmt mit steigendem Veresterungsgrad, steigendem Mol.-Gew. u. sinkendem Aschegeh. zu. Die Quellung pektinhaltiger Rohstoffe nimmt mit steigender Temp. zu. Säuren wirken quellungsfördernd auf Rübenschnitzel, u. zwar umso mehr, je konzentrierter u. stärker sie sind. Die unterschiedliche Quellfähigkeit verschied. Schnitzelsorten wird auf die verschied. Molekülgrößen der in ihnen enthaltenen Pektine zurückgeführt. (Makromolekulare Chem. 4. 308—15. Febr. 1950. Karlsruhe, TH, Inst. chem. Technik.)
W. BROSER. 4050

G. L. Mills, *Identifizierung von Dinitrophenylaminosäuren*. Da die wegen der guten Hydrolysebeständigkeit der Dinitrophenylaminosäuren inzwischen weit verbreitete Identifizierung freier Aminogruppen in Proteinen nach SANGER (Biochemic. J. 39. [1945.] 507) bei der Lsg. u. Elution für die Chromatographie wegen schwerer Löslichkeit zuweilen Schwierigkeiten bereitet, wurde Regenerierung der Aminosäuren erwünscht u. erreicht entweder durch Erhitzen der Dinitrophenylderiv. in Säuren (2nH₂SO₄) mit einigen Tropfen H₂O₂ oder besser durch Istd. Erhitzen im Bombenrohr n it gesätt. Ba(OH)₂, Schütteln des Prod. mit etwas fester CO₂, Zentrifugieren, Konzentrieren u. Papier-Chromatographieren. Alle Aminosäuren außer Histidin u. Cystin waren gewinnbar, Schwierigkeiten hinsichtlich Arginin u. Threonin werden durch vorheriges Einteilen der Dinitrophenylaminosäuren in Gruppen nach üblichen Methoden vermieden. Bei der Hydrolyse durch Alkalien werden zwar noch nicht nach 1 Stde., jedoch nach 4 Stdn. Erhitzen Alanin, Phenylalanin, Tyrosin, Asparagin völlig zerstört. Glycylglycin konnte nicht als Dinitrophenylderiv. erhalten werden, andere Peptide besser. Bei der Unters. von Insulin ergaben sich Glycin u. Phenylalanin als Endgruppen. (Nature [London] 165. 403. 11/3. 1950. London, Middlesex Hospital Medical School, Courtauld Inst. of Biochem.)
DU MONT. 4070

Robley C. Williams und Robert C. Backus, *Die Bestimmung des Molekulargewichtes von Makromolekülen durch direkte Teilchenzählung*. 1. Mitt. *Das Gewicht des „bushy stunt“ Virus*. Die in der Volumeneinheit eines Lösungsm. enthaltenen Partikelchen werden elektronenmkr. direkt gezählt, das Trockengewicht der Teilchen wird in einem aliquoten Teil der Lsg. bestimmt u. daraus wird das Mol.-Gew. berechnet. Für den „bushy stunt“ Virus ergibt sich dabei (9,4 ± 0,7) · 10⁶. (J. Amer. chem. Soc. 71. 4052—57. Dez. 1949. Ann Arbor, Mich., Univ., Dep. of Physics.)
W. BROSER. 4090

E. Biologische Chemie. Physiologie. Medizin.

E₁. Allgemeine Biologie und Biochemie.

Frank Ellis, *Zum Einfluß chemischer Faktoren auf die Strahlenempfindlichkeit biologischer Objekte*. An Hand der Fachliteratur werden zusammenfassend dargestellt: Chem. Wirkungen der Röntgenstrahlung im Gewebe (Zerfall von Verbb. u. Molekülverbänden, Entstehen von Gasen usw.), Beeinflussung der Strahlenwrkg. durch im Gewebe vorhandene oder injizierte Substanzen, bes. Schutzwrkg. von bestimmten Stoffen. (Proc. Roy. Soc. Med. 43. 399—405. Juni 1950. London, Hospital.) REUSSE. 4102

H. Chantraine, *Über Röntgenschwachbestrahlung bei Sterilität*. Im Anschluß an einen amerikan. Bericht (vgl. KAPLAN, Amer. J. Roentgenol. 1948. 371) mit äußerst positiven Ergebnissen der Röntgenschwachbestrahlung bei Amenorrhoe u. Sterilität kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Lehre von der Erbschädigung durch Röntgenstrahlen, wie sie heute immer noch vertreten wird, nicht mehr zu halten ist. (Fortschr. Gebiete Röntgenstrahlen 72. 497—502. Febr. 1950. Neuß, Röntgeninst. Dr. Dreckmann.) DOSSMANN. 4102

W. Paul und G. Schubert, *Physikalische Vorgänge und biologische Wirkungen in mit schnellen Elektronen bestrahlten Objekten*. Überblick über die physikal. Grundlagen der Anwendung schneller Elektronen. Es werden die Möglichkeiten der Erzeugung dieser Strahlung u. die dazu notwendigen Apparate sowie die Art der Ausbreitung in bestrahlter Materie beschrieben. Unterss. an verschied. pflanzlichen u. tier. Objekten zur Feststellung des Einfl. auf biol. Objekte: Gerstenkeimlinge wurden auf das Längenwachstum des Keimblattes untersucht. Je intensiver die Bestrahlung, um so mehr blieben die Keimblätter im Wachstum zurück. Bei niedriger Bestrahlungsdosis (unter 1500 r) wurde ein Wachstumanreiz festgestellt. Bei der Mitose treten Chromosomenbrücken u. Chromosomenfragmente auf. Die Zahl der Brücken- u. Fragmentbildungen wird als Maß für den strahlenbiol. Effekt angesehen. Bei der Besprechung der qualitativen biol. Wirkungen wird auf die Treffertheorie hingewiesen zur Deutung der erhaltenen Befunde. Über die therapeut. Anwendbarkeit der schnellen Elektronen wird berichtet. (Naturwiss. 37. 156—63. April 1950. Göttingen, Univ., II. physikal. Inst. u. Frauenklin.) BALZER. 4102

Bengt Kihlman, *8-Äthoxycoffein als ideale Anregung struktureller Chromosomenveränderungen in den Wurzelspitzen von Allium cepa*. Infolge seiner hohen Wasserlöslichkeit u. der geringen Toxizität konnte mit 8-Äthoxycoffein (I) gegenüber anderen geprüften Purinderivv. ein höherer Prozentsatz abnormer Anaphasen (A) erzielt werden. Der Effekt von I wurde nach verschied. Zeitintervallen in einer 0,24% wss. Lsg. geprüft u. das Material nach FEULGEN gefärbt. Sobald die Mitosen beginnen, ca. 12—24 Stdn. nachdem die Zwiebeln in die Lsg. gelegt wurden, können strukturelle Chromosomenveränderungen beobachtet werden, die zu Beginn 15% A betragen, kontinuierlich ansteigen u. mit 80% nach 4 Stdn. den höchsten Wert erreichen. Im allg. bleibt der Prozentsatz A unverändert bis zu 24 Stdn. nach Beginn der Wirkung. Bei geringerer Konz. wurden weniger A beobachtet. Somit vereint I einen starken Effekt auf die Chromosomen mit hoher Permeabilität u. geringer Toxizität. (Exp. Cell Res. 1. 135—38. Jan. 1950. Uppsala, Univ., Inst. of Physiol. Botany.) HOHENADEL. 4150

Werner Kirsch, *Mitosestadien im peripheren Blut bei Leukämien nach Behandlung mit cytotatischen Stoffen*. Unterss. über das Auftreten von Mitosen u. Kernteilungsanomalien nach verschied. cytotat. Stoffen im peripheren Blut bei chron. myeloidischen Leukämien, auf Grund des von R. BAUCH aufgestellten Schemas von Chromosomen-, Zellteilungs- u. Spindelgiften. Diese an Pflanzenwurzeln gewonnene Einteilung ließ sich nicht ohne weiteres auf die menschliche Blutzelle übertragen, da außer den physikal. Einflüssen noch andere, die Mitose regulierende Vorgänge, wie hormonale oder zentrale Steuerung der Mitosestätigkeit, angenommen werden müssen. Es wird folgende Unterteilung für cytotat. Stoffe genannt: a) Ruhekerngifte (z. B. Äthylurethan), b) Mitosegifte: 1. Colchicintypus (Colchicin, Phenylurethan u. a.), 2. Trypaflavintypus. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 5. 385—86. Juli 1950. Berlin, Univ., I. Med. Klin. der Charité.) HOHENADEL. 4150

Cecilie Leuchtenberger, *Cytochemische Untersuchung der pyknotischen Kerndegeneration*. Pyknot. Degeneration von neoplast. u. n. Kernen von Mäusegewebe wurde cytolog. u. cytochem. an Gewebestücken untersucht, die gewisse Zeit als subcutanes Transplantat gehalten wurden. Einteilung der cytolog. Veränderungen der Pyknose in 3 Stadien; die Kerne werden kugelförmig u. schrumpfen allmählich, Verminderung der Nucleoli, das Chromatin wird homogen. Die relative Änderung der *Desoxyribonucleinsäure* (I) wurde mit der FEULGEN-Rk. untersucht; *Methylgrün* als Indicator für die Nucleinsäurepolymerisation. Der relative Proteingeh. der Kerne wurde photometr. (MILLON-Rk.) ermittelt.

Beim transplantierten Sarkom 180 umfassen die Veränderungen der frischen Tumorzellen im I. Pyknosestadium den Verlust von fast der Hälfte des Proteins, keine bedeutende Abnahme an I u. Depolymerisation von mehr als der Hälfte der I. Dieser Prozeß schreitet weiter fort. Bei transplantiertem Leber verläuft die Kernpyknose schneller als im neoplast. Gewebe, jedoch sind die cytolog. u. chem. Prozesse ähnlich. Es wird hervorgehoben, a) daß keine wirkliche Zunahme der Chromatinfärbbarkeit der pykn. Kerne besteht; b) daß die Veränderung der Pyknoseform an der geringen Kernviscosität liegen kann; c) daß die hohe Polymerisation der I von der Ggw. einiger besonderer Proteine (Histone?) abhängen kann; d) daß die Pyknose als Zeichen hoher proteolyt. Aktivität im Kern u. einer verzögerten Nucleaseaktivität auszulegen ist. (*Chromosoma* 3, 449—73. 1950. New York City, Columbia Univ., Dep. of Zoology.) HOHENADEL 4160

Eva Klein, N. B. Kurnick und G. Klein, *Die Wirkung des Lagerens (Allerns) auf den Nucleinsäuregehalt und die Virulenz des Mäuse-Ascites-Tumors*. Die Wrkg. des Lagerens von 9 Tagen bei 4° auf den Nucleinsäuregeh. u. die Virulenz der Ascitestumorzellen wurde mit chem. u. UV-Methoden untersucht; es wurde gefunden, daß die Lagerung einen erheblichen Verlust an Zellribonucleinsäure (I), aber nicht an Desoxyribonucleinsäure (II) bewirkt. Parallel mit dem I-Verlust besteht eine Virulenzverminderung. Der hohe Geh. an II, verglichen mit anderen somat. Zellen, soll als Beweis der Polyploidie der Ascitestumorzellen gelten. (*Exp. Cell Res.* 1, 127—34. Jan. 1950. Stockholm, Karolinska Inst., Dep. of Cell Res.) HOHENADEL 4160

Low-Beer, H. Glenn Bell, McCorkle und Robert S. Stone, unter Mitarbeit von H. L. Steinbach und W. B. Hill, *Messung von radioaktivem Phosphor in Brustgeschwülsten in situ, möglicherweise ein diagnostisches Verfahren*. Intravenös oder oral applizierter radioakt. P (als Na₂HPO₄) wird von verschied. Geweben in unterschiedlichem Grade aufgenommen, abhängig von der Stoffwechsellaktivität der Grundzellen; die Aufnahme ist bei malignen Tumoren im allg. höher als bei Geweben, von denen sie abgeleitet sind. Die Differenz kann quantitativ durch Aktivitätsmessung an den veraschten Gewebeproben mittels Strahlenelektroskop, Elektrometer oder GEIGER-MÜLLER-Zähler ermittelt werden. Mit dieser Meth. wurden menschliche Brusttumoren untersucht; die Ergebnisse zeigen um 25% höhere Werte über dem Tumorgebiet gegenüber n. Gebieten, so daß sich auf diese Weise vielleicht Brustkrebs diagnostizieren lassen, bzw. die Frage entschieden werden kann, ob palpable Axillar- oder Supraclaviculardrüsen metastat. Natur sind. (*Radiology* 47, 492—93. Nov. 1946, referiert nach *Strahlentherapie* 82, 151—53. 1950. San Francisco, Calif.) HOHENADEL 4160

Hans Frhr. von Kress, *Malignes Wachstum und Pharmakotherapie*. Übersicht über einige der z. Z. gebräuchlichsten Chemotherapeutica u. ihre spezif. Wrkg. auf bestimmte neoplast. Erkrankungen: Das *Urethan*, das in seiner Wrkg. auf das hämatopoiet. Syst. Vorläufer im Arsen, Colchicin u. Bzl. hatte, von denen die beiden letzten wegen ihrer Toxizität aus der Leukämiebehandlung wieder ausgeschieden wurden, wird als das bevorzugte Mittel bei der chron. myeloischen Leukämie genannt. Dem *N-Lost* wird eine gewisse Selektivität gegen das Lymphogranulom zugesprochen, dem Fälle von Lymphosarkom, Retothelsarkom, Polycythämie u. chron. Leukämie an die Seite zu stellen sind. Bei beiden Substanzen ist das Problem der Erhaltungsdosis ungeklärt. Die am zuverlässigsten pharmakotherapeut. anzugehenden epithelialen Tumoren sind vorerst ausschließlich die Carcinome der sek. Geschlechtsorgane, Prostata u. Mamma, die mit dem jeweils gegen-geschlechtlichen Hormon, auch bei schon bestehenden Knochenmetastasen, zur Rück-bildg. gebracht werden können. Die gleichzeitige Kastration scheint den therapeut. Effekt zu erhöhen. (*Aerztl. Wschr.* 5, 381—84. 16/6. 1950. Berlin-Westend, I. Med. Klin. der Freien Univ.) HOHENADEL 4160

Walter Graulich, *Über die Stickstofflost-Behandlung der malignen Tumoren*. Angewandt wurde die N-Lost-Therapie (I): 1. bei 5 Fällen von Lymphogranulomatose, von denen 4 schnell u. gut ansprachen (bei 2 Patienten jedoch Recidiv); 2. bei Lymphosarkomfällen; 3. davon zeigten eine schnell einsetzende Remission, die jetzt ein Jahr anhält; 3. bei 3 Fällen von lymphat. Leukämie mit bes. eindrucksvollen Erfolgen im Blutbild, während die Rückbildungen der Drüsenschwellungen unvollständig waren. Im Gegensatz zu diesen Erfolgsbehandlungen bei Erkrankungen des lymphat. Syst. zeigten alle übrigen behandelten Fälle keine oder nur eine völlig unzureichende Rk.; dazu gehörten: 1 Myeloblastenleukämie, 1 Fall von Polycythämia vera, 6 prim. Lungentumoren, 2 metastasierende Mammacarcinome, 2 Kehlkopfcarcinome, 3 Retothelsarkome, 1 Siebbeincarcinom, 4 Oesophagusearcinome, 2 Pharynxsarkome, 1 Morbus Boeck, 2 Fälle von Hypernephrom, 1 Struma maligna, 1 Magencarcinom; 2 dieser genannten Fälle hatten außerdem eine Tuberkulose, bei denen es nach der I-Behandlung zu einer akuten Exacerbation u. rapiden Verschlechterung des Allgemeinzustandes kam, so daß die Tbc. als

Gegenindikation der I-Behandlung angesehen wird. Abschließend wird betont, daß von der I-Therapie allein keine befriedigende Wrkg. zu erwarten ist. Ob eine Kombination mit Röntgenstrahlen erfolgreicher ist, muß noch untersucht werden. (Strahlentherapie 82. 95—114. 1950. Gießen, Röntgeninst. der Med. Klin. der Akad. für ärztl. Forsch. u. Fortbildg.) HOHENADEL. 4160

Margaret Reed Lewis und M. L. Crossley, *Verzögerung des Tumorstwachstums bei der Maus nach peroraler Verabfolgung von Äthyleniminderivaten*. Einige Aziridin-Derivv. wurden peroral auf ihre Wrkg. auf das Tumorstwachstum bei Mäusen geprüft; dabei brachten 2,4,6-Triäthylenimino-symm.-triazin (I) u. Hexamethylendi [äthylenharnstoff]. (CH₂)₂-NCONH(CH₂)₆NHCON(CH₂)₂. (III) eine ziemliche Verzögerung, in einer Menge von 0,001 bis 0,01% dem Futter beigemischt. Die Tiere fraßen ca. 3 g Futter pro Tag. 5 Sarkome („241“) u. 4 Carcinome (Haut, Blase, Mamma, Prostata) wurden der Behandlung unterzogen. Die Wachstumsverzögerung zeigte sich deutlicher bei den Carcinomen als bei den Sarkomen u. war etwas wirkungsvoller mit I. Bei der Obduktion der behandelten Tiere wurden niemals Lungenmetastasen gefunden, während dieselben Tumorstämme bei anderen Verss. ca. 20% Lungenbefunde zeigten. (Arch. Biochemistry 26. 319—20. April 1950. Philadelphia, Wistar Inst. of Anatomy, u. Biology u. Bound Brook, N. J., Americ. Cyanamid Comp.) HOHENADEL. 4160

Joseph H. Burchenal, M. L. Crossley, C. Chester Stock und C. P. Rhoads, *Die Wirkung einiger Äthylenimin (Aziridin)-Derivate auf die Mäuseleukämie*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund ihrer chem. Wrkg. auf Cellulose in der Textilindustrie sowie ihrer strukturellen Beziehungen zu hydrolyt. Umwandlungsprodukten des N-Lost wurde eine Bewertung der Äthylenimin-Derivv. bzgl. ihrer chemotherapeut. Wrkg. bei experimentellem Carcinom versucht. Dieser vorläufige Bericht bringt die Resultate, die bei der Mäuseleukämie erzielt wurden. Mäuse des Inzuchtstammes Akm wurden mit 0,1 cm³ einer in Salzlsg. verd. Leukämiemilz (0,1 cm³ enthält 1000000 Zellen) intraperitoneal injiziert. Die Gruppe der behandelten Mäuse erhielt die Verb. intraperitoneal in maximal verträglichen Dosen 3mal wöchentlich in 10 Dosen, z. T. in Salzlsg., z. T. zusammen mit 5% Gummi arabicum. 2,4,6-Triäthylenimino-symm.-triazin zeigte eine deutliche Lebensverlängerung der Tiere um 33—115%. (Arch. Biochemistry 26. 321—23. April 1950.) HOHENADEL. 4160

H. J. Hertkens, *Erfahrungsbericht über 49 mit Cyren A behandelte Prostatacarcinome*. 49 Patienten mit Prostatacarcinom erhielten im Abstand von 8 Wochen jeweils 25 mg Cyren-A (I) (Gesamtdosis bis zu 450 mg u. mehr) implantiert. 5—6 Tage nach der 1. Implantation Nachlassen der Schmerzen u. dysur. Beschwerden u. Zurückgehen des Restharnes auf Werte von 0—100 ml. Als Nebenbefund war eine Vergrößerung der Mamma zu beobachten. Druck- u. Schmerzempfindlichkeit der Mammae ließen in der 2.—3. Woche nach. Das Auftreten von malignen Veränderungen an der Mamma wurde nicht beobachtet. Der Prostatabefund war bei 31 Patienten unter der Implantationstherapie unverändert, bei 5 Fällen war nach einjähriger Behandlung kein Lokalbefund mehr zu erheben. Die restlichen Fälle zeigten eine Verkleinerung der Prostata. Die Metastasen wurden durch I nicht beeinflusst. Bei allen mit I behandelten Patienten trat eine Atrophie der Testes sowie Nachlassen der Libido u. Erektionsfähigkeit des Penis auf. Die Lebenserwartung wurde unter I-Behandlung verlängert. (Z. Urol. 43. 325—28. 1950. Halle/Saale, Heilanstalt Weidenplan.) SCHMITZ. 4160

Ralston Paterson and others, The results of radium and x-ray therapy in malignant disease. 3rd statistical report from the Radium Inst., Manchester: Livingstone. 1950. (167 S.) s. 10 d. 6.

Van R. Potter, Enzymes, growth and cancer. Springfield, Ill.: C. C. Thomas. 1950. (71 S. m. Diag.) \$ 1,85.

R. T. Williams, Biochemical aspects of genetics. Cambridge U. Pr. 1950. s. 6,—.

E₂. Enzymologie. Gärung.

Howard Tint und Wilhelm Reiss, *Studien über Reinheit und Spezifität von Cytochrom c*. 1. Mitt. *Elektrophoretische Analysen*. Herzmuskel von Rind, Pferd, Schwein u. Huhn wurde nach KEILIN u. HARTREE (Proc. Roy. Soc. London, Serie B 122. [1937.] 298) extrahiert u. der Extrakt durch wiederholte Fällungen mit (NH₄)₂SO₄ u. Trichloressigsäure gereinigt. Wegen der intensiven Lichtabsorption der oxydierten Form von Cytochrom c (I) wurden die Elektrophoreseverss. unter Vorschaltung eines Orangefilters an der red. Form durchgeführt, die sich elektrophoret. nicht von der oxydierten unterscheidet. Während die Präparation aus Pferdeherz elektrophoret. einheitlich erschien, enthielten I aus Rind, Schwein u. Huhn eine Verunreinigung mit einem isoelekt. Punkt bei p_H 5,0: für I aus allen untersuchten Tierarten liegt er bei p_H 10,5—10,8. Die abgetrennte Verunreinigung enthielt keine enzymat. Aktivität. Die Präparationen von I zeigten für die

verschied. Tierarten über einen weiten pH -Bereich charakterist. Unterschiede, die durch Auftrennung in die verschied. Banden bei elektrophoret. Mischverss. bestätigt wurden. (J. biol. Chemistry 182. 385—96. Jan. 1950. Philadelphia, Wyeth Inst. of Applied Biochem.)

ARMBRUSTER. 4210

R. J. Rossiter und Esther Wong, Die β -Glucuronidase der polymorphkernigen Kaninchenleukocyten. Die polymorphkernigen Kaninchenleukocyten enthalten ein Enzym (I), das durch Biosynth. hergestelltes *Phenolphthaleinmono- β -glucuronid* hydrolysieren kann. Die Leukocyten enthalten die 2000fache Menge dieser β -Glucuronidase (I) wie das Blutplasma. Die MICHAELIS-Konstante wurde bestimmt. Die Rk. verläuft in den ersten 12 Stdn. linear mit der Zeit u. fällt während der nächsten 12 Stdn. etwas ab. Das pH -Optimum von I liegt in 0,2 mol. *Acetat*- sowie 0,2 mol. *Phthalat*-Puffer bei 4,45. I wird durch *Cyanid*, *Azid*, *Jodessigsäure*, *Fluorid*, *Glycin*, *Thioharnstoff*, *Urethan*, *Arsanilsäure*, *Acetophenon*, *o*- oder *m*-*Kresol* (0,01 Mol) nicht gehemmt. Vielleicht spielt I bei den Rkk. der Gewebcentzündung oder bei der Hydrolyse im n. Gewebe vorkommender *Glucuronsäuren*, z. B. *Hyaluronsäure* oder *Chondroitinschwefelsäure*, eine Rolle. (Canad. J. Res., Sect. E, 28. 69—79. Juni 1950. London, Ont., Univ., Dep. of Biochem.)

CARLS. 4210

Albert Delaunay und Guy Voisin, Die Hyaluronidase und ihre biologische und medizinische Bedeutung. Die Rolle der *Hyaluronidasen* (I) bei kombinierten Infektionen ist noch wenig geklärt. I erleichtert die Befruchtung bei Säugetieren, indem sie die das Ovulum umgebenden Coronarzellen verteilen. Rheumatis. Erkrankungen zeigen oft bedeutende Veränderungen des I-Enzymsystems. Starkes Tumorwachstum hängt vielleicht mit I-Wirkungen zusammen. Man hat vorgeschlagen, I zur Beschleunigung der Resorption parenteral gegebener Arzneimittel zu verwenden. (Presse méd. 58. 79—81. 28/1. 1950. Paris, Inst. Pasteur, Annexe de Garches, et Hôpital Foch.)

CARLS. 4210

Jules Tuba und Robert Hoare, Über die Ratten-Serumlipase. 1. Mitt. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Lipase-Wirksamkeit im Rattenserum. Eine Mikrometh. (Mikro-Kjeldahl usw.) zur Best. der lipolyt. Wirksamkeit von Rattenserum auf *Tributyryn* (I), *Tripropionin* (II) u. *Äthylbutyrat* (III) wird beschrieben. Galle oder Gallensäuresalze, d. h. emulgierend wirkende Substanzen, wirken störend. Feine Verteilung durch mechan. Rühren genügt. Die pH -Optima sind für: I 8,05; II 7,6; III 7,2. Für I sind 1,0, für II 2,0 u. für III 3,0 cm^3 *Veronal*-Puffer auf 0,1 cm^3 Serum bei 37° erforderlich. Die Hydrolyse von II (in 15 Min.) ist erheblich stärker als die von I u. III (in 30 Min.). Für erwachsene ♂ Ratten wurden mit II 720—1050, für ♀ 630—950 Lipaseeinheiten pro 100 cm^3 Serum gefunden. $3,4 \cdot 10^{-2}$ Mol *CaCl₂* wirkt (wie auch bei anderen Lipasebestimmungen) fördernd (+24%), *Eserinsulfat*, *Hexaäthyltetraphosphat* u. *Natriumfluorid* wirken hemmend auf die Lipasewirkung. (Canad. J. Res., Sect. E, 28. 106—12. Juni 1950. Edmonton, Alta, Univ., Dep. of Biochem.)

CARLS. 4210

G. David Novelli und Fritz Lipmann, Die katalytische Funktion von Coenzym A bei der Citronensäuresynthese. Bei Belüftung in Glucose-Phosphatmedium vollzieht sich die Synth. von *Coenzym A* (I) aus *Pantothensäure* in Hefen am besten. Mit *Acetat* oder A. als Substrat findet nur eine geringe I-Synth. statt. Eine Meth. zur Unters. der Stoffwechselwrkg. von I wird beschrieben. Zunächst wird I durch Belüftung in *Pantothensäure*-Glucose-Phosphatmedien angereichert. Das in der Hefe von 150 auf 400 Einheiten/g Hefe angereicherte I erhöht die *Acetat*- u. *Alkoholatmung* auf das 2- bis 3fache. Mit A. als Substrat in einer I-armen Hefe wird eine Anreicherung von *Acetat* beobachtet, die von einer niedrigen *Atmung* begleitet ist. Diese Ansammlung findet bei höheren *Coenzymkonz.* nicht statt. Eine geringe *Acetatansammlung* wird auch bei *coenzymarmen* Hefen mit *Glucose* als Substrat gefunden. Daraus wird geschlossen, daß I *Acetat* für die *Citronensäure*-Synth. aktiviert. Die katalyt. Funktion von I bei der *Citronensäuresynth.* wird durch Verss. mit zellfreien Hefeeextrakten u. *Esch. coli* bestätigt. In *Coliextrakten* wirkt *Acetylphosphat* als *Acetylüberträger* bei der *Citronensäuresynth.*, vor allem mit *Adenosin-triphosphat* + *Acetat*. (J. biol. Chemistry 182. 213—28. Jan. 1950. Boston, Harvard Med. School, Dep. of Biol. Chem., u. Massachusetts General Hosp., Biochem. Res. Labor.)

SCHUCHARDT. 4210

W. P. Shigalow, Der Einfluß der Ascorbinsäure und des Thiamins auf die Aktivität von Pankreatin. *Ascorbinsäure* (I) u. *Thiamin* (II) wirken sowohl einzeln wie gemeinschaftlich unterdrückend auf die *Proteolyse* von *Casein* durch *Pankreatin* u. vermindern die *Aktivität* nach einer Stde. um 4—8%, nach 3 Stdn. um 8—20%. Die Wrkg. von II ist weniger ausgeprägt als die von I, wie auch bes. die gleichzeitige Wrkg. von I u. II. In schwach alkal. Lsg. wird I sowohl für sich allein wie in Verb. mit II rasch zerstört. Nach 3 Stdn. waren in der Lsg. nur noch 9—10% von I in red. Form enthalten. Im Gegensatz zu früheren Beobachtungen konnte II in schwach alkal. Lsg. I nicht vor *Oxydation* schützen. Bei der *Oxydation* führt I offenbar akt. SH-Gruppen sowohl des *Pankreatins*,

wie der Eiweißstoffe, in nicht akt. SS-Gruppen über. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 709—11. 1/4. 1950.) JACOB. 4210

Beat M. Iselin, H. T. Huang und Carl Niemann, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Chymotrypsinaktivität*. Die Hydroxamsäuren des Acetyl- u. Benzoyl-DL-phenylalanin werden durch *Chymotrypsin* (I) hydrolysiert. Auf Grund dieser Feststellung wurde eine colorimetr. Best. des I-Geh. ausgearbeitet. Hydroxamsäuren geben mit Fe⁺⁺⁺ Rotfärbung.

Versuche: *Acetyl-D.L-phenylalaninhydroxamid*, C₁₁H₁₄O₃N₂, F. 131—132° (Zers.); aus 2-Methyl-4-benzyl-5-oxazolone in Ac. (unter Kühlung) mit Hydroxylamin in methylalkoh. Lsg.; eindampfen, Rückstand mit heißem Äthylacetat extrahieren; einengen. — *Benzoyl-D.L-phenylalaninhydroxamid*, C₁₆H₁₆O₃N₂, F. 158—159° (Zers.); aus Benzoyl-D.L-phenylalaninmethylester in Methylalkohol (unter Kühlung) mit Hydroxylamin u. Natriummethylat; ansäuern, eindampfen, Rückstand mit heißem Äthylacetat extrahiert, abkühlen, umkrust. aus n-Butanol. (J. biol. Chemistry 183. 403—07. April 1950. Pasadena, Calif., Inst. of Technol., Gates and Crellin Labor. of Chem.) SCHUCHARDT. 4210

Francis Binkley und Donald Okeson, *Reinigung des für den Abbau von Cystathionin verantwortlichen Enzyms*. Das für den Abbau von *Cystathionin* verantwortliche Enzym aus Rattenleber wurde gereinigt. Das Rattenleberhomogenat wurde mit A. fraktioniert u. mit Chlf. gereinigt. Die Alkoholfraktionierung wurde wiederholt. Durch Hitzebehandlung (55°) wurden Verunreinigungen ausgefällt. 40fache Reinigung. — Hundeleber ist reich an diesem Enzym, während Schweine- u. Rinderleber nur geringe Aktivität zeigen. Das Enzym ist in wss. Lsgg. nicht stabil. Es wird durch Gefrieren inaktiviert. Aceton-Präpp., die aus Homogenaten bereitet wurden, sind einige Wochen stabil. — Das gereinigte Enzym bildet aus D.L-Serin oder D.L-Homoserin kein NH₃, aber H₂S aus Cystein. Es ist möglich, daß das Enzym mit Cysteinesulfurase ident. ist. Weder Adenosintriphosphat noch anorgan. Phosphat sind für die Wrkg. des Enzyms notwendig. (J. biol. Chemistry 182. 273—77. Jan. 1950. Utah, Salt Lake City, Univ., Coll. of Med., Labor. for the Study of Hereditary and Metabolism Disorders u. Dep. of Pathol. and Med.) SCHUCHARDT. 4210

Wolf Vishniac, *Der Antagonismus von Natriumtripolyphosphat und Adenosintriphosphat in Hefe*. *Natriumtripolyphosphat* (Na₅P₃O₁₀) vermindert die Rk. von Hefezellen (*Saccharomyces cerevisiae*), daraus bereiteten Zymaseextrakten u. krist. Hexokinase mit Glucose, wenn anaerobe Bedingungen eingehalten werden. Die Hemmung machte sich nur in den ersten 10 Min. bemerkbar u. wurde später wieder ausgeglichen. Zugefügtes *Adenosintriphosphat* konnte die Hemmung im gleichen Maße unterdrücken, wie dessen Konz. zunahm. Auch Mg-Ionen konnten die Inhibition unterdrücken, weswegen angenommen wird, daß die Hemmung dadurch zustande kommt, daß Na₅P₃O₁₀ die Mg-Ionen an sich reißt, die zur Aktivitätsentfaltung der Hexokinase über Adenosintriphosphat notwendig sind. Auf aerobe Vorgänge hat Na₅P₃O₁₀ keinen Einfluß. (Arch. Biochemistry 28. 167—72. April 1950. Washington, Univ., Dep. of Zool.) LOCH. 4270

E₃. Mikrobiologie. Bakteriologie. Immunologie.

Walter F. Erdmann, *Über neue Methoden in der Bakteriologie. Anreicherung von Tuberkelbakterien mit „Brufasol“ („Lyosin“)*. (Mikrokosmos 39. 215—16. Juni 1950.) HANNS SCHMIDT. 4300

M. le Minor, J.-R. Debray, G. Gévaudan und R. Combes, *Über ein Milieu, das die Gonokokkenvitalität bewahrt und die Probeentnahme, fern vom Laboratorium, gestattet.* — Die Zus. des Kulturmediums ist bis auf den Ersatz der schwierig zu beschaffenden *Thioglykolsäure* (I) durch *Ascorbinsäure* (II) analog der von MOFFET, YOUNG u. STUART angegebenen: 0,2 cm³ I oder 4 g II werden in 190 cm³ 0,3%ig. Gelatinelsg. gelöst, die Lsg. mit nNaOH auf pH 7,2 eingestellt. Der Lsg. werden 10 cm³ 20%ig. wss. Na-Glycerinphosphatlg. u. 2 cm³ 1%ig. wss. CaCl₂-Lsg. hinzugefügt u. das Ganze auf pH 7,4 eingestellt. Schließlich werden 0,04 cm³ 1%ig. Methylenblaulsg. (III) hinzugefügt u. bei 108° 20 Min. lang sterilisiert. III dient als Redoxindicator. Wird die an sich farblose Lsg. blau, so ist sie unbrauchbar. — Die beimpften Platten halten sich bei Zimmertemp. bis zu 4 Tagen, unbedingt zuverlässig bis zu 24 Stunden. Nach 48 Stdn. waren von 26 Kulturen noch 22 positiv. (Ann. Biol. clinique 7. 451—58. 1949. ref. nach Presse méd. 58. 257. 11/3. 1950.)

LAUBSCHAT. 4310

Günther Weitzel und Ernst Schraufstätter, *Biochemie verzweigter Carbonsäuren*. 2. Mitt. *Bakteriostatische und fungistatische Wirkung aliphatischer Carbonsäuren und Alkohole*. (1. vgl. C. 1950. II. 192.) *Normale aliphat. Fettsäuren* (C₆—C₁₆) (I), ihre Äthylester u. Triglyceride, u. *verzweigte Fettsäuren* (ab C₁₀), mit 1—4 Methylgruppen am 2., 3. oder 4. C-Atom (II) u. ihre Äthylester (C₆—C₁₂), ferner *n. prim. aliphat. Alkohole* (C₆ bis

C₁₂) (III) u. ihre 2- bis 4fach methylierten Derivv. (IV) werden auf ihre bakteriostat. Wrkg. untersucht an *Mycobact. tubercul.* (5 Stämme), *Typ. bovin.*, *Smegmabac.*, *Staphyloc. aureus*, *Trichophyton gypseum* u. *Taurolopsis minor*. — Züchtung der Bakterien auf Nährböden mit 1—10% Serum; der Einfl. der Substrate auf das Wachstum (7, 14 u. 21 Tage) wird nephelometr. gemessen. Die Hemmung (H.) wird ausgedrückt als Grenzkonz. (G) in Mol./Liter oder als negativer log. der mol. Gronzkonz. (p_G). — Bei I ist das Maximum bei Decansäure erreicht mit $G = 4,85 \cdot 10^{-5}$ u. $pG = 4,31$; bei längeren Ketten kein Wirkungsabfall; Zusatz von Serum erhöht H., bes. bei den höheren I; höhere Serumkonz. hemmen aber direkt das Wachstum von *Mycobact. tubercul.* — Die Ester von I sind bei diesen *in vitro*-Vers. wenig wirksam; die Glyceride etwas wirksamer als die Äthylester. — Wenn zwischen I u. II nicht die Verb. mit gleicher Summenformel, sondern gleicher Länge der Hauptkette verglichen werden, unterscheiden sie sich nicht in H., auch die Stellung der Methylgruppe scheint ohne Einfluß. 3.7.11-Trimethylaurinsäureäthylester hat bei *Mycobact. tubercul.* eine etwas deutlichere Wirkung. — Die optimale H. der III liegt bei C₁₀, IV sind in der Wrkg. ähnlich III. — Auf *Mycobact. tubercul.* wirken sich im allg. die Hemmeigg. der Verb. am stärksten aus. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 285. 172—82. Juni 1950. Erlangen, Labor. Dr. R. Pfleger.) KLINGMÜLLER. 4320

A. Guelin und A. Kréguer, Die Wirkung der Bakteriophagen auf die Toxizität frischer Kulturen von *Cl. perfringens* Typ A. Die Bldg. von Toxin (I) durch Kulturen von *Cl. perfringens* Typ A verläuft in Ggw. des Bakteriophagen (II) während der ersten 6 Stdn. n. trotz Zunahme des II-Titers. Die Bakterienzahl solcher Kulturen entspricht der nicht-infizierter. Die Zerstörung einer n. Kultur durch II, die durch raschen Temperaturwechsel zwischen 37 u. 2° beschleunigt wird, ist nicht von einer Vermehrung der I-Menge begleitet. (Ann. Inst. Pasteur 78. 532—37. April 1950. Paris, Inst. Pasteur.) K. MAIER. 4321

W. Mutsaers, Adaptation eines Coliphagen an ein Acridinderivat. Durch Zugabe von 0,0002% 3.6-Diamino-10-methylacridinchlorhydrat (I) zur Nährlsg. wird das Wachstum von Bakteriophagen gehemmt, während die Bakterien nicht beeinflusst werden. Heparin u. Celluloseschwefelsäureester heben diese Hemmwrgk. auf. Werden trotz Zugabe von I gewachsene Phagen in Acridinmedium weiterkultiviert, so entspricht deren Wachstum nach 10 Subkulturen dem in Normalkulturen. Die Vermehrung dieser adaptierten Phagen in Normalmedium, Medium mit I oder mit Acridinorange ist gleich groß. (Nature [London] 165. 397. 11/3. 1950. Brüssel, Univ. libro, Labor. de Bacteriol.)

ARMBRUSTER. 4321

J. L. Karlsson, Stoffwechseluntersuchungen bei *Azotobacter agilis* unter Verwendung einer von Brenztraubensäureoxydase freien Mutante. Der durch Röntgenbestrahlung aus *Azotobacter agilis* erhaltene Stamm A 13 ist nicht in der Lage, sich auf den vom Elternstamm verwerteten Verb. Pyruvat (I), Lactat, Malat, Fumarat, Succinat, α -Ketoglutarat, *cis*-u. *trans*-Aconilat, Tartrat, Glucose, Fructose u. Gluconat zu entwickeln. Wachstum erfolgt mit Acetat (II), A. u. Malonat als Substrat. Verschied. Verb. werden zwar zu Oxalessigsäure oder Brenztraubensäure abgebaut, welche sich im Medium anreichern, ohne jedoch weiter in II, das anscheinend zum Wachstum von *A. agilis* unentbehrlich ist, umgewandelt zu werden. I wird von dieser lediglich mit $\frac{1}{40}$ der n. Geschwindigkeit angegriffen. Diese langsame Oxydation ist von keinem Wachstum begleitet, da hierbei wahrscheinlich kein II entsteht. In einer Mischung von I + II entwickelt sich der Organismus. Die Verwertung der bei der Oxydation frei werdenden Energie ist nur in Ggw. von II oder einer ähnlichen Verb. möglich. Die Anomalität, das Verh. der Mutante, kann durch das Fehlen eines Enzymsyst., das die Oxydation von I zu II katalysiert, gedeutet werden. II wird weiterhin durch einen noch unbekanntem Abbau, der anscheinend nicht zum Tricarbonsäurecyclus in Beziehung steht, zu CO₂ oxydiert. Vf. gibt ein Schema der Möglichkeiten des oxydativen Abbaus bei *A. agilis* an. (J. biol. Chemistry 183. 549—60. April 1950. Berkeley, Univ. of Calif., Div. of Plant Nutrition.) K. MAIER. 4330

M. Hooreman, J.-P. Aubert, M. Lemoigne und J. Millet, Über die Zersetzung von 2.3-Butandiol und Acetoin durch Bakterien. 1. Mitt. *Bacillus subtilis*. Vff. untersuchten Bldg. u. Abbau von 2.3-Butandiol (I) u. Acetoin (II) in Kulturen eines Stammes (BG₂F) der *Bacillus subtilis*-Gruppe. Der Bacillus wächst ausgezeichnet in einem Medium aus Mineralsalzen mit Glucose (III) als einziger C- u. HNO₃ oder NaNO₃ als alleiniger N-Quelle. In den ersten Phasen der Entw., vor dem Verschwinden von III, bewirkt starke Belüftung starke Vermehrung der Bakterientrockensubstanz u. geringe Bldg. von I u. II. Die Ausbeute an I + II steigt bei mittlerer O₂-Zufuhr an u. ist bei schwacher am größten. Anaerob erfolgt weder Entw. noch Bldg. von I u. II. Beschränkte O₂-Mengen reichen nicht mehr zum Aufbau der Bakteriensubstanz aus, können jedoch noch als H-Acceptor bei der Verwandlung von III in II dienen. Je höher die N-Konz. des Mediums während der 1. Entwicklungsphase ist, desto höher ist die Ausbeute an Bakteriensubstanz u. desto niedriger

jene an I + II, wobei bei der kleinsten N-Konz. die Bldg. von I stärker als die von II ist. Nach Verbrauch von III in der letzten Phase der Fermentation verschwinden I u. II teilweise oder vollständig, ohne daß eine weitere Vermehrung der bakteriellen Substanz stattfindet. Der I- u. II-Abbau ist in N-reichem Medium am stärksten, während er bei den niedrigsten N-Konz. nahezu ausbleibt. Er scheint demnach in Beziehung zum N-Stoffwechsel zu stehen. Zur Deutung der Ergebnisse nehmen Vff. an, daß bei günstigen Milieuverhältnissen aus einem Zwischenprod., wahrscheinlich Brenztraubensäure, Bakterien-substanz, bei ungünstigen jedoch II gebildet wird. (Ann. Inst. Pasteur 78, 497—511. April 1950.)

K. MAIER. 4330

M. Hooreman, J.-P. Aubert, M. Lemoigne und P. Dupuy, *Über die Zersetzung von 2.3-Butandiol und Acetoin durch Bakteri n. 2. Mitt. Verwertung von 2.3-Butandiol durch B. megatherium*. Verss. mit *B. megatherium* in einem Medium aus Mineralsalzen u. *Glucose* (I), I + 2.3-Butandiol (II) oder II als C-Quelle zeigten, daß II u. *Acetoin* (III) keine unverwertbaren Endprod. des Stoffwechsels darstellen. Ihre Verwertung hängt nicht allein von der Art oder dem Stamm des Mikroorganismus ab, sondern vor allem auch von den jeweiligen physiol. Bedingungen. Solange ein assimilierbarer Zucker (IV) vorhanden ist, reichern sich II u. III bei partiellem O- oder N-Mangel, der die Entw. der Bakterien hemmt, an, während bei ungestörter Entw. nur geringe II- u. III-Bldg. erfolgt. Nach dem Verbrauch von IV werden II u. III abgebaut, bei N-Mangel jedoch außerordentlich langsam. II u. III stellen eine extracelluläre C-Reserve für die sie aufbauenden oder für andere Organismen dar. (Ann. Inst. Pasteur 78, 512—17. April 1950.)

K. MAIER. 4330

Sofia Simmonds und Joseph S. Fruton, *Die Wirkung von Penicillin bei der bakteriellen Verwertung von Aminosäuren und Peptiden*. Der von den Vff. aus einer infizierten Lsg. von *l-Leucylglycin* (I) isolierte Bacillus „SF“ (Science [New York] 109, [1949.] 561) wächst in einer aus anorgan. Salzen bestehenden Nährlsg. in Ggw. von 0,005 Mol I besser als in Ggw. äquimol. Mengen von Leucin u. Glycin. Von den einzelnen Aminosäuren wurde *l-Leucin* (II) besser verwertet als *Glycin* (III). Der Organismus wurde in Ggw. von 0,005 Mol I durch 10 OE *Penicillin* (IV) nicht u. durch 500 OE nur schwach gehemmt, während bei Ggw. äquimol. Mengen von II + III (0,005 Mol) 1 OE IV eine schwache, 10 OE bereits eine starke Hemmung bewirkten. Die Wachstumsgeschwindigkeit wurde bei Ggw. von II durch 500 OE IV nur wenig verringert, während in Ggw. von III bereits 5 OE eine merkbare Hemmung bewirkten. Vff. schließen, daß die IV-Hemmwrkg. auf den Stamm „SF“ auf einer Hemmung der Peptidsynth. beruht. (Science [New York] 111, 329—31. 31/3. 1950. New Haven, Conn., Yale Univ.)

IRRGANG. 4340

D. Rowley, P. D. Cooper, P. W. Roberts und E. Lester Smith, *Der Ort der Penicillinwirkung*. 1. Mitt. *Dis-Penicillinaufnahme bei Bakteri n* Radioakt., mit ³⁵S markiertes *Penicillin* (I) wurde in einem synthet. Medium, das ³⁵S-haltiges Sulfat enthielt, hergestellt. Die spezif. Aktivität betrug zwischen 0,037 u. 0,183 Mikrocurie/Einheit. (Die Verss. werden in Ggw. von radioakt. I durchgeführt. Alle untersuchten Bakterien (*Staphylococcus*, *E. coli*, *Kl. bsiella pneumoniae*) nahmen I in gewissem Grade auf. Ruhende I-empfindliche Organismen konnten es nur bei niederen I-Konz. im Bakterieninnern anreichern. Die I-Konz. im Zellinnern war bei I-empfindlichen Bakterien in Ggw. hoher I-Konz., bei resistenten bei allen Konz. niedriger als außerhalb. Das Anreicherungsvermögen für I kann nicht durch eine einfache Diffusion durch die Zellwand erklärt werden. Die I-empfindlichen Organismen besitzen anscheinend ein spezielles Aufnahmezentrum mit großer I-Affinität. Die Konz. der Radioaktivität in der Zelle geht mit der antibakteriellen parallel, jedoch nur im Bereich von 0—0,1 Einh./cm³. Bei höheren Konz. ist anscheinend bereits eine Absättigung eingetreten. Bei einer bestimmten I-Konz. des Mediums steigt die I-Aufnahme mit der Empfindlichkeit des Stammes. Eine Vorbehandlung der Bakterien mit gewöhnlichem I verhindert die weitere Aufnahme von radioakt. I aus niederen Konzentrationen. Die I-Aufnahme ist kein allg. Oberflächeneffekt, sondern für das I-Mol. spezifisch. Weit mehr Radioaktivität ist in den Bakterien nachweisbar, wenn das Wachstum in Ggw. von I stattfindet. Das radioakt. I wird durch wiederholtes Waschen mit oberflächenakt. Mitteln, W. oder I-Lsgg. nicht entfernt, was auf eine chem. Bindung von I an eine Zellkomponente hindeutet. Vorbehandlung der Zellen mit Acetylierungsmitteln verhindert die I-Aufnahme, Vorbehandlung mit Formaldehyd nicht. (Biochemie. J. 46, 157—61. Febr. 1950. Paddington, St. Mary's Hosp., Wright-Fleming Inst. of Microbiol. and Physics Dep., u. Greenford, Middlesex, Glaxo Labor. Ltd.)

K. MAIER. 4340

Peter A. Young, *Subjektive Fehler bei der Penicillinbestimmung*. (Brit. J. Pharmacol. Chemotherap. 4, 366—72. Dez. 1949. Beckenham, Wellcome Res. Labor.)

A. HEUSNER. 4340

E. Jawetz, J. B. Gunnison und V. R. Coleman, *Die kombinierte Wirkung von Penicillin mit Streptomycin bzw. Chloromycetin auf Enterokokken in vitro*. *Penicillin* (I) u.

Streptomycin (II) bzw. *Chloromycetin* (III) wurden auf den Synergismus ihrer Hemmwrgk. gegen *Enterokokken* untersucht. Die stärkste Wrgk. hatte die Kombination I ($6 \gamma/\text{cm}^3$) + II ($25 \gamma/\text{cm}^3$). I ($6 \gamma/\text{cm}^3$) hatte eine deutliche Wrgk., während II u. III (25 bzw. $10 \gamma/\text{cm}^3$) nur schwach wirksam waren. Die Kombination I + III war stärker wirksam als III allein, aber schwächer als I. (Science [New York] 111. 254—56. 10/3. 1950. San Francisco, Univ. of California, Med. School.)

IRRGANG. 4340

André Vallée, *Die Wirkung von Streptomycin bei der experimentellen Pseudotuberkulose des Meerschweinchens. Streptomycin* (I) wirkt auf den Erreger der Pseudotuberkulose der Nager, den Bacillus von VIGNAL u. MALASSEZ (II) in vitro u. in vivo bakterio-stat. u. baktericid. Die Entw. in Bouillon, geimpft mit $0,1 \text{ cm}^3$ einer 24 Stdn.-Kultur, wird durch 5γ I pro cm^3 gehemmt. Eine 24 Stdn.-Bouillonkultur wird durch 100γ I/ cm^3 sterilisiert. 5 Meerschweinchen wurden intraperitoneal mit einem II-Stamm infiziert, der in 5 Tagen den Tod der Kontrollen bewirkte. 300 mg I am 3. Tag der Infektion erhielten die Tiere am Leben. 3 von 4 Tieren zeigten nach 2 Monaten keinerlei pseudotuberkulöse Läsionen, jedoch eine Hypertrophie der Leber u. Milz; ein 4. wies zahlreiche Verklebungen der inneren Organe u. mehrere kleine Abszesse der Lungen auf. Die Isolierung des Erregers gelang jedoch nicht. (Ann. Inst. Pasteur 78. 555—57. April 1950. Paris, Inst. Pasteur, Service de Microbiol. animale.)

K. MAIER. 4340

Johannes Paczowsky, *Zur Frage des quantitativen Tuberkulintestes mit GT (PPD)*. GT ist ein gereinigtes Tuberkulin (PPD. = Purified Protein Derivatam) in Form eines weißen, haltbaren Pulvers, das aus Tbc.-Bacillen, *Typus humanus*, gewonnen u. standardisiert ist. Stärke 4 = 1 intern. Tuberkulin (T)-Einheit, enthält die wirksame Substanz von 10^{-5} g Altuberkulin, Stärke 3 = $\frac{1}{10}$ TE. usw. 1 Fläschchen GT wird mit 5 cm^3 steriler Verdünnungs-Fl. (0,9% NaCl-Lsg. + $\frac{1}{2}\%$ Phenol) versetzt, $0,1 \text{ cm}^3$ intracutan injiziert u. nach 24, 48 u. 72 Stdn. die Haut-Rk. ausgewertet, wobei nur Rkk. an gleichen Hautstellen miteinander vergleichbar sind. Von 122 Erkrankten mit akt. Tuberkulose 68 mit vorwiegend pulmonaler, 56 mit extrapulmonaler, werden 78 Fälle bei GT Stärke 1 positiv; unterhalb Stärke 2 überwiegen die prognost. günstigen bis ausreichenden. Hinsichtlich Lebensalter, Alter u. Lokalisation des Prozesses, Blutbild, Blutsenkung, Temp. u. Allgemeinzustand ergaben sich keine zahlenmäßigen Unterschiede. (Z. ges. innere Med. Grenzgebiete 5. 265—69. Mai 1950. Marburg/Lahn, Landes-Lungenheilstätte.)

K. MAIER. 4370

P. Mercier, J. Pillet und P. Chabanier, *Bestimmung der Staphylokokkentypen durch Agglutination*. Da die direkte Agglutination nur eine Differenzierung zwischen pathogenen u. saprophyt. Staphylokokken (I) erlaubt, muß zur Unterscheidung der verschied. Typen der ersteren die Agglutination mit Seren, die mit heterologen Stämmen vorbehandelt worden sind („absorbierte“ Sera), erfolgen. Von 100 geprüften, pathogenen I-Stämmen konnten 70% in die 3 Typen nach COWAN eingereiht werden. Zwischen I aus tier. Material u. solchen beim Menschen isolierten scheint kein grundsätzlicher Unterschied des antigenen Charakters zu bestehen. Bei den pathogenen I kommen wahrscheinlich mehrere spezif. Polysaccharide vor. (Ann. Inst. Pasteur 78. 457—66. April 1950. Inst. Pasteur. Annexe de Garches.)

K. MAIER. 4370

I. A. Massino, *Über Veränderungen der Aktivität der Cholinesterase des Blutes und der Gewebe bei Allergie*. Bei Hunden, die mit Pferdeeiweiß bzw. Typhusvaccine sensibilisiert waren, erwies sich die Aktivität der Cholinesterase (I) des Blutserums als erhöht. Sie stieg beim anaphylakt. Schock noch weiter an. Bei der Bauchtyphusallergie des Hundes findet sich eine erhöhte Aktivität der I in Gehirn, Leber, Skelettmuskulatur, Herz, Dünndarm u. Zunge. Bei der Serum- u. bakteriellen Allergie des Kaninchens ist sie im Gehirn u. Skelettmuskel erhöht, in Darm, Lunge u. Herz hingegen unverändert. Fügt man in vitro zu den Extrakten aus den genannten Organen der sensibilisierten Tiere ein Polysaccharid-hapten hinzu, so wird dadurch die Aktivität der I stark herabgesetzt. Bei wiederholter parenteraler Zufuhr von Antigenen beobachtet man im Blut (Kaninchen) eine wellenförmige Veränderung der I-Aktivität mit der allg. Tendenz zur Erniedrigung. (Архив Патологии [Arch. Pathologie] 12. Nr. 1. 30—35. Jan./Febr. 1950. Kasan, Med. Inst., Lehrst. für pathol. Physiol.)

RENTZ. 4372

M. Schoog, *Serum-Cholinesterase und vegetative Reizung bei allergischen Hautkrankheiten*. Bei akuten allerg. Hauterkrankungen findet Vf. nach vegetativer Erregung, ausgelöst durch Reizung des Nervus vestibularis mittels Rotation, deutliche Änderungen der Serum-Cholinesterase-Werte, die bei Nicht-Allergikern fehlen. Die Änderungen bestanden in Zu- u. Abnahme der Acetylcholin-spaltungsintensität. Beim Allergiker scheint ein mehr labiler, vielleicht gestörter Gleichgewichtszustand des vegetativen Nervensyst. zu bestehen, wodurch eine vermehrte Ansprechbarkeit auf gewisse Reize bedingt ist. (Med. Klin. 44. 1500—02. 25/11. 1949. Köln, Univ., Hautklin.)

SCHÜMANN. 4372

Harold S. Ginsberg und Armine T. Wilson, *Inaktivierung einiger Viren durch flüssiges Athlenoxyd*. Influenzavirus A u. B, Newcastle-Disease-Virus, Columbia MM-Mäuse-encephalomyelitisvirus u. THEILERSches Mäuseencephalomyelitisvirus in sterillem, hitzeinaktiviertem, n. Pferdeserum werden je mit 1 Vol.-% fl. *Athlenoxyd* (I) versetzt, 60 Min. bei 4° u. anschließend 24 Stdn. bei 35° stehengelassen. Sämtliche Viren wurden auch in hohen Konz. inaktiviert, wobei auch ihre immunisierenden Eigg. vernichtet wurden. Das Serum erlitt keine äußerlich nachweisbaren Veränderungen. I kann leicht aus dem sterilisierten Material so weit entfernt werden, daß dieses wieder zu Kulturen verwandt werden kann. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 73, 614—16. April 1950. New York City, Rockefeller Inst. for Med. Res., Hosp., u. Wilmington, Del., Alfred I. du Pont Inst. of the Nemours Found.)
ARMERUSTER. 4374

L. R. Thompson, *Introduction to Micro-organisms*. 2nd ed. Philadelphia: W. B. Saunders. 1940. (454 S.) s. 21.—

E₄. Pflanzenchemie und -physiologie.

A. M. Alexejew und N. A. Gussew, *Der Einfluß des Zustandes des Wassers in den Blättern auf den Transpirationsprozeß*. Die Intensität der Transpiration steht in umgekehrtem Verhältnis zur Hydratation des Kolloide des Protoplasmas, ist dagegen direkt abhängig von der Menge des freien W. in den Blättern. Diese verschied. Abhängigkeit erklärt sich durch die Veränderung der Aktivität des W. in den Zellen der Pflanzen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71, 757—60. 1/4. 1950. Kasan, Biolog. Inst. der Zweigstelle der Akad. der Wiss. der UdSSR.)
JACOB. 4400

P. E. Weatherley, *Untersuchungen über den Wasserhaushalt der Baumwollpflanze*. 1. Mitt. *Die Feldmessung des Wasserdefizits in Blättern*. Da es nicht angebracht ist, den Wassergeh. (I) auf das Trockengewicht oder dessen Komponenten zu beziehen, weil jahreszeitliche Schwankungen nicht erfaßt werden können, werden Blattscheiben ausgestant u. deren I bestimmt. Andere Scheiben werden in W. gelegt bis zur völligen Sättigung. Als relativer I wird angegeben (I des Blattgewebes vom Feld/I des Blattgewebes gleicher Größe nach Sättigung) · 100. Geringere Zahlen als 100 zeigen den Grad des Wasserdefizits der Blätter an. (New Phytologist 49, 81—97. März 1950. Manchester, Univ., Dep. of Botany.)
MOEWUS. 4400

I. N. Golubinski, *Wirkung der Meerrettichphytoncide auf die Keimung der Pollenkörner*. An *Galanthus nivalis*, *Maltus sylvestris*, *Prunus padus*, *Aesculus hippocastanum*, *Jasminum fructicans*, *Papaver rhoeas* u. *Sedum acre* wird gezeigt, daß Meerrettichwurzel die Keimung der Pollenkörner völlig unterdrückt u. die Blätter diese stimulieren. Die mit *Phytoncid* gesätt. Atmosphäre ist nach 20 Min. letal, wirkt innerhalb von 5—20 Min. stark hemmend u. unter 5 Min. Dauer stimulierend auf die Keimung. Bei bereits gekeimtem Pollenkorn ist die letale *Phytoncid*wrkg. viel stärker als beim frisch ausgesäten Pollen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68, 949—51. 11/10. 1949.)
LEBTAG. 4420

Walter Schumacher, *Zur Bewegung des Fluoresceins in den Siebröhren*. Nach ROUSCHAL (C. 1941, II. 2217) bewirkt lokale Plasmolyse der Siebröhren eine Umschaltung der Bewegungsrichtung des Fluoresceins. Eine Nachunters. ergab, daß dies nur nach einer Plasmolyse mit *Glycerin*, nicht aber mit Rohrzucker eintritt. Die Bewegung ist keine Turgorbewegung. Die Bewegung des Farbstoffes erfolgt nicht durch eine in den Siebröhren strömende Lsg., sondern durch eine Bewegung der Moll. selbst. (Planta 37, 626—34. 1950. Bonn, Univ., Bot. Inst.)
MOEWUS. 4450

Hans Fitting, *Über die Umkehrung der Polarität in den Sporenceimlingen einiger Laubmoose*. Sporenceimlinge verschied. Laubmoose können ihre Polarität umkehren, indem die grünen Teile negativ phototrop. werden, wenn Nährsalzmangel auftritt. Alkal. Rk. des Nährgarns führt gleichfalls zur Umkehrung. Farblose Rhizoide, die sonst in den Boden wachsen, können unter ähnlichen Bedingungen zu grünen, positiv phototrop. Moosfäden werden. (Planta 37, 635—75. 1950. Bonn.)
MOEWUS. 4455

Siegfried Gericke, *Radioaktive Elemente in der Forschung*. Um die Aufnahme u. Verteilung von P in der Pflanze zu verfolgen, wurden aus Feldbeständen entnommene Pflanzen (Rotklee, Gerste u. Wegerich) mit sehr geringen Mengen von radioakt. P gedüngt. Die P-Aufnahme aus dem Boden wurde mit dem Zählrohr verfolgt; sie ist hauptsächlich von der Geschwindigkeit der Verdunstung der Pflanzen abhängig. Autoradiograph. ergibt sich, daß der P in erhöhtem Maße nach dem Blüten- u. Samenstand der Pflanzen befördert wird. (Stahl u. Eisen 70, 335—36. 13/4. 1950. Essen, Landwirtschaftl. Versuchsanst.)
MEYER-WILDHAGEN. 4470

Hans Heß, *Ein Beitrag zum Problem der induzierten Abwehrreaktionen im Pflanzenreich*. Vf. prüfte zunächst die Veress. von ZOGA (Atti Ist. Bot. Pavia 1924, 15) u. LEMANN

(Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde Infektionskrankh., Abt. I, Orig. 85. [1932.] 360) nach (betreffend erworbene Immunität bei der durch *Helminthosporium sativum* P. K. B. an *Triticum vulgare* VILL. erzeugten Streifenkrankheit). Durch exaktere Versuchsbedingungen konnte gezeigt werden, daß die Ergebnisse LEEMANN'S nur auf zufälligen Abweichungen beruhen u. daß bei ZOGA nicht bewiesen ist, daß die Pflanzen durch Stoffwechselfrodd. des infizierten Pilzes immunisiert worden sind: Es könnte sich bei den in ihrer Vitalität stark herabgesetzten Pflanzen auch um eine Verschiebung der Krankheitsbereitschaft mit unspezif. Mitteln handeln. Weitere Verss. des Vf. bewiesen, daß allg. in der Entw. geschädigte Gerste nicht mehr krankheitsanfällig für *Helminthosp.* war, u. daß bereits geringe Änderungen in der Konz. der Nährstgg. die Anfälligkeit änderten. Damit sind die angestellten Verss. ungeeignet, das Immunitätsproblem zu studieren. Auch die positiv verlaufenen Verss. über lokale Prämunität müssen noch krit. betrachtet werden. (Phytopathol. Z. 16. 41—70. Dez. 1949.) ERXLBEN. 4490

W. Plant, *Verwendung von Kalk und Natriummolybdat für die Kontrolle von „Whiptail“ bei Broccoli*. Die „Whiptail“ genannte Krankheit (I) von Broccoli äußert sich in einer Red. u. Mißbildg. der Blätter, Verlängerung der Stiele u. Atrophie der Vegetationspunkte. I ist auf *Molybdän*-Mangel zurückzuführen. Durch Düngung der Versuchspflanzen mit *Natriummolybdat* bzw. mit gemahlenem Kalkstein konnte I auf 0—8% gegenüber den ungedüngten Kontrollpflanzen mit 31—39% red. werden. Die Blattanalysen ergaben, daß „ungedüngte“ Blätter nur 1:12500000 Mo enthalten, während auf beide Arten gedüngte ca. 1:3000000 Mo besitzen. In bestimmten sauren Böden ist Mo den Pflanzen schwer zugänglich. Kalkdüngung ist dann wertvoll. Tritt I in neutralen Böden auf, dann dürfte es sich um echten Mo-Mangel handeln. (Nature [London] 165. 533—34. 1/4. 1950. Bristol, Long Ashton Res. Stat.) MOEWUS. 4490

Edgar C. Tullis und Wm. C. Davis, *Verbleiben von 2,4-D in Pflanzengewebe*. Im Sommer 1948 wurden Bäume von *Stillingia sebifera* (chines. Talgbaum) mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (I) behandelt. Im Frühjahr 1949 bildeten sich Zweige, die die typ. Zeichen einer I-Schädigung aufwiesen. I blieb in Knospen u. anderen Pflanzengewebe lange Zeit wirksam. Bei mit I behandelten Bäumen von *Melia Azedarach* war keine Wrkg. im folgenden Jahr festzustellen. (Science [New York] 111. 90. 27/1. 1950. Beaumont, Tex., Agric. Res. Administr.) MOEWUS. 4495

E₃. Tierchemie und -physiologie.

H. Behrens, *Die Blut-Liquor-Schranke beim Pferd*. 1. Mitt. *Der Kochsalzgehalt der Cerebrospinalflüssigkeit und des Blutes*. Der Liquor neurolog. gesunder Pferde wurde jeweils in Chloralhydratnarkose durch Occipitalpunktion gewonnen, die Best. des NaCl-Geh. nach der Meth. von VAN SLYKE in der Modifikation von BRAUSE ausgeführt. Unterss. an 31 Pferden ergaben Werte von 552,26—656,70 mg-%, im Mittel 591,27 mg-% NaCl im Serum u. 671,58—780,57 mg-%, im Durchschnitt 723,90 mg-% im Liquor, woraus sich Quotienten von 0,77—0,85, im Durchschnitt 0,81 errechnen. Gleichzeitig durchgeführte Eiweißbestimmungen im Liquor lassen nur eine bedingte Abhängigkeit des NaCl-Geh. vom Liqueureiweißgeh. erkennen, so daß das Bestehen des DONNAN-Gleichgewichtes nur mit Einschränkung angenommen werden kann. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 57. 103—04. 1/4. 1950. Hannover, Tierärztl. Hochsch., Med.-forens. Klin.) RUBENOW. 4510

T. W. Goodwin und S. Srisukh, *Biochemische Beschreibung der Färbung von Heuschrecken*. Während noch nicht reife, erwachsene Männchen (I) u. Weibchen (II) der Wüstenheuschrecke (*Schistocerca gregaria*) rosafarben sind, zeigen reife I gelbe u. reife II braune Farben. Die Menge der Farbstoffe ist dabei nicht verändert. Eine Rolle spielen die Bindung des *Acridiozanthins* an Gewebsproteine sowie die Konz. auf einzelnen Stellen der Oberfläche. Auch die dunkle Färbung der Extremitäten ist so zu erklären. *Melanin* kommt nur an den Flügeln, Mandibeln u. Beingelenken vor. Das gleiche gilt für die Wanderheuschrecke *Locusta migratoria migratorioides*. Grüne Flecken bestehen aus einem Komplex von orangegelbem *Astaxanthin*, β -Carotin-Chromoprotein, blauem *Chromoprotein*, *Glaukobilin* als prosthet. Gruppe u. einer gelben wasserlös. Substanz. (Biochem. J. 46. XVII. April 1950. Liverpool, Univ., Dep. of Biochem.) LÜPNITZ. 4520

Werner Hachmeister, *Das Problem der tödlichen Lungenembolie*. Für die tödliche Lungenembolie ist die Menge der Emboli maßgebend; für einen Reflextod liegen keine Beweise vor. Tox. Stoffe werden nicht an den Kreislauf abgegeben. (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 210. 175—90. 1950. Rinteln, Weser.) KUNZMANN. 4550

H. G. Dennemark, *Über die perorale Wirkung der Hypophysenvorderlappenhormone*. Aus günstigen Erfahrungen an 5 Fällen (verschied. endokrine Störungen) mit dem Präp. *Vegedyston* (CURTA u. Co., Berlin), das pro Dragée 10 mg Hypophysenvorderlappen

(HVL) neben anderen, das vegetative Nervensyst. beeinflussenden Stoffen enthält, schließt Vf., daß die Stoffwechsellormone des HVL von der Magen- bzw. Darmschleimhaut resorbiert werden. (Aerztl. Wschr. 5. 333—34. 26/5. 1950. Berlin-Britz.)

E. LEHMANN. 4560

R. W. Stacy und D. O. Demunbrun, *Rolle von Adrenalin bei der respiratorischen Reaktion auf Hypoxämie*. An Hunden wurde vor u. nach *Adrenalektomie* durch Rückatmung eine *Hypoxämie* erzeugt. Das maximale Atemminutenvol. in der letzteren ist nach dem Eingriff von 11,5 auf 7 Liter red., durch intravenöse Gabe von 0,25 µg/kg u. Min. *Adrenalin* während der Rückatmung wird wieder eine signifikante Steigerung des Minutenvol. erreicht. (Amer. J. Physiol. 161. 51—55. April 1950. Lexington, Univ. of Kentucky, Dep. of Anatomy and Physiol.)

JUNG. 4561

L. L. Waters und G. I. de Suto-Nagy, *Läsionen der Coronararterien und größeren Gefäße beim Hund im Anschluß an Adrenalingabe. Ihre Verhinderung durch Dibenamin*. Hunde erhielten in *Pentothal*-Anästhesie so viel *Adrenalin* (I) laufend infundiert, daß sich ihr Blutdruck für 30 Min. zwischen 220 u. 280 mm hielt. Die Tiere gingen innerhalb 24 Stdn. zugrunde. Segmentale Nekrosen an Coronararterien u. -arteriolen, Zerstörung der Vasa vasorum an der Aorta u. Nekrosen wie Blutungen an Aorta u. Pulmonalis traten dabei regelmäßig auf. Entsprechende Befunde ergab auch I in Dosen von 1 cm³ intravenös 4mal im Lauf einer Stde. an narkotisierten Hunden. Diese Tiere überlebten an sich. Der Blutdruckanstieg durch I wurde dann durch 20 mg/kg *Dibenaminhydrochlorid* intravenös 30 Min. vor der I-Gabe unterdrückt. Die Tachycardie durch I blieb dabei erhalten. Die anatom. Veränderungen entfielen prakt. vollständig. Die Hypertension dürfte daher die eigentliche Ursache der Gefäßveränderungen sein. (Science [New York] 111. 634—35. 9/6. 1950. New Haven, Conn., Yale Univ., School of Med., Dep. of Pathol.)

JUNG. 4561

—, *Cortison und A. C. T. H.* Es wird auf eine Reihe von ungünstigen Nebenerscheinungen hingewiesen, die im Verlaufe einer Behandlung mit *Cortison* (I) u. adrenocorticotropem Hormon (A. C. T. H.) auftreten können. Werden größere Dosen der beiden Hormone über längere Zeit verabfolgt, so kann es zu typ. Symptomen des Morbus CUSHING sowie zu Störungen im Mineralstoffwechsel kommen. Durch I wird die Nebennierenrindenfunktion herabgesetzt. Unter dem Einfl. von A. C. T. H. scheint die Nebennierenrinde nicht vermehrt I abzugeben, sondern das nahverwandte *17-Oxycorticosteron* (*Compound F*). Die längere Verabfolgung von A. C. T. H. kann auch zur Entstehung von Antihormonen führen, so daß Tiere gegen ihre eigenen Hypophysenhormone refraktär werden können. Aus diesem Grunde wird vor längerer I- u. II-Behandlung des Menschen gewarnt. (Lancet 258. 503. 18/3. 1950.)

KRONEBERG. 4561

Oswald Savage, *Cortison (Compound E) und adrenocorticotropes Hormon zur Behandlung des Gelenkrheumatismus*. Vf. gibt einen Überblick über die Erfolge der Gelenkrheumatismusbehandlung mit *17-Oxy-11-dehydrocorticosteron* = *Cortison* (I) u. mit dem *adrenocorticotropen Hormon* des Hypophysenvorderlappens (II). Beiden Substanzen kommen etwa gleiche Wirkungen zu, denn II führt zur vermehrten Ausschüttung von I u. anderen Steroiden der Nebennierenrinde. Wenige Tage nach Beginn der Therapie werden die Patienten beschwerdefrei, die Gelenksteifigkeit verschwindet oder bessert sich, nach weiteren Tagen wird die Blutsenkungs-Rk., der Albumin-Globulin-Quotient normal. Auch die Anämie wird durch I bzw. II günstig beeinflusst. Nach Absetzen der Therapie treten die Symptome u. Beschwerden wieder auf, so daß eine fortlaufende Medikation notwendig wird. I u. II haben erhebliche Nebenwirkungen. Bei längerer Gabe treten Symptome auf, wie sie beim Morbus CUSHING beobachtet werden: Fettsucht, Depressionen, Hypertrichose, Blutzuckeranstiege u. Amenorrhoe. Schließlich können, wohl durch NaCl-Retention bedingt, Ödeme auftreten. (Proc. Roy. Soc. Med. 43. 11—20. Jan. 1950.)

SCHÜMANN. 4561

Hermann Zondek, *Deoxycorticonacetat und Ascorbinsäure bei ankylosierender Spondylitis*. Bericht über zwei Fälle von Morbus BECHTEREW, bei denen mit *Deoxycorticonacetat* (I) innerhalb weniger Stdn. erhebliche Besserung erzielt werden konnte. Vf. weist darauf hin, daß er bereits früher bei Rheumatismus mit Transplantationen jugendlicher Ovarien überraschende Heilungserfolge erzielt hat. Mit *Progesteron* erhält man ähnliche günstige Effekte wie mit I. Östrogen + Vitamin C waren ohne Wirkung. (Lancet 258. 517—18. 18/3. 1950. Jerusalem.)

KRONEBERG. 4561

J. H. Heller, R. B. Setlow und E. Mylon, *Fluorimetrische Untersuchungen von Adrenalin und Arterenol*. *Adrenalin* (I) besitzt in alkal. Lsg. ein Fluorescenzmaximum bei 540 bis 542 mµ. *Arterenol* (II) besitzt ein ähnliches Maximum von ca. 10mal geringerer Intensität bei 520 mµ. Das optimale p_H für I-Fluorescenz liegt bei p_H 13,5. Es wird mit wachsender O₂-Konz. schneller erreicht. Die Fluorescenz von *Adrenochrom* (III) tritt auch

in O₂-Abwesenheit bei Alkalisieren auf, ihr Maximum u. Verlauf entsprechen der I-Fluoreszenz. Entsprechend ließ sich mit Ag₂O aus II ein Prod. — *Substanz Z (IV)* — gewinnen, welches eine II-Fluoreszenz auch in O₂-Abwesenheit bei Alkalisieren gibt. Analyse des zeitlichen Verlaufs der Fluoreszenz ergibt, daß bis zum Zerfall der fluoreszierenden Substanz drei Reaktionsschritte mindestens vorhanden sind. Da die Zerfallsgeschwindigkeit der aus III entstehenden Substanz prakt. ident. ist mit der der aus I entstehenden, dürfte beidesmal dasselbe entstehen bzw. III eine Zwischenstufe der I-Fluoreszenz-Rk. sein. (Amer. J. Physiol. 161, 268—77. Mai 1950. New Haven, Conn., Yale Univ., Dep. of Pathol. and Biophys. Div.) JUNG. 4561

Je. B. Pawlowa, Spezifität der Veränderungen der Histostruktur des Hypophysenvorderlappens bei Ausschaltung der hormonalen Funktion der Schilddrüse. Die weitaus spezifischste Strukturänderung des Hypophysenvorderlappens, die bei Entfernung der Schilddrüse oder Ausschaltung ihrer n. Funktion durch Substanzen vom *Methylthiouracil*-Typus auftritt, ist das Verschwinden der acidophilen Zellen. Deren Auftreten in der Hypophyse von in einem Zustand dauernder Athyreose befindlichen Tieren kann nur durch Einführung thyreoiden Hormons bewirkt werden; was die Zellen nach Thyreoidektomie anbetrifft, so sind diese Veränderungen weniger spezif., da sie sich in beträchtlichem Maße nicht nur durch Thyroxin, sondern auch durch östrogene Präpp. beseitigen lassen. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 68, 201—04. 1/9. 1949. Allunions-Inst. für exp. Endokrinologie.) V. PEZOLD. 4562

Karl Zeile, Über Insulin. Übersichtsref. über Physiologie des *Insulins (I)*, seine Beziehung zu anderen Hormonen, Gewinnung, Eigg., Standardisierung, über die verschied. I-Präpp. des Handels, bes. das Surfen-Insulin („Deutsches Depot-Insulin Klar“) u. die klin. Anwendung der Präpp., einschließlich des von der Fa. MACK hergestellten Fischinsulins. Aus einer Tonne Fisch gewinnt man bis 40 g Inselorgan, das 25000—40000 IE/kg enthält, während aus Rinderpankreas durchschnittlich 2000 IE/kg gewonnen werden können. — 77 Literaturangaben. (Pharmazie 5, 97—105. März 1950. Illertissen, H. Mack Nachf.) OETTEL. 4564

Hubert Schloßhardt, Rückbildung diabetischer Linsentrübungen im vorgeschrittenen Lebensalter. Vf. beschreibt eine echte diabet. Linsentrübung bei einem 52-jährigen Patienten, die sich nach der Insulinierung wieder zurückbildete. Eine Insulinüberdosierung fand nicht statt. Es wird ein Zusammenhang festgestellt zwischen Refraktionsänderung, Trübungsrückbildg. u. W.-NaCl-Haushalt. Auch erbliche Dispositionen haben einen Einfl. auf diabet. Linsenveränderungen. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 116, 237—46. 1950. Hamburg, Allg. Krankenh. Barmbeck, Augenklin.) DÖRNER. 4564

M. H. F. Friedman und J. E. Thomas, Darstellung von Sekretin. Es wird eine einfache Darst. von *Sekretin* zur intravenösen Anwendung beim Menschen beschrieben. Das Präp. ist prakt. frei von blutdrucksenkenden u. fiebererregenden Substanzen, Pankreozymin, Cholecystokin, Hepatokrinin, Enterokrinin u. hypoglykäm. Stoffen; es hat keine Antigenwirkung. Darst. nach VÖEGLIN, GREENGARD u. IVY: Schweinedarm wird 30 Min. in eiskalter 0,13n HCl eingeweicht (200 cm³ HCl pro m Darm), dauerndes Rühren ist zu vermeiden. Dann wird der Darm entfernt u. die Säurelsg. unter Rühren mit NaCl bis zu einem Geh. von 32% versetzt. 15—24 Stdn. bei 5° stehenlassen, dekantieren u. Nd. durch Druckfiltration trocknen, bis er höchstens noch 40% Feuchtigkeit enthält. Das Filtrat enthält blutdrucksenkende Stoffe. Salzrückstand mit 5 Gewichtsteilen absol. acetonefreiem Methanol 12 Stdn. bei 5° stehenlassen u. abfiltrieren. Rückstand nochmals einige Stdn. mit 2,5 Teilen Methanol in der Kälte stehenlassen u. abfiltrieren. Vereinigte Methanolextrakte mit genau 3 Vol. absol. Aceton fällen. Nach höchstens 24std. Stehen bei 5° Acetonfällung abfiltrieren u. mit Aceton u. Ae. trocknen. Nd. mit kalter gesätt. NaCl-Lsg. (50 cm³ pro g) schütteln, abfiltrieren u. unlösl. Material mit Aceton u. Ae. trocknen. Rückstand in 100 Gewichtsteilen dest. W., das mit 1 Teil Eisessig angesäuert ist, aufschwemmen, nach 12 Stdn. abfiltrieren u. das kalte Filtrat mit gekühlter 100% ig. Trichloressigsäure versetzen, bis die Lsg. 10% ig. ist. Beste Ausbeute bei 24—72std. Stehen im Eisschrank. Die feine Fällung wird abzentrifugiert, 5 mal mit absol. Aceton u. 3 mal mit absol. Ae. gewaschen u. über CaCl₂ getrocknet. Das trockene Präzipitat wird 6 Stdn. mit n-Butanol (100 cm³ pro g) bei 40° geschüttelt, dann das unlösl. Material durch Zentrifugieren gesammelt, 3 mal mit absol. Aceton u. 2 mal mit absol. Ae. gewaschen. Aktivitätsbest. nach FRIEDMAN u. THOMAS. Das akt. Material wird mit dest. W. bis zur Konz. von 20 klin. Einheiten pro cm³ verd., in 5 cm³-Ampullen abgefüllt u. wie üblich entwässert, getrocknet u. verschlossen. Nach einjähriger Lagerung bei Zimmer-temp. konnte noch keine Aktivitätsminderung festgestellt werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 73, 345—48. März 1950. Philadelphia, Jefferson Med. Coll., Dep. of Physiol.) STEGMANN. 4566

Ludwig von Varga, *Hat Embryoherzextrakt eine Wirkung in der Behandlung von Herz-erkrankung n?* Vf. empfiehlt das *Corhormon* (I) bei allen Endo- u. Myoca tididen, um bei ihnen im Anfangsstadium eine detoxizierende u. Narbenbildung verhütende Wrkg. zu erreichen. Zur Detoxikation wird es auch erfolgreich bei infektiösen Prozessen angewandt. Durchblutungsstörungen, frische Myocardinfarkte u. paroxysmale Tachycardie sind weitere Indikationsgebiete. Bei alten Narben u. Degenerationen im Herzmuskel ist I wegen einer möglichen Verschlechterung kontraindiziert. In diesen Fällen schlägt Vf. vor, kleine Dosen zu geben, da nach seiner Ansicht I in seiner Wrkg. den Rindenhormonen nahesteht. (Med. Klin. 45. 274—76. 3/3. 1950. Siegen, Stadtkrankenh., Innere Abtlg.)

H. SCHMITZ. 4566

Moisés Grinstein, Martin D. Kamen, Howard M. Wikoff und Carl V. Moore, *Isotopenuntersuchungen des Porphyrin- und Hämoglobinstoffwechsels*. 1. Mitt. *Biosynthese von Koproporphyrin I und seine Beziehung zum Hämoglobinstoffwechsel*. Verfüterung von *Glycin* (I), das mit ^{15}N markiert war, an anäm. Hunde zeigte, daß I als N-Vorläufer für *Koproporphyrin I* (II), *Stercobilin* (III) u. *Hämoglobin* (IV)-*protoporphyrin* dienen kann. II wird während der Biosynth. von *Protoporphyrin IX* (V), wahrscheinlich aus einem gemeinsamen Pyrrolvorläufer, gebildet u. stellt kein Abbauprod. von IV dar. Es wird angenommen, daß II ein Nebenprod. der *Koproporphyrin III*-Synth. ist u. aus letzterem V entsteht. Das in den Hundefaeces enthaltene V rührt von IV her. III stammt teilweise aus anderen Quellen als dem Abbau des zirkulierenden IV. (J. biol. Chemistry 182. 715—21. Febr. 1950. St. Louis, Washington Univ., School of Med., Dep. of Internal Med. and Mallinckrodt Inst. of Radiology.)

K. MAIER. 4572

Wolf Lutzeyer, *Klinische Brauchbarkeit der Blutkonserve unter Berücksichtigung der Konservierungsmethodik*. Nach Erfahrungen des Vf. mit 200 Konservenblutinfusionen gebührt dieser Meth. unbedingt der Vorzug vor der Frischbluttransfusion (Soforttherapie, Vermeidung von Lues- u. Tuberkuloseübertragung, Herabsetzung der Sofort-, Spät- u. Nach-Rkk. usw.). Konservierungs- u. Infusionstechnik in Einzelheiten werden beschrieben. (Aerztl. Wschr. 5. 321—26. 26/5. 1950. Würzburg, Univ., Chirurg. Klin.)

E. LEHMANN. 4572

Franz Sandmann, *Prothrombinzeitbestimmung nach Soulier mit aufsteigenden Blutverdünnungen*. Die von SOULIER (Le Sang 17. [1946.] 448) angegebene Mikrometh. zur Best. der Prothrombinzeit wurde nachgeprüft. Vf. mischte einen Tropfen Thrombokinase-lsg. mit einem Tropfen Gesamtblut. Die Kontrolle der ermittelten Prothrombin (I)-Zeit geschah mit der QUICKSchen Methode. Bei n. Patienten fanden sich Gesamtblutgerinnungszeiten von 25—38 bzw. (bei einer zweiten Untersuchungsreihe) 32—42 Sekunden. Es wurde mit physiol. NaCl-Lsg. eine Verdünnungsreihe des Blutes hergestellt u. die analogen Gerinnungszeiten bestimmt. Für 50% I-Geh. wurde z. B. 32—49 u. für 20% 48—76 Sek. als Gerinnungszeit gefunden. — Die graph. Darst. der Mittelwerte lieferte eine Kurve nach der von der QUICKSchen Meth. her bekannten Art. Nach Ansicht des Vf. gestattet die SOULIERsche Bedside-Meth. die Best. des I-Geh. mit genügender Genauigkeit für die Bedürfnisse der Praxis. (Med. Mschr. 4. 361—63. Mai 1950. Münster, Univ., Kinderklin.)

VINCKE. 4573

Lars Engstrand und Bertil Åberg, *Ausscheidung von intravenös verabfolgtem Dextran*. Bericht über Verss. an Kaninchen, Ratten u. je 3 gesunden u. an lleus erkrankten Männern. *Dextran*, das nicht durch die Nieren ausgeschieden oder im Reticuloendothelsyst. abgelagert wird, wird durch den Magensaft ausgeschieden u. wahrscheinlich im unteren Darm gespalten. Es wurde nach Behandeln der Präpp. mit Eisessig u. bas. Pb-Acetat u. Entfernen der Proteine aus dem Filtrat mit SÖRENSEN-Reagens polarimetr. bestimmt. (Lancet 258. 1071—73. 10/6. 1950. Stockholm, Karolinska Sjukhuset.)

HANNES SCHMIDT. 4574

A. M. Dragnow und N. Je. Kassinowa, *Der Vitamin A-Gehalt von Gebrauchsfischen und Delphinen des Asow-Schwarzmeerbeckens*. Angaben über den Vitamin A (I)-Geh. von über 30 Fischarten. Außer der Leber wurden auch die übrigen Körperteile untersucht. Kaviar u. Milz enthielten kein oder nur Spuren I. Das innere Fett war am reichsten an I beim Hecht (bis 3 mg-%) sowie bei Brachsen u. Zander. Den höchsten I-Geh. haben die Eingeweide (bis 1,3 mg-%). Für die prakt. Gewinnung sind Leber u. Innenfett abzutrennen. — Schwankungen im I-Geh., die im Zusammenhang mit der Körpergröße u. der Jahreszeit auftreten, werden diskutiert. (Рыбное Хозяйство [Fischereiwirtschaft] 25. Nr. 11. 42—46. Nov. 1949. Wiss. Fischwirtschaftl. Station Don-Kuban.)

SCHMEISS. 4587

L. Travia und C. Pelosio, *Physiopathologie und Klinik der Riboflavin-Avitaminose (Ariboflavinosis)*. Es werden unterschieden: Avitaminosen durch 1. unzureichende Vitaminzufuhr, 2. unzureichende Adsorption, 3. unzureichende Ausnutzung u. Speicherung,

4. gesteigerte Ausscheidung. Auf Grund von Unterss. der Lactoflavinausscheidung von Gesunden u. BASEDOW-, ADDISON-, Leber- u. Diabeteskranken wird gefolgert, daß Riboflavinavitaminose nicht nur durch Vitaminmangel, sondern auch durch Stoffwechselstörungen der Schilddrüse, Nebennieren, Leber u. vielleicht auch der Hypophyse auftreten können. (Int. Z. Vitaminforsch. 21. 385—403. 1950. Rom, Univ., Ist. di Clin. Med.) ZIMMERMANN. 4587

Martial Dumont, *Über die Wirkung von Panthenol auf die Muskelkrämpfe schwangerer Frauen*. Die Ursache der im zweiten Drittel der Schwangerschaft häufig auftretenden Krämpfe der unteren Gliedmaßen ist nicht sicher bekannt. NaCl-Mangel, hormonale Störungen, Nephropathien u. Präeklampsie sind als solche bezeichnet u. die Erscheinungen entsprechend, jedoch mit unsicherem Erfolg, behandelt worden. Das mit den Erscheinungen oft vergesellschaftete Vorhandensein von Varizen u. deren gutes Ansprechen auf Stoffe des Vitamin B-Komplexes (für den bei Schwangerschaft oft Hypovitaminose besteht) war Vf. Anlaß genug, eine entsprechende Therapie unter bevorzugter Verwendung von *Panthenol* (I) bzw. *Ca-Pantothenat* zu versuchen. 10tägige Behandlung mit täglich 100 mg I oral führte zu außergewöhnlichen Erfolgen, die mit den anderen Gliedern der Vitamin B-Gruppe, B₁, B₂ u. PP, allein oder untereinander kombiniert, nicht erreicht werden konnten. (Presse méd. 58. 3—4. 7/1. 1950. Lyon, Fac. de Med.) LAUBSCHAT. 4587

K. M. Tikotzkaja, *Über die Anwendung einer kinetischen Methode zur Bestimmung von Ascorbinsäure bei der Analyse verschiedener Objekte*. Krit. Betrachtung der „kinet.“ Meth. von OKOLOV (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 14. [1949.] 23). Als Mängel der Meth. werden angeführt: 1. die Abhängigkeit des Umrechnungsfaktors α von der *Ascorbinsäure* (I)-Konz. u. der Ggw. des Oxydationskatalysators sowohl in angewandten Reagenzien als auch in den zu analysierenden Objekten, 2. die Schwierigkeit der Anwendung der Meth. bei gefärbten Objekten, 3. die Nichtanwendbarkeit der Meth. bei Objekten wie Kartoffeln u. bei der Best. von *Dehydroascorbinsäure*. Es wird vorgeschlagen, die Analyse genau bei 18° durchzuführen u. die I-Auszüge derart zu verdünnen, daß eine Reaktionsdauer von 30—150 Sek. erreicht wird. Dadurch kann die Variabilität des Faktors α beseitigt werden. (Гигиена и Санитария [Hyg. u. Sanitätswes.] 1950. Nr. 1. 41—44. Jan. Staatl. Vitamin-Kontrollstation des Gesundheitsministeriums der UdSSR.) TROFIMOW. 4587

A. M. Miloslawskaja, *Hypoprothrombinämie und Vitamin K in der Klinik innerer Krankheiten*. Bei der akuten gelben Leberatrophie, bei Hepatitiden u. Cirrhosen sowie beim mechan. Ikterus ist die Hypoprothrombinämie deutlich ausgesprochen. Sie hängt demnach eng mit dem funktionellen Zustand der Leber zusammen. Durch Anwendung von *Vikasol* (I) (synthet. Vitamin K) steigt bei mechan. Ikterus der Prothrombingeh. (II) des Blutes in 24 Stdn. bis um 100% an. Bei Parenchymschädigungen der Leber erfolgt keine Erhöhung des II oder sie ist geringfügig. Bei Kreislaufinsuffizienz ist der II des Blutes herabgesetzt, ebenso sehr häufig bei Rheumatismus, bes. bei der cardialen Form desselben. I-Gaben führen hier zu einer Erhöhung des II u. zu einer günstigen Beeinflussung der Krankheit. Unter I erhöht sich auch der Geh. des venösen Blutes an Gesamt- u. an red. Glutathion. Das Mittel hat keine Nebenwirkungen. (Клиническая Медицина [Klin. Med.] 27. (30). Nr. 8. 61—69. Aug. 1949. Kasan, Med. Inst., Therap. Klin.) RENTZ. 4587

Wolfgang Reubner, Nitrit- und Chloratwirkung am Blutfarbstoff. Berlin: Akademie-Verl. 1949. (8 S.) 8° (Best.- u. Verl.-Nr. 2011/48/V) = Sitzungsberichte d. Dt. Akad. d. Wiss. zu Berlin. Math.-naturwiss. Kl. Jg. 1948, Nr. 5. DM. 1,—.

E₆. Pharmakologie. Therapie. Toxikologie. Hygiene.

Justus Lehmann, *Beitrag zur therapeutischen Ultraschallwirkung*. Durch Beschallungen am Schwanz der weißen Maus glaubt Vf. festgestellt zu haben, daß die therapeut. Wrkg. des Ultraschalles (US) im wesentlichen von der erzielten Temperaturerhöhung im Gewebe abhängt. Andere nichttherm. Wirkungen sind außerdem möglich. Die spezif. Wrkg. der Gewebserwärmung durch US besteht in der örtlichen Wärmestauung an den Grenzflächen verschied. Medien. (Strahlentherapie 82. 281—86. 1950. Frankfurt/M., KWI für Biophysik.) REUSSE. 4604

Justus Lehmann und **Rosemarie Vorschütz**, *Die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Gewebeatmung als Beitrag zum therapeutischen Wirkungsmechanismus*. Vff. beschallten die enthaarten Obersehenkel von Mäusen (1000 kHz; 1,5 Watt/cm²), excidierten ein 0,2 cm³ großes Muskelstück u. maßen im WARBURG-App. über 70 Min. in reiner O₂-Atmosphäre den O₂-Verbrauch. Es zeigte sich, daß das beschallte Gewebe eine veränderte Gewebeatmung aufweist. Die gleiche Änderung trat auch dann auf, wenn das Gewebe auf andere Weise der gleichen Temperaturerhöhung unterzogen wurde. Vff. schließen daraus, daß die biol. Wrkg. des Ultraschalles in der Hauptsache therm. Natur ist. (Strahlentherapie 82. 287—92. 1950. Frankfurt/M., Univ., Med. Klin.) REUSSE. 4604

Peter Grün, Wolfgang Funder und Ludwig Wyt, Über die Wirkung des Ultraschalles auf den Glaskörper und auf die Linse. Herauspräparierte Glaskörper wurden durch Ultraschall (US) irreversibel verflüssigt. Am lebenden Auge scheint Einblasen von Luft die Glaskörperverflüssigung zu beschleunigen. — An Linsen toter Tiere wurden durch US Veränderungen hervorgerufen. Bei Beschallung lebender Augen blieben die Linsen klar. — Schrifttum. (Klin. Monatsbl. Augenheilkunde augenärztl. Fortbild. 116. 358—67. 1950. Wien, Univ., II. Augenklin. u. Hals-, Nasen-, Ohrenklin.) DOSSMANN. 4604

E. M. Kaplun, Provokation der latenten Formen von Cervixgonorrhöe durch 10%ige Lösung von Kochsalz. Vf. spritzt je 1 cm³ 10% ig. NaCl-Lsg. (I) intramucös in den vorderen, hinteren u. seitlichen Teil der Cervix. Während der nachfolgenden Hyperämie treten auch Leukocyten u. Gonokokken heraus. Die Zahl der Leukocyten in den Abstrichen steigt von dem zweiten Tag nach der Behandlung u. erreicht ihr Maximum am 3.—4. Tage. Die Zahl der positiven Ergebnisse bei chron. Gonorrhöe konnte mit dieser Meth. auf 66,6% erhöht werden. (Акушерство и Гинекология [Geburtshilfe u. Gynäkol.] 1950. Nr. 1. 47—48. Jan./Febr. Leningrad.) DU MANS. 4606

A. Sartory, Jacques Meyer und Paul Cagnant, Beitrag zum Studium der biologischen Eigenschaften verzweigter Fettsäuren. 1. Mitt. Zur Toxikologie einiger verzweigter ungesättigter Säuren. Toxizitätsbest. an Mäusen u. Meerschweinchen mit folgenden Säuren: Δ²-Cyclopentenylsäure u. deren Äthylester (I), α-Methyl-Δ²-cyclopentenyl- (II), -hexenyl-essigsäure u. ihr Δ¹-Isomeres (III). I, II u. III töten Mäuse 3—6 Stdn. nach der Injektion. Die Äthylester der Hydnocarpsäure u. Chaulmoograsäure (0,6 cm³/Maus) töten innerhalb weniger Minuten. ω-Phenylundecansäure u. deren Äthylester sind vollständig ungiftig. Die Vergiftungssymptome: Zuckungen, Abnahme der Herzfrequenz, art. Blutdruckanstieg u. Bronchospasmus. Bei späterem Eintritt des Todes wurde Hämoglobinbldg. u. hämorrhag. Diathese gesehen. (Ann. Inst. Pasteur 78. 93—96. Jan. 1950. Strasbourg, Univ., Fac. de Pharm., Labor. de Microbiol., u. Fac. de Sci., Inst. de Chimie.) HOHENSEE. 4608

Hans Kleinsorg und Arnold Loeser, Über die Beeinflussung von Arzneimittelwirkungen durch Sulfonamide. Da verschied. Hinweise auf den Einfl. von Sulfonamiden auf die Wirkungsbedingungen mancher Arzneimittel bestehen, wurde eine derartige Wirkungssteigerung beim Cardiazol (I), das stark stimulierend auf das Zentralnervensyst. (Z.N.S.) wirkt, näher untersucht. Zur Best. der Toxizität erhielten Mäuse 0,5 g/kg des betreffenden Präp. per os, gemeinsam mit 0,07 g I/kg subcutan. Während die Sterblichkeit bei den Kontrollen (0,07 g I allein) 7% betrug, stieg sie mit Sulfapyridin (II) auf 70%. Bei Pyrimal betrug sie 17%, bei Sulfanilamid u. Albucid 13%, bei Cibazol u. Badional 10% u. bei Globucid, Sulfaguandin, Uliron, Prontosil, Tibatin u. Conteben war keine Toxizitätssteigerung zu bemerken. 0,5 g II/kg peroral hemmten beim Kaninchens die n. Körpertemp., die übrigen Präpp. waren hierauf ohne Einfluß. Die Wrkg. auf das Z.N.S. äußerte sich bei II in einer Verstärkung der krampferregenden Eigv. von I, so daß die meisten Tiere rasch zugrunde gingen. Ferner nahm die Atemfrequenz des Kaninchens nach gemeinsamen intravenösen Gaben von 0,01 g I/kg u. 0,15 g II/kg deutlich zu, während I allein nur flüchtige u. geringfügige Zunahme bewirkte. Auch die Giftigkeit von Chininhydrochlorid (III) wurde durch II gesteigert. Die Sterblichkeit von Mäusen, die 0,4 g III/kg subcutan, 2 Stdn. nach peroraler Gabe von 0,5 g II/kg erhielten, betrug 50%, im Gegensatz zu 6% bei den Kontrollen (0,4 g III allein). Vff. schließen aus ihren Verss., daß bei der Kombination von Sulfonamiden, bes. von II, mit anderen Arzneimitteln Zurückhaltung geboten erscheint. (Schweiz. med. Wschr. 80. 231—34. 4/3. 1950. Münster, Univ., Pharmakol. Inst.) A. HEUSNER. 4608

H. O. J. Collier, E. C. Fieller und R. A. Hall, Die Erprobung der Curare-Wirksamkeit an nicht narkotisierten Mäusen und Ratten. Wenn eine Lsg. von d-Tubocurarin (I) geeigneter Konz. Mäusen intravenös verabreicht wird, so verlieren einige Tiere zeitweilig den Stellreflex. Die Dosiswirkungskurve (nach Verabreichung intravenöser Dosen verschied. Stärke an Gruppen von Mäusen) verläuft steil u. gerade, ebenso die entsprechende Kurve für d-O,O-Dimethyltubocurarin, so daß beide Arbeitsweisen zur Grundlage eines Erprobungsverf. gewählt werden können. Die Beziehung dieser Ergebnisse zu denen anderer Forscher, die geeignete Form einer Erprobung u. die Eignung von Mäusen u. Ratten zur Erprobung des d-Tubocurarin u. seines Dimethyläthers werden erörtert. (Analyst 74. 583—88. Nov. 1949. Ware, Herts., England, Allen u. Hanburys Ltd.) WESLY. 4608

H. O. J. Collier, R. A. Hall und E. C. Fieller, Anwendung einer Drehtrommel zur Schätzung der Wirksamkeit von paralyisierenden, convulsierenden und anästhisierenden Mitteln. (Vgl. vorst. Ref.) Eine Drehtrommel, die zur Best. des Grades von Paralyse einer Maus nach intravenöser Injektion eines curarisierenden Präp. dient, wird beschrieben. Die bei Anwendung einiger Stoffe mit curarisierender Wrkg. (Deka-, Heza- u. Pentamethoniumjodid u. d-Tubocurarinchlorid) erzielten Ergebnisse werden mitgeteilt. Ein

Vgl. der Dosiswirkungsdiagramme, die mit der Trommel einerseits u. durch Beobachtung des Stellreflexes andererseits erzielt werden, zeigt, daß nur ein geringer Unterschied in der Genauigkeit beider Verf. zur Messung des Paralysegrades besteht. Das Trommelverf. ist empfindlicher. Befriedigende Dosiswirkungskurven werden bei Anwendung der Trommel auch nach intravenöser Verabreichung anderer, die Nervenkoordination verminderner Mittel, wie *Myanesin*, *Thiopenton* u. *Leptazol*, erzielt. (Analyst 74. 592—96. Nov. 1949. Ware, Herts., England, Allen & Hanbury Ltd., Pharmacol. Labor.) WESLY. 4608

N. K. Dutta und F. C. Macintosh, *Erprobung von Curarepräparaten an Kaninchen nach der head-drop-Methode*. Eine Lsg. des Präp. wird langsam in gleichmäßigen Dosen in die Ohrvene eines Kaninchens injiziert, bis das Tier so geschwächt ist, daß es den Kopf nicht mehr hochhalten kann. Das zur Erzielung dieser Wrkg. erforderliche Vol. wird festgestellt. Das unbekannte Präp. wird mit einer Eichlsg., die in derselben Weise 2 Tage später den gleichen Tieren eingespritzt wird, verglichen. Andere Tiere erhalten erst die Injektion einer Eich- u. nach 2 Tagen die der Versuchslösung. Die Fehlergrenze dieser über Kreuz ausgeführten Verss. liegt unter 10%. (Analyst 74. 588—92. Nov. 1949. London-Hampstead, Nat. Inst. for Med. Res.) WESLY. 4608

C. F. Essig, J. L. Hampson, P. D. Bales, Alice Willis und H. E. Himwich, *Die Wirkung von Parpanit auf die durch Diisopropylfluorophosphat verursachte Veränderung des Elektroencephalogramms*. Injektion von *Diisopropylfluorophosphat* (I) in die Carotis von curarisierten Kaninchen bewirkte eine epileptiforme Veränderung des EEG, verbunden mit niedrigen Cholinesterasewerten des Gehirns u. Störungen des EKG. Diese Veränderungen können durch *Atropin*, *Tridion*, *Pentothal* u. *Phenobarbital* aufgehoben werden. Die epileptiforme Wrkg. von I (0,5 mg/kg alle 12 Min.) wurde auch durch *Parpanit* (Diäthylaminöthylester der Phenylcyclopentancarbonsäure) (2—4 mg/kg intravenös) aufgehoben. (Science [New York] 111. 38—40. 13/1. 1950. Maryland, Army Chem. Center, Med. Div.) OETTEL. 4608

László Gyermek, *Die Wirkung des Histamins auf den Gasstoffwechsel und die Körpertemperatur*. Bei mit *Urethan*, *Luminal* oder *Morphin-Scopolamin* narkotisierten Ratten steigert *Histamin* (I) in einer Dosis von 8 mg/100 g bei 30° den O₂-Verbrauch u. die Körpertemperatur. Bei 20° senkt I die Körpertemp., u. der O₂-Verbrauch bleibt unverändert. Bei Ratten ohne Nebennieren erhöht I bei 30° weder Temp. noch Gasstoffwechsel. 0,05 mg/100 g *Adrenalin* (II) subcutan wirkten bei Tieren in Urethannarkose bei den Versuchstemp. wie I auf den O₂-Verbrauch. II setzt bei 20° die Körpertemp. schwächer herab als I. Im Sommer wird durch I auch bei 30° der O₂-Verbrauch nicht vermehrt. Die Stoffwechselwrkg. von I u. II ist jahreszeitlich bedingt. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 209. 456—64. 1950. Budapest, Univ., Pharmakol. Inst.) KUNZMANN. 4608

M. Hulüsi Dosdoğru, *Antihistaminica bei Parkinsonismus*. Bericht über einen Fall, bei dem *Phenergan* wirksam war, nicht aber *Neocartergan*, *Diparcol*, *Benadryl*, *Scopolamin* u. *Parpanit*. (Lancet 259. 37. 1/7. 1950. Istanbul.) HANNS SCHMIDT. 4608

E. Leong Way und Robert E. Dailey, *Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Tripelennamin (Pyribenzamin)*. *Pyribenzamin* (I) wurde (8) Ratten in einer Dosis von 100 mg/kg durch Schlundsonde verabfolgt. I wird schnell absorbiert, verläßt schnell das Blut u. wird bes. in der Lunge lokalisiert. Herz, Hirn, Nieren u. Leber nehmen beträchtliche Mengen auf. Bei letaler Dosis erfolgte Anreicherung im Hirn. Kumulierung erfolgt nicht; nur schwache Ausscheidung in Harn u. Faeces. I wird im Körper, wahrscheinlich in der Leber, ganz abgebaut. — I wurde nach der Methylorangemeth. nach BRODIE bestimmt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 73. 423—27. März 1950. San Francisco, Univ. of California, School of Med., Div. of Pharmacol., u. Washington, Univ., School of Med., Dep. of Pharmacol.) KUNZMANN. 4608

Ss. N. Romanow, *Ein Versuch der Anwendung der Methoden der Vitalfärbung bei der Erforschung der Wirkung von Phytonciden auf Nervenzellen*. Zerkleinerte Zwiebeln scheiden flüchtige Stoffe aus, die starke tox. Wrkg. besitzen. Diese Stoffe, deren Natur bisher noch nicht bekannt ist, bezeichnet TOKIN als *Phytoncide*. Wenn die flüchtigen Fraktionen von Zwiebel- u. Kirschlorbeerblättern auf das Tier. (Kaninchen-) Nervensyst. in vitro einwirken, rufen sie in den Nervenzellen, abhängig von der einwirkenden Dosis entweder eine Abschwächung oder eine Verstärkung der Sorptionsfähigkeit hervor. Die Meth. der Vitalfärbung ermöglicht es, die Wrkg. verschied. Phytoncide auf verschied. Zellen u. Gewebe des Organismus zu untersuchen. Diese Meth. kann sich fruchtbar erweisen bei der Erforschung der Wrkg. flüchtiger Fraktionen auf die lebenden Gewebe. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 993—96. 11/4. 1950.) JACOB. 4610

Marga Ziebe und Heinz Ziebe, *Beobachtungen und Erfahrungen bei der Lachgasnarkose*. Vff. berichten über ihre Erfahrungen mit der N₂O-Narkose in der ambulanten zahnärzt-

lichen Praxis, die sie an ca. 600 Fällen gewannen. Wesentlich ist einmal, daß die Einleitung der Narkose möglichst schonend erfolgt u. weiter, daß der O₂-Anteil immer genügend groß gewählt wird. Auf diese Weise gelingt es auch in schwierigen Fällen, eine ausreichende Narkosetiefe zu erreichen. (Dtsch. Zahnärztl. Z. 5, 532—36. 15/5. 1950. Kiel.) LAPP. 4614

Henry K. Beecher, Lewis Francis und Christian B. Anfinsen, *Metabolische Wirkungen der Narkose beim Menschen*. 1. Mitt. *Säure-Base-Gleichgewicht während der Äthernarkose*. Die Best. des pH u. des CO₂-Geh. im arteriellen Blut bei 20 chirurg. Patienten während einer Äthernarkose ergab im Gegensatz zur vorherrschenden Meinung keine Anzeichen einer Acidose. Die Narkosen wurden sowohl im geschlossenen Syst. als auch mit offener Maske als Tropfnarkose durchgeführt. Die gefundenen Abweichungen liegen innerhalb der physiol. Grenzen. — Tabellen. (J. Pharmacol. exp. Therapeut. 98, 38—44. Jan. 1950. Boston, Mass., Gen. Hosp., Harvard Med. School, Anaesthesia Labor.) LAPP. 4614

E. Aigner und V. Orator, *Über die sogenannten „Ätherkrämpfe“*. Die sogenannten „Ätherkrämpfe“ treten nicht nur bei Äthernarkosen, sondern auch bei anderen Narkosen auf. Als Ursache wird eine Beeinträchtigung der Hirnzellatmung angenommen. Zur Therapie wird die möglichst rasche Verabreichung eines *Barbiturats* im Verein mit O₂-Atmung empfohlen. Die Mortalität ist sehr hoch. Vf. beschreibt 3 Fälle, von denen 2 tödlich endeten. (Zbl. Chirurg. 75, 580—86. 1950. Wiener Neustadt, a. ö. Krankenhaus, chirurg. Abt.) LAPP. 4614

I. M. Oksman, *Über die schmerzstillende Wirkung des Monomeren des Methylmethacrylats auf die harten Gewebe des Zahnes*. Das Problem der Anästhesierung des cariösen Dentins ist gelöst, jedoch nicht die Frage der schmerzlosen Präparierung des Zahnes in der orthopäd. Praxis. Das Monomere des *Methylmethacrylats* (I) wirkt ausgesprochen baktericid auf die Mikroflora der Mundhöhle u. anästhesierend auf die harten Gewebe des Zahnes u. auf die Pulpa. Um den unangenehmen Geruch des I zu beheben, wurde ihm Birnenessenz im Verhältnis 4:1 zugesetzt. Das Präp. wurde entweder im fl. Zustand mit Tampon oder als Pulver in Form eines Breies an den Zahn herangebracht. Vf. hat bis jetzt I an 111 Zähnen ausprobiert. Bei 34 Kranken war der anästhesierende Effekt vollkommen. Bei 45 Kranken war er ausreichend. Nur bei 7 Kranken blieb die Anwendung des I ohne Erfolg. Bei diesen Kranken versagten auch alle anderen Präpp. außer 4%ig. Novocainlösung. Umgekehrt waren in vielen Fällen, wo I gut anästhesierend wirkte, zahlreiche andere Präpp. ohne Wirkung. Auch bei stark hyperästhet. Zahnhälsen wirkte I schmerzstillend. Vf. nimmt an, daß in Dentinkanälchen eindringendes I polymerisiert wird. Er konnte in Vess. mit durch Methylenblau gefärbtem I an frisch gezogenen Zähnen ein tiefes Eindringen von I in die Dentinkanälchen feststellen. Eine direkte Wrkg. des I auf Nervenlemente wird erwogen. (Стоматология [Stomatologie] 1950. Nr. 1. 49—50. Kasan, Med. Stomatol. Inst., Lehrst. für orthopäd. Stomatol.) DU MANS. 4614

F. Hauschild, *Das β-Diäthylaminoäthanol und seine Beziehungen zum Novocain*. Übersichtsref. über die Arbeiten der letzten Jahre, aus denen hervorgeht, daß die Wrkg. der intravenösen *Novocain* (I)-Injektion wohl hauptsächlich auf der des abgespaltenen *β-Diäthylaminoäthanol*s beruht, zumal dieses bei der gleichen Indikation meist anhaltender als I wirkt. Eine bes. zentrale I-Wrkg. scheint nicht vorhanden zu sein. — 23 Literaturangaben. (Pharmazie 5, 105—07. März 1950. Leipzig, Univ., Pharmakol. Inst.)

OETTEL. 4614

Hans-Joachim Tepe, *Über tödliche Zwischenfälle nach intravenöser Gabe quecksilberhaltiger Diuretica*. Die vor allem nach intravenöser Applikation beobachteten Todesfälle traten sehr verschieden, bald nach der ersten Injektion, bald auch nach 100—200 gut vertragenen Injektionen auf. Das bei Hunden durch *Salyrigan* provozierte Kammerflimmern scheint nach Maßgabe von EKG-Diagrammen auch die Todesursache beim Menschen zu sein. Vf. empfiehlt, die intravenöse Injektion tunlichst zu vermeiden u. intraglutäal zusammen mit *Novocain* zu applizieren. (Dtsch. med. Wschr. 75, 241—42. 17/2. 1950. Hamburg, Krankenhaus Bevensen.) LAUBSCHAT. 4617

Hans Schmidt, *Solustibosan (Na-Antimonylgluconat), ein Fortschritt in der Therapie mit 5-wertigem Antimon*. Übersichtsbericht mit 72 Literaturangaben über Chemie, Pharmakologie u. Klinik des *Solustibosans* (I), das als Komplexsalz der antimonigen Säure Sb in anorgan. Bindung enthält. Solustibosan „Bayer“, Na₃Sb₂O₃·C₁₂H₁₇O₁₄ (27% SbV) ist auch in konz. wss. Lsg. stabil. Es ist nicht ident. mit dem im „British Pharmaceutical Codex 1949“ beschriebenen „Sodii Stibogluconat“ der Formel C₆H₉O₆Na₂Sb, das auch viel häufiger zu tox. Erscheinungen führt. Bei europäischen Hamstern kann eine Infektion mit *Leishmania donovani* durch I (10 Injektionen je 500 mg/kg) sicher geheilt werden. Bei Menschen sind viel niedrigere Dosen ausreichend. SbV bewirkt eine höhere Sb-Anreicherung in der Milz als Sb^{III}. Die höchste Konz. besteht immer in der Leber. Der

Vorteil des I liegt in der ausgezeichneten Verträglichkeit: Solustibosan dil. ($1 \text{ cm}^3 = 20 \text{ mg Sb}$) bis 20 cm^3 auf einmal, Solustibosan conc. ($1 \text{ cm}^3 = 100 \text{ mg Sb}$) bis $1,3 \text{ cm}^3/\text{kg}$ je Kur. Bei Kala-Azar 90% Heilung, bei Haut-Leishmaniosis ausgezeichnete Erfolge durch Umspritzung. Bei Elephantiasis (*Wucheria bancrofti*) bisher keine völlige Heilung. (J. tropical Med. Hyg. 53. 95—102. Mai 1950.) OETTEL. 4619

G. Weisenberg, *Die praktische Bedeutung der intracutanen und epicutanen Hautprüfung bei Salvarsannebenwirkungen*. Der Wert der Intracutanprobe wird durch die Feststellung, daß Kontrollpersonen, die früher nie Salvarsan (I) erhalten hatten, positive Rkk. aufweisen können u. umgekehrt allerg. Krankheitserscheinungen durch den Test nicht angezeigt zu werden brauchen, stark eingeschränkt. I-Dermatitiden sind tunlichst nach beiden Methoden zu testen, deren Ergebnisse durchaus nicht gleich zu sein brauchen. Den Angaben über die Rkk. beim Exanthem des 9. Tages, bei Fällen von angioneurot. Symptomkomplexen u. bei Schäden der Leber u. des Knochenmarkes lassen erkennen, daß solche Tests in nur bedingtem Maße Prognosen darüber erlauben, ob mit dem gleichen Mittel gefahrlos weiterbehandelt werden darf oder nicht. (Arch. Dermatologie Syphilis. 190. 222—60. 1950. Lübeck-Ost, Krankenhaus.) LAUBSCHAT. 4619

G. Weisenberg, *Beitrag zur Salvarsanallergie (Exanthem des 9. Tages und Agranulocytose)*. Bei einem Mann trat am 9. Tag der I. mit Neosalvarsan (I) u. Casbis kombinierten Kur ein hochfieberhaftes, scharlachverdächtiges Krankheitsbild auf. Von 3 Intra- u. Epicutanten wurde erst der dritte positiv. Der zweite führte zur Auslösung einer schweren typ. Agranulocytose. Der eingehend geschilderte Fall beweist, daß auch bei noch bestehendem Exanthem der Hauttest negativ sein kann u. lenkt im Hinblick auf die beobachtete Agranulocytose das Augenmerk auf die generelle Möglichkeit der Knochenmarkschädigung durch I u. Arzneimittel im allgemeinen. (Dermatol. Wschr. 122. 711—15. 1950. Lübeck-Ost, Städt. Krankenhaus.) LAUBSCHAT. 4619

—, *Welcher Platz ist gegenwärtig dem Penicillin in der Behandlung der Syphilis einzuräumen?* Zum Thema äußerten sich: E. W. Thomas, New York; B. Dattner, New York; G. Miescher, Zürich; A. Tourraine, Paris; E. H. Hermans, Rotterdam; A. Marchionini, Hamburg u. J. Felke, Wiesbaden. Während die amerikan. Ärzteschaft die traditionelle As-Bi-Therapie völlig abgeschrieben wissen will, kommt — etwas vorsichtiger — die Ansicht der kontinentalen Ärzte am besten in der Empfehlung der Weltgesundheitsorganisation zum Ausdruck: Sie empfiehlt, bei jedem frischen Fall von Lues zunächst eine kräftige Penicillin-Behandlung durchzuführen. Ob dieser Erstbehandlung prinzipiell eine gleichartige Zweitbehandlung oder eine As-Bi-Behandlung zu folgen haben, ist generell zur Zeit noch nicht zu sagen, sondern muß von Fall zu Fall bes. entschieden werden. (Dermatol. Wschr. 122. 687—702. 1950.) LAUBSCHAT. 4619

Th. Dimmling und W. Stromeyer, *Über den Penicillinserumspiegel neuer im Handel befindlicher Depotpenicilline*. Vgl. von 2 deutschen Depotpenicillinen: Depocillin (CHEMIE GRÜNENTHAL GMBH) (I) u. Depotpenicillin nach Dr. LACHMANN (OWG-CHEMIE-Kiel) (II) mit dem amerikan. Präp. Ledercillin Parenteral (LEDERLE LABORS DIV., AMERICAN CYANAMID CO., New York) (III). I ist eine Suspension von Procainpenicillin + Penicillin-Ca in Sesamöl + Bienenwachs bzw. Al-Monostearat, II ein gelbes Pulver, Gemisch von Procainpenicillin + Penicillin-Na 3:1 (nach Einheiten), III eine Mischung von krist. Procainpenicillin G mit gepuffertem krist. Penicillin G-Na 3:1 (nach E). Erprobung am Menschen u. im Tiervers. (Hund, Kaninchen, unter Heranziehung des Depotzusatzstoffes Depotsolvin). Es wurden geprüft: Maximaldosen im Serum nach 4 u. 8 Stdn., Konz. im Serum nach 20 bzw. 24 Stdn., Dauer der Aufrechterhaltung baktericider Konzentrationen. Die Wirksamkeit der Präpp. nahm in der Reihenfolge III — I — II ab. — Schrifttum. (Dtsch. med. Wschr. 75. 757—60. 2/6. 1950. Würzburg, Univ., Inst. für Hygiene u. Mikrobiol.) E. LEHMANN. 4619

Simon, *Der pharmakologische Darmeffekt des Streptomycins*. Die pharmakol. Wkg. von Streptomycin (I) wurde am Darm von Maus, Ratte u. Meerschweinchen untersucht. Am isolierten Darm wurde festgestellt, daß durch Zugabe von 8 mg I (alle Werte pro 30 cm^3 Darmbad) die Längsperistaltik absinkt. Anschließende Zugabe von 2γ Acetylcholin bewirkte wesentlich geringere Darmkontraktion als ohne I-Vorbehandlung. Die kontrahierende Wrgk. von 0,05 mg Histamin wurde durch Vorbehandlung mit 20 mg I ebenfalls erheblich abgeschwächt. Die gleiche Beobachtung wurde mit 0,075 cm^3 Colitoxin gemacht, dessen Darmeffekt durch 5 mg I deutlich geschwächt wurde. Bei allen Verss. wurde den Darmstücken durch Auswaschen des I n. Ansprechbarkeit zurückgegeben. Der Angriffspunkt von I ist in der glatten Muskulatur zu suchen, da auch die Wrgk. von 5 mg BaCl_2 durch 20 mg I beträchtlich verringert wurde. Penicillin zeigte keine derartigen Darmeffekte. Die am in vivo durchströmten Darm erhobenen Befunde gingen den an isolierten Darmstücken gewonnenen weitgehend parallel. Es besteht somit die Möglich-

keit, daß die günstige Wrkg. von I bei der akuten Säuglingsdyspepsie neben der antibiot. Wrkg. auf einem antagonistierenden Effekt gegenüber den schädlichen biogenen Aminen u. dem Colitoxin beruht. (Mschr. Kinderheilkunde 98. 176—77. April 1950. Würzburg.)

A. HEUSNER. 4619

Ernst Müller, *Die Bildung von Darmindol bei der Streptomycinbehandlung der akuten Ernährungsstörungen und bei den Kostformen zur Erzielung einer acidophilen Dickdarmflora.* Bei der Streptomycin(I)-Behandlung akuter Ernährungsstörungen scheinen nebeneinander pharmakodynam. Effekte u. antibiot. Wirkungen auf die Colibacillen des oberen Dünndarms vorzuliegen. Vf. glaubt an eine Wrkg. auf die Colibacillen, weil nach 1—2-tägiger I-Behandlung mit einer modifizierten Meth. nach JOLLES kein Harn-Indican (II) mehr gefunden wurde. Das bedeutet, daß die Colibacillen unter dem Einfl. von I nicht mehr instande waren, Tryptophan in Indol bzw. II umzuwandeln. (Mschr. Kinderheilkunde 98. 185—86. April 1950. Kiel.)

A. HEUSNER. 4619

David C. Lindars, *Die Komplikation der Streptomycintherapie durch heftige Urticarien.* Kurzer Überblick über die bisherigen Beobachtungen zur Streptomycin-Allergie. (Lancet 258. 110—12. 21/1. 1950. Manchester, Baguley E. M. S. Hosp.)

IRRGANG. 4619

A. M. G. Campbell, G. Herdan, W. F. T. Tatlow und E. G. Whittle, *Blei in Beziehung zur multiplen Sklerose.* Der Pb-Geh. des Erdbodens in der Umgebung eines Dorfes, in dem Fälle multipler Sklerose (I) festgestellt wurden, war bemerkenswert hoch. Die Krankheitshäufigkeit war im Vgl. zu anderen Distrikten abnorm hoch. Der Pb-Geh. der Zähne wurde bei den Fällen mit I höher als bei Kontrollen gefunden. Die Rolle des Pb in der Ätiologie der I wird diskutiert. Die Beziehung zwischen Pb-Geh., anderen Mineralstoffen, Vitaminen u. zu anderen Krankheiten des Nervensyst. werden erörtert. Die Pb-Best. in den Zähnen erfolgte nach der Meth. von LYNER, STATES u. OSLER. (Analyst 59. [1934.] 787). (Brain 73. 52—70. 1950.)

PATZSCH. 4650

Rosemary Davies, *Tödliche Vergiftung mit Udolac (Diaminodiphenylsulfon).* Bericht über eine tödliche Vergiftung bei einem 22 Monate alten Kind, das ca. 5 g 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (I) verschluckt hatte. Neben der ausgeprägten Cyanose fiel die Ruhelosigkeit auf. Die Giftwrkg. betrifft zur Hauptsache das Zentralnervensystem. Die tox. Dosis liegt bei mehr als 0,1 g/kg, wobei der Geh. des Blutes an I 4 mg-% beträgt. (Lancet 258. 905—06. 13/5. 1950. South Warwickshire Hosp. Group.)

LAPP. 4650

Johannes Schimke, *Untersuchungen über Vergiftungserscheinungen beim Pferd nach Verfütterung von Schwedenklee. (Trifolium hybridum L.)* Beschreibung der bei Pferden beobachteten Krankheitserscheinungen. Diskussion der verschied. Möglichkeiten der individuellen Empfindlichkeit. Die Erkrankung ist als opt. Sensibilisationskrankheit anzusehen, wobei die tox. Wrkg. auf die Haut unter dem Einfl. des Sonnenlichtes stattfindet. Der Giftstoff wird in der Pflanze nur während der Blüteperiode gebildet. (Mh. prakt. Tierheilkunde 2. 144—58. 1950. Freising.)

LÜPNITZ. 4650

H. F. Conn, *Current Therapy 1949.* Philadelphia & London: W. B. Saunders Co.; Toronto: McAlmsh & Co., Ltd. 1949. (672 S.) § 11.—

Howard F. Conn, *Current Therapy 1950.* Philadelphia: W. B. Saunders. 1950. (736 S.) § 10.—

Siegfried Flamm, Ludwig Krosner und Hans Seel, *Die Heilkraft der Pflanzen. Ihre Wirkung und Anwendung.* 7. Aufl. Stuttgart: Hippokrates-Verl. 1949. (290 S. m. Abb.) 8°. DM 6,50.

Albert Ponsold, *Lehrbuch der gerichtlichen Medizin einschließlich der ärztlichen Rechtskunde, ärztlichen Standeskunde sowie der Versicherungsmedizin.* Stuttgart: Thieme. 1950. (XX + 568 S. m. 160 Abb.) 8°. DM 49.—

—, *Le curare.* Journées thérapeutiques de Paris. 1948. Paris: G. Dion et Cie. 1949.

F. Pharmazie. Desinfektion.

F. Munk, *Beiträge zur Rezeptur.* Hinweis auf bewährte Penicillinvorschriften mit u. ohne W., gegebenenfalls unter Heranziehung von Na-Globucid bzw. Albuclid für den Krankenhausbedarf. (Therap. Gegenwart 89. 236. Juli 1950.)

KERN. 4810

Erich Tschirch, *Über den Nachweis der Acetylkomponente im Albuclid mittels der „Jod-Lanthan“-Reaktion.* Albuclid kann von anderen Sulfonamiden durch seine Acetylgruppe unterschieden werden. Gegenüber den üblichen Acetatnachweisen zeigt die Jod-Lanthan-Rk. (vgl. C. 1930. I. 413) größere Empfindlichkeit (ca. 0,1 mg Essigsäure). 100 mg reines Albuclid (Tabletten werden vorher mit Aceton extrahiert, Ampullen direkt verarbeitet) werden mit 1 cm³ 2n HNO₃ 10 Min. auf dem sd. Wasserbad hydrolysiert, nach Erkalten mit 9 cm³ W. verdünnt. 1 cm³ (= 10 mg Albuclid) wird mit 1 cm³ 5%ig. Lanthan-nitratlg. u. 1 cm³ n/50 Jodlg. gemischt, bis zur Trübung mit 10%ig. NH₃ (ca. 3 Tropfen) versetzt. Blauer Nd. in der Kälte oder nach Erwärmen im Wasserbad zeigt Acetation. Empfindlichkeit ca. 1 mg Albuclid. (Dtsch. Chemiker-Ztg. 1. 95—96. Dez. 1949. Falkensee-Finkenkrug.)

SCHMERSAILL. 4880

L. Dávid, *Eine differenzierende Farbenreaktion des Chinins und Chinidins*. Unter im Original näher beschriebenen Voraussetzungen läßt sich die Erythrochin-Rk. so abändern, daß sich nur bei Ggw. von Chinidin die Chloroformausschüttelung rot färbt, während diese bei Chinin farblos bleibt. Außerdem können die mit Ferrocyankaliumlsg. hervorgerufenen Ausfällungen in Chinin- bzw. Chinidinsalzlsgg. zur mkr. Identifizierung herangezogen werden. Chinin gibt einen amorphen körnigen Nd., während Chinidin gelbliche nadelartige Einzelkristalle bildet. (Pharmac. Acta Helveticae 24. 427—30. 31/12. 1949. Szeged, Ungarn, Univ., Pharmaz. Inst. u. Labor. der Apotheke.) SCHMERSAHL. 4880

Hildegard Marx, *Über die Hefe, ihre Bedeutung und Auswirkung für Pharmazie und Ernährung*. 4. Mitt. *Die Untersuchung der Hefe in der Apotheke*. (3. vgl. C. 1948. I. 252.) Verschied. Verf. zur Unters. der Hefe mit verhältnismäßig einfachen Mitteln werden beschrieben. Die Best. der Gärfähigkeit wird nach einer dem DAB. 6-Verf. ähnlichen Meth. erläutert. Zur Best. des Glutathiongeh. wird eine Meth. von SABALITSCHKA (Molisch-Festschrift 1930, 387) empfohlen. Weiterhin wird eine Meth. zur Best. des Vitamin B₁-Geh., die auf der Oxydation des Vitamin B₁ zu Thiochrom beruht, beschrieben, sowie die spektrograph. Meth. zur Analyse von Vitamin B₁ mit p-Acetylphenyldiazoniumchlorid nach LODI (Z. analyt. Chem. 128. [1947] 55) erwähnt. (Pharmac. Ztg. 86. 35—39. 18/1. 1950.) SCHMERSAHL. 4880

T. C. Lou, *Die biologische Wertbestimmung von pflanzlichen Abführmitteln*. 1. Mit. *Sennesblätter und -früchte und ihre Zubereitungen*. Über 18 g schwere Mäuse werden unter besonderer Diät u. Zufütterung des zu testenden pflanzlichen Abführmittels gehalten. Es wird gegen eine Vergleichsdroge (Fruct. Sennae) oder ihre wss. Zubereitung ausgewertet, wobei sich die feuchten von den trockenen Dejekten auf einem unterliegenden Löschblatt deutlich unterscheiden. Die Rk. steht in linearer Beziehung zum log. der Dosis. 9 Unters. zu je 40 Mäusen haben eine mittlere Abweichung von $\pm 15,7\%$. (J. Pharmacy Pharmacol. 1. 673—82. Okt. 1949. London, Univ., School of Pharmacy.) ZÖLLNER. 4880

H. Mühlemann und R. Weil, *Beitrag zur chemischen Wertbestimmung von Tuberaconiti und seinen galenischen Präparaten*. Zur Best. von Aconitin neben seinen Nebenalkaloiden werden Aconitin u. Benzoylaconin aus der wss. Phase der Ausschüttelung der Droge oder des Trockenextraktes mit Ae. extrahiert. Aconin geht nicht in den Äther. Nach einem der Vorschrift der Pharmacopoea Helvetica V ähnlichem Verf. werden die Gesamtalkaloide titrimetr. bestimmt. Darauf werden nach Verseifung die flüchtigen Säuren der Alkaloide (Essigsäure u. Benzoessäure des Aconitin u. Benzoessäure des Benzoylaconin) durch Wasserdampfdest. abgetrennt u. titriert. 1 Mol. Aconitin entspricht 2 Mol. Säure bei der Wasserdampfdest., 1 Mol. Benzoylaconin 1 Mol. Säure. Nach einer einfachen mathemat. Formel lassen sich die %-Sätze der Einzelalkaloide errechnen. (Pharmac. Acta Helveticae 24. 419—27. 31/12. 1949. Bern, Univ., Pharmaz. Inst.) SCHMERSAHL. 4880

Merck & Co., Inc., Rahway, N. J., übert. von: **Randolph T. Major**, Plainfield, N. J., und **Howard T. Bonnett**, Rahway, N. J., V. St. A., *Herstellung von Carbaminoyl- β -methylcholinchlorid* durch Rk. von β -Methylcholinchlorid mit Phosgen in Ggw. von Chlf. als Lösungsm. u. durch anschließende Rk. mit NH₃ in Chloroformlösung. (Can. P. 466 851 vom 12/10. 1940, ausg. 25/7. 1950. A. Prior. 30/1. 1940.) M. F. MÜLLER. 4807

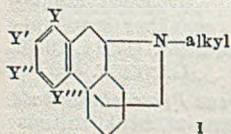
I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von acylierten p-Aminobenzolsulfonamiden* durch Umsetzen 1. von Sulfonamiden der Benzolreihe oder deren Salzen, die in p-Stellung eine N-haltige Gruppe enthalten, mit Trimethylacrylsäure bzw. ihren funktionellen Derivv., gegebenenfalls in Ggw. von Katalysatoren oder säurebindenden Mitteln, oder 2. von in p-Stellung eine N-haltige Gruppe enthaltenden Benzolsulfohalogeniden mit Salzen des Trimethylacrylsäureamids, u. gegebenenfalls Überführen der p-ständigen N-Gruppe in eine Aminogruppe. 21,4 (Teile) p-Acetylamino-benzolsulfonamid (I) u. 21 Trimethylacrylsäureanhydrid werden ca. 1 Stde. auf 200—210° erhitzt, die Schmelze in heißer verd. Sodalsg. gelöst, filtriert, das Prod. mit HCl gefällt, abgesaugt u. aus A. umkristallisiert. Durch Verseifen mit verd. NaOH erhält man p-Aminobenzolsulfontrimethylacrylsäureamid, F. 181—182°. — Durch 4std. Kochen von I, Trimethylacrylsäure u. P₂O₅ in Chlorbenzol usw. gelangt man zum gleichen Prod., desgleichen u. a. durch 4std. Erwärmen von p-Nitrobenzolsulfonamidnatrium u. Trimethylacrylsäurechlorid (II) in Nitrobenzol auf 50° u. Red. der Nitroverb. nach BÉCHAMP oder aus I u. II in Ggw. von Cu-Pulver, Al₂O₃ u. dgl.; an Stelle von I kann u. a. auch 4-Carbäthoxyamino-benzolsulfonamid als Ausgangsstoff dienen. — Prod. bes. wirksam gegenüber Staphylokokken. (Oe. P. 165 068 vom 2/6. 1948, ausg. 10/1. 1950. Schwz. Prior. 12/11. 1943. Zus. zu Oe. P. 163 413.) GANZLIN. 4807

Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Paris, Frankreich, *Neue Piperazinderivate* erhält man durch Kondensation eines Piperazins, das mit einer Alkylgruppe mit höchstens

3 C-Atomen N-monosubstituiert ist, mit einem Sulfohalogenid der Formel R-SO₂-X, wobei X ein Halogenatom u. R eine Alkylgruppe mit höchstens 4 C-Atomen bzw. eine Phenylgruppe darstellt, die gegebenenfalls mit einer niederen Alkyl-, einer Amino-, Methoxy- oder Athoxygruppe oder einem Halogen substituiert sein kann. — 1-Äthansulfonyl-4-äthylpiperazin (I), aus N-Äthylpiperazin u. Äthansulfochlorid in Ac. bei Temp. < 15°, Kp._{0,7} 126—127°, Hydrochlorid, F. 178—178,5°; Jodäthylat, F. 202° (MAGUENNE-Block); analog: 1-Methansulfonyl-4-äthylpiperazin, F. 80°; 1-Äthansulfonyl-4-methylpiperazin, Kp._{0,9} 120°, F. 34—35°; 1-Äthansulfonyl-4-isopropylpiperazin, Kp._{0,7} 129—130°, Hydrochlorid, F. 212—213°; 1-Propansulfonyl-4-äthylpiperazin, Kp._{0,9} 140—142°, Hydrochlorid, F. 182,5—183°; 1-Isopropansulfonyl-4-isopropylpiperazin, Kp._{0,6} 130°, Hydrochlorid, ca. 245—250°; 1-(n-Butylsulfonyl)-4-äthylpiperazin, Kp._{0,45} 131,5—132°, Hydrochlorid, F. 185—186°; 1-Methoxybenzolsulfonyl-4-äthylpiperazin, aus 80% ig. CH₃OH, F. 88—89°. — Bes. I sehr wirksames Prod. zur Verhütung u. Behandlung durch Traumatismus oder Blutverlust verursachter Schockzustände. (Oe. P. 166 450 vom 7/1. 1949, aus 25/7. 1950. F. Priorr. 5/3. u. 24/6. 1948.)

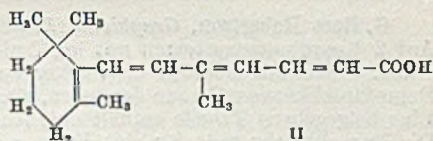
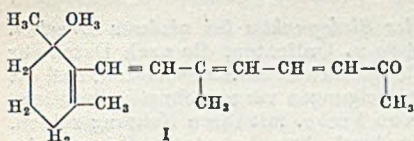
GANZLIN. 4807

F. Hoffmann-La Roche & Co., Akt.-Ges., Basel, Schweiz, Darstellung substituierter Piperidooctahydrophenanthrene aus Verb. der allg. Formel I, worin mindestens ein Y (Y, Y', Y'', Y''') H, die anderen H, Hydroxyl-, Amino- oder einen funktionell abgeänderten Hydroxyl-, Amino- oder einen Alkylrest bedeuten, durch Nitrieren, Überführen der Nitroverb. in Aminoverbb. bzw. funktionelle Derivv. derselben, gegebenenfalls Diazotieren, Verkochen u. gegebenenfalls Ausführung der dabei erhaltenen OH-Verb. in funktionelle Derivate. Bevorzugter Ausgangsstoff: 1'-Methylpiperido-[2'.3'.4':9.14.13]-5.6.7.8.9-10.13.14-octahydrophenanthren (II). — Zu einer eisgekühlten Lsg. von 241 Gewichtsteilen II in 500 (Volumenteilen) Eisessig wird unter Rühren u. Kühlen unter + 10° eine kalte Mischung aus 700 Eisessig u. 1200 rauchender HNO₃ (ca. 100% ig) zugetropft u. 24 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Danach wird Lsg. auf 2000 (Gewichtsteile) Eis gegossen, mit konz. NH₃ schwach phenolphthaleinalkal. gemacht, das ausfallende Öl in Bzl. aufgenommen u. durch Dest. von diesem getrennt. Es hinterbleiben ca. 250 eines Gemisches von 2 Nitroverb., die in 250 Volumenteilen Aceton gelöst, zu einer Lsg. von 250 Pikrinsäure in 1000 Volumenteilen Aceton gegeben werden. Es krist. zunächst ein in Aceton schwer lösl. Pikrat (III), F. 248°, aus, aus dem durch Erwärmen mit HCl, Ausziehen mit Ac. u. Einengen im Vakuum 1'-Methylpiperido-[2'.3'.4':9.14.13]-3-nitro-5.6.7.8.9.10.13.14-octahydrophenanthren-HCl gewonnen wird, aus W., F. 268°. Daraus durch Hydrieren in W. in Ggw. von Pd-Kohle usw. die entsprechende 3-Aminobase (IV), aus PAe., F. 114 bis 115°; durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid die 3-Acetaminoverb. (V), sie krist. als Hydrobromid mit Kristallwasser, F. 113—116°. Durch Diazotieren von IV usw.: 1'-Methylpiperido-3-oxyoctahydrophenanthren (VII), F. 251—253°; die entsprechende 3-Methoxyverb., F. 81—83°, ihr Hydrobromid, F. 91—93°; Hydrobromid der entsprechenden 3-Acetoxyverb., F. 210—212°, mit Kristallwasser, F. 155—159°. Aus der nach Abtrennen von III zurückbleibenden Acetonlsg. erhält man durch Einengen ein weiteres 1'-Methylpiperido-[2'.3'.4':9.14.13]-2- (oder 4)-nitro-5.6.7.8.9.10.13.14-octahydrophenanthrenpikrat, leicht lösl. in Aceton, F. 207—209°; Hydrochlorid, aus A., Ae. oder W., F. 265°; nach Red. Aminobase, F. 135—137°; Acetyl-Deriv. (Va), F. 134—135°; Oxy-Verb., F. 93—95°, schwer lösl. in W., ziemlich schwer lösl. in A. u. Ac., unlösl. in Sodalsg., lösl. in NaOH; Hydrobromid, aus W., F. 154—156°. — Weiter werden beschrieben: 1'-Methylpiperido-3-acetamino-2- (oder 4)-nitrooctahydrophenanthren, C₁₉H₂₅O₃N₃, aus V durch Nitrieren mit 100% ig. HNO₃ in Eisessig, aus verd. CH₃OH, F. 160—162°; 3-Amino-Verb., C₁₇H₂₃O₂N₃, aus verd. Aceton oder CH₃OH, F. 173—174°; durch Hydrieren die entsprechende 2- (oder 4)-3-Diamino-Verb., C₁₇H₂₅N₃ (VI), aus Bzl.-PAe., F. 76—78°; durch Kochen mit der theoret. Menge Phenanthrenchinon das entsprechende Pyrazin-Deriv., C₃₁H₂₉N₃, F. 258—260° (Beweis für die o-Stellung der beiden Aminogruppen); analog aus Va die 2- (oder 4)-Acetamino-3-nitro-Verb., C₁₉H₂₅O₃N₃, aus verd. CH₃OH, F. 106—109°; die entsprechende 2- (oder 4)-Amino-3-nitro-Verb., C₁₇H₂₃O₂N₃·H₂O, aus verd. Aceton, F. 110—112°; hieraus durch katalyt. Hydrierung die 2- (oder 4)-3-Diamino-Verb., ident. mit VI; 1'-Methylpiperido-3-oxo-2- (oder 4)-nitrooctahydrophenanthren-HBr, C₁₇H₂₃O₃N₃·Br·½H₂O, durch Nitrieren von VII u. Aufnehmen der Base mit HBr, aus warmem W. oder Ae.-A., F. 200—201°; ferner: 1'-Äthylpiperido-3-nitrooctahydrophenanthren-HCl, durch Nitrieren der entsprechenden 1'-Äthylpiperidoverb. (Kp._{0,9} 126—128°), aus A., F. 252 bis 253°; 3-Amino-Verb., zähes Öl, Kp._{0,05} 140°; 3-Oxy-Verb. als Hydrobromid, aus W., F. 153—154° (mit Kristallwasser), aus A.-Ae., F. 268—269°; 2- (oder 4)-Oxy-Verb. als Hydrobromid, F. 277—278°; aus 1'-Methylpiperido-[2'.3'.4':9.14.13]-1.4-dimethyloctahydrophenanthren (Hydrobromid, F. 269—270°) durch Nitrieren u. Fällen mit Pikrinsäure das Pikrat einer Nitro-Verb.



vom F. 238—240°, *Hydrochlorid*, aus W., F. 228 bis 230°, über *Amino-* zur *Oxy-*Verb., deren *Hydrobromid*, aus A.-W., F. 313—315°, schwer lösl. in W., A., Aceton, unlösl. in Äther. — Zwischenprod. für pharmakol. wertvolle Verb. mit morphinähnlicher Wirkung. (Oe. P. 165 073 vom 25/6. 1948, ausg. 10/1. 1950. Schwz. Prior. 30/1. 1947.) GANZLIN. 4307

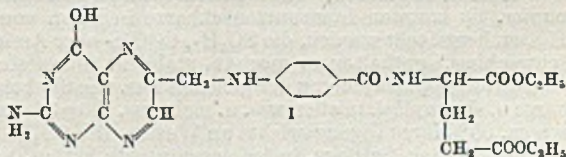
Distillations Products Inc., Wilmington, Del., V. St. A., *Vitamin A-Zwischenprodukt* (*C₁₈-Keton*) der Formel I. Man führt β -*Jonylidencrotonsäure* (II) mit PCl_3 oder Oxalylhalogenid in das Säurehalogenid bei ca. 40° in Ggw. eines Lösungsm. (Bzl., Toluol, Xylol) über u. setzt dieses Zwischenprod. dann mit *Dimethyl-Zn*, *-Cd* oder *-Hg* in Ggw. eines Lösungsm. um. Beispiel: 41,5 (g) II in 100 cm³ trockenem Bzl. läßt man mit 7,3 PCl_3



1 Stde. stehen, erwärmt dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 40°, kühlt 2 Stdn. ab, läßt nochmals bei Raumtemp. 2 Stdn. stehen, trennt die Benzolschicht von dem braunen Nd., verjagt Bzl. auf dem Dampfbad u. erhält eine dunkle, rotbraune Fl., die man mit 60 cm³ Bzl. vermischt. Dazu gibt man eine *Dimethyl-Cd*-Lsg. (man setzt 42,6 CH_3J + 7,3 Mg in 150 cm³ absol. Ae. um, kühlt auf 0° u. setzt 29,3 CdCl_2 zu, verjagt den Ae. u. nimmt in 100 cm³ Bzl. auf). Die Mischung wird 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, dann setzt man verd. Essigsäure zu, bis der klebrige, dunkelbraune Nd. gelöst ist, verd. mit 200 cm³ Ae., wäscht mit Essigsäure, W. u. einer 2,5%ig. Na_2CO_3 -Lsg.; die Bzl.-Ac.-Schicht wird abgetrennt, das Lösungsm. verjagt u. der tiefdunkelrotbraune viskose Rückstand mit charakterist. Terpengeruch über einer Mischung aus 70% MgO u. 30% Kieselgur chromatographiert. Durch Eluieren mit 90% Ae. u. 10% Methanol erhält man 4 I. Verwendung zur Herst. von *Vitamin A* u. anderen *Polyenen* (Riechstoffe). (Schwz. P. 262 796 vom 31/12. 1947, ausg. 17/10. 1949. A. Prior. 24/7. 1946.) KRAUSS. 4809

Commercial Solvents Corp., übert. von: Julian K. Dale, Terre Haute, Ind., V. St. A., *Herstellung von kristallinem Riboflavin*. Ein amorphes rötlichbraunes Reduktionsprod. des Riboflavins mit der Eig., sich in polaren Lösungsmitteln, wie W., in Abwesenheit von Luft mit grüner Farbe zu lösen, die bei Oxydation in gelb umschlägt, wird in einem solchen Lösungsm., in dem das Reduktionsprod. leichter lösl. ist als das Riboflavin, gelöst. Durch oxydierende Behandlung entsteht eine übersätt. Lsg., aus der sich das Riboflavin in kristalliner Form abscheidet. Derartige polare Lösungsmittel sind W., niedere aliph. Alkohole u. Ketone u. ihre Lsgg. in W., niedere Glykole, aliph. Ester u. Glykoläther. Heiß gesätt. Lsgg. des Reduktionsprod. werden von unlösl. Stoffen befreit u. dann oxydierenden Bedingungen unterworfen. Wss. CH_3OH ist bes. erwähnt. (Can. P. 466 152 vom 4/12. 1944, ausg. 27/6. 1950.) GANZLIN. 4809

Merck & Co., Inc., Edward A. Kaczka, Donald Edwin Wolf, Ralph Mazingo und Karl Folkers, V. St. A., *Synthetische Herstellung von Folsäure* durch Rk. der 4-[2'-Amino-4'-oxy-6'-pteridylmethylamino]-benzoesäure mit POCl_3 oder PCl_3 unter Bildg. des Säurechlorids, welches mit einem Glutaminsäureester in Ggw. eines Kondensationsmittels z. B. wss. Alkalilauge oder Pyridin oder ein Gemisch von beiden, umgesetzt wird. Dabei bildet sich der *N*-[4-(2'-Amino-4'-oxy-6'-pteridylmethylamino)-benzoyl]-glutaminsäureester, z. B. der *Diäthylester* I. (F. P. 963 866 vom 24/3. 1948, ausg. 24/7. 1950. A. Prior. 27/3. 1947.) M. F. MÜLLER. 4809



Ciba Ltd., Basel, übert. von: Leopold Ruzicka und Placidus Plattner, Zürich, Schweiz, *Einführung einer Hydroxylgruppe in Verbindungen der Cyclopentanopolyhydrophenanthren- oder Polyhydrochrysen-Reihe* durch reduktive Spaltung der entsprechenden 14.15-Oxido-Verb. mittels naszierendem Wasserstoff oder H_2 in Ggw. eines metall. Katalysators in einem Lösungsmittel. (Can. P. 463 007 vom 26/11. 1946, ausg. 7/2. 1950. Schwz. Priorr. 30/11. 1945, 24/5., 30/8. u. 18/10. 1946.) GANZLIN. 4809

Eli Lilly & Co., übert. von: Ewald Rohrmann, Indianapolis, Ind., V. St. A., *trans-4,4'-Dimethoxy- α - β -diäthylstilben* erhält man durch Umlagerung der cis-Form in Ggw. von 0,05—0,3% J bei Temp. zwischen 70 u. 140°. — Auch andere 4,4'-Dialkoxy- α - β -di-

alkylstilbene werden in Ggw. von J entsprechend umgelagert. (Can. P. 463 336 vom 19/2. 1942, ausg. 21/2. 1950. A. Prior. 13/2. 1941.) GANZLIN. 4809

Jacob Ralph Schwartz, *The acrylic plastics in dentistry; a textbook on the scientific and technical background of the plastics industry as an aid to the understanding of the use and application of the acrylic resins in dental restorations.* New York: Dental Items of the Interest Pub. Co. 1950. (460 S. m. Abb.) § 11,—.

—, Commission on Narcotic drugs. Governments' annual report, 1948. H. M. S. O. 1950. s. 11,—.

G. Analyse. Laboratorium.

G. Ross Robertson, *Graphische Ermittlung des Siedepunktes bei niederen Drucken.* Auf 2 Koordinatensystemen mit $\log T$ als Abscisse u. Ordinaten, die nach Daten für organ. Verb. mit niedriger bzw. hoher Verdampfungsentropie so ermittelt sind, daß die Dampfdruckkurven Gerade darstellen, sind deren Neigungen vorgezeichnet u. beziffert. Eine beigegebene Tabelle enthält eine Auswahl von Verb. mit ihren Neigungszahlen. Die Dampfdruckgerade für eine Verb. geht dann durch ihren bekannten Kp. mit der Neigung „ähnlicher“ Verb. der Tabelle. Damit lassen sich Kpp. bei beliebigen Drucken mit meist guter Annäherung ermitteln u. Fehler in Literaturangaben aufdecken. (J. chem. Educat. 27. 341—45. Juni 1950. Los Angeles, Calif., Univ.) BLUMRICH. 5020

Henry Y. Lew, *Ein mit Glycerin abgedichteter mechanischer Rührer.* Ein ausgeschöhlter, auf der Glasrührerwelle u. ein auf dem herausragenden Führungsrohr sitzender Gummistopfen schleifen aufeinander u. werden mit Glycerin geschmiert, das nicht in das Gefäßinnere gelangen kann. (J. chem. Educat. 27. 328. Juni 1950. Stanford Univ., Calif.) BLUMRICH. 5036

C. Boresch, W. Diemair und W. Fischer, *Neuartiger Rührer für submerse Gärführungen.* Der Rührer besitzt statt der Rührflügel einen birnenförmigen Ansatz, der nach unten hin eine große u. seitlich 4 kleinere kreisförmige Öffnungen hat, deren Flächeninhalt sich wie 1,4:1 verhält. Die Rührflügel werden so durch Zentrifugalkraft u. Sog ersetzt. Der Luftdurchsatz ist gegen Flügelrührer auf das 10fache gesteigert, so daß Lufteinführungsrohre unnötig sind. Genaue Maße des Rührers sind für Flüssigkeitsmengen von 0,1 bis 15 Liter angegeben. (Chemie-Ing. Techn. 22. 235. 14/6. 1950. Frankfurt a. Main, Universitätsinst. für Lebensmittelchemie.) U. WINKLER. 5036

Lawrence M. Marshall und William A. DaCosta, *Häufigkeitsverteilung bei der Chromatographie.* Das Verf. beruht darauf, daß eine n. Verteilung eines Stoffes in den einzelnen Fraktionen des Eluates beim Auftragen auf arithmet. Wahrscheinlichkeitspapier eine Gerade ergibt. Säule: 4 mm Durchmesser, 25—27 cm Länge, mit 0,5 g Silicagel gefüllt; Lösungsm. 10% ig. tert. Amylalkohol/Chloroform. Die Meth. wurde an einer Mischung von Fumarsäure (I)- u. Bernsteinsäure (II) ausprobiert. Während II eine regelmäßige Verteilung zeigte, ergab sich bei I keine gerade Linie. Die nach der neuen Meth. erhaltenen Ergebnisse stimmen mit denen der üblichen überein; das Auffangen jeder einzelnen Fraktion erübrigt sich. (Science [New York] 111. 155—156. 10/2. 1950. Washington, D. C., Howard Univ., School of Med., Dep. of Biochem.) HOTHUM. 5062

T. R. E. Kressman, *Ionenaustauschharzmembranen und harzimprägniertes Filterpapier.* Es konnten Ionenaustauschharze in Form von Membranen, Stäben, Rohren u. Hülsen hergestellt werden, die SO_3H -, COOH - oder Aminogruppen (sowohl stark- als auch schwachbas.) enthalten u. mechan. stabil u. rißfrei sind. Die Membranen bestehen aus vernetzten Harzpolymeren der gleichen Zus. wie die bekannten körnigen Ionenaustauschharze u. sind unlösl. in allen wss. u. nichtwss. Flüssigkeiten. Sie sind hydratisiert u. enthalten ca. 55% ihres Eigengewichts an Wasser. Die SO_3H - u. COOH -Gruppen können durch Behandlung mit Salzlsg. in jede gewünschte kation. Form übergeführt werden. Ähnlich können Anionenaustauschharzmembranen durch Behandlung mit der entsprechenden Säure oder Base in jede gewünschte Form gebracht werden. Schwierigkeiten bereitet das Aufkitten der Membranen, doch erscheint die Verwendung eines Resorcinformaldehydharzes vielversprechend. Diese Schwierigkeiten können jedoch dadurch umgangen werden, daß die Membranen innerhalb der Poren von Sinterglasscheiben oder von SOXHLET-Hülsen erzeugt werden, oder Filterpapier mit den Harzen imprägniert wird. Der elektr. Widerstand der einfachen Membran ist gering u. der spezif. Widerstand einer Membran mit Sulfonsäuregruppen in der H-Form beträgt 33,2 Ohm-cm. Der Widerstand der gestützten Membranen ist etwas höher. Die Gesamtionenkapazität der Membranen mit SO_3H - u. COOH -Gruppen ist von der Größenordnung 1,5 Milliäquivalent/g (feucht) u. die der Anionenaustauschmembranen ca. 5 Milliäquivalent/g. Die Sulfonsäuremembranen geben reproduzierbare EMK-Werte in Zellen vom Typus gesätt. Calomel/M⁺(α_1)/Membran/M⁺(α_2)/gesätt. Calomel. Die Harze sind in organ. Lösungsmitteln beständig u. wurden

zur Messung von Aktivitäten in A.-wss. Acetonlsgg. verwendet. Einige Harze sind für große organ. Kationen durchlässig u. können zur Messung der Aktivitäten dieser Ionen in Lsg. verwendet werden. Andere Harze besitzen etwas engere Poren u. die aus ihnen hergestellten Membranen zeigen ion. „Siebeffekte“. Elektrodialyse von Lsgg., die große u. kleine Ionen enthalten, durch derartige Harzmembranen zeigt, daß in günstigen Fällen Trennungen erreicht werden können. Die harzimpregnierten Filterpapiere können auch in der *Chromatographie* verwendet werden, wobei Unterschiede in der ion. Beweglichkeit innerhalb des Harzes dadurch ausgenutzt werden können, daß über Elektroden, die an den Papierenden angeklebmt sind, ein elektr. Strom durch das Papier geleitet wird. (Nature [London] 165, 568. 8/4. 1950. The Permutit Co. Ltd., London.) CORTE. 5062

N. P. Komar, *Die Spektrophotometrie als Methode zur Analyse von Vielkomponenten-gemischen*. Es werden Formeln für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K sowie der mol. Extinktionskoeffizienten ϵ von gefärbten, für die Spektrophotometrie wichtigen Komplexverbb., entwickelt. Dabei wird vorausgesetzt, daß ein Spektrophotometer oder nur ein Filterphotometer zur Verfügung steht, mit dem man die opt. D. von Lsgg. für genügend enge Spektralgebiete bestimmen kann; ferner, daß die zu bestimmenden Stoffe eine Eigenfärbung besitzen oder prakt. quantitativ in gefärbte Stoffe verwandelt werden können. Es werden rechner. auch solche Fälle in Betracht gezogen, in denen die Gemische gefärbter Stoffe dissoziieren, d. h. das BEERsche Gesetz nicht befolgen. (Журнал Аналитической Химии [J. analyt. Chem.] 5, 139—44. Mai/Juni 1950. (Charkow, Gorki-Univ.) V. WILPERT. 5063

M. E. Chilcote, N. B. Guerrant und H. A. Ellenberger, *Stabilität von Vitamin A-Acetat unter Laboratoriumsbedingungen*. Unter n. biol. u. physikochem. Bedingungen läßt sich krist. oder in Öl mit geringfügigem Peroxydgeh. gelöstes Vitamin A-Acetat (I) längere Zeit ohne merkbare Veränderung lagern. I kann in verschied. organ. Lösungsmitteln gelöst u. die Lsgg. können über einen längeren Zeitraum, als dies für die n. Verwendung als Eichsubstanz für *spektrophotometr.* oder physikochem. Zwecke erforderlich ist, aufbewahrt werden. Zu verschied. Zeiten oder in verschied. Laborr. hergestellte Einzelchargen von I sind im Absorptionsverh. prakt. gleich. (Analytic. Chem. 21, 960—63. Aug. 1949. Pennsylvania State Coll.) FREE. 5063

—, *Ausmessung von Röntgenbeugungsdiagrammen mit dem Photomikrometer*. Kurze Beschreibung eines Photomikrometers zur Photometrierung von Röntgenbeugungsbildern. Die Meßgenauigkeit liegt bei 0,01—0,02 mm. Das neue Instrument erlaubt Registrierungen in ca. 25% der Zeit, die die bisherigen Geräte erfordern. (Steel 126, 64—65. 27/2. 1950.) REUSSE. 5064

J. A. Casbolt und Joan E. Casbolt, *Ein einfaches photoelektrisches Absorptionsmeter*. Ein einfaches Colorimeter zum Selbstbau wird beschrieben. Als Lichtquelle dienen zwei parallelgeschaltete 2,2 V-Glühlampen, die durch einen Widerstand zu regulieren sind. Reagenzgläser werden als Küvetten verwendet, gefärbtes Glas oder Cellophan als Filter. Photozelle u. Galvanometer entsprechen denen eines photograph. Belichtungsmessers. (Pharmac. J. 164, [4] 110, 497—98. 24/6. 1950.) SCHMERSAILL. 5065

J. Vogel und J. Riha, *Bemerkung zur Differentialpolarographie mit Tropfelektrode*. Vff. weisen darauf hin, daß die von LÉVEQUE u. ROTH beschriebene Arbeitsweise der Differentialpolarographie mit Tropfelektrode (C. 1950. II. 447) bereits vorher von ihnen zum Patent angemeldet worden ist u. von HEYROVSKY u. FOREJT bereits 1943 angewandt worden ist (C. 1944. II. 821). (J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 47, 5. Jan./Febr. 1950. Prag, Univ., Inst. de chimie physique.) WESLY. 5066

R. Belcher und R. Goulden, *Analysen für die Industrie*. Bericht über die Verwendung organ. reversibler *Indicatoren* für die Kaliumbromattitration. Es werden bes. α -Naphthoflavon u. p-Äthoxychrysoidin empfohlen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 26, 81—83. Febr. 1950.) GRAU. 5068

a) Elemente und anorganische Verbindungen.

O. Niezoldi, *Analysenfehler infolge ungleichmäßiger Werkstoffzusammensetzung und durch Einschlüsse von Fremdkörpern*. Es wird an verschied. Werkstücken gezeigt, daß u. warum Analysenergebnisse erhalten werden können, die nicht der Durchschnittszus. der Werkstücke entsprechen. (Arch. Metallkunde 3, 341—43. Okt. 1949.) MEYER-WILDHAGEN. 5100

C. Smeets, *Über den Gebrauch der qualitativen Halbmikroanalyse*. Die Vorzüge der Halbmikroanalyse werden für Unterrs. u. Unterricht dargelegt. Man benutzt 1 ml Lsgg. mit 10 mg Kationen. Von Reagenzien verwendet man 1—10 Tropfen. Die App. von BARBER (C. 1940. II. 1476) steht im Gebrauch, die zahlreiche Vorteile bietet. Zur

Analyse hält man sich an die klass. H_2S -Methode. (Meded. vlaam. chem. Vereen. 12. 95 bis 98. Jan./Juni 1950. Gent, Labor. voor algemene Scheikunde, Rijksuniversiteit.)

FREYTAG. 5106

Leonard P. Pepkowitz und Everett R. Proud, Bestimmung von Wasserstoff. Universelle gasometrische Mikromethode. Diese Meth. erlaubt die Best. von H in organ., anorgan. metallorgan. Verb. u. in niedrigschm. Metallen. — Der H wird bei 700° (durch induktive Erhitzung), nach Zugabe H-freier Mg-Späne, aus der Probe freigesetzt u. diffundiert durch die umgebenden Wände des eisernen Tiegels in ein einfaches Vakuumsystem. Über CuO wird H zu H_2O oxydiert u. anschließend ausgeföhren. Aus der hierdurch entstehenden Druckdifferenz wird H_2 berechnet. — Reaktionsdauer: 1 Stde., Einwaage: 3—5 mg, durchschnittlicher Fehler: 0,2%. (Analytic. Chem. 21. 1000—03. 13/8. 1949. Schenectady, N. Y., Gen. Electr. Co., Knolls Atomic Power Labor.)

BALLSCHMIETER. *231

William Seaman, J. T. Woods und H. N. Bank, Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Chlorsulfonsäure. Thermometrische Methoden. Es wird eine Meth. dargelegt, die es ermöglicht, den Geh. von SO_3 in $ClSO_3H$ dadurch zu bestimmen, daß die Temperaturerhöhung gemessen wird, die beim Einleiten von gasförmigem HCl in $ClSO_3H$, die SO_3 enthält, eintritt. Die Meth. hat eine Genauigkeit von $\pm 0,024\%$ SO_3 u. ist beträchtlich genauer u. schneller als die übliche Meth., die auf der Best. der totalen Acidität u. des Cl-Geh. beruht. — H_2SO_4 bis zu 5% stört nicht. — Bei u. unter Zimmertemp. wird das Gleichgewicht $ClSO_3H \rightleftharpoons HCl + SO_3$ angenommen. (Analytic. Chem. 22. 549—52. April 1950. Bound Brook, N. J., American Cyanamid Co., Calcochem. Div.)

WALCKER. *238

W. G. Fasstowski, Bestimmung von kleinen Kryptonkonzentrationen. In der Sammelapp. wird ein Konzentrat von geringem Kr.-Geh. (0,08—0,12% Kr) zunächst durch Red. mit elektrolyt. H_2 vom O_2 (99,7—99,8%), dann durch Alkali teilweise von der CO_2 befreit, wodurch die 50—100 Liter Gas aus der Kr-Kolonne nun auf 0,75—1,5 Liter mit 7—10% Kr (50—150 cm^3) red. sind. Dieser im Gasometer gesammelte Gasrest wird in einer zweiten App. zunächst bei -100° (fl. N_2 + PAe. oder A.) von W. u. CO_2 , dann in einem Ofen (500—550°) mit schwammigem Cu vom O_2 -Rest befreit u. mehrfach durch einen Absorber mit 7—8 g akt. Kohle (mit fl. Luft gekühlt) geleitet (Desorption von H_2 , teils N_2), auf $+150^\circ$ erhitzt u. im Ofen mit zerstäubtem Ca bei 650—700° langsam vom N_2 period. befreit. Nachdem auf diese Weise O_2 , H_2 , KW-stoffe, W., CO_2 , N_2 abgeschieden sind, wird der Druck des Gases manometr. gemessen, das Vol. (im Meßballon) bestimmt u. auf der Gaswaage das Gewicht zur Best. der D. gemessen. Aus den Meßdaten wird der Geh. an Kr nach Formeln bestimmt. Bei gut haltendem Vakuum sind keine Vakuumpumpen erforderlich, bloß eine Ölpumpe. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1417—20. Dez. 1949. Allunions-Elektrotechn. Inst.) v. WILPERT. *257

H. R. Shell, Trennung und Bestimmung von Natriumoxyd in Gegenwart von Lithiumoxyd, Phosphorpenoxyd und Kaliumoxyd. Bei der Best. von Na_2O mittels Zink-Uranyl-Acetat (I) kann der störende Einfl. von Li_2O , P_2O_5 u. K_2O durch eine einzige, leicht ausföhrende Trennung beseitigt werden. Na_2O wird mit I gefällt ohne Rücksichtnahme auf die anderen Ionen. Der Nd. wird in einem Gemisch von 1-Butanol mit 21—23% HCl gelöst, das das Na als NaCl abtrennt, aber Li-Salze u. Phosphate löst. So wird eine Wiederfällung des Na_2O mit frischem I ermöglicht, die eine Störung durch K_2O an sich ausschließt. Die Meth. ist schnell u. leicht ausföhrend. (Analytic. Chem. 22. 575—77. April 1950. Norris, Tenn., Bureau of Mines, Electrochem. Labor.)

WALCKER. *286

Ss. T. Baljuk und W. M. Mirakjan, Schnellmethode zur Eisenoxydbestimmung in Gegenwart von Chrom. 0,2 g Chromit oder Chromomagnesit werden 30 Min. lang mit 4—5 g Pyrosulfat über kleiner Brennerflamme geschmolzen, mit 15 cm^3 H_2SO_4 oder mit HCl (1,19) ausgelaugt u. nach Zusatz von 5 cm^3 15% ig. KCNS- oder NH_4CNS -Lsg. mit einer Ti^{3+} -Lsg. in CO_2 -Atmosphäre titriert. Ggw. von 5—15 cm^3 HCl oder H_2SO_4 (1:1) beeinflussen die Genauigkeit der Fe-Best. nicht, deren Dauer 2—3 Min. beträgt. Die Herst. der Ti-Sulfatlsg. ist angegeben, sowie deren Titerstellung mit Fe_2O_3 . Die Titration ist gegen Ende langsamer sowie unter energ. Umröhren auszuführen. Völlig befriedigende Analysenergebnisse. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 100—01. Jan. 1950. Allunions-wiss. Forschungsinst. für feuerfeste Materialien.)

v. WILPERT. *346

N. S. Mott, Bestimmung von Selen in rostfreiem Stahl. 5 g Späne werden in 30 cm^3 konz. HNO_3 u. 30 cm^3 konz. HCl unter Zugabe von 2 cm^3 48% ig. HF gelöst. Nach Abklingen der heftigen Rk. wird bis zur vollständigen Lsg. erhitzt. Dann erfolgt Zusatz von 40 cm^3 60% ig. $HClO_4$ unter Erhitzung bis zum Rauchen. Nach dem Abkühlen wird auf 250 cm^3 aufgefüllt, mit 20 cm^3 wss. 25% ig. Hydroxylaminhydrochlorid-Lsg. u. 100 cm^3 HCl versetzt u. 1 Stde. im Wasserbad erhitzt. In einem geglühten, mit Asbest ausgekleideten GOOCH-Tiegel wird der gut ausgewaschene Rückstand 1 Stde. bei 105° getrocknet, abgekühlt u. gewogen. Nach Austreiben des Se durch Glühen wird Se als Differenz bestimmt. Bei Werten unter 0,1% Se werden 2 oder mehr 5 g-Proben behandelt, der

Rückstand wird gesammelt u. auf einmal gegläht. — Schrifttum. (Foundry 78. Nr. 2. 121. Febr. 1950. Hillside, N. J., Cooper Alloy Foundry Co.) KRÄMER. *346

W. I. Petrova, *Schnellmethode für Siliciumbestimmung in hochchromhaltigen und nichtrostenden Stählen*. 0,1 g Stahl werden in 5 cm³ H₂SO₄ (1:3) auf dem Wasserbad gelöst, mit HNO₃ (1:3) oxydiert, auf 200 cm³ aufgefüllt, durchgemischt u. 5 cm³ der Lsg. mit 12 cm³ W., 5 cm³ 0,5nH₂SO₄, 5 cm³ 5% ig. Ammonmolybdatlsg. versetzt u. vermisch. Nach 3 Min. werden 15 cm³ 8nH₂SO₄ u. nach dem Umrühren 4 cm³ 0,5% ig. SnCl₂-Lsg. zugesetzt u. auf 50 cm³ aufgefüllt. 15 cm³ davon werden in der Küvette photocolorimetriert. Die gelbe Färbung ist 10 Min. nach dem SnCl₂-Zusatz noch stabil. Dauer einer Best. 30 Minuten. Färbungen durch Ni u. Cr können durch entsprechende Zusätze zu den Vergleichslsgg. unschädlich gemacht werden. Wesentlich ist der Gebrauch frischer Lsgg.: Ammonmolybdat 1—2 Tage, SnCl₂ 5—6 Stdn. alt. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 98—99. Jan. 1950. 1. Uraler neue Röhrenfabrik.) v. WILPERT. *346

—, *Bestimmung von Zinn in hochlegierten Stählen*. Beschrieben wird ein analyt. Verf. zur Best. von Sn in allen Stahlorten. Das Verf. ist bes. zur Sn-Best. in hochlegierten Stählen geeignet. Das Verf. hängt von der Lsg. des Stahls in einer nichtoxydierenden Säure, von der Trennung u. Entfernung der nicht angegriffenen komplexen legierten Carbide ab, der eine Ausfällung des Sn als Sulfid zusammen mit Mo-Sulfid folgt. Die abfiltrierte Sulfidausscheidung wird in einer Mineralsäure gelöst, nach Zusatz eines Äquivalents von 25 mg Fe werden die Sn- u. Fe-Hydroxyde gleichzeitig durch NH₃ ausgefällt u. die Best. wird durch Anwendung der Bedingungen der B.S.I.-Meth. zur Lsg. des Nd. beendet. Die Ergebnisse zeigen die Anwendbarkeit des Verf. auf Schnelldrehstähle u. Sondersorten aus hochlegiertem Cr-Ni-Stahl, der Legierungszusätze von Co, W, Mo, Ti, Nb usw. enthält. Es werden verschied. Besonderheiten der quantitativen Sn-Fällung aus Lsgg. mit solchen Legierungselementen geprüft u. erörtert, wobei die Feststellung von SCHERRER, wonach unter bestimmten Bedingungen Sn nicht vollständig durch H₂S ausgeschieden werden kann, bes. geprüft wird. Ein Alternativverf. wird angegeben, in dem eine völlige Lsg. der Carbide hergestellt wird, der eine Sulfidausscheidung aus einer citronensauren Lsg. folgt. Jedoch hat die Anwendung dieser Meth. für höher legierte Stähle Grenzen. (J. Iron Steel Inst. 165. 190—97. Juni 1950.) HOCHSTEIN. *346

A. R. Bolein (unter Mitarbeit von W. I. Saporoshetz), *Manganbestimmung in Stählen und Gußeisen ohne Anwendung von arseniger Säure*. 0,1 g Gußeisen (Stahl bis 0,2 g) werden in 15 cm³ H₂SO₄ (1:6) bei gelinder Wärme gelöst, 1 cm³ 10% ig. K- oder Na-Phosphatlsg. [zur Verhütung späterer Ausfällung von MnO(OH)₂] u. 5—7 Tropfen HNO₃ (1,18—1,20) zugesetzt, gekocht, gegebenenfalls filtriert (Wattebausch), auf 75—100 cm³ verd., 5 cm³ 0,0085% ig. AgNO₃-Lsg. zugefügt, 1 Min. gekocht, 10 cm³ 8% ig. Ammoniumpersulfatlsg. zugesetzt, 2 Min. heiß gehalten, gekühlt u. mit Na₂S₂O₄ titriert. Wesentlich ist Vermeiden von Säureüberschuß (H₂SO₄, HNO₃) über die angegebenen Mengen hinaus, widrigenfalls der AgNO₃-Verbrauch größer wird. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 232. Febr. 1950. Woroschilowgrad, Autoreparaturfabrik.) v. WILPERT. *346

A. I. Bussew und N. I. Dmitrijeva, *Potentiometrische Manganbestimmung in Ferrovanadin und Stählen mit hohem Vanadinegehalt*. Beim Geh. von >0,3% V ist eine Trennung Mn/V erforderlich. Etwa 1 g Ferrovanadin wird im Salpeter-(15 cm³) Salzsäure-(5 cm³)-Gemisch gelöst (bei hohem Cr-Geh. wird in heißer H₂SO₄ gelöst, 7 cm³ HNO₃ u. 5 cm³ HCl zugesetzt), die übrigen Stähle u. Gußeisen werden in 20—40 cm³ Gemisch gleicher Voll. HNO₃ u. HCl gelöst. Nach dem Auflösen wird bis zum Verschwinden der braunen Dämpfe gekocht, 8 g KClO₄ zugefügt u. auf 15—20 cm³ eingedampft: Nd → MnO₂. Man verd. auf 100—150 cm³, filtriert, wäscht 2—3mal nach, löst in 20 cm³ heißer HCl, wäscht, setzt 5 cm³ HNO₃ hinzu, dampft auf 10—15 cm³ ein, verd. bis auf 250 cm³. 25 cm³ dieser Lsg. setzt man zu einer Pyrophosphatlsg. (10 g wasserfreies oder 15 g krist. Na₂P₂O₇/100 cm³ W.), es muß sich alles auflösen. Sodann wird mit Lackmus neutralisiert u. die neutrale Lsg. mit KMnO₄ titriert (ohne Kompensation). (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 29—31. Jan. 1950.) v. WILPERT. *346

M. N. Schutman und W. I. Iwanow, *Spektralanalyse von geringen Nickelmengen in Kohlenstoffstählen nach der visuellen Methode*. Festgestellt wurde, daß einige Ni-Linien (z. B. 4980,2 u. 4715,8 Å), die in einem Spekt. von Stahl mit nur geringen Ni-Gehh. entweder überhaupt nicht oder nur sehr schwach sichtbar sind, bei Verwendung einer Cu-Elektrode gut sichtbar werden. Für geringe Ni-Gehh. (0,03—0,3%) in Kohlenstoffstählen wurde daher ein spektralanalyt. Verf. unter Verwendung des „Stelometer“ (Cu-Elektrode, 10 A Stromstärke u. 3 mm Funkenstrecke) ausgearbeitet, bei dem die Ni-Linie 4714,4 Å u. als Vergleichslinie die schwache Eisenlinie 4721,0 Å verwendet wurden. An 2000 Stahlproben, die chem. u. spektralanalyt. zum Vgl. untersucht wurden, zeigte sich, daß die Ergebnisse der stelometr. Bestimmungen auf Grund von Eichkurven nur einen maximal absol. Fehler zeigen, der ±0,03—0,04% nicht übersteigt. (Заводская Лаборатория

[Betriebs-Lab.] 16. 45—47. Jan. 1950. Magnitogorsk, Zentrales Werklabor. des metallurg. Kombinats.) HOCHSTEIN. *346

M. N. Tschepik, Schnellverfahren zur Bestimmung kleiner Kobaltmengen im Nickel-elektrolyten und kathodischen Nickel. 1. Ni-Elektrolyt. Zu 100—150 cm³ Elektrolyt werden ~10 g NH₄Cl u. 50 cm³ 25% ig. NH₃ zugesetzt; nach Einsetzen der Elektroden u. eines Rührwerks (500—900 U/Min.) wird mit K₄Fe(CN)₆, 2 Tropfen/Sek., bis zur scharfen Nadelabweichung des Galvanometers titriert. — 2. Kathoden-Ni: 5—10 g werden in 20—40 cm³ HNO₃ (3:2) gelöst, die N-Oxyde fortgekocht, mit NH₄Cl gesätt., gekühlt u. weiter wie bei 1. — Der Titer des K₄Fe(CN)₆ wird mit reinem Co eingestellt. Gute Übereinstimmung mit der Nitritmethode. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 15. 1470. Dez. 1949. Zentrallabor. des Kombinats Süd-Ural-Nickel.)

V. WILPERT. *347

d) Medizinische und toxikologische Analyse.

Walter J. Zimmerman und William M. Layton jr., Eine polarographische Mikromethode zur Bestimmung des Chloridgehaltes in Blut. Das beschriebene polarometr. Verf. zur Chlorid-Best. in 0,05 oder 0,02 cm³ Blut, Serum oder Plasma beruht auf der Messung des Diffusionsstromes der anod. Depolarisationsstufe an der Hg-Tropfenelektrode. Zur Proteinfällung u. zugleich als Grundelektrolyt dient Phosphorwolframsäure. — Zu 4,0 (bzw. 1,6) cm³ ca. 0,15 mol. H₃PO₄ werden 0,05 (bzw. 0,02) cm³ Blut, Serum oder Plasma u. 1 (bzw. 0,4) cm³ 3% ig. Na-Wolframatlg. gegeben u. die Fl. 1 Min. lang bei 2000 Umdrehungen zentrifugiert. Die klare Fl. wird in ein Mikroelektrolysiergefäß mit gesätt. Hg₂SO₄-Vergleichselektrode übergeführt u. der Diffusionsstrom bei —0,06 V gemessen. Eine besondere Vorr. ermöglicht sogar die Durchführung der Best. in nur 0,05 cm³ der mit Phosphorwolframsäurelg. verd. Flüssigkeit. Thiosulfat, Rhodanid, Bromid u. Jodid geben bei dem zur Messung verwendeten Potential ebenfalls einen Diffusionsstrom. Die Ggw. dieser Ionen gibt sich durch Vgl. des Stromes bei —0,2 V mit einer Standardchloridlg. oder einer Phosphorwolframsäurevergleichslsg. zu erkennen. (J. biol. Chemistry 181. 141—47. 1/11. 1949. Fort Knox, Kent., Med. Dep. Field Res. Labor.) FORCHE. 5727

Andre C. Kibrick und Sol Skupp, Eine zweckmäßige Methode zur Bestimmung von Harnstoff in Blut und Urin. Harnstoff (I) in saurer wss. Lsg. gibt bei 90 bzw. 60 Min. Erhitzen auf 121 bzw. 126° im Druckgefäß quantitativ NH₃. Zur Best. von I in Plasma, Serum oder verd. Urin werden 2 cm³ mit 0,5 cm³ 1 mol. H₃PO₄, nHCl oder nH₂SO₄ auf 121 oder 126° erhitzt, nach dem Abkühlen mit 1 cm³ nNaOH versetzt u. auf 10 cm³ verdünnt. Nach Zusatz von 1 cm³ NESSLERs Reagens nach KOCH-MCMEKIN erfolgt nach 10 Min. die Farbmessung im Colorimeter. Parallel läuft ein Blindwert mit W.-Säure, als Standardlg. dient mit 0,03 mg N (NH₄)₂SO₄-Lösung. Urin wird vor der I-Spaltung durch Schütteln mit Permutit von Ammonsalzen befreit. Zur Vermeidung von Trübungen wird Oxalatblut mit 10% ig. Na-Wolframatlg. u. $\frac{2}{3}$ nH₂SO₄ aufweißt. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 73. 432—33. März 1950. New York City, Bronx Hospital, Dep. of Chem.)

K. MAIER. 5732

Erich Wegner, Die quantitative Bestimmung der p-Oxyphenylbrenztraubensäure im Harn. Das Verf. beruht auf der GERNGROSS-VOSS-HERFELDschen Farb-Rk. von p-substituierten Phenolen mit α -Nitroso- β -naphthol, indem die p-Oxyphenylbrenztraubensäure (I) vorher zu p-Oxyphenylmilchsäure red. u. nach der Rk. die Extinktion mit dem Stufenphotometer gemessen wird. Sie ist für den Nachw. von I im Harn bei der Leberfunktionsprobe nach FELIX u. TESKE entwickelt. (Klin. Wschr. 28. 347—48. 15/5. 1950. Mainz, Univ., Physiol.-chem. Inst.)

KRAFT. 5732

Edward J. Bien und Walter Troll, Die Beeinflussung der quantitativen Harnsäurebestimmung durch Glucose. Bei der Harnsäure (I)-Best. nach BUCHANAN, BLOCK u. CHRISTMAN wird I als Differenz der Absorption der durch Reduktionswrkg. gebildeten Farblsgg. bei 660 m μ , vor u. nach Behandlung mit Uricase (II), ermittelt. In Ggw. von Glucose (III) sind die Farbwerte höher, als sie I u. III allein gemessen entsprechen. Da die II-Einw. in Boratpuffer erfolgt, wobei die reduzierende Wrkg. von III durch Bldg. eines III-Boratkomplexes verlorenght, werden zu hohe I-Werte vorgetäuscht. Durch Zugabe von Borat vor u. nach II-Einw. wird dieser Fehler ausgeschaltet. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 73. 370—72. März 1950. New York, Univ. Coll. of Med., Dep. of Med. and Chem. and Study Group on Rheumatic Diseases.)

K. MAIER. 5732

Kasson S. Gibson, Spectrophotometry (200 to 1,000 millimicrons). National Bureau of Standards Circular 484. Washington: Government Printing Office. c. 25.—

L. C. Martin und B. K. Johnson, Practical microscopy. 2nd. ed. London: Blackie & Son, Ltd. 1949. (124 S. m. Abb.) s 6. d. 6.

—, Terms Used In Spectrographic Analysis. Part I: Emission Spectrography. 1950. (11 S.) British Standard 1636. s. 2.—

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

Peter W. Sherwood, *Die Technik des Hypersorptionsverfahrens*. Bei dem Hypersorptionsverf. werden aus Gasgemischen bestimmte Komponenten durch Behandlung mit akt. Kohle im Gegenstrom entfernt u. in einer 2. Stufe durch Desorption gewonnen. Das Verf., das erst seit ca. 1 Jahr in USA großtechn. betrieben wird u. zunehmend in der Ingenieurtechnik Eingang findet, wird ausführlich besprochen. (Chem. Prod. chem. News 1950. 227—28. Mai. Pittsburgh, USA.) GERHARD GÜNTHER. 5846

C. C. Ward und F. G. Schwartz, *Konstruktion und Arbeitsweise einer halbleitenden kontinuierlichen Destillationskolonne*. Ausführliche Beschreibung einer scharf schneidenden Kolonne samt Zubehörrapp. für kontinuierliche Dest. mit Durchsätzen von 20—30 Liter/h, die bei atmosphär. oder red. Druck arbeitet. Die App. enthält eine Produktvorheizung. In Anlehnung an die Großtechnik kann das Prod. an 5 verschied. Stellen der Kolonne zugeführt werden. (Petrol. Process. 5. 164—66. Febr. 1950. Bartlesville, Okla., Bur. of Mines, Petroleum Exp. Stat.) GERHARD GÜNTHER. 5864

J. M. Coulson und W. J. H. Fyffe, *Die zur Destillation von Vielstoffgemischen erforderlichen Böden*. Vff. beschreiben ein Näherungsverf. zur Berechnung der Zahl der theoret. Böden zur Trennung von Vielstoffgemischen, die eine Erweiterung der von MCCABE u. THIELE für Zweistoffgemische entwickelten Meth. ist. Die erforderliche Gleichgewichtskurve wird dadurch erhalten, daß die Zus. der Fl. auf jedem Boden bei totalem Rückfluß bestimmt wird, wobei die Hauptfraktion einerseits u. die Summe der übrigen Bestandteile als Komponenten gelten. — Graph. Darst. u. Tabellen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 543—46. Dez. 1949. Imp. Coll. of Sci. and Technol., Chem. Engng. Dep.) LAPP. 5864

René Bataille, Frankreich, *Trocknungsverfahren*. Zur Beschleunigung der Abgabe von Feuchtigkeit oder anderen flüchtigen Stoffen, die durch aktivierte Gase beseitigt werden sollen, wird eine Infrarotstrahlung von ca. 10000—20000 Å, bes. 12000—16000 Å angewendet. (F. P. 54 535 vom 4/5. 1946, ausg. 4/5. 1950. Zusatz zu F. P. 890 063; C. 1946. I. 1033.) OVERBECK. 5847

Merck & Co. Inc., Rahway übert. von: **William S. Harmon**, Elizabeth, N. J., V. St. A., *Azeotrope Destillation von wässrigen Lösungen eines nicht flüchtigen Stoffes* durch Zerstäuben der wss. Lsg. auf ein heißes hydrophobes Öl, welches einen Kp. über 200° besitzt, z. B. ein Mineralöl vom Kp. 400—500°. Nach dem Aufspritzen der wss. Lsg., z. B. des Na-Salzes der Pyridin-β-sulfonsäure (I), verdampft das W. mit etwas Öl, u. der in der wss. Lsg. gelöste Stoff, z. B. I, geht in das heiße Öl u. bildet damit eine wasserfreie Suspension, aus der er leicht abgetrennt werden kann. (Can. P. 466 852 vom 18/6. 1945, ausg. 25/7. 1950. A. Prior. 16/5. 1945.) M. F. MÜLLER. 5865

Imperial Chemical Industries Ltd., London, übert. von: **David Hallam P. Peel**, Norton-Tees, Durham, England, *Herstellung eines Platinkatalysators* mit akt. Kohle als Träger-substanz, welche nicht mehr als 0,3 Gewichts-% K- u. Zn-Geh. besitzt. Kohle aus Cocosnus-schalen wird durch Wasserdampfbehandlung aktiviert u. danach mit einer Lsg. einer Pt-Verb., welche sich beim Erhitzen unterhalb 400° zers., imprägniert. Danach wird die imprägnierte Kohle in einer H₂-Atmosphäre bis zur vollständigen Zers. erhitzt. — In Abänderung kann die Kohle auch durch Behandlung mit einem gasförmigen oxydierenden Mittel u. durch Nachbehandlung mit einer starken Säure aktiviert werden. (Can. P. 467 015 vom 10/3. 1944, ausg. 1/8. 1950.) M. F. MÜLLER. 5897

Julius Ornan Ketridge, French-English and English-French dictionary of technical terms and phrases used in civil, mechanical, electrical and mining engineering and allied sciences and industries. New York: W. S. Heinman. (1163 S.) § 13,50.

Fritz Ullmann, Enciclopedia de Química Industrial. 2. ed. Barcelona: Gustavo Gili. 1950.

III. Elektrotechnik.

Paul Nowak, *Die Bedeutung der Silicone für die Elektrotechnik*. Die aus Dichlor-dimethylsilan darstellbaren langkettigen Polysiloxane vom Typ [(CH₃)₂SiO]_x bilden entsprechend ihrem Polymerisationsgrad Fl. oder kautschukartige Massen. Die ersteren dienen als Isolieröle u. zeichnen sich durch hohen Kp. (230°), niedrigen Stockpunkt (—84°), geringe Temperaturabhängigkeit der Viscosität, günstige dielekt. Eigg. (DE. 2,57 bei 20°) u. niedrigen Verlustfaktor aus. Die letzteren werden mit Füllstoffen (SiO₂, TiO₂, Lithopone, CaCO₃) gemischt u. vulkanisiert u. zeigen dann außerordentliche therm. Beständigkeit u. Kältefestigkeit neben guten dielekt. Eigg. (DE. 3—10 bei 25—150°, Verlustfaktor 1,2—25·10⁻²). Die aus Trichlormonoalkyl- oder -aryl- oder -halogenarylsilanen

erhältlichen Polysiloxane vom Typ $[R \cdot SiO_2]_x$ wirken brückenbildend u. vernetzend u. werden mit den difunktionellen Verb. zur Herst. von thermoplast. oder wärmehärtenden Harzen verwendet. Diese vertragen bei dauernder Wärmebeanspruchung Temp. von 170—250°. Als Isolierlacke übertreffen sie damit alle anderen Öl- u. Kunstharzlacke. (Kunststoffe 40. 177—82. Juni 1950. Kassel, A. E. G.)

T. Förland, Elektrische Halbleiter. Vf. beschreibt die von W. E. WEYL begründete Substitutionsmethode. Herst. elektr. Halbleiter aus den Oxyden von Ti, Ni, V, Co, Cu mit Einlagerungen der Oxyde von Zr, Ta, La, Li, Be sowie F- u. Cl-Anionen. Stabile Halbleiter werden nur dann erhalten, wenn durch Elektronenmischung elektroneutrale Kristalle erzeugt werden. Bei den Reduktionshalbleitern, wie TiO_2 , ZnO, Pb-Se, wächst die Leitfähigkeit bei 1. Erhitzen in red. Atmosphäre, 2. Kationenaustausch mit einem Kation höherer Valenz, 3. Anionenaustausch mit einem Anion niedrigerer Valenz. Bei den Oxydationshalbleitern, wie NiO_2 , Cu_2O , UO_2 , Pb-Se, wächst die Leitfähigkeit 1. in oxydierender Atmosphäre, 2. beim Kationenaustausch mit Kationen niedriger Valenz, 3. beim Anionenaustausch mit Anionen höherer Valenz. (Tidsskr. Kjemi, Bergves. Metallurgi 10. 191—93. April 1950.)

R. Jackson, Die Messung von Gastemperaturen durch Thermoelemente. Beschreibung von Konstruktionseinzelheiten an Thermoelementen zur Messung von Gastemp., die dem Zwecke der Verminderung von bes. durch Strahlung bedingten Meßfehlern dienen. (Brit. Coal Utilisat. Res. Assoc., monthly Bull. 14. 33—39. Febr. 1950.)

GERHARD GÜNTHER. 5984

Aluminium-Industrie Akt.-Ges., Chippis, Schweiz, Kunstkohlenkörper. Man füllt eine warme breiartige Mischung aus zerkleinertem Koks u. Steinkohlenteer als Bindemittel in Blechformen ohne Boden, die auf der mit einem Füllpulver bedeckten Sohle eines Brennofens stehen, füllt die Räume zwischen den Formen mit Füllpulver aus, zieht die Formen nach oben heraus, bedeckt das Ganze noch mit Füllpulver u. erhitzt die Mischung bis zur prakt. vollständigen Graphitierung. Anstatt in breiartigem Zustande kann die Mischung auch in Brikettform eingebracht u. vor dem Backen im Ofen breiig gemacht werden. Zur Vermeidung des Zusammenbackens der einzelnen Körper aneinander sowie mit dem Füllpulver werden die Formen vor der Beschickung innen mit Papier bedeckt. Das Erhitzen u. Backen wird bes. in einem waagerechten elektr. Widerstandsofen durchgeführt u. die Höhe der einzelnen Körper bzw. der Stapel so gewählt, daß Temperaturunterschiede zwischen dem oberen u. unteren Teil der Beschickung entstehen, wodurch ein Fortschreiten des Backens von unten nach oben bewirkt wird. Als Füllpulver wird ein den elektr. Strom leitendes Material, z. B. Koks, verwendet. Das Verf. eignet sich bes. zur Herst. großer Elektroden. (Oe. P. 164 013 vom 9/6. 1947, ausg. 26/9. 1949. Schwz. Prior. 28/12. 1945.)

ASMUS. 5983

General Motors Corp., Detroit, Mich., übert. von: Alva A. Hindall, Muncie, Ind., V. St. A., Herstellung von Akkumulatorenplatten. Zum Pastieren der Platten wird eine wss. Mischung aus gelber u. roter Bleiglätte, metall. Pb u. H_2SO_4 verwendet (teilweise im koll. Zustand), die sich leicht zu Pb-Sulfat umsetzt. Die Platten werden formiert, indem sie mehrmals abwechselnd getrocknet u. feuchter Atmosphäre ausgesetzt werden: 15 Min. in ca. 130° heißer Luft, um den Feuchtigkeitsgeh. auf 9% herabzusetzen, 30 Min. in feuchter Atmosphäre bei 95—110°, bis die koll. Pb-Verb. sich in kristallinen Pb-Sulfat umgesetzt haben. (A. P. 2 481 218 vom 22/3. 1943, ausg. 6/9. 1949.)

BAUR. 5985

Dow Chemical Co., übert. von: Alden W. Hanson, Midland, Mich., V. St. A., Diaphragma für Akkumulatoren aus Polystyrolfaser. Es ist mikroporös u. besteht aus zusammengepreßten u. zusammenhängenden Polystyrolfasern, die im wesentlichen parallel liegen u. eine Stärke von 0,02—5 μ , vorzugsweise 2 μ , haben. Die D. des Diaphragmas ist 0,315—0,63, der elektr. Widerstand niedrig. (A. P. 2 482 062 vom 19/1. 1945, ausg. 13/9. 1949.)

BAUR. 5985

General Electric Co., New York, N. Y., V. St. A., übert. von: Robert Stirling Wells, Rugby, England, Phosphoreszierendes Bariumhalogenphosphat, bestehend aus ca. 3 Mol Bariumphosphat, ca. $\frac{1}{2}$ —2 Mol Bariumhalogenid, z. B. BaF_2 oder $BaCl_2$, u. als Aktivator U in Mengen von 1—20 Gewichts-% Uranoxyd, bezogen auf Bariumhalogenid + Bariumphosphat. (A. P. 2 482 450 vom 10/1. 1947, ausg. 20/9. 1949. E. Prior. 23/5. 1945.)

NEBELSIEK. 5989

IV. Wasser. Abwasser.

W. E. Abbott, Verwendung von Chlorophyll enthaltenden Mikroorganismen in Abwasser-einrichtungen. Beim Vermischen von geklärtem Abwasser mit algenhaltigem, vorbereitetem W. wird durch die biol. Tätigkeit der Algen eine Reinigung des Abwassers erzielt. Verss. des Vf. zeigen, daß schon kurze Einw. genügt. Das Algenwachstum wird durch Licht- u.

Nahrungsmangel u. durch algenfressende niedere Tiere verhindert. (Chem. and Ind. 1950. 459—61. 24/6.) GRAU. 6042

T. G. Tomlinson, J. Grindley, Rita Collett und Margaret J. Muirden, *Bekämpfung der Fliegenbrut in Abwassertropfkörpern*. 2. Mitt. Bericht über die Ergebnisse von Verss. mit Gammexan in Tropfkörpern, bei Aufgabe von 1,8 g/m² Pulver P 520 mit 6,5% γ -Isomeren von Hexachlorcyclohexan. Das Pulver wird in die Körper eingespült, diese 24 Stdn. stillgesetzt. Bei wiederholter Behandlung können *Psychoda* u. *Anisopus* wirksam bekämpft werden, die Wrkg. tritt innerhalb eines Tages ein u. hält mindestens 2 Wochen an. Im Ablauf der Körper wurde nur einmal 0,06, sonst 0,03 mg/Liter Gammexan gefunden. 2 Körper ergaben bei Wiederaufnahme des Betriebes ca. 1 Stde. lang einen für Forellen tox. wirkenden Ablauf. Die Gefährlosigkeit der Anwendung hängt von der Fähigkeit des Körpers ab, den größten Teil des aufgegebenen Insekticids zurückzuhalten; außerdem soll jeweils nur ein Teil der Körper behandelt werden, damit der Ablauf ausreichend verd. wird. (J. Proc. Inst. Sewage Purificat. 1949. 127—39. Watford, Water Pollution Res. Labor.) MANZ. 6042

K. A. Murray und P. R. Krige, *Studien zur Klärschlammzersetzung*. 2. Mitt. *Der Einfluß der Temperatur auf die Natur des Filtrats der Proben*. In Fortsetzung der C. 1950. II. 1160 referierten Arbeit der Vff. wurden Unterss. über die Abhängigkeit der Filtrierbarkeit von Rohschlamm u. Zersetzungsschlamm verschied. Reifegrades von der Temp. bestimmt u. hierbei auch die Zus. des Filtrats untersucht (organ. C u. Gesamt-N). Die Ergebnisse sind in Diagrammen wiedergegeben. Bei 60 bzw. 60—80° liegt das Minimum der Filtrierbarkeit, bei 95° das Maximum. Im Gebiet 28—35° treten charakterist. Änderungen auf. (South African ind. Chemist 4. 33—36. Febr. 1950. Germiston, S. A., Municipal Laborr.) GERHARD GÜNTHER. 6042

Charles A. Goetz, T. C. Loomis und Harvey Diehl, *Gesamthärte im Wasser. Beständigkeit der Standard-Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetatlösungen*. Dinatriumdihydrogenäthylendiamintetraacetat (*Dinatriumdihydrogenversenat*) bildet mit Ca u. Mg wenig dissoziierte Komplexe verb.; diese Rk. wird unter Benutzung von Eriochrom-schwarz T als Indicator für die Ggw. von gelöstem Mg zur Best. der Gesamthärte verwendet: Man setzt zu der Probe 1 cm³ NH₃/NH₄Cl-Pufferlsg. (pH 10), 8—10 Tropfen Indicatorlsg. u. titriert mit eingestellter Versenatlsg. (16 g/Liter + 20 cm³ 0,1 mol. MgSO₄-Lsg.) bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die nach Vorschrift bereitete Versenatlsg. hat ein pH von 4,25 bis höchstens 5 u. ist dabei 4 Monate bei Abschwächung des Titors um 1% haltbar. (Analytic. Chem. 22. 798—99. Juni 1950. Ames, Io., State Coll.) MANZ. 6058

V. Anorganische Industrie.

D. M. Newitt und G. G. Haselden, *Herstellung von Sauerstoff*. Allg. Ausführungen. (J. Soc. Glass Technol. 33. 95—102. April 1949.) KÜHNERT. 6082

—, *Schwefelverwendung in Canada*. Beschreibung eines Verf. zum Rösten von pyrit. Ni-Erzen mit Sauerstoff. Dabei entsteht ein Gas mit 70% SO₂, das durch Kühlen mit W. zu 75% u. gegebenenfalls mit verdampfender SO₂ bei -10° bis zu 97% abgeschieden werden kann. (Chem. Weekbl. 45. 350. 21/5. 1949.) V. DECHEND. 6086

C. C. Roberts und D. M. Considine, *Die Temperaturregelung bei der Schwefelsäurefabrikation*. Beschreibung der Temperaturmeß- u. -rege instrumente u. ihrer Position an den Apparaten in der Schwefelsäureindustrie an Hand eines Fließschemas. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 366—67. Juli 1949. Brown Instrument Co.) GERHARD GÜNTHER. 6088

Paul Koppe, *Aus der Technik der Ammoniakherzeugung im Leunawerk*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Entw. der techn. Ammoniakherzeugung im Leunawerk. Es werden die Synthesegaserzeugung, die O₂- u. N₂-Gewinnung, die Gasentschwefelung, die Konvertierung des CO, die Gasverdichtung, die CO₂- u. CO-Wäsche, die NH₃-Synth. selbst u. die Entfernung der Fremdgase aus dem Gaskreislauf besprochen. An Hand von zahlreichen Abbildungen u. schemat. Darstellungen werden, ausgehend von Allgemeinbekanntem, zahlreiche techn. Verbesserungen u. Fortschritte geschildert, die bisher noch nicht der Öffentlichkeit bekanntgemacht wurden. (Chem. Technik 2. 105—16. April 1950. Leuna.) GERHARD GÜNTHER. 6096

Herbert Leopold, *Die japanische Ammoniumsulfatindustrie*. Übersicht. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 507—08. Nov. 1949.) METZNER. 6096

—, *Chilesalpetergewinnung aus Abfällen*. Hinweis auf Verss., den Mutterlaugen der Salpeterkristallisation durch Verdampfen an der Sonne in großen flachen Behältern den noch vorhandenen Salpeter zu entziehen. (Chem. Weekbl. 45. 350. 21/5. 1949.) V. DECHEND. 6096

—, *Eine neue Heliumverflüssigungsapparatur*. Beschreibung der verbesserten Helium-Verflüssigungsapp. des U. S. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS u. ihrer Arbeitsweise. Die App. arbeitet nach dem Entspannungsverf. von F. SIMON u. liefert bei einem Entspannungsprozeß 310 cm³ fl. He, die zur Verwendung in anderen Apparaturen abgezogen werden können. (Chem. Age 60. 418—19. 19/3. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 6100

J. A. Korver, *Das Entaschen von Aktivkohle*. Vf. beschreibt ein Verf. zur Entaschung von Aktivkohle. Hierbei läßt man in paraffinierten Gefäßen einige Tage lang 35% ig. HF auf das ca. 3% Asche enthaltende Material einwirken. Danach wird die Kohle mit starker HCl ausgezogen, mehrere Male mit sehr verd. NH₃-W. u. schließlich bis zur NH₄- u. Cl-Ionenfreiheit mit dest. W. ausgekocht u. bei 100° getrocknet. Der Aschengeh. beträgt dann nur noch 0,07—0,08%. (Chem. Weekbl. 46. 301—02. 6/5. 1950. Amsterdam, Labor. voor prop. anorgan. Scheikunde.) GERHARD GÜNTHER. 6108

J. Wotschke und K. Paasch, *Acetylenruß. Ein großtechnisches Beispiel einer turbulenten Flammenreaktion*. Herst. von Ruß nach der exotherm. Rk. $C_2H_2 = 2C + H_2$, bei 2550°, in einer Spaltkammer von 40 cm Durchmesser u. 1,4 m Länge, die sich im Betrieb nach kurzer Zeit durch abgelagerten Ruß auf 11 cm verengt. REYNOLDSsche Zahl am Eintritt = 190000. Starke Turbulenz. Höchste Strömungsgeschwindigkeit (wegen Ausdehnung der Reaktionsprodd.) in der Nähe der Wand. Wärmeentw. 86·10⁶ kcal/m³/h. Rußerzeugung eines Spaltrohres bis 500 kg/h. Ausbeute 94—95%. Beschreibung der Anlagen. (Schweiz. Arch. angew. Wiss. Techn. 15. 175—87. Juni 1949. La Tronche, Isere.) TRAUSTEL. 6108

—, *Neue Anwendungsgebiete für Lithiumverbindungen*. Kurze Erörterung von Verwendungsmöglichkeiten für Lithiumverbb. (Oxyd u. Hydroxyd, Salze, Seifen, Amid u. Organoverbindungen). (Chem. Age 60. 673—74. 676. 7/5. 1949.) GERHARD GÜNTHER. 6126

Metal Hydrides Inc., Beverly, Mass., übert. von: Lewis W. Davis, Beverly, Mass., V. St. A., *Herstellung von Zirkonhydrid*. Aus einem mit ZrO₂-Pulver u. Mg-Spänen oder -Pulver (in mol. Verhältnis oder mit geringem Mg-Überschuß) besickten geschlossenen Behälter wird die Luft vollständig abgesaugt u. durch so viel H₂ ersetzt, daß ein merklicher Überdruck herrscht. Dann wird allmählich erhitzt, zunächst auf mindestens 600° (in der Nähe des F. des Mg) u. danach auf mindestens 900° (wesentlich über dem F. des Mg). Nach Red. des ZrO₂ zu metall. Zr u. Bldg. von Zr-Hydrid wird das H₂ völlig abgesaugt. Unter weiterem Erhitzen u. dauerndem Absaugen werden auch die letzten Spuren von Mg verdampft u. entfernt. Danach wird wieder H₂ eingelassen u. die Charge abkühlen gelassen in dieser Atmosphäre (unter weiterem Einlassen von H₂) bis auf n. Temperatur. (Can. P. 466 368 vom 15/11. 1946, ausg. 4/7. 1950.) SCHREINER. 6141

Filtrol Corp., Los Angeles, Calif., übert. von: Robert C. Davidson und Roger A. Lovett, V. St. A., *Herstellung von Katalysatoren und Adsorptionsmitteln aus Montmorillonit* durch Behandlung mit einer Säure von 0,05—0,5n Geh. u. anschließendes Erhitzen auf 700—1200° F. Der Geh. an flüchtigen Stoffen wird dabei auf weniger als 5,5 bis zu 1% gesenkt. Das Verhältnis von R₂O₃ zu SiO₂ bleibt unverändert. (Can. P. 465 992 vom 9/10. 1945, ausg. 20/6. 1950.) M. F. MÜLLER. 6159

] VI. Silicatchemie. Baustoffe.]

Rudolf Schmidt, *Gemengeverstaubung und ihre Bekämpfung*. Vf. beschreibt die Korrosionserscheinungen, die durch Verstaubung von Glasgemenge am Glasschmelzofen sowie den zugehörigen Apparaturen beobachtet werden. Als Maßnahmen zur Bekämpfung der Verstaubung werden die Anfeuchtung des Gemenges, die Briktettierung sowie das Einlegen mit besonderen Einlegevorrichtungen oder Einlegeverf. diskutiert. (Chem. Technik 2. 119—23. April 1950. Weißwasser, O.-L.) GERHARD GÜNTHER. 6168

J. E. Stanworth, *Bleifreie Glaslote*. Vf. macht Angaben über eine Reihe von Versuchsschmelzen, in denen bei gleicher Grundzus. der 30% ig. Geh. an Bleioxyd durch Bariumoxyd, Zinkoxyd, Strontiumoxyd oder Mischungen dieser 3 Oxyde ersetzt ist. Eines dieser Gläser zeigt sich bes. geeignet zur Verb. mit Stählen als Schaugläser u. wurde zum Ausgangsmaterial für weitere Verss. gemacht, über die in Tabellen u. Schaubildern Angaben gemacht werden. Vf. gibt dann noch Hinweise auf die Bedeutung dieser Gläser für Glühlampen u. Elektronenröhren, für die bisher Bleigläser notwendig erschienen, wobei wie während des Krieges verwandte Gläser anderer Zus. als Ersatz angesehen wurden. Die vorliegenden Verss. scheinen Wege aufzuzeigen, wie bleifreie Gläser so ausgestaltet werden können, daß sie für den genannten Zweck unbedingt die gleiche Eignung in bezug auf ihre elektr. Eig. aufweisen wie die bleihaltigen. (J. Soc. Glass Technol. 34. 5—9. Febr. 1950.) KÜHNERT. 6200

E. R. Box, *Die Verzierung von Glas durch Emails, Beizen und Lüster*. Eine Übersicht über die Arten der Glasdekore u. deren Herst. ohne nähere Ausführungen über Verfahrenstechnik u. Zus. der Materialien. (J. Soc. Glass Technol. 34. 13—24. Febr. 1950.)

KÜHNERT. 6188

T. S. Busby, *Packung und Porosität von Gemengteilen*. Vf. gibt den theoret. Zwischenraumwert von Gemengen im Vgl. zu prakt. Messungen — für die eine geeignete Schüttelvorr. angegeben wird — in Form einer Dreiecksdarst. für ein Korngemenge von Sillimanit. Er beschreibt dann die Meth. zur Feststellung der Porosität an einem durchgerechneten Beispiel u. vergleicht Gemenge, die von Tonarten stammen, welche in verschied. Öfen gebrannt wurden. Eine Tabelle für die verschied. Porositäten einer Anzahl von Gemengen für schwerschmelzbare Ofensteine wird gegeben. (J. Soc. Glass Technol. 34. 10—16. Febr. 1950.)

KÜHNERT. 6206

F. J. Czech, *Neuzeitliche Porzellanbrennöfen*. Vf. gibt eine Gegenüberstellung der günstigen u. ungünstigen Eig. von Rundöfen, Großtunnelöfen, Kleintunnelöfen, Gaskammeröfen u. Elektroöfen für den Brand von Porzellan, die in einer Anzahl Beiträgen diskutiert werden. (Ber. dtsh. keram. Ges. e. V. Vereins dtsh. Emailfachleute e. V. 27. 2—12. Jan./Febr. 1950.)

KÜHNERT. 6210

William N. Harrison und Dwight G. Moore, *Wetterbeständigkeit von Porzellanemailen bei 7jähriger Bewitterung*. Emailtafeln wurden in Washington, D. C., St. Louis, Mo., Lakeland, Fla., u. Atlantic City, N. J., 7 Jahre bewittert u. dann auf Mikrostruktur, Ausbleichen, Spiegelglanz untersucht. Ergebnisse: Glanzgrad u. Säurebeständigkeit stehen in enger Beziehung; die säurebeständigsten Proben bewahrten den höchsten %-Satz des anfänglichen Glanzes. Emails der Klassen AA u. A zeigten kein merkliches, diejenigen der Klasse B kein störendes Ausbleichen, während die Proben der Säureklassen C u. D sehr deutliche Farbänderungen aufwiesen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen nach 1jähriger Bewitterung (W. N. HARRISON u. D. G. MOORE, J. Res. nat. Bur. Standards 28. [1942.] 735) ergaben die Daten nach 7 Jahren Beanspruchung, daß die säurefesten Emails am stärksten in Atlantic City, die nicht säurefesten am stärksten in Lakeland beansprucht wurden. Die salzhaltige Luft in Atlantic City verursachte starke Korrosion an den nicht genügend von Email bedeckten Probeteilen. Wo die Deckkraft anfänglich vollständig war u. wo keine mechan. Verletzung vorlag, blieb der Schutz des Metalls unbeeinträchtigt nach 7 Jahren Bewitterung. — 12 Literaturzitate. (J. Res. nat. Bur. Standards 42. 43—56. Jan. 1949. Washington, D. C., U. S. Dep. of Commerce, Nat. Bur. of Stand.)

SCHEIFELE. 6212

L. Koegel, *Säurefeste keramische Auskleidungen und Konstruktionen*. Es wird an Hand von Analysen die Zus. säurefester Ziegelsteine (I) angegeben u. gezeigt, welche sonstigen Eig., z. B. gleichzeitige Resistenz gegen Temperaturwechsel oder Alkali, ihnen verliehen werden können. Für gewisse Zwecke (Gloverturm) müssen die I von Hand geformt werden. — Zur Vermauerung von I sind säurefeste Zemente (II) auf SiO_2 -Basis entwickelt worden, die schnell abbinden, binnen 1—4 Tagen von selbst erhärten u. deren Fabrikation den jeweiligen Verwendungszwecken angepaßt werden muß. Noch festere u. auch alkali-beständige II werden mit Hilfe synthet. Harze hergestellt. — An Hand von Beispielen u. Abbildungen werden die Anwendungsmöglichkeiten von I in verschied. Industriezweigen dargelegt. (Chim. et Ind. 63. 617—24. Juni 1950.)

WALCKER. 6228

B. Eichler, *Eine Methode zur Bestimmung der Porosität von Materialien in gekörntem Zustand*. Vf. gibt eine Meth. an, um körniges Material, wie z. B. Schamottegemenge, auf die Porosität der Körner hin zu untersuchen. Das eingesaugte W. wird dadurch ermittelt, daß es die Konz. einer Lsg. ändert, in welche die Körner gebracht werden, wobei die Konzentrationsänderung durch Titration ermittelt wird. Als bes. brauchbar hat sich dabei Calciumnitrat erwiesen, das mit Kaliumpermanganat titriert wird, wenn die Porosität von Materialien bestimmt werden soll, die verhältnismäßig grob, porös u. wasserunlös. sind. Durchgerechnete Beispiele erläutern die Meth. anschaulich. (J. Soc. Glass Technol. 34. 17—19. Febr. 1950.)

KÜHNERT. 6248

—, *Photometrische Untersuchungen an Zementen. Eine vereinfachte amerikanische Methode der Alkalibestimmung*. Es wird eine Meth. der Alkalibest. mit Hilfe des Flammenphotometers beschrieben. Die Bedienung ist so einfach, daß auch ungeschultes Personal die Best. durchführen kann. Da die Zementlsgg. immer HCl u. Ca-Ionen enthalten, muß die Eichlsg. ebenfalls diese Bestandteile enthalten, am besten in ähnlicher Konz. wie die Versuchslösung. Propangas hat sich als Betriebsgas am besten bewährt. (Chem. Age 62. 857—58. 10/6. 1950.)

K. SEIDEL. 6252

Soc. Française Radio-Electrique, Paris, Frankreich, *Glas für Entladungsgefäße*. Das Glas gemäß Schwz. P. 250 602 kann noch einen Zusatz von MgO erhalten, der unter 3%

des Gesamtgewichtes des Glases liegen soll. (Schwz. P. 263 479 vom 10/8. 1945, ausg. 16/11. 1949. F. Prior. 9/8. 1941. Zusatz zu Schwz. P. 250 602; C. 1950. I. 1137.) HANS HOFFMANN. 6201

Radio Corp. of America, Del., übert. von: **Chandler-Wentworth, Princeton, N. J., V. St. A., Brennkapsel.** 15—20 (%) eines Titanats des Ba, Sr, Ca, Mg oder Pb werden mit 80—85 ZrO₂ u. etwas Methylcellulose als Bindemittel gemischt, zu Kapseln geformt u. bei 1260—1650° gebrannt. Diese Kapseln dienen zum Brennen von Kondensatordielektren aus Titanverbindungen. Durch Anwendung solcher Brennkapseln wird eine Rk. des Kapselinhaltes mit der Kapsel u. Rißbdg. des Gutes beim Brennen vermieden. — Zeichnung. (A. P. 2 483 794 vom 10/5. 1945, ausg. 4/10. 1949.) REINHART. 6219

Soc. An. des Établissements Valuy, Bollène, Frankreich, Herstellung feuerfester Produkte. Eine möglichst geringe Menge an rohem plast. Ton, ein Anteil fein gemahlener Schamotte, eine gewisse Menge körniger Schamotte (2 verschied. Korngrößen von 4 bis 6 mm u. 0,5—1 mm), ferner in sehr geringer Menge ein Mineralisator, wie Feldspat oder Alkalifluorid (fein gemahlen), werden mit W. angeteigt u. dann zu Formstücken gepreßt. Man geht z. B. so vor, daß man die Körner von 0,5—1 mm mit W. benetzt, mit einem Teil der feinpulverigen Schamotte umhüllt, dann die größeren Körner anfeuchtet u. mit einem Gemenge der vorbehandelten kleineren Körner u. der anderen Bestandteile umgibt. — Beim Brennen der Formstücke erhält man Prodd., die gegenüber starken Temperaturschwankungen sehr unempfindlich sind u. nicht zur Rißbdg. neigen. (F. P. 952 178 von 1947, ausg. 10/11. 1949.) DONLE. 6219

Industria Nazionale Alumino I. N. A., Italien, Verwendung des Rotschlammes vom Bayer-Verfahren für die Herstellung von Tonerdezement. Fast trockener Rotschlamm von etwa folgender mittlerer Zus.: Fe₂O₃ 52—56 (%), Al₂O₃ 12—14, SiO₂ 6—8, TiO₂ 7—9, CaO 2—5, Na₂O 6—8 u. H₂O 8—12 wird im elektr. Ofen mittels Kohle u. Kalk reduzierend geschmolzen. Dabei wird neben der Red. der Metalloxyde eine kalkhaltige Schlacke gebildet, welche nach feinsten Vermahlung hydraul. Eigg. aufweist u. dem Tonerdezement ähnelt. Z. B. mischt man 100 (kg) Rotschlamm, 50 Kalk, 25 pulverige Kokskohle, 10 Schmelzzement innig miteinander u. bringt die Mischung in den elektr. Schmelzofen. Nach reduzierendem Schmelzen erhält man eine Schmelze mit ca. 3—4 (%) Kohle, 0,5—2 Si, 0,5—2 Ti u. eine Schlacke (SiO₂ 10—12, Al₂O₃ 25—35, FeO 1—2, CaO 45—50, TiO₂ 10—12 u. Na₂O 0,5—2). Feinst gemahlen kann diese Schlacke als Tonerdezement Verwendung finden. (F. P. 957 317 vom 16/12. 1947, ausg. 16/2. 1950. It. Prior. 20/7. 1943.) BEWERSDORF. 6223

Axel Fritiof Bomgren, Stockholm, Schweden, Herstellung poriger Betonfüllstoffe. Schiefertone, die bei hoher Temp. Gase entwickeln, werden gekörnt u. in verhältnismäßig dicker Schicht zwecks Trocknung auf 800° erhitzt. Hierauf wird das getrocknete Gut in dünner Schicht, in der die einzelnen Körner im wesentlichen frei liegen, einer plötzlichen Erhitzung auf 1200—1300° ausgesetzt, wobei sie porös werden. (A. P. 2 498 355 vom 20/2. 1948, ausg. 21/2. 1950. Schwed. Prior. 5/7. 1946.) HANS HOFFMANN. 6225

Baldwin-Hill Co., Trenton, N. J., übert. von: Frederick H. Hollenberg jr., Kanakee, Ill., V. St. A., Trockenmischung zur Herstellung wärmeisolierender Mörtel. Die Mischung enthält 35—65 (%) Mineralwolle, 5—20 Asbestfasern, 5—40 eines anorgan. Bindemittels, wie Bentonit, Portlandzement oder dgl., u. 2—5 Natriumoxalat. Beispiel für eine solche Trockenmischung: 56 Mineralwolle, 30 Bentonit, 10 Asbest u. 4 Natriumoxalat. (A. P. 2 509 599 vom 10/1. 1949, ausg. 30/5. 1950.) HANS HOFFMANN. 6227

John Victor Lefebure, England, Gipsplatten mit einem Gehalt von 7,5—11 Gewichtsprozent synthetischem Kunstharz. Man mischt in einem Knetmischer (Syst. GARDNER) 500 (kg) Hemihydratgips, 2,7 organ. Abbindeverzögerer u. 3 gepulvertes NaHSO₄. Man fügt dann weitere 500 Gips hinzu. Wenn das Gemenge, dem gegebenenfalls noch Farbpigmente beigemischt sein können, gleichmäßig gemischt ist, vermischt man 100 (Teile) mit 12,5 sirupösem Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprod. (ca. 75% Harzmasse) u. 47,5 Wasser. Man erhält einen Brei, den man im ganzen auf Oberflächen aufbringen kann, wodurch diese wasserdicht werden. Meist werden aus diesem Mörtel Platten geformt. Der Mörtel weist eine Anfängerhärtung nach 8—12 Min. auf (Vicatnadel). Durch Regulierung der Wassermenge zur Formung kann man alle möglichen Verff. der Plattenherst. anwenden. Als Abbindeverzögerer kann auch eine Mischung aus Meta- u. Pyrophosphaten der Alkalimetalle Verwendung finden. (F. P. 957 811 vom 24/12. 1947, ausg. 27/2. 1950. E. Prior. 8/4. 1940 u. 7/5. 1941.) BEWERSDORF. 6229

John Victor Lefebure, England, Platten aus gemahlenem rohem Anhydrit mit Katalysatorzusatz zwecks guter Abbindeung. Zu 100 (Gewichtsteilen) Anhydritpulver mischt man 0,5—2 einer Mischung aus einem Sulfat eines einwertigen Metalles (Alkalisulfat), einem Sulfat eines zweiwertigen Metalles (ZnSO₄·7 H₂O, CuSO₄·5 H₂O oder FeSO₄·7 H₂O) u. einem Sulfat eines dreiwertigen Metalles [Al₂(SO₄)₃·13 H₂O oder Fe₂(SO₄)₃·9 H₂O] u

gibt dann die erforderliche Menge W. dazu. Für den Fall einer sehr schnellen Abbindung u. Erhärtung werden 2—4% dieser Sulfatmischung zugefügt. Findet z. B. eine Mischung von H_2SO_4 (I), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (II) u. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 13H_2O$ (III) Verwendung, so liegt das Gewichtsverhältnis von I zur Summe der Gewichtsmengen von II u. III zwischen 9:1 u. 1:1, ca. zwischen 4:1 u. 1:1. Aus der Mörtelmasse werden in üblicher Weise Platten geformt u. durch Lagern zum Erhärten gebracht. Man kann die Platten für Mauern u. mit Farbpigmenten zur Dekoration in Innenräumen benutzen. (F. P. 957 812 vom 24/12. 1947, ausg. 27/2. 1950. E. Priorr. 13/3. 1942 u. 29/1. 1943.) BEWERSDORF. 6229

Great Lakes Carbon Corp., übert. von: **Glenroy Stecker**, Morton Grove, Ill., V. St. A., *Aufblähen glasartiger vulkanischer Mineralien*. Zwecks Herst. eines wärmeisolierenden Füllstoffes für Mörtel werden glasartige vulkan. Mineralien, wie Bims, Tuff oder dgl., plötzlich auf 1050—1300° für kurze Zeit (weniger als 1 Min.) erhitzt, um ein Höchstmaß an Aufblähung zu erzielen. Unmittelbar hierauf wird die M. um 50—200° abgekühlt, so daß keine Volumenzunahme mehr erfolgt, u. die tiefere Temp. 2—5 Min. gehalten. Hierauf wird nochmals auf 1000—1300° erhitzt, jedoch nicht höher als beim ersten Arbeitsgang, bis die mit geschlossenen Hohlräumen durchsetzte M. volumenbeständig geworden ist. — Diagramm. (A. P. 2 501 699 vom 5/6. 1947, ausg. 28/3. 1950.)

HANS HOFFMANN. 6229

National Gypsum Co., übert. von: **Dean D. Crandell**, Buffalo, N. Y., und **David W. Burnett**, Alexandria, Ind., V. St. A., *Behandeln von Mineralwollfasern*. Um das Benetzen von Mineralwollfasern, die für Wärmeisolierzwecke verwendet werden sollen, mit W. zu verhindern, wird ein Faserhaufwerk mit 0,5% einer trockenen, feinverteilten, wasserunlös. Seife, wie Al- oder Zn-Stearat, -Palmitat oder -Oleat, u. 0,25—2,5% Kalksteinmehl bestäubt. Diese Stoffe werden durch Reibung gleichmäßig auf der Faseroberfläche verteilt. — Abbildung. (A. P. 2 501 316 vom 3/6. 1944, ausg. 21/3. 1950.)

HANS HOFFMANN. 6229

José Llorens Artigas, *Tratado de esmaltes y colores sobre vidrio, porcelana y metales*. Barcelona: Gustavo Gill. 1950. (164 S. m. 29 Abb.)

VII. Agrikulturchemie. Schädlingsbekämpfung.

T. L. Wilkerson, *Verarbeitung von Rohphosphat zu Düngemitteln*. Die chem. u. physikal. Eigg. der Rohphosphate u. deren Gewinnung in Florida werden beschrieben. Als geeignetste H_2SO_4 -Konz. für den Aufschluß ergab sich 70—71% oder 55—56 Bé; da $CaSO_4$ in stärkerer H_2SO_4 weniger lösl. ist, bildet sich bei deren Verwendung um die Rohphosphatteilchen ein $CaSO_4$ -Mantel, der einen schnellen u. vollständigen Aufschluß verhindert oder doch verlangsamt. Aus diesem Grunde soll das Rohphosphat möglichst fein gemahlen werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 1316—17. Juli 1949. New York.) PICKER. 6282

G. Trömel, *Die Herstellung von Phosphaten als Düngemittel*. Ein Phosphat ist als Düngemittel geeignet, wenn es genügend reaktionsfähig ist, um im Boden die dem Gleichgewicht entsprechende Konz. an H_2PO_4 in der Bodenlösung einzustellen u. auch bei Verbrauch durch die Pflanze aufrechtzuerhalten. Die Lage des Gleichgewichts ist von der Art des Bodens u. den Nebenbestandteilen (CaO , SiO_2) des Düngephosphats abhängig. Rohphosphate sind so lange als Düngemittel nicht brauchbar, als die Phosphorsäure noch als Apatit in ihnen vorliegt, dessen Fluorgeh. entscheidend für seine Stabilität ist. Durch Aufschluß wird die Apatitstruktur zerstört u. die Reaktionsfähigkeit hervorgerufen. Der Aufschluß erfolgt mittels Säuren, durch Glühen oder Schmelzen, wobei Fluor entfernt oder nicht entfernt wird, u. durch Red. mit Kohle. Die techn. Herst. verschied. Handelsdünger wird näher beschrieben. — 92 Literaturangaben. (Angew. Chem. 61. 245—51. Juni 1949.)

G. KÖNIG. 6282

W. T. Whitney und **C. A. Hollingsworth**, *Herstellung von fluorarmem Phosphat*. Zur Verwendung von Phosphat als Viehfutterzusatz darf das Verhältnis F: P nicht größer sein als 1:40. Zu diesem Zweck wird das aus Apatit gewonnene Rohphosphat mit SiO_2 u. viel W. in einem Drehrohrföfen, in dem das Material nicht geschmolzen wird, sondern nur sintert (Temp. 1100—1200°), behandelt. Das Endprod. ist nicht hygroskop., neutral u. wasserunlös.; es ist als Viehfutterzusatz u. als Düngemittel gleich gut verwendbar. Zus.: 20,8% Gesamt- P_2O_5 , 18,4% citratlösl. P_2O_5 , 28,7% CaO , 48,2% SiO_2 , 1,6% (Al + Fe) $_2O_3$, 0,02—0,08% Fluor. Der Anteil an lösl. P_2O_5 in bezug auf die ausgetriebene F-Menge zeigt eine ziemlich flache Kurve; diese steigt steil an, sobald der größte Teil des F entfernt ist. (Ind. Engng. Chem. 41. 1325—27. Juli 1949. Plant City, Fla.) PICKER. 6282

W. L. Hill, **E. J. Fox** und **J. F. Mullins**, *Herstellung radioaktiver Phosphatdünger*. Zwecks Messung der relativen Mengen von im Boden vorhandenem u. als Dünger angewendetem P, der von den Pflanzen aufgenommen wird, wurden radioakt. P-Düngemittel hergestellt, u. zwar radioakt. Superphosphat, NH_3 -Superphosphat, Dicalcium-

phosphat, α -Tricalciumphosphat u. Ca-Metaphosphat. Die Vorsichtsmaßnahmen beim Mischen, Lösen, Füllen, Dekantieren, Trocknen u. Schmelzen sowie bei der Beseitigung von Abfällen werden beschrieben. Zur Verwendung kamen die Isotopen ^{32}P (Halbwertszeit 14,3 Tage) u. ^{42}K (12,4 Std.n.) in Form von bestrahltem KH_2PO_4 . (Ind. Engng. Chem. 41. 1328—34. Juli 1949. Beltsville.) PICKER. 6282

R. L. Demmerle und Walter J. Sackett, Kontinuierliche Herstellung von Superphosphat. Beschreibung des neuen „Super-Flo“-Verf., das eine erhebliche Beschleunigung der Herst. mit sich bringt. Die Haupt-Rk. findet in einem Reaktionsturm statt, in dem H_2SO_4 durch eine Düse in das gemahlene Rohphosphat eingeblasen wird, das in Form einer dauernden Staubwolke tangential in den Turm eintritt. Zahlreiche betriebliche Einzelheiten. (Ind. Engng. Chem. 41. 1306—13. Juli 1949. Baltimore.) PICKER. 6282

—, *Kontinuierliche Herstellung von Superphosphat.* Beschreibung eines vollkommen mechanisierten u. schnell arbeitenden Verf., bei dem in einem stählernen Reaktions-turm gemahlene Phosphate in Form eines ständigen Staubstromes mit feinst verteilten H_2SO_4 -Tröpfchen reagieren. (Chem. Trade J. chem. Engr. 125. 103—04. 22/7. 1949.) DÖHRING. 6282

Mark Shoeld, E. H. Wight und Vincent Sauchelli, Das Verhältnis Rohphosphat: Säure bei der Herstellung von Superphosphat. Die Menge der angewandten Säure, bezogen auf die Menge des verfügbaren P_2O_5 im fertigen Superphosphat (also nach Abzug der für CaCO_3 u. die Fluoride nötigen Säuremenge) ist bis zu einem Umsetzungsgrad von 90% konstant u. steigt erst dann asymptot. an. (Ind. Engng. Chem. 41. 1334—37. Juli 1949. Baltimore.) PICKER. 6282

Jorge Garibay R., Kontrollgeräte für die Herstellung von Superphosphat. Besprechung der Anordnung von selbsttätigen Kontrollgeräten bei der Zusammenarbeit der Zugabe-geräte für Rohphosphat, H_3PO_4 bzw. H_2SO_4 u. Verdünnungswasser u. für NH_3 oder NH_3 -Lösungen. (Ind. Engng. Chem. 41. 1338—40. Juli 1949. Hatboro.) PICKER. 6282

R. Tavernier, Fossiler Salzsäure in den Poldern. Die histor. Polder von Ostende wurden während der Belagerung dieser Stadt (1601) überschwemmt. Infolgedessen hat der Boden Degradationen erlitten, die noch heute unter einer Deckschicht von jüngerem Ton erhalten sind. Diese alten degradierten Bodenschichten in geringer Tiefe sind ungünstig für die Fruchtbarkeit der heutigen Böden, da sie stark undurchlässig sind u. einen abnorm hohen Na-Geh. haben. (Naturwetensch. Tijdschr. 31. 161—63. 31/8. 1949. Gent, Univ., Geol. Inst.) JACOB. 6304

Georges Deloffre, Die Bekämpfung von Salzsäure in den Poldern von Französisch-Flandern nach den Überflutungen von 1944—1945. In der Gegend von Dünkirchen war es nach der Überflutung mit Meereswasser in den Jahren 1944—1945 möglich, durch die Niederschläge die Chloride rasch auszuwaschen, so daß die Kulturen nicht unter der Wrkg. der Chloride gelitten haben. Sie leiden dagegen unter den Folgen der Strukturverschlechterung der Böden, die dadurch bedingt ist, daß der Ca-Ton in Na-Ton übergegangen ist. Zur Abhilfe wird Ausstreuen von Gips u. eine möglichst flache Bodenbearbeitung empfohlen. (Naturwetensch. Tijdschr. 31. 165—76. 31/8. 1949. Lille, Fak. der Naturwissenschaften, Botan. Inst.) JACOB. 6304

H. Bohne, Gefäßversuche zur Frage des Einflusses einer Kalkung auf die Ernährung der Pflanzen mit Düngerphosphorsäure auf saurem Boden. Bei niedrigen Phosphatgaben hat die Anwendung von CaCO_3 u. CaO die P_2O_5 -Ernährung der Pflanzen günstig beeinflusst, jedoch blieb diese Wrkg. bei gesteigerten Kalkgaben aus. Bei CaCO_3 , jedoch nicht bei CaO , kann man die günstige Wrkg. auf die P_2O_5 -Ernährung der Pflanzen mit dem besseren Wurzelwachstum begründen. Die P_2O_5 -Mengen der Gesamternte stimmen mit den durch Calciumlactatlg. festgestellten Zahlen oft nicht überein, so daß die Best. der pflanzenaufnehmbaren P_2O_5 im Boden durch diese Lsg. nicht immer zu richtigen Werten führt. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 48. (93.) 118—34. 1/7. 1949. Bonn, Univ.) RABUS. 6304

Walter Baumeister, Neuere Ergebnisse über die Wirkung des Bors. 55 in- u. ausländ. Arbeiten über die Wrkg. des Bors auf Boden u. Pflanze werden besprochen. (Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 48. (93.) 190—203. 1/7. 1949. Münster, Univ.) RABUS. 6304

J. M. Bremner, Untersuchung über die organische Bodensubstanz. 1. Mitt. Die chemische Natur des organischen Bodennitrostoffs. Die Säurehydrolyse von 6 Böden mit einem N-Geh. von 0,1—2,38% wurde nach verschied. Zeiten durch Best. von NH_3 -, Humin- u. α -Aminostickstoff untersucht. Das Maximum an Aminosäuren konnte in 12 Std.n. mit 3 cm^3 6N HCl/g Boden gewonnen werden, wobei 24,2—37,1% des Gesamt-N als α -Amino-N anfiel u. die weitere Hydrolyse zur Zerstörung der Aminosäuren führte. Die Alkalihydrolyse (5N NaOH) ergab entsprechende Werte für α -Amino-N. Die sich nicht wesentlich voneinander unterscheidenden Ergebnisse der Hydrolysen mit Säure, Alkali u. Alkalistanit bringen 69—87% des Gesamt-N der Böden in Lösung. Der größte Teil des nach der Säurehydrolyse gefunde-

nen unlöslich. N kann nicht vom Protein herrühren, so daß auf die Anwesenheit heterocycl. N-Verbb. geschlossen werden muß. In den Säurehydrolysaten verlief die Prüfung auf Aminozucker positiv u. aus den für α -Amino-N ermittelten Werten ergibt sich, daß ungefähr $\frac{1}{3}$ des Gesamt-N der geprüften Böden in proteinähnlicher Bindung vorliegt. (J. agric. Sci. 39. 183—93. April 1949. Harpenden, Herts, Chem. Dep. Rothamsted Exp. Station.) FAHRENHOLZ. 6304

J. M. Bremner und H. Lees, *Untersuchungen über die organische Bodensubstanz*. 2. Mitt. Die Extraktion organischer Bodensubstanz durch neutrale Reagenzien. (1. vgl. vorst. Ref.) Als Kennzeichen der Extraktionsmittel für die organ. Bodensubstanz gilt ihre N-extrahierende Fähigkeit. In den Verss. wurden 4 Böden mit neutralen Na-Salzlsgg. von 8 anorgan. u. 10 organ. Säuren behandelt u. die Ergebnisse mit den Befunden für NaOH u. Na_2CO_3 verglichen. Pyrophosphat erwies sich dem an sich unter den Halogeniden wirksamsten Fluorid überlegen. In der Gruppe der Salze organ. Säuren stehen Citrat u. Oxalat an der Spitze u. haben „Ca-maskierende“ Wirkung. Unter diesen u. noch anderen geprüften Reagenzien blieb das neutrale Natriumpyrophosphat das geeignetste Extraktionsmittel. Die günstigsten Bedingungen seiner Anwendung wurden durch Unterss. über Extraktionszeit u. -temp., Menge, Konz., pH , Schütteln der Bodenpyrophosphat-Suspension, Vorbehandlung der Böden in der Kugelmühle u. mit verd. HCl, Häufigkeit der Extraktion u. Bodenart ermittelt. (J. agric. Sci. 39. 274—79. Juli 1949. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Station.) FAHRENHOLZ. 6304

J. M. Bremner, *Untersuchungen über die organische Bodensubstanz*. 3. Mitt. Die Extraktion von organischem Kohlenstoff und Stickstoff aus Böden. (2. vgl. vorst. Ref.) Gegenstand der Unterss. war das C/N-Verhältnis in Bodenextrakten mit Natriumpyrophosphat, NaF, Na_2CO_3 u. NaOH. Zur Beseitigung von anorgan. N, Carbonaten u. austauschbaren Basen erfolgte eine Vorbehandlung der Böden mit verd. HCl. Best. von N nach der Mikro-KJELDAHL-Meth. u. von C nach VAN SLYKE u. FOLCH. Organ. C u. N sind so eng assoziiert, daß sie den Böden mit den Reagenzien nur gleichzeitig u. proportional entzogen werden konnten. Die relativen Verhältnisse von extrahiertem C u. N wechseln jedoch mit Boden u. Extraktionsmittel. Die Extraktionszeit spielt nur bei den Alkalien eine besondere Rolle. (J. agric. Sci. 39. 280—82. Juli 1949. Harpenden, Herts, Rothamsted Exp. Station.) FAHRENHOLZ. 6304

Soc. des Usines Chimiques de L'Atlas, Algerien, Frankreich, *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Beispielsweise 200 (Teile) Brommethyl oder andere Halogenderiv. aliphatic. KW-stoffe, die in 800 A. oder in anderen organ. Lösungsmitteln gelöst sind, werden auf oder in dem Erdboden zur tier. Schädlingsbekämpfung verwendet. (F. P. 960 847 vom 9/2. 1948, ausg. 26/4. 1950.) KISTENMACHER. 6313

Union Chimique Belge Soc. An., Belgien, *Schädlingsbekämpfungsmittel*. Der Boden oder das Getreide werden vor der Saat mit p-Toluolsulfonamid oder seinen Deriv. vorbehandelt. (F. P. 956 872 vom 4/12. 1947, ausg. 8/2. 1950.) OVERBECK. 6313

I. R. Geigy Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Milbenbekämpfungsmittel*. Zur Bekämpfung der Acariden werden die Amide von α,β -ungesätt. Carbonsäuren der Formel

$$\text{CH}_3-\underset{\text{R}_1}{\text{C}}=\underset{\text{R}_2}{\text{C}}-\text{CO}-\underset{\text{R}_3}{\text{N}}-\text{R}_4$$

worin R_1 u. R_2 Wasserstoff oder Methyl, R_3 Alkyl u. R_4 einen gegebenenfalls durch nicht salzbildende Gruppen, wie Halogen-, Alkyl- oder Alkoxygruppen, substituierten Phenylrest bedeuten. Vorzugsweise wird Crotonsäure-N-äthyl-o-toluidid verwendet. Andere Verbb. sind β,β -Dimethylacrylsäure-N-methyl-p-toluidid, β,β -Dimethylacrylsäure-N-äthyl-p-phenetidid usw. (Oe. P. 166 049 vom 27/6. 1947, ausg. 25/5. 1950. Schwz. Prior. 28/6. 1946.) KISTENMACHER. 6313

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

I. A. Odling und W. S. Zeitlin, *Kriterien der Stahlrelaxation und ihre Anwendung*. Der Prozeß der Entfestigung stat. belasteter polykristalliner metall. Körper verläuft gleichzeitig in 2 Etappen. Einmal sind es an den Korngrenzen sich abspielende Vorgänge interkristalliner Art, das andere Mal solche innerhalb der einzelnen Kristallkörner. Es ist somit die inter- wie auch die innerkristalline Relaxationsstabilität eines Metalls bei gegebener Temp. von Bedeutung. Für beide Größen lassen sich aus dem halblogarithm. dargestellten Spannungs-Zeit-Diagramm ($\ln \sigma - t$) durch Extrapolation die entsprechenden charakterist. Koeffizienten $S_0 = \sigma'_0/\sigma_0$ u. t_0 bestimmen; hierbei bedeutet σ_0 die Anfangsspannung, σ'_0 die Spannung zu Beginn der 2. Etappe der Relaxation; t_0 ist ein Zeitfaktor. Beide Koeffizienten sind prakt. unabhängig von σ_0 , solange dessen Wert den Streckgrenzenwert des Metalls bei betreffender Temp. nicht übersteigt. An einigen Beispielen wird gezeigt, wie S_0 u. t_0 bei Stählen durch Legierung u. Wärmebehandlung beeinflusst werden können, desgleichen wie auch für konstruktive Berechnungen Nutzen

gezogen werden kann. (Доклады Академии Наук СССР [Ber. Akad. Wiss. UdSSR] [N. S.] 71. 883—86. 11/4. 1950.) ЕИМСКЕ. 6408

F. Lihl, *Das Nießnersche Schnellprüfverfahren von Legierungen*. Bei dem Verf., das auf der Messung der EMK. eines Elementes beruht, das aus der zu prüfenden Legierung als die eine Elektrode u. einem Bezugsmetall als die andere Elektrode u. einem Elektrolyten aufgebaut ist, wurden außer der üblichen u. brauchbaren Kombination: Cu-Elektrode mit 1n KCl-Lsg. noch andere Bezugselektroden aus Ni, W, Zn, Mg u. Al sowie andere Elektrolyten, wie 1nNH₄Cl, 1nNH₄NO₃-Lsg. u. Mischelektrolyte, z. B. 1nKCl-Lsg. mit einem Zusatz von 5% gesätt. FeCl₃-Lsg., benutzt. Aus den Unters., bei denen handelsübliche Al-Legierungen verschied. Typen u. verschied. Stähle, z. B. Mn-Hartstahl, unlegierte u. mit Cr, Ni, Mo, Al u. Si legierte Stähle geprüft wurden, geht hervor, daß bei den Leichtmetalllegierungen in sehr vielen Fällen eine rasche u. sichere Aussage über den Legierungstyp möglich ist. (Werkstoff u. Korros. 1. 70—74. Febr. 1950.)

MEYER-WILDHAGEN. 6480

W. B. Raitzess, *Rationelle Methode der Oberflächenkontrolle von Ventildedern*. Zur Unters. von Oberflächeneffern auf Ventildedern mittels eines Defektioskops wird eine neuentwickelte Prüfvorr. empfohlen, die mit Kontakten für eine individuelle Magnetisierung jeder zu prüfenden Ventildeder ausgerüstet ist. Es wird empfohlen, vor der Prüfung eine Verzinkung der Federn vorzunehmen, da der Überzug nicht nur antikorrosive Eig. besitzt, sondern auch ein Mittel zur besseren Auffindung der Oberflächenfehler ist. Die Verzinkung wird auf elektrolyt. Wege unter Auflage einer Schicht von 7—10µ durchgeführt. Nach der Verzinkung muß zur Beseitigung einer H₂-Versprödung eine Anlaßbehandlung bei 160—180° ausgeführt werden. (Заводская Лаборатория [Betriebs-Lab.] 16. 123—24. Jan. 1950. Tscheljabinsk, Traktorenwerk.) HOCHSTEIN. 6480

K. W. Ljubawski und M. M. Timofejew, *Zur Frage der Reaktion von Phosphor und Schwefel bei der automatischen Schweißung mit hochmanganhaltigen Flußmitteln*. P, der ein unvermeidliches Begleitelement von hochmanganhaltigen Flußmitteln ist, kann bei genügend hoher Konz. während des Schweißens aus der Schweißschlacke in das metall. Bad übergehen. So ergibt die Anwesenheit von P im Flußmittel in einer Menge von 0,13 bis 0,15% eine P-Erhöhung in der Metallschweißnaht von 0,02—0,025%. Ein bemerkbarer Übergang von S aus hochmanganhaltigem Flußmittel (Marke OSZ-45) ins Metall findet beim automat. Schweißen nur dann statt, wenn sein Geh. im Flußmittel anomal hoch ist. Die Anwesenheit eines merklichen P-Geh. von 0,13—0,15% im Flußmittel, die eine Erhöhung des P-Geh. in der Schweißnaht bedingt, führt zu einer wesentlichen Verringerung der Kerbschlagzähigkeit der Schweißnaht. Beim automat. Schweißen des Stahles MSt 3 mit hochmanganhaltigem Flußmittel unter Verwendung eines niedriggekohlten Schweißdrahtes wird im Stahl Warmrißblg. beobachtet, wenn die S- u. C-Geh. an der oberen Grenze liegen. Die Verwendung eines Schweißdrahtes Marke I vermeidet die Warmrißblg. in der Schweißnaht. Ein P-Geh. in der Schweißnaht bis ca. 0,07% zeigt auf die Bldg. von Warmrissen keinen bemerkenswerten Einfluß. Ein Stahl kann ohne Warmrißblg. mit ausreichenden Festigkeitseigg. unter hoch manganhaltigem Flußmittel geschweißt werden, wenn ein Elektrodendraht Marke I benutzt wird u. der P-Geh. im Flußmittel niedrig ist. Eine Erniedrigung des P-Geh. im Flußmittel kann erreicht werden, wenn der Schmelzvorgang im Elektroofen bei einer Temp. von ca. 1550° mit nachfolgendem Halten des fertigen Flußmittels bei dieser Temp. im Verlauf von 30—40 Min. durchgeführt wird. Hierdurch wird der P-Geh. im Flußmittel auf 0,06—0,07% P heruntergedrückt. Auch können in die Elektroofenbeschickung metall. Zusätze (Gußeisen, in einer Menge von 10—20% des Flußmittelsgewichts eingeführt werden, wodurch der für Elektrofen n. Temperaturbereich einer Flußmittelschmelze von 1450—1500° u. eine n. Haltezeit von 10—15 Min. aufrechterhalten wird. Hierdurch wird der P-Geh. im Flußmittel auf 0,03—0,04% gesenkt. (Автогенное Дело [Autogene Ind.] 21. Nr. 3. 5—11. März 1950.) HOCHSTEIN. 6506

R. Weck, *Anwendung der Resonanzschwingungsmethode auf die Dauerfestigkeit von punktgeschweißten Leichtmetallbauteilen*. Träger mit Doppelhutform-Querschnitt, deren Krepfen punktgeschweißt waren (Werkstoff: Al-Legierung mit 4,89[%] Cu, 0,63 Si, 0,49 Fe, 0,67 Mn, 0,96 Mg) wurden Biegeschwingsbeanspruchungen unterworfen. Die Brüche traten bei verschied. Versuchsanordnungen, meist in den Einspannungen, aber immer im Werkstoff, nie jedoch in den Schweißungen ein, die in der neutralen Faser lagen. Hieraus ist zu schließen, daß die Biegebeanspruchung des Grundmaterials höher war, als die Scherbeanspruchung der Schweißungen. (Trans. Inst. Weld. 13. Weld. Res. 4. 33r bis 38r. April 1950.) G. RICHTER. 6506

E. Wiese, *Schweißung von beschädigten Bronzeglocken*. Die Reparatur beschädigter Bronzeglocken durch Schweißen bewahrt ihre „Stimme“ u. künstler. Werte. Nach der

Ausbohrung der Ribenden, V-förmigem Ausfräsen der Risse u. Abdecken von innen durch Platten u. Formstücke aus Kohle wird die Glocke in die zum Schweißen günstigste Lage (Rib horizontal) gebracht, sorgfältig gestützt u. unterbaut, in einem Mantel aus Mauerwerk durch Holzkohlenfeuer auf ca. 600° erwärmt u. autogen mit Schweißstäben aus dem jeweiligen Glockenwerkstoff (meist 75—80 [%] Cu, 20—23 Sn, 3 Pb, Spuren Mn, Fe, Zn) geschweißt. Zur Verhinderung von Porenblgd. u. Schäumen wird den Schweißstäben noch 0,05 P zugesetzt. Die Flamme muß streng neutral sein. Nach dem Schweißen wird nochmals auf Schweißhitze erwärmt und langsam (mehrere Tage) abgekühlt. Nach Fertigstellung folgt Klanganalyse mittels APPUNscher Stimmgabeln. Die Schweißung verschied. beschädigter Glocken wird an Hand von Abb. erläutert. (Schweißen u. Schneiden 2. 45—51. März 1950. Leverkusen.) G. RICHTER. 6506

Otto Niedermeyer, *Hochglanzelozieren von Reflektoren*. Bei der Herst. von Al-Reflektoren unter Anwendung des elektrolyt. oder chem. Glänzens mit nachfolgender anod. Oxydation ist für den Erfolg maßgebend, daß die Teile vorher gut entfettet sind u. nach jedem Arbeitsgang sorgfältig gespült werden. Ferner ist eine gute Kontaktgebung von Bedeutung. Nach dem mechan. Polieren wird mit Trichloräthylen u. elektrolyt. entfettet. Nach dem Entfetten wird mit W., mit 20% ig. HNO₃ u. wieder mit W. gespült. Auch nach dem elektrolyt. Glänzen u. nach der anod. Oxydation sind diese Arbeitsgänge beim Spülen einzuhalten. Das Nachdichten der Oxydschicht erfolgt in öl- u. kalkfreiem W. von 90—100° ca. 30 Minuten. (Metalloberfläche 4. Nr. 7. Ausgabe B 2. 102. Juli 1950.) MARKHOFF. 6512

E. Darmais, I. Epelboin, D. Amine und C. Chalin, *Elektrischer Widerstand der anodischen Schicht und optimale Zusammensetzung von Bädern zum elektrolytischen Polieren*. Der Widerstand des Elektrolyten beim elektrolyt. Polieren zeigt ein Maximum, wenn der Widerstand der anod. Schicht ein Maximum zeigt. Bei diesem Maximum wird die beste Polierwrkg. erzielt. Es wurde der Widerstand der anod. Schicht bei Änderung der Zus. des Elektrolyten untersucht. — Abb., Diagramme u. Schrifttumsangaben. (Rev. Métallurg. 47. 183—86 März 1950.) MARKHOFF. 6514

L. W. Larke und E. B. Wicks, *Eine Methode für das elektrolytische Polieren und Ätzen einiger Aluminium-Silber-Legierungen von gewöhnlichem Aluminium und Rein-Magnesium*. Wegen der unbefriedigenden u. schlechten Ergebnisse beim Handpolieren wird das elektrolyt. Polieren u. Ätzen angewendet. Die vorgeschliffenen u. anpolierten Proben werden als Anode einer halbrunden Kathode aus Rein-Al in einem Elektrolyt aus H₃PO₄ in Alkohol u. H₂O gegenübergestellt. Genaue Angaben über Temp., Zus., Stromdichte bei den einzelnen Legierungen. — Abbildungen (Metallurgia [Manchester] 41. 172—74. Jan. 1950. Farnborough, Royal Aircraft Establishment.) K. STEIN. 6514

—, *Untersuchung des Mechanismus der elektrolytischen Verchromung mit Hilfe radioaktiver Spuren*. Die bisher bestehende Unklarheit, ob bei der Verchromung das metall. Cu aus dem 3- oder 6-wertigen Zustand niedergeschlagen wird, wurde mit Hilfe von Spuren von radioakt. Cr⁵¹ beseitigt. Das als 6-wertiges Cr im ursprünglichen Bad vorhandene Metall wird unter der Wrkg. des Stromdurchganges zum Teil in den 3-wertigen Zustand reduziert. Für die Prüfung, ob der Nd. auf der Kathode direkt aus dem 6-wertigen oder auf dem Umweg über den 3-wertigen Zustand entsteht, wurden verschied. Bäder benutzt, denen entweder radioakt. Cr als CrCl₃ oder als CrO₃ beigemischt war. Der Nd. aus dem Bad mit radioakt. CrO₃ allein war radioakt., so daß kein Zweifel besteht, daß Cr als 6-wertiges Ion niedergeschlagen wird. (Steel 126. Nr. 1. 332—34. 2/1. 1950.) REUSSE. 6518

Ed. Gillet, *Die elektrolytischen Hartchromüberzüge auf Lehren und Meßapparaten*. Nach einer Charakteristik der Hartchromüberzüge (Vorteile sowie ungünstige Eigg. u. Schwierigkeiten beim Verchromen) wird die Anwendung bei Lehren (ohne bewegliche Teile, Endmaße u. dgl.) u. Meßapparaten (mit beweglichen Teilen) ausführlich besprochen. (Mesures Controle ind. 15. 127—31. April 1950.) SKALIKS. 6518

—, *Wechselfestigkeit verchromter Stähle für Flugzeuge*. Unterss. an Proben 1/4 in. Durchmesser bestätigten die bekannte Tatsache, daß die Wechselfestigkeit des Stahls durch Verchromen herabgesetzt wird. Die Einbuße ist um so stärker, je härter der Stahl ist. Die Ursachen sind vermutlich neben der Sprödigkeit des elektrolyt. niedergeschlagenen Chroms Zugspannungen in der Chromschicht. Bis zu einem zwischen 100 u. 300° liegenden Wert wird beim Anlassen die Wechselfestigkeit verchromter Proben herabgesetzt, bei höheren Anlaßtemp. aber verbessert. Es wird vermutet, daß das Anlassen bei niedriger Temp. die Zugspannung in der Chromschicht erhöht, da diese sich, wie experimentell festgestellt worden ist, beim Erwärmen u. anschließendem Abkühlen zusammenzieht. Bei höherer Anlaßtemp. tritt dann ein Ausgleich der Spannungen ein. (J. Franklin Inst. 249. 155. Febr. 1950.) KREITZ. 6518

D. Whitwham und U. R. Evans, *Korrosionsermüdung. Der Einfluß von ungeordnetem Metall*. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Hierbei wurde nach einer Dauer-

beanspruchungsperiode in Luft niedriggekohlter Stahldraht einer Korrosionsermüdungsbeanspruchung bis zum Bruch unterworfen. Zum Vgl. wurde der gleiche Stahldraht der gleichen Korrosionsbeanspruchung ohne einleitende Dauerbeanspruchung unterzogen. Sowohl bei kaltgezogenen als auch bei geglühten Drähten wurde nur eine geringe oder keine Änderung in der Korrosionsermüdung infolge einer vorausgegangenen Dauerbeanspruchung in Luft festgestellt. Eine metallograph. Unters. wurde von den Änderungen während der Dauerbeanspruchung in Luft u. den Korrosionsermüdungsprüfungen gemacht. Hierzu wurden die geglühten Drähte zur Entfernung von Oberflächenfehlern u. zur Vermeidung einer Verformung elektropoliert. Es zeigte sich, daß bei Dauerbeanspruchung in Luft eine wiederholte Anwendung einer Beanspruchung, die größer als die Ermüdungsgrenze war, eine plast. Verformung von vielen Körnern als Vorbote für die Entw. von Mikrorissen u. des Bruches erzeugt. Gleichzeitig wurde Wärme in den Proben erzeugt, u. eine Oberflächenoxydation war die Folge. Während der Korrosionsermüdung führt bei einer Beanspruchung unterhalb der Luft-Ermüdungsgrenze ein lokalisierter Angriff zu einer Spannungsverstärkung u. somit zur Korrosion entlang den Gleitlinien. Der größte Verlust an Zugfestigkeit tritt sowohl bei Luftermüdung als auch Korrosionsermüdung gegen Ende des Prozesses auf. Das Reißen ist hauptsächlich transkristallin, kann aber gelegentlich für Abstände von wenigen Korndurchmessern interkristallin sein. — Diskussion. (J. Iron Steel Inst. 185. 72—79. Mai 1950. Cambridge, Univ.) HOCHSTEIN. 6538

K. Wickert und H. Pilz, Experimentelle Untersuchungen über die Reaktion zwischen Wasserdampf und Eisen. Zur Ermittlung der tiefsten Temp., bei denen eine Rk. zwischen Fe, Fe-Legierungen (u. einigen anderen Stoffen) u. Wasserdampf noch nachweisbar ist u. zur Ermittlung der Wasserdampf-Rk. mit Fe bei verschied. Temp. u. des Verlaufs der Wasserdampf-Rk. an Fe bei konstanter Temp. sowie des Einfl. von O₂ auf die Wasserdampf-Rk., wurden Proben von red. Fe-Pulver, Bohr- bzw. Feilspänen u. Blechen aus Armco-Eisen, Mo-, C- u. Cr-Si-Stahl sowie Proben von Rohrzuckerkohle, Aktivkohle u. Graphit im Wasserdampfstrom unter gleichbleibendem Druck u. verschied. Temp. erhitzt, bis das Reaktionsprod. H₂ nachweisbar war. Aus den Verss., die bes. zur Beurteilung der Verwendung der Stoffe als Baumaterial für Hochdruckdampfkessel (Benson-Kessel) angestellt wurden, ergibt sich u. a., daß Mo-Stahl mit 0,35% Mo u. 0,12% C als Baumaterial für BENSON-Kessel nahe an seiner krit. Grenze liegt. Soll dieser Stahl dennoch hier verwendet werden, muß das Kesselspeisewasser näher erläuterten strengen Anforderungen an Reinheit genügen. (Werkstoffe u. Korros. 1. 56—64. Febr. 1950.)

MEYER-WILDHAGEN. 6538

Aktieselskapet Smeltemetoden, übert. von: Gunnar Horgard, Oslo, Norwegen, *Herstellung von Metallen und Metallegierungen* erfolgt in Induktionsöfen mit kon. Querschnitt, Hochfrequenzheizung u. Niederfrequenz zum Rühren. In diesen Öfen wird ein Metallbad gehalten, das 75—95% ihres gesamten Vol. einnimmt u. das durch Beschickung mit Oxyden des Metalls u. mit Reduktionsmitteln laufend ergänzt wird, um die Metallbadoberfläche gleichmäßig hoch zu halten, während von Zeit zu Zeit Gemische von Metall u. Schlacke in begrenzten Mengen abgestochen werden. — Zeichnung. (Can. P. 462 465 vom 8/1. 1946, ausg. 17/1. 1950. Schwed. Prior. 13/1. 1945.)

HAUG. 6389

Verlassenschaft nach Dipl.-Ing. Wilfried Geistler, Radenthein, Kärnten, Österreich, *Herstellung von Eisenschwamm oder Eisenpulver*. Ein Gemisch von Fe₂O₃ u. Kohle, deren Korngröße kleiner ist als jene der Fe-Oxyde wird dadurch red., daß das pulverförmige Fe₂O₃ zu porösen, bes. kugelligen Körpern verformt, in kleinkörnige, hochreaktionsfähige Kohle, die im Überschub vorliegt, eingebettet u. auf Temp. von 900—1100° erhitzt wird. Einer Korngröße des Fe₂O₃ von 8—20 mm bzw. 4—10 mm entspricht z. B. eine Korngröße der Kohle von 0—6 mm bzw. 0,3—2 mm. Nach Beendigung der Red. kann die Erhitzung des Eisenschwamms so lange fortgesetzt werden, bis ein Geh. an Carbid-C von maximal 2% erreicht ist, was für die Sinterstahlherst. erwünscht ist. (Oa. P. 166 430 vom 13/8. 1945, ausg. 25/7. 1950.)

HAUG. 6475

Österreichisch-Alpine Montangesellschaft, Wien, Österreich, *Herstellung von Eisenpulver durch Reduktion*. Eisenoxyd wird, gemischt mit einem festen Reduktionsmittel, zu Briketts verpreßt u. die Briketts werden, gegebenenfalls in Ggw. eines reduzierenden Gases, zusammen mit Kokslein oder Kohlengrus in einen Vertikalkammerofen mit bewegter Ladung aufgegeben. Das Verhältnis Brikett zu Begleitmaterial beträgt volumemäßig 1 : 1 bis 2 : 1. Die Reduktionstemp. liegt bei ca. 1000°. Wird die Ofenkammer von Gicht- oder Generatorgas durchgespült, so wird das Reduktionsgut gekühlt u. werden die Reduktionsprodd. entfernt, wodurch die Umsetzung geschwindigkeit vergrößert wird. Das Fe-Pulver läßt sich nach kurzem Nachglühen im H₂-Strom gut verpressen. Auch lassen sich die gesinterten Werkstücke gut bearbeiten. (Oa. P. 165 534 vom 30/4. 1948, ausg. 10/3. 1950. D. Prior. 25/5. 1943.)

HAUG. 6475

Soc. d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, Paris, Frankreich. *Herstellung von reinem Eisenpulver.* Eisenformiat wird in neutraler oder reduzierender Atmosphäre in der Hitze zers.; die Zersetzungssprodd. werden bei 500—700° mit Gas red., so daß der O-Gehalt des Pulvers unter 1% bleibt. Durch Verpressen im kalten Zustande bei 8—10 t/cm² wird ein Formkörper mit einem Leerraumanteil von <10% erhalten. Die Preßlinge sind nicht zerreiblich u. besitzen hohe Festigkeit. — Beispiele. (Oe. P. 165 287 vom 23/11. 1946, ausg. 10/2. 1950. F. Prior. 1/3. 1943.) HOLM. 6475

Österreichisch-Alpine Montangesellschaft, Wien, Österreich. *Herstellung von reinem Eisenpulver mit weniger als 0,4% Kohlenstoff* erfolgt durch Red. von unter 1mm zerkleinertem Walzensinter mit mindestens 40% Holzmehl. Walzensinter u. Holzmehl werden nach inniger Mischung briktettiert u. in von außen beheizten Kammern behandelt. Dabei bilden sich Kuchen, die zerkleinert, gesiebt u. magnet. aufbereitet werden. Das fertige Prod. besteht z. B. aus 0,09 (%) C, 0,33 Mn, 0,15 Si, 0,028 S, 0,04 P u. Rest Eisen. (O. P. 165 301 vom 30/4. 1948, ausg. 10/2. 1950. D. Prior. 8/2. 1943.) HAUG. 6475

Isthmian Metals, Inc., Boston, übert. von: Richard E. Rice, Winthrop, Mass., V. St. A., Herstellung von Stahlgegenständen aus Eisenpulver. C-freies Fe-Pulver, gemischt mit (z. B. 0,6%) Graphit u. 1% Stearinsäure als Schmiermittel, wird in einer Form unter schwachem Druck gepreßt u. der Formling bei genügend hoher Temp. gesintert, damit der C sich in dem Fe auflöst. Das Sintern wird, nachdem die Stearinsäure bei niedriger Temp. vollständig aus der Mischung verdampft ist, in einer Atmosphäre vorgenommen, die aus gecracktem NH₃ mit einem Geh. von 0,30% CH₄ besteht u. die sich mit Stahl von 0,6% C hinsichtlich des C-Geh. bei 2000° F (1100° C) im Gleichgewicht befindet. Anschließend wird kurze Zeit in entkohlender Atmosphäre (gecracktes NH₃) weitergesintert, damit die Oberfläche des Sinterkörpers C-frei u. weich wird, so daß beim nachfolgenden Pressen mit hohem Preßdruck zum Verdichten des Formlings das Preßwerkzeug nicht verschleißt. Nach diesem zweiten Pressen wird der Formling zur endgültigen Formgebung, in aufkohlender Atmosphäre, um seine Oberfläche wieder in Stahl überzuführen, nochmals gesintert. — Verfahrensschaubild. (A. P. 2 495 823 vom 2/12. 1946, ausg. 31/1. 1950.) MEYER-WILDHAGEN. 6475

Leslie Harold Paddle, St. Paul's Cray, County of Kent, England. *Herstellung von pulverisierten Metallegierungen* erfolgt durch intensives Mischen von Pulver oder Granalien der verschied. Metalle in entsprechendem Verhältnis u. Verpressen der Mischung mit 1—50 tons/sq. in. Druck (1,6—78,7 kg/mm²) zu einer kompakten Masse. Diese wird sodann auf die Diffusionstemp. ihrer metall. Bestandteile 1—5 Stdn. bis zur Homogenisierung erhitzt. Anschließend wird die spröde M. abgeschreckt oder abgekühlt u. daraufhin durch bekannte mechan. Vorr., z. B. Kugelmöhlen, pulverisiert. (Can. P. 462 182 vom 14/11. 1944, ausg. 3/1. 1950. E. Prior. 8/1. 1944.) HAUG. 6475

Leslie Harold Paddle, St. Paul's Cray, Kent, England. *Herstellung von pulverisierten Metallegierungen.* Zunächst wird das Metall granuliert oder pulverisiert, dann mit Drücken von 1—50 tons/sq. in. (1,6—78,7 kg/mm²) zusammengepreßt u. ca. 1—4 Stdn. auf eine Temp. unterhalb des F. erhitzt, bei der plast. Verformung eintritt u. durch Diffusion der Metallteilchen eine zusammenhängende M. entsteht. Diese homogene M. wird abgekühlt oder abgeschreckt u. in üblicher Weise zu feinem Pulver pulverisiert. Beispiel: Zur Erzeugung von ferromagnet. Pulver wird eine Legierung aus 78,5 (%) Ni u. 21,5 Fe granuliert u. mit 1 S oder einem andern spröde machenden Stoff innig gemischt, dann zusammengepreßt u. 1—4 Stdn. auf ca. 1100° erhitzt. Diese M. wird in W. abgeschreckt u. anschließend pulverisiert. (Vgl. A. P. 2 402 241; C. 1947. 260.) (Can. P. 463 962 vom 14/11. 1944, ausg. 28/3. 1950. E. Prior. 8/1. 1944.) HAUG. 6475

Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte, Tirol, Österreich. *Korrosionsbeständiger, dichter und mechanisch fester Metallkörper.* Pulver aus rostfreiem Stahl mit 18—20 (%) Cr, 6—10 Ni u. 0,04—0,1 C wird mit Drücken von 2800—11000 kg/cm² zu einem porösen Skelett gepreßt, das die Gestalt einer Stange, eines Blocks oder eines fertigen Formkörpers besitzen kann. Darauf wird in die Poren dieses Skeletts Cu, Ag, Sn oder Legierungen dieser Metalle eingescigert, so daß das Infiltrat 5—30% des Körpers beträgt u. vollständig die Poren des Skelettkörpers ausfüllt u. sich mit diesem oberflächlich legiert. Beste physikal. Eigg. werden erzielt mit Preßlingen aus rostfreiem Stahlpulver mit weniger als 0,1 C u. einer Porosität von 15%, wenn das Ausgangspulver Korngrößen aufweist, die sämtlich kleiner sind, als einem Durchschnittsdurchmesser von 150 Mikron entspricht u. 50% einen größeren Durchschnittsdurchmesser als 70 Mikron u. 50% größer als 40 Mikron aufweisen. Die Cu-Legierung enthält 90—93 Cu, 3—5 Fe, 3—5 Ni u./oder 3—4 Mn. Die Zugfestigkeit beträgt nach 1std. Erhitzung in NH₃-Gas bis 650° u. Abschrecken in W. etwa 6480 kg/cm² bei 20% Dehnung. (Oe. P. 165 530 vom 16/9. 1947, ausg. 10/3. 1950. A. Prior. 8/5. 1946.) HAUG. 6475

Metallwerk Plansee G. m. b. H., (Erfinder: Richard Kieffer und Franz Kölbl), Reutte, Tirol, Österreich, *Herstellung einer Hartmetallegerung mit Carbiden von Ti, V und Nb*. 25—75 (%) (bes. 35—60 Ti-Carbid, 5—40 V-Carbid, 5—25 Nb-Carbid, 1—20 Mo-Carbid u. 5—25 [bes. 10—15] Metalle der Fe-Gruppe) werden gesintert; Ti-Carbid kann durch Zr-Carbid oder Hf-Carbid ersetzt werden; W-Carbid, Cr-Carbid oder Ta-Carbid können bis zu 20% enthalten sein. Zunächst wird bei 1700—2000° ein Mischkristall aus Ti- u. Mo-Carbid hergestellt, aus dem mit Nb-Carbid, V-Carbid u. den anderen Carbidszusätzen bei 1300—1500° ein Endmischkristall hergestellt wird, gegebenenfalls unter Zusatz von 0,1—2% Hilfsmetall. — Beispiele. (Oe. P. 166036 vom 10/7. 1948, ausg. 25/5. 1950). HOLM. 6477

Metallwerk Plansee, G. m. b. H., Reutte, Tirol, Österreich, *Bearbeitung von Hartmetallformkörpern (Ziehsteinen)*. Bei der Behandlung von Bohrungen in Hartmetallformkörpern durch Schleifen oder dgl. erfolgt gleichzeitig eine chem. Einw. durch oxydierende alkal., bes. anod. Behandlung in wss. Lösung. — Beispiel. (Oe. P. 165 319 vom 7/10. 1947, ausg. 10/2. 1950.) HOLM. 6491

Robert J. McNitt, Perth Amboy, N. J., V. St. A., *Salzbadreinigung*. Vor der elektrolyt. Zers. von geschmolzenem Halogenid wird etwaiger O-Geh. der Schmelze dadurch entfernt, daß mit Metall in der Schmelze lösl. Oxyd gebildet u. darauf elektrolyt. mit C-Anode unter Bldg. von CO, das entweicht, wieder zers. wird. — Zeichnungen. (Can. P. 462 783 vom 20/1. 1947, ausg. 31/1. 1950.) B. SCHMIDT. 6493

Magnesium Electron Ltd., London, übert. von: Edward Frederick Emley und Alfred C. Jessup, Clifton Junction, England, *Salzschmelze für die Behandlung von Leichtmetallen* besteht aus mindestens einem Halogenid der Gruppe der Chloride u. Fluoride von Ba u. Sr mit einem Gesamtbetrag, der 20% BaCl₂ äquivalent ist (wobei 1 BaCl₂ äquivalent 1,4 SrCl₂, 0,6 BaF₂ oder 1,6 SrF₂ ist), mindestens einem Chlorid der Metalle Ca, Mg u. der Alkalimetalle u. mindestens einem Bestandteil der Gruppe der Oxyde u. Fluoride von Ca u. Mg, wobei diese Gruppe der Oxyde u. Fluoride in einer Menge von 13—43% vorhanden sein muß. Die Salzschmelze hat bei 800° eine D. von mindestens 2,2. Eine bes. günstige Zus. ist: 20—45 (%) BaCl₂, 15—43 MgCl₂, 4—16 NaCl u. 18—38 eines Bestandteiles der Gruppe CaF₂, MgF₂ u. MgO. (A. P. 2 497 538 vom 2/8. 1947, ausg. 14/2. 1950. E. Prior. 29/8. 1946.) MEYER-WILDHAGEN. 6493

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Schweißelektrode*. Elektroden mit kalkbas. Hüllen u. bes. nicht oder niedrig legierten Kernen erhalten in der Hülle zwecks Bldg. einer dünnfl. Schlacke u. Einsparung hochwertiger Desoxydationsmittel neben einer nicht einsparbaren Menge eines Elementes mit höherer Affinität zu O₂ als Fe (z. B. 0,5—10[%] Si; 0,5—5 Ti; 2 Zr oder Mischungen davon) einen Zusatz von bis 10 Stahl- oder Roheisenpulver mit 0,05—5C; 0,1—3 Si; 0,05—6 Mn. — 4 Beispiele für Zuss. von Hüllen. (Oe. P. 165 696 vom 12/5. 1948, ausg. 11/4. 1950. D. Prior. 23/11. 1944.) B. SCHMIDT. 6507

Gebr. Böhler & Co. Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Wechselstromschweißelektrode*. Bei Mantelelektroden mit legiertem oder unlegiertem Kern u. bas. Umhüllung aus Ferromangan, CaF₂ u. Ca-Carbonat soll zur guten Zündung u. Aufrechterhaltung des Lichtbogens der Ca-Carbonatanteil sich zum CaF₂-Anteil wie >2:1 verhalten. Zur Besserung der Schlackeneigg. können dabei noch Zusätze von Quarz, Rutil, Feldspat, Glimmer oder Carbonat von Mn, Mg, Ba, zur Verbesserung der Schweißzusätze von Ferrosilicium u. Ferrochrom dienen. Zusätze bis zu 4% Soda oder Pottasche tragen zur Stabilisierung des Lichtbogens bei. — 2 Beispiele für die Zuss. von Umhüllungen. (Oe. P. 165 684 vom 8/1. 1946, ausg. 11/4. 1950. D. Prior. 25/10. 1944.) B. SCHMIDT. 6507

Gebr. Böhler & Co., Akt.-Ges., Wien, Österreich, *Umhüllung biegefähiger Schweißstäbe*. Die Klebsubstanz von Schweißstabhüllen besteht aus einer Emulsion oder Lsg. von prim. oder höher acetylierter Cellulose oder niedrignitrierter Cellulose in einem Lösungsm. aus Aceton u. höheren Ketonen u. gegebenenfalls Estern höherer Fettsäuren; sie wird in Gehh. von 5—80% der Hülle zugegeben (für Baustähle 15—50%). (Oe. P. 165 880 vom 4/11. 1946, ausg. 10/5. 1950. D. Prior. 31/7. 1940.) HOLM. 6507

Gebr. Böhler & Co., Akt.-Ges., Kapfenberg, Österreich, *Schweißdraht aus Chromstahl, insbesondere für harte, zähe und verschleißfeste Auftragschweißungen*, enthält 0,35—0,70 (%) Cu. 3,5—7,5 Cr. Als bes. geeignet sind Drähte aus 0,38 C, 0,42 Si, 0,55 Mn, 0,62 Cr, Rest Fe u. Verunreinigungen bzw. mit 0,47 C, 0,55 Si, 0,62 Mn 7,15 Cr, Rest Fe u. Verunreinigungen. (Schwz. P. 266 425 vom 8/1. 1948, ausg. 17/4. 1950.) HABEL. 6507

Benno Sixt, Wien, Österreich, *Schweiß- und Lötlegierung*. Durch Zusatz von 0,1 bis 1,0 (%) Si, 0,01—0,5 P u. bes. 0,01—0,5 B als Desoxydationsmitteln zu einer Legierung auf Cu-, Ni-, Al- oder auch Sn-Basis entsteht eine kalt verformbare u. zugleich bei hohen u. langen Erhitzungen leicht u. schlackenfrei fließende Schweiß- oder Lötlegierung. — Beispiele. (Oe. P. 165 091 vom 8/2. 1946, ausg. 10/1. 1950.) B. SCHMIDT. 6507

General Motors Corp., übert. von: Howard L. Grange und Dean K. Hanink, Detroit, Mich., V. St. A., *Aluminiumüberzüge auf Eisenverbundmetall*. Das Verbundmetall wird

kurze Zeit in ein Salzbad von ca. 1200—1600° F (650—870° C) getaucht, wo es nach Erreichung der Badtemp. von Al₂O₃ u. Fe₂O₃ befreit wird. Mit dieser Temp. gelangt das Metall in ein mindestens 80% Al enthaltendes Metallbad u. verbleibt darin mindestens 2 Sekunden. Das Salzbad besteht aus: 37—57 (%) KCl, 25—45 NaCl, 8—20 Na₂AlF₆ u. 0,5—12 AlF₃. Bes. geeignet sind folgende Zuss.: 47 KCl, 35 NaCl, 12 Na₂AlF₆ u. 6 AlF₃ oder 27 NaF u. 73 NaCl. Nach dem Erkalten ist das Verbundmetall mit einem festhaftenden Al-Überzug versehen. (Can. P. 463 684 vom 9/3. 1948, ausg. 14/3. 1950. A. Prior. 11/8. 1947.) HAUG. 6517

United States Rubber Co., New York, N. Y., übert. von: Edward H. Wallace, Detroit, Mich., V. St. A., *Erzeugung von Zinn-Überzügen auf Aluminiumdrähten*. Nach der Entfettung der Al-Drähte mit Trichloräthylen werden sie zunächst mit BrO₃ enthaltender H₂SO₄ (2,5 g CrO₃ u. 99 m³ H₂SO₄) behandelt; dann wird durch Eintauchen in eine alkal. Chromatlg. eine Oxydschicht auf dem Al erzeugt (Na₂CO₃: K₂Cr₂O₇ = 3:1), die in einer 5—70%ig. HNO₃ geätzt wird. Dann wird elektrolyt. eine dünne Fe-Schicht niedergeschlagen. Als Elektrolyt wird z. B. eine Lsg. mit 325—425 (g/Liter) FeCl₂ u. 125 CaCl₂ verwendet. Auf die Fe-Schicht kann dann elektrolyt. oder durch Tauchen eine Sn-Schicht aufgebracht werden. Diese haftet gut u. ist lötbar. (A. P. 2 509 117 vom 24/7. 1946, ausg. 23/5. 1950.) MARKHOFF. 6525

City Auto Stamping Co., Toledo, O., V. St. A., übert. von: Sydney Walter Baier und Duncan James Macnaughtan, London, England, *Galvanische Erzeugung von Überzügen aus Zinn-Legierung*. Als Elektrolyt wird eine wss. Lsg. verwendet mit 10—100 (g/Liter) Sn [als Sn(ONa)₄], 2—20 Cu [als Cu(CN)₄K₂], 5—30 freies Cyanid (als NaCN), 10—100 K-Na-Tartrat u. soviel Alkali, daß der p_H-Wert 13 beträgt. Es werden getrennte Anoden aus Sn u. aus dem Legierungsmetall Cu verwendet, deren Stromzufuhr einzeln geregelt werden kann. Zur Verhinderung der Bldg. von Sn II-Verbb. bei der Elektrolyse ist folgende Arbeitsweise erforderlich: Einhängen der Kathode, Einhängen der Kupferanode u. sofortiges Einschalten des Stromes, Einhängen der Sn-Anoden unter Strom. Bei Beendigung der Elektrolyse: Herausnehmen der Sn-Anoden unter Strom, Abschalten der Cu-Anoden, Entfernung von Cu-Anoden u. der Kathoden aus dem Elektrolyten. Durch die getrennte Schaltung der beiden Anoden kann die anod. Auflösung des Sn geregelt u. ein konstanter Sn-Geh. des Bades aufrechterhalten werden. — Beispiel: 38 (g/Liter) Sn, 7 Cu, 15 NaCN, 10 NaOH. Bei 65° u. einer Stromdichte von 25 Amp/sq.ft. (26,75 Amp/dm²) wird ein Legierungsüberzug mit 45 (%) Sn u. 55 Cu erhalten. — Abbildung. (A. P. 2 511 395 vom 29/3. 1945, ausg. 13/6. 1950. E. Prior. 20/2. 1939.) MARKHOFF. 6525

Walther Ellender, *Ferrous metallurgy*. Vol. 2. (F. I. A. T. review of German science, 1939—1940). Dt. Text. Deutschland: Militärregierung. 1949. (373 S.)

Alexander Watt, *Electro-Plating*. 2nd. ed. Kingston Hill (Surrey): The Technical Press Ltd. s. 7 d. 6.

—, British Iron and Steel Research Association, *A Summary of the Proceedings at the Conference on Foundry Steel Melting*. London: Offices of the Association. 1949. s. 10.—

—, *Centenaire de l'A. I. Lg. Congrès de 1947. Section Métallurgie. Sous-section Fonderie*. Liège: A. I. Lg. (81 S.) fr. 225.—

—, *Metal Industry Handbook and Directory*. London: Louis Cassler. 1949. (XIV + 480 S.)

IX. Organische Industrie.

M. J. G. Wilson und A. H. Howland, *Chlorierung von Methan*. Für die Verss. wurde als Ausgang-CH₄ einerseits Heathfield-Naturgas (C₂H₆ 2,5%, CH₄ 88,5%, N₂ 9,0%), andererseits Kloakengas (CH₄ 87,4%, CO₂ 4,1%, CO 0,22%, O₂ 2,5%, N₂ 5,8%) verwendet. Bei einem Durchgang von 150 Liter CH₄/Stde., Temp. von 400—440°, Cl₂/CH₄-Verhältnissen von 0,37—2,02 werden Umsätze, bezogen auf Chlor, von 92,5—98,8% erhalten; davon sind *Chlormethane* (I) 41,2—48,0%, HCl 49,6—52,8%. Der Anteil an I setzt sich zusammen aus: CH₃Cl 16,9—61,0%, CH₂Cl₂ 32,2—44,8%, CHCl₃ 7,6—36,6%, CCl₄ 4,6—13,9%. Die Mengen an abgeschiedenem C lagen bei 0,038—0,121 g/Stde. Bei einem CH₄-Durchgang von 150 Liter/Stde. u. 440° wird bei Cl₂-Mengen bis zu 17 Liter/Stde. (Düsendurchmesser 1,06 mm) eine gelbe Flamme an der Eintrittsstelle beobachtet, die unter C-Abscheidung brennt. Von 17—75 Liter/Stde. verschwindet diese Erscheinung, über 75 Liter/Stde. erscheint etwa 2,5 cm von der Düsenöffnung entfernt ein flackerndes rotes Glühen, das von sehr starker C-Abscheidung begleitet ist. Werden Cl₂ u. CH₄ kalt gemischt u. in die Reaktionszone geleitet, tritt Flammenerscheinung erst bei einem Verhältnis von 0,5 auf. Die C-Abscheidung wirkt katalyt. u. beschleunigt sich selbst. Bei einem Cl₂/CH₄-Verhältnis von 0,1 beträgt sie ca. 2 (mg/Stde.), bei 0,3 ca. 3, bei 0,5 ca. 8, bei 0,65 ca. 25. In Tabellen sind die freien Reaktionsenergien u. Gleichgewichtskonstanten für 10 mögliche Rkk. zwischen CH₄ u. Cl₂, den I u. Cl₂, für den Zerfall der I u. für CH₃Cl u. CH₄ für 400—900° zusammengestellt. (Fuel 28. 127—35. Juni 1949.) ROTTER. 510

R. G. Heitz, C. F. Oldershaw, W. E. Brown und R. D. Barnard, *Die Gewinnung von Äthan aus Naturgas durch Tieftemperaturverfahren*. Vff. beschreiben eine halbtechn. Anlage zur Herst. von 99%ig. Äthan (I) aus einem Naturgas, das 28% I enthält. Die Entfernung von CO₂ durch Alkaliwäsche in Türmen sowie die Entfernung des W. durch Ausfrieren u. Überleiten über Al₂O₃-Hydrat-Gel u. CaC₂ werden beschrieben. Vor der Entfernung des W. darf wegen der Gefahr der Bldg. krist. Hydrate die Temp. von 23° nicht unterschritten werden. Bei den techn. Einzelheiten wird u. a. eine elektr. Standardmessung für Flüssig-I beschrieben. Sie beruht darauf, daß ein partiell in fl. Phase untergetauchter Widerstandsdraht in der Gasphase eine andere Temp. annimmt als in der fl. Phase u. deshalb einen mit der Höhe der Fl. veränderlichen Widerstand hat. Des Weiteren werden Dosierungseinrichtungen, Wärmeaustauscher, Destillationskolonnen, Tieftemperaturisolation u. Instrumentation besprochen. (Ind. Engng. Chem. 41, 1540—1543. Juli 1949. Pittsburg, Calif., Dow Chem. Comp.)

GERHARD GÜNTHER. 510

A. R. Keast, *Primäre Fettalkoholsulfate*. Allg. Beschreibung der Herst. u. Eigg. der Fettalkoholsulfate, z. B. *Na-Laurylsulfat*. Hinweis auf die Verwendung der Alkylsulfate in der Textilindustrie, Kosmetik, Pharmazie, als Mittel gegen das Beschlagen von Glasflächen mit Feuchtigkeit, zur Reinigung u. in der Schädlingsbekämpfung. (Perfum. essent. Oil Rec. 41, 223—26. Juni 1950.)

FREYTAG. 590

M. Singer, *Die Fabrikation der Weinsäure*. Theoret. Grundlagen der Weinsäureerzeugung. Eingehende Beschreibung der prakt. Weinsäureerzeugung aus Rohweinstein durch Überführen in das Ca-Tatrat, Zerlegung mit H₂SO₄, Konz. im Vakuum u. Reinigung durch Umkristallisierung. Analyt. Unters. des Rohweinsteins. Weinsäuregewinnung aus Weinhefe u. Tresteren. (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75, 483—87. 26/10.; 505—06. 9/11. 1949. Bukarest.)

ROTTER. 850

James A. Lee, *Cyanwasserstoffherstellung*. Beschreibung einer Anlage zur direkten Synth. von HCN auf Basis Erdgas durch gemeinsame katalyt. Dehydrierung von Methan u. Ammoniak durch Luft. (Chem. Engng. chem. metallurg. Engng. 56, 134—36. Febr. 1949.)

DANNENBAUM. 890

Edwin R. Littmann und J. R. M. Klotz, *Die Farbe von destillierten Naphthensäuren*. Vff. führten Unterss. zur Feststellung der Ursache der Farbe handelsüblicher Naphthensäuren durch. Durch Fraktionierung kann die Farbe nicht beseitigt werden. Durch Entfernung der unverseifbaren Anteile wurde bewiesen, daß diese nicht die wesentlichen Farbträger sind. Die niedrigen Bromzahlen der Fraktionen deuten an, daß die Farbe auch nicht auf das Vorhandensein ungesätt. Verbb. zurückgeführt werden kann. Hingegen konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die Farbe in der Struktur der Säuren selbst begründet liegt oder daß bei der Dest. der Säuren Neubldg. farbiger Substanzen durch Crackungsvorgänge eintritt. (Ind. Engng. Chem. 41, 1462—65. Juli 1949. New York, N. Y., Stanco Distributors Inc.)

GERHARD GÜNTHER. 1900

Standard Oil Development Co. und Alexis Voorhies jr., V. St. A., *Synthetische Herstellung von Kohlenwasserstoffen* aus CO u. H₂ in Ggw. eines Katalysators aus Fe, Ni oder Co, der Aktivierungsmittel, wie die Oxyde des Na, K, Cr, Zn, Al oder Mg, enthält. Weitere Aktivierungsmittel sind die Salze u. Hydroxyde von K, Na u. Li, bes. ist KF genannt. — Die Synth. wird mit einem nicht akt. Katalysator in Ggw. von zusätzlichem W. unter allmählichem Zusatz des Aktivierungsmittels begonnen. Temp. 300—400°. Man spritzt in Zeitabständen eine 0,1%ig. KF-Lsg. ein, bis etwa 1% KF, auf die Katalysatormenge berechnet, vorhanden ist. (F. P. 955 939 vom 24/11. 1947, ausg. 20/1. 1950. A. Prior. 29/11. 1946.)

M. F. MÜLLER. 510

E. I. du Pont de Nemours & Co., übert. von: William F. Gresham, Wilmington, Del., V. St. A., *Propylenglykolmono- und -diacetat* erhält man durch Oxydation von Propylen in Essigsäure mit O₂, Luft oder O₂-haltigen Gasen bei 100—350°, vorzugsweise 140—170° u. 400—1500 lbs./sq.in., zweckmäßig 800—900 lbs./sq.in., in Ggw. von Mischkatalysatoren aus Erdalkali- u. Schwermetallacetaten (Pb u. Fe). — Beispiel: Eine Mischung aus 70 Vol.-% (404 g) Propylen u. 30 Vol.-% Luft wird durch einen mit Ta ausgekleideten Turmkonverter, der 500 g Essigsäure mit 0,1% Pb-Acetat, 0,05% CaCO₃ u. je 0,1% Proponaldehyd u. Methyläthylketon (als Initiator) enthält, geleitet, wobei die Temp. 150 bis 160° u. der Druck 830—900 lbs./sq.in. beträgt. Es werden 83,7 g Propylenglykolacetate erhalten, Kp.₄₋₅ 62°. — Weitere Beispiele. (A. P. 2 497 408 vom 13/11. 1947, ausg. 14/2. 1950.)

KRAUSS. 570

Chemical Developments of Canada Ltd., Toronto, Ontario, Can., übert. von: Karl Smeykal, Leuna, Deutschland, *Herstellung von organischen Schwefelverbindungen* durch Umsetzung eines aliph. Sulfochlorids mit einem prim. oder sek. Alkylamin, welches im Alkylrest mit einer Sulfonsäure- oder Carboxylgruppe substituiert ist. Das

Sulfochlorid wird erhalten, durch Einw. von Cl₂ u. SO₂ auf aliph. KW-stoffe oder deren Halogenierungsprodukte. Vgl. DRP. 728 223; C. 1943. I. 1112 u. DRP. 715 846; C. 1942. I. 2201. (Can. P. 466 527 vom 26/4. 1940, ausg. 11/7. 1950. D. Priorr. 16/9. u. 18/11. 1938.)

M. F. MÜLLER. 600

Standard Oil Development Co., V. St. A. (Erfinder: John J. Owen), *Synthetische Herstellung von Aldehyden und sekundären Alkoholen* durch Rk. von Olefinen mit CO u. H₂ in Ggw. eines Katalysators, bestehend aus Eisen auf einem inerten Trägermaterial. In der ersten Stufe des Verf. entstehen zunächst Aldehyde u. in der folgenden Stufe werden diese zu den entsprechenden sek. Alkoholen katalyt. hydriert. — Der Synthesekatalysator besteht z. B. aus 20–40 (%) Fe, 0,3–3,0 Cu, 50–75 Kieselgur u. 0,05–1,0 K₂CO₃. — Diisobutylen wird bei 135° mit CO u. H₂ bei 210 at Druck umgesetzt. Das erhaltene Prod. hat die Konstanten: Carbonylzahl 257, Hydroxylzahl 41, VZ. 13 u. SZ. 0,7. Es wird mit Ni auf einem Träger bei 177° u. 189 at Druck hydriert. Das Hydrierungsprod. hat die Hydroxylzahl 186, Carbonylzahl 1, VZ. 32 u. SZ. 0,2. (F. P. 962 947 vom 8/3. 1948, ausg. 23/6. 1950. A. Prior. 9/5. 1947.)

M. F. MÜLLER. 650

Allied Chemical & Dye Corp., New York, übert. von: John A. Crowder, Mearl A. Kise und Glenn A. Nesty, Syracuse, N. Y., V. St. A., *Herstellung von ungesättigten Ozimen* durch Rk. des Additionsprod. eines Olefins, welches mindestens 4 C-Atome u. einen KW-stoffrest der Gruppierung —CH=C=CH— enthält, einerseits u. Nitrosylbromid oder Nitrosylchlorid andererseits, mit einem Salz einer organ. Säure bei 50–100° unter wasserfreien Bedingungen in einem indifferenten organ. hydroxylgruppenfreien Lösungsm. (I). — Das Additionsprod. von Isobuten u. Nitrosylchlorid wird mit NH₄-Acetat in Ggw. von I bei 95° in wasserfreiem Medium umgesetzt. Danach wird mit NH₃ neutralisiert u. das Reaktionsgemisch erhitzt, um das gebildete NH₄-Acetat zum Schmelzen zu bringen u. von der verbleibenden Lsg. des *Methacroleins* zu trennen. (Can. P. 466 945 vom 29/11. 1943, ausg. 1/8. 1950. A. Prior. 19/2. 1943.)

M. F. MÜLLER. 660

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, übert. von: Seaver A. Ballard, Bradford P. Geyer und Robert H. Mortimer, V. St. A., *Herstellung von β-Acyloxyaldehyden* durch Umsetzung einer Carbonsäure mit einem α,β-ungesätt. Aldehyd, z. B. von Ameisen- oder Essigsäure mit Acrolein, Crotonaldehyd oder Propargylaldehyd bei 50–160°. Die Rk. findet in Ggw. von Katalysatoren statt, z. B. von Mineralsäuren, wie HCl, H₃PO₄, H₂SO₄, HJ, oder sauren mineralischen Salzen, z. B. NaHSO₄, NaH₂PO₄, ZnCl₂, FeCl₃, Na-Acetat, sowie von organ. Säuren, z. B. Sulfonsäuren oder halogenierten aliph. Säuren. — 3–6 Mol Eisessig werden mit 1 Mol Acrolein 4–8 Stdn. bei 100–125° erhitzt. Es entsteht *β-Acetoxypropionaldehyd*. — Durch katalyt. Oxydation werden die Aldehyde in die Carbonsäuren übergeführt, z. B. wird *β-Acetoxypropionaldehyd* übergeführt in *β-Acetoxypropionsäure* CH₃·COO·CH₂·CH₂·COOH. Als Oxydationskatalysator dienen z. B. die Co-Salze von β-Diketonen, z. B. Co-Acetylacetonat. Andere Diketone sind 2,4-Hexandion, 2,4-Heptandion, 1-Cyclohexyl-2,4-hexandion, 2,4-Octandion, 2-Methyl-3,5-hexandion. Die Oxydation wird mit O₂-haltigen Gasen ausgeführt. Oxydationstemp. 60°. — Durch pyrolyt. Zers. der *β-Acetoxypropionsäure* bei 186° entstehen Acrylsäure u. Essigsäure. — Auf diesem Wege gelangt man unter Vermeidung einer Polymerisation von Acrolein zu Acrylsäure. Die mit dem Acrolein als Ausgangsstoff gebundene Essigsäure wird danach bei der pyrolyt. Zers. wiedergewonnen. Dasselbe gelingt auch mit den übrigen Ausgangs-carbonsäuren. — Die *β-Acyloxyaldehyde* lassen sich auch katalyt. hydrieren unter Bldg. der *Acyloxyalkohole*, welche beim Verseifen die freien Alkohole liefern. Danach erhält man z. B. das *3-Acetoxypropanol* u. durch Verseifung das *1,3-Propan-diol*. (F. P. 962 142 vom 16/2. 1948, ausg. 1/6. 1950. A. Priorr. 15/2. u. 26/4. 1947.)

M. F. MÜLLER. 690

Comp. Nationale de Matières Colorantes et Manufactures de Produits Chimiques du Nord Réunies, Etablissements Kuhlmann, Frankreich, *Herstellung von Trimethylolacetaldehyd (Pentaerythrose)* durch Kondensation von Acetaldehyd mit Formol in Ggw. von Erdalkalibasen, wie CaO oder BaO, oder MgO bei 40–80°. (F. P. 962 381 vom 21/12. 1940, ausg. 8/6. 1950.)

M. F. MÜLLER. 690

Allied Chemical & Dye Corp., übert. von: Everett E. Gilbert, New York, und Harold Weinberger, Brooklyn, N. Y., V. St. A., *Cu- und Zn-Nitrodithioacetate* erhält man durch Umsetzen von Nitromethan, Nitroäthan, 1-Nitropropan u. 2-Nitropropan mit CS₂ in einem aliph. Alkohol mit nicht mehr als 3 C-Atomen in Ggw. von wss. KOH u. anschließend durch Zugabe eines in W. lösl. Cu- oder Zn-Salzes. — Beispiel: 30 (Teile) Nitromethan u. 45 CS₂ löst man in 80 Methanol, fügt in 30 Min. unter Rühren 60 wss. KOH (30%ig.) zu, läßt die Temp. nicht über 20° steigen u. gibt nach weiteren 30 Min. 90 wss. ZnSO₄ (20%ig.) innerhalb 30 Min. bei Raumtemp. zu, läßt noch 30 Min. stehen u. filtriert das ausgeschiedene Zn-Nitrodithioacetat ab; Ausbeute 68%. Weiter können hergestellt

werden: Cu- oder Zn-Nitromethylthioacetat; -Nitroäthylthioacetat oder -Nitrodimethylthioacetat. (A. P. 2 495 322 vom 26/10. 1946, ausg. 24/1. 1950.) KRAUSS. 810

American Cyanamid Co., New York, übert. von: Jack T. Thurston, Riverside, Conn., und John M. Grim, Pittsburgh, Pa., V. St. A., Herstellung von α -Naphthylmethylestern von aliphatischen Oxy-carbonsäuren, z. B. von α -Oxyisobuttersäure oder Milchsäure. (C.n. P. 466 949 vom 14/12. 1942, ausg. 1/8. 1950. A. Prior. 22/12. 1941.) M. F. MÜLLER. 850

B. F. Goodrich Co., New York, N. Y., übert. von: Thomas L. Gresham und Forrest Wh. Shaver, Akron, O., V. St. A., Herstellung von β -Thiocarbonsäuren durch Rk. eines wasserlös. gesätt. aliphat. β -Lactons mit einem Mercaptan bei 0–50°. — Aus β -Propiolacton u. tert. Butylmercaptan in wss. alkal. Lsg. bei 0–50° entsteht β -tert.-Butylthiopropionsäure u. mit Thiophenol die β -Thiophenoxypropionsäure. (Can. P. 466 690 vom 12/8. 1946, ausg. 18/7. 1950.) M. F. MÜLLER. 850

Sharples Chemicals Inc., Philadelphia, Pa., übert. von: Correl N. Robinson jr., Trenton, und John F. Olin, Grosse Ile, Mich., V. St. A., Herstellung aliphatischer Polyamine (Diamine) durch Einw. eines Aminierungsmittels, wie NH₃ oder prim. aliphat. Amine, auf α , β -ungesätt. aliphat. Aldehyde oder Ketone, die bis zu 6 C-Atome enthalten können, in Ggw. von H₂ u. eines Hydrierungskatalysators, wobei die Carbonylverb. derart in das Reaktionsgefäß, in dem sich das Aminierungsmittel unter H₂-Druck in Ggw. eines Hydrierungskatalysators befindet, eingetragen wird, daß Zufuhr u. Umsatzgeschwindigkeit miteinander Schritt halten. Das Aminierungsmittel soll bei den Reaktionstemp. von 50 bis 200° durch den H₂-Druck in fl. Phase gehalten bleiben. (Can. P. 466 037 vom 27/1. 1945, ausg. 20/6. 1950. A. Prior. 5/5. 1944.) GANZLIN. 910

Günther Kubiczek, Wien, Österreich, Herstellung von Trimethyl-(β -jodäthyl)-ammoniumjodid, dad. gek., daß — 1. man auf Salze des Trimethyl-(β -chloräthyl)-ammoniumhydroxyds eine Jodionen liefernde Verb. unter Erwärmen einwirken läßt; — 2. Trimethyl-(β -chloräthyl)-ammoniumchlorid (I) mit lösl. Jodsalzen in entsprechenden Lösungsmitteln umgesetzt wird. — Man vermischt eine wss. Lsg. von 158 (g) I mit einer wss. Lsg. von 334 KJ u. erhitzt 10 Stdn. unter Sieden. Beim Abkühlen scheidet sich das Trimethyl-(β -jodäthyl)-ammoniumjodid ab. (Oe. P. 165 079 vom 7/9. 1948, ausg. 10/1. 1950.) M. F. MÜLLER. 910

Allgemeene Kunstzijde Unie N. V., Arnhem, Holland, Herstellung aliphatischer, endständiger Aminopolymethylencarbonsäureamide mit mehr als 5 C-Atomen aus n. Dicarbonsäurediamiden, gegebenenfalls im NH₃-Strom u. in Ggw. von W. abspaltenden Katalysatoren, dad. gek., daß die Erhitzung so lange erfolgt, bis die Hälfte der möglichen Wassermenge oder etwas mehr gebildet ist, wonach das entstandene Mononitrilcarbonsäureamid katalyt. hydriert wird. — Man erhitzt z. B. 1440 (g) Adipinsäurediamid mit 15 Borphosphat im NH₃-Strom solange auf 280–325°, bis 198 W. (11 Mol.) abdest. sind u. dest. den Rückstand unter red. Druck. Bei Kp., 203° geht Mononitriladipinsäureamid (N=C—(CH₂)₄—CO·NH₂) als farblose Fl. über, die zu einer weißen kristall. M. erstarrt, F. 64/65° (Ausbeute 67%). 100 (Gewichtsteile) des Nitrils werden mit 10 eines auf Infusorien niedergeschlagenen 10%ig. Co-Katalysators, 50 fl. NH₃ u. 50 Dioxan im Autoklaven mit H₂ von 130 at zusammengebracht u. auf 125° erhitzt. Nach Aufnahme der erforderlichen H-Menge wird nach Abkühlen filtriert u. im Vakuum fraktioniert. Bei Kp., 159–161° geht ϵ -Aminocapronsäureamid als klare, ölige Fl. über, die bald krist. (Ausbeute 80%). — Es kann auch in einem einzigen Reaktionsgang bei entsprechender Temperaturregelung von den freien Dicarbonsäuren ausgegangen werden. (Oe. P. 164 476 vom 23/7. 1946, ausg. 10/11. 1949. Holl. Prior. 13/11. 1945.) GANZLIN. 940

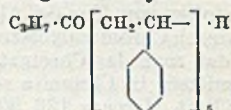
Sulphite Products Corp., Appleton, Wis., übert. von: Irwin A. Pearl, V. St. A., Herstellung von nicht polymerisiertem Vanillylalkohol u. anderen nicht polymerisierten Alkoholen durch Behandlung von Vanillin oder Syringaldehyd, Salicylaldehyd, o-Vanillin oder p-Dimethylaminobenzaldehyd mit überschüssigem kaust. Alkali in Ggw. einer geringen Menge Formaldehyd u. eines Ag-Katalysators. Es wird dabei soviel W. zugesetzt, daß die lösl. Reaktionsteilnehmer gelöst sind. (Can. P. 466 881 vom 7/3. 1945, ausg. 25/7. 1950. A. Prior. 17/5. 1944.) M. F. MÜLLER. 1020

Emilien Viel, Frankreich, Herstellung von Jodderivaten von aromatischen Sulfonsäureamiden. — p-Toluolsulfonsäureamid wird in wss. KOH gelöst u. dazu wird Jod in kleinen Mengen unter Kühlung gegeben. $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{·NH}_2 + 2 \text{KOH} + 2 \text{J} = \text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{·SO}_2\text{·N} \begin{matrix} \text{K} \\ \text{J} \end{matrix} + \text{KJ} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Um das Jod in den Benzolkern einzuführen, findet die Einw. des Jods in Ggw. eines Oxydationsmittels, z. B. von Jodsäure oder eines Jodats in saurem Medium, statt. Dabei entsteht die Verb. $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{·SO}_2\text{·NH}_2 \begin{matrix} \text{J} \\ \text{SO}_2\text{·NH}_2 \end{matrix}$ oder ausgehend

vom Aminobenzolsulfonamid die Verb. $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{J}}{\text{SO}_2-\text{NH}_2}$. Bei Vergrößerung der angewandten Jodmenge können auch Dijodide entstehen. (F. P. 957 036 vom 27/2. 1943, ausg. 10/2. 1950.)
M. F. MÜLLER. 1040

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, und **Elwood L Derr** und **John C. Illman**, V. St. A., *Veresterung von organischen Säuren mit Allylalkohol* oder ähnlichen Alkoholen, wie Methallylalkohol oder Crotylalkohol in Ggw. von Äthern dieser Alkohole, z. B. Di-allyläther. Man verwendet dazu beliebige organ. Säuren oder deren Anhydride. — Als Beispiel ist der *Phthalsäurediallylester* genannt. (F. P. 962 643 vom 4/3. 1948, ausg. 15/6. 1950. A. Prior. 4/3. 1947.)
M. F. MÜLLER. 1120

United States Rubber Co. und **Elbert C. Ladd**, V. St. A., *Herstellung von Ketonen* durch Umsetzung einer aromat. Vinylverb. mit einem Aldehyd, z. B. n- oder sek. aliph., cyaloaliphat. oder araliphat. Aldehyd, z. B. Acet-, Propion-, Butyr-, Isobuty-, Heptaldehyd, Cyclopentanal, Cyclohexanal, Phenylacetaldehyd. — Geeignete Vinylverbb. sind Styrol, p-Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, p-Chlorstyrol, Vinylanisol. — Als Katalysator dienen Persauerstoffverbb., z. B. Peroxyde, Persulfate, Perborate, Percarbonate, Hydrazinderiv., Tetraalkylbleiverbindungen. — Aus Styrol, n-Butyraldehyd u. Dibenzoylperoxyd entsteht eine Verb. der nebenst. Formel. (F. P. 960 215 vom 28/1. 1947, ausg. 13/4. 1950. A. Prior. 13/3. 1947.)
M. F. MÜLLER. 1460



X. Färberei. Organische Farbstoffe.

Otto Weber, *Levogen WW*. Einleitend wird ein kurzer Überblick über bisher gebräuchliche Verff. zur Verbesserung der Echtheitseigg. substantiver Färbungen gegeben. Anschließend geht Vf. auf ein neues kationakt. Textilhilfsmittel zur Nachbehandlung direkter Färbungen ein, dessen Eigg., Anwendungsmöglichkeiten u. Vorzüge ausführlich geschildert werden. Das neue Hilfsmittel wird von den Farbenfabriken **BAYER-LEVERKUSEN** hergestellt u. ist unter der Bezeichnung *Levogen WW* im Handel. (Melliand Textilber. 31. 494—96. Juli 1950.)
P. ECKERT. 7006

—, *Egalisiermittel für die Küpensäurefärberei*. Inhaltlich ident. mit der C. 1950. II. 2123 referierten Arbeit. (Text. Recorder 68. 94. Aug. 1950.)
P. ECKERT. 7006

—, *Neue Karten für Farbstoffe und Hilfsmittel*. **SANDOZ: Artisil Direct Blue BSQ conc.** gibt klare blaue Töne auf Acetat u. Nylon. Mit *Artisil Direct Yellow 2 GN* gibt es schöne Grüntöne. Die Echtheit gegen Wäsche u. Schweiß ist gut. Das Prod. sublimiert beim Dämpfen nicht. — *Alizarine Chrome Gray BS* eignet sich bes. zur Kombination mit *Chromosol Yellow GD* u. gibt Färbungen, die gegen alkal. Walke, Dekatur, Carbonisieren u. Schwefeln sehr beständig sind. — *Sulphonine Yellow CSR* ist ein saurer Farbstoff, speziell zum Färben loser Wolle. Die Echtheitseigg. sind ziemlich gut bis gut. — *Azo-Rubinole 2 GA*, *Xylene Light Yellow 2 G* u. *Alizarine Light Blue FPA* sind sehr gut zusammen verwendbar; sie geben auf Wollstück u. Wirkwaren sehr egale Töne. — In Karte Nr. 912 zeigt **SANDOZ LTD.** Farbstoffe, deren Lichtechtheit nicht durch die Knitterfestbehandlung leidet, so *Lumicrease L*, *-Blue GL* u. *Sky Blue 4 GL*. Um das Ausbluten in die Knitterfestflotte zu verhindern, kann *Cuprofix S* zugesetzt werden. — **CLAYTON ANILINE COMPANY LTD.:** *Chlorantine Fast Navy Blue BLL* zeichnet sich durch seine hervorragende Lichtechtheit aus. Die Waschechtheit kann durch Nachbehandlung mit *Lyofix SB conc.* erheblich verbessert werden. — In Karte Nr. 148 wird die Echtheit aller Chromfarbstoffe auf Wolle gemäß den Richtlinien des **FASTNESS COMMITTEE OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS** festgelegt. „**FRANCOCOLOR**“ (**ALLIED COLLOIDS (BRADFORD) LTD.** bemustern ihre sauren Wollfarbstoffe. — **CRODA LTD.:** *Cithrol EL* ist ein nicht ionisierter Emulgator für Öle, Wachse u. Druckverdickungen. Er ist kalkfest u. widersteht oxydierenden Agentien. *Cithrol O*, ein nicht ionisiertes Suspensionsmittel, eignet sich bes. zur Emulsion von Wachsen u. Harzen. *Cithrol SG* ist ein nicht ionisiertes oberflächenakt. Mittel zur Verbesserung des Griffs. *Cithrol OE* ist ein nicht ionisiertes Reinigungsmittel für Rohwolle, Wolle, Kunstseide usw. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 680. 1/6. 1950.)
FRIEDEMANN. 7020

—, *Neuer Naphtholfarbstoff*. Ein neuer „**AS-EL**“ genannter Naphtholfarbstoff wird von der **HILTON-DAVIS CHEMICAL COMP., CINCINNATI (OHIO)** auf den Markt gebracht. Die roten u. scharlachroten Färbungen besitzen starke Brillanz, ausgezeichnete Lichtechtheit u. sind gegen Cl u. Peroxyd beständig. (Chem. Industrie 2. 419. Aug. 1950.)
P. ECKERT. 7020

—, *Die Verwendung von Blauholz für Wolle.* Das frisch gefällte Holz wird entweder in offenen Gefäßen mit kochendem W. oder unter Druck ausgeleugt. Blauholz ist ein typ. Beizenfarbstoff. Durch Verwendung verschied. Metalle (Cr, Fe, Al, Sn, Cu) lassen sich verschied. Farbtöne erzielen. Für das Färben der Wolle findet heute nur noch Cr Anwendung. Angeführt werden die verschied. Färbvorschriften. (Text. Manufacturer 76. 351. Juli 1950.) P. ECKERT. 7020

Alfred Carpenter, *Fortschritte in der Wollfärberei über die Erzielung einer gleichmäßigen Anfärbung.* Prakt. Hinweise. (Text. Recorder 68. 73—74. Aug. 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Herabsetzung der Färbedauer. p_H-Kontrolle von Säure und Chrom-Färbebädern.* Mit Hilfe der p_H-Kontrolle der Säure u. Chrom-Färbebäder kann man beim Färben von loser Wolle in Druckapparaten in kürzerer Zeit als bisher sehr gute Ergebnisse erhalten u. die Produktion wesentlich erhöhen. Beim Färben nach dem n. Metachromverf. wird die Wolle geschädigt, wenn man die Erhöhung des p_H-Wertes nicht durch Zusatz von Essigsäure oder durch Ersatz des (NH₄)₂SO₄ durch NH₄H₂PO₄ verhindert. Es werden Vorschläge zum Färben mit Metachromfarben gemacht. Um ein Einbadfärben mit Farbstoffen vom Typ des Alizarinblau OCRA zu ermöglichen, ersetzt man die Metachrombeize durch Chromosalzbeize. Eine Meth., um die Chromlackbildg. herabzusetzen, besteht darin, daß man das Chromat u. Bichromat in den Chrombädern durch Zusatz von Reduktionsmitteln in Chromisa ze überführt u. dieses Bad unter Zusatz von Na-Oxalat benutzt. (Text. Mercury 122. 904—05. 2/6. 1950.) FRANZ. 7020

G. H. Lister, *Neues Licht auf die p_H-Kontrolle von Säure- und Chromfarbstoffbädern.* Zur Vermeidung von Wollschäden beim gewöhnlichen Metachromverf. empfiehlt es sich zur Steuerung des p_H-Wertes der Flotte etwas Essigsäure, Ammoniumsulfat oder Monoammoniumphosphat zuzusetzen. Die günstigsten Affinitätsverhältnisse für Metachromfarbstoffe liegen bei 80°. In Ggw. von Metachrombeizen wird die Affinität erhöht, so daß schon bei niedrigeren Temp. gefärbt werden kann. Eine genaue Arbeitsvorschrift zum Färben wird angegeben. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 567. 5/5. 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Forschung auf dem Gebiet des Hut- und Filzfärbens.* Vortrag. Besprochen wird das Gleichmäßigfärben von Filzen, das Färben von übercarbonisierter Wolle sowie der Einfl. des Säuregeh. der Flotte auf den ungleichmäßigen Ausfall der Färbung. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 564. 5/5. 1950.) P. ECKERT. 7020

R. A. McFarlane, *Ungleichmäßigkeit bei Viscoseseidgeweben.* Unegales Färben kann liegen an: unzureichender Entschwefelung, Mischung verschied. Herstellungspartien, Verweben dicker u. dünner Fäden, Reibung u. Fl., Fehlern beim Spulen oder Weben. Beim Färben können Fehler entstehen durch zu langes Färben, Schwächung der Faser durch gewisse Küpenfarbstoffe u. anderes. Fehler an den Färbemaschinen u. bei der Arbeit können Streifigkeit von Stückware verursachen. Fehler an den Druckwalzen u. falsches Dämpfen können Fehler an Druckware bewirken. (Dyer Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 751. 16/6. 1950.) FRIEDEMANN. 7020

—, *Färben und Appretieren von Viscose, Acetat, Kupferammonkunkunsteide, Nylon und anderen Kunstseidfasern.* Acetatseide wird ganz überwiegend mit dispergierten Acetatfarbstoffen gefärbt. Auf die Empfindlichkeit des Acetats gegen kochende Seifenlsgg. u. Alkali ist zu achten. Geeignet für echtere Färbungen sind Naphtholfarbstoffe, wobei man mit Naphthol u. Base in einem, schwach alkal., Badefärbt. Färbetemp.: 75—80°. Klare u. echte Töne können mit sauren Farbstoffen erhalten werden, wenn ein Faserqueilmittel zugesetzt wird. Man kann auch sauer in einer mit Essigsäure, Ameisensäure oder H₂SO₄ beschickten Flotte bei 52° färben. Bei der Verwendung von Küpenfarbstoffen wird n. verköpft u. das NaOH durch Zusatz von NaHCO₃ unschädlich gemacht. Nach einer anderen Meth. werden — bes. indigoide — Küpenfarbstoffe als freie Leukoverbb. in schwach saurem oder neutralem Bad gefärbt. Auch ein Zusatz von Thiocyanat zur Flotte hat sich bewährt. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 768—69. 16/6. 1950.) FRIEDEMANN. 7020

—, *Die färberischen Eigenschaften des Nylongarns.* Für das färber. Verh. des Nylongarns („66“ Nylon) werden unter gleichen färber. Bedingungen drei auf der Struktur der Faser beruhende Faktoren angeführt: Der Geh. an Aminoendgruppen, der Grad der Orientierung sowie das Verhältnis der geordneten Bereiche zu den nicht geordneten. Nähere Einzelheiten hierüber werden angegeben. (Text. Mercury Arg's 123. 71—73. 14/7. 1950.) P. ECKERT. 7020

Werner Steger, *Neuere Erfahrungen in der Damenstrumpffärberei.* (Vgl. C. 1:50. II. 1879.) Unter Angabe geeigneter Färbvorschriften wird das Färben von Strümpfen aus Nylon u. Perlon bzw. von Strümpfen, bei denen außer anderen Fasern auch Nylon oder Perlon mitverarbeitet wurden, besprochen. (Dtsch. Textilgewerbe 52. 429—30. 5/8. 1950.) P. ECKERT. 7020

—, *Verwendung von Pflanzenschleimen im Film- und Handblockdruck.* Im Zeugdruck verwendet man meist Verdickungen aus *Locust-Bohne (Ceretonia Silique)* u. *Tragantgummi (Astragalus verus)*. Die Prodd. werden in kaltem W. angesetzt u. dann gekocht. Im Filmdruck verwendet man u. a. Küpenfarbstoffe, stabilisierte Azofarbstoffe u. Indigsole. Die Verwendung dieser Farbstoffklassen wird im einzelnen besprochen. Auch bei den Chrombeizenfarbstoffen verwendet man Tragant, Locustbohne u. *British Gum*. Celluloseacetatfarbstoffe können mit allen Verdickungen verarbeitet werden; dasselbe gilt von den direkten u. sauren Farbstoffen, die nach dem Harnstoffverf. gedruckt werden. Für den Hand-Blockdruck gilt im wesentlichen das gleiche. Auf Nylon druckt man vorteilhaft mit Tragantgummi. Die Pflanzenschleime haben den Vorzug Pigmente gut zu suspendieren u. dem Gewebe einen weichen Griff zu verleihen. (Text. Recorder. 67. 85—87. Mai 1950.) FRIEDEMANN. 7022

—, *Die Ursachen und die Verhütung von Fehlern beim Textildruck.* Besprochen werden der Einfl. der Warenbreite auf den Ausfall des Druckes, Fehler, die infolge einer Übermercerisation entstehen, der Einfl. der Druckwalzen u. deren Gravierung, der Einfl. des Dampfes, bes. die dabei auftretenden Verschmutzungen u. deren Ursachen, das Auslaufen der Färbung sowie Fehler, die beim Filmdruck entstehen. Schließlich wird noch auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die beim Bedrucken von Textilien aus Kunstseide auftreten. (Text. Recorder 68. Nr. 808. 72—74. Juli 1950.) P. ECKERT. 7022

I. R. Geigy Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von wasserlöslichen Hilfsmitteln für die Textilindustrie durch Rk. von organ. Sulfonsäureverbb., welche gerbende Eig. besitzen, mit quaternären Ammoniumverbb., welche höhermol. aliph. oder cycloaliph. Reste enthalten. Geeignete Ausgangssulfonsäureverbb. sind z. B. die Kondensationsprod. von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd, von Phenol- oder Naphtholsulfonsäuren mit Formaldehyd, sowie die Kondensationsprod. von Dioxydiarylsulfonen, welche ganz, teilweise oder nicht sulfoniert sind, mit Formaldehyd. — Zur Rk. geeignete quaternäre Ammoniumverbb. sind z. B. Phenyl-octadecyldimethylammoniummethylsulfat, Trimethylcetylammiumbromid, Diisopropylbenzyltrimethylammoniumbromid, Dodecylpyridiniumsulfat, Dodecylloxymethylpyridiniumchlorid, Dodecylphenyl- α -trimethylammoniummethylsulfat, 4-Stearylaminophenyltrimethylammoniummethylsulfat, Stearylaminöthyltrimethylammoniummethylsulfat. — 20 (Teile) Phenylstearyl-dimethylammoniummethylsulfat werden bei 45—50° in 1600 W. gelöst u. dazu wird eine wss. Lsg. eines fl. Gerbstoffes in Form des Kondensationsprod. von Kresolsulfonsäure, Harnstoff u. Formaldehyd gegeben. Das Reaktionsprod. wird mit NaCl ausgesalzen u. abgetrennt. Man erhält ein braungelbes Pulver, welches in W. in Ggw. von NaOH klar lösl. ist. — Das Kondensationsprod. von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd wird in eine Lsg. von Phenylstearyl-dimethylammoniummethylsulfat in W. bei 50—60° eingerührt. Man erhält eine visceose homogene Lösung. — Die erhaltenen Prodd. dienen bes. als Färbereihilfsmittel. (F. P. 962 786 vom 16/8. 1945, ausg. 20/6. 1950. Schwz. Prior. 4/7. 1944.) M. F. MÜLLER 7007

Colin John Healey, Bideford, North Devon, England, Echte Färbungen auf Cellulose-textilien. Man behandelt das Gut, z. B. ein Baumwollgewebe, in einem Bade bestehend aus Cuprammonium, einer fein verteilten festen, gefärbten Substanz, z. B. Cu-Phthalocyanin u. einem Dispergiermittel, z. B. ligninsulfonsaurem Na, entfernt das Gut aus dem Bade, bevor seine inneren Teile gelöst sind, u. trocknet. (Can. P. 465 931 vom 9/8. 1946, ausg. 20/6. 1950.) HOPPE. 7021

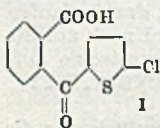
Ciba Akt.-Ges., Schweiz, Herstellung von Küpenfarbstoffen aus Anthrachinonverbindungen. Anthrachinon (I)-Verbb., in denen a) eine SO₂H-Gruppe bzw. ein funktionelles Derivv. davon in der β -Position durch Behandeln mit einem Amin, das bes. mehr als eine Amidgruppe enthält, in eine Sulfonamidgruppe, deren N-Atom mit 2 Alkylresten verbunden ist, u. b) mindestens ein geeigneter, mit dem I-Radikal, bes. in der α -Position, verbundener Substituent, z. B. NO₂ oder Halogen, bes. eine Aminogruppe durch Umsetzen mit einem aliph., aromat. oder heterocycl. Carbonsäurehalogenid, in eine Carboxylamino-Gruppe umgewandelt worden ist, deren N-Atom direkt mit dem I-Radikal verbunden ist, werden als Küpenfarbstoffe für die verschiedensten Sorten Fasern verwendet. Es können damit u. a. Färbungen in Violett u. reinem Gelb hergestellt werden. In der umzuwandelnden I-Verb. können die SO₂H-Gruppe u. der andere Substituent mit verschied. Benzolkernen der I-Verb. verbunden sein. Die in dem Verf. a) angewandten Amine können getrennte oder auch unter Bldg. eines iso- oder heterocycl. Ringes miteinander verbundene Radikale enthalten; es können z. B. Piperidin oder Morpholin verwendet werden. — Zu einer Lsg. von 1 (Mol) 1-Nitroanthrachinon-6-sulfonsäurechlorid (aus 1-Nitroanthrachinon-6-sulfonsaurem Na u. PCl₅ oder POCl₃) in Aceton gibt man allmählich unter Rühren bei 0—5° 2 Dimethylamin, rührt das Gemisch noch 2 Stdn. bei 40°, kühlt ab, filtriert u. wäscht das Reaktionsprod. mit warmem W., A. u. Äther. Aus Bzl. hell-

gelbe Nadeln oder Tafeln, F. 271—272°. Durch Red. mit wss. Na-Sulphydratlsg. erhält man daraus *1-Aminoanthrachinon-6-sulfodimethylamid* (II) in Form roter Kristalle, aus Chlorbenzol F. 237—239°. — Man gibt 30 (Teile) p-Chlorbenzoesäurechlorid zu einer Suspension von 17 II in 900 trockenem Chlorbenzol, erhitzt die Mischung 3 Stdn. zum Sieden, kühlt ab, trocknet den in Form gelber Nadeln auskrist. Farbstoff u. wäscht ihn mit warmem Alkohol. Der Farbstoff färbt Baumwolle aus seiner rotbraunen Küpe grünlich. — Weitere Beispiele über Herst. von *1,4-Diaminoanthrachinon-6-sulfodimethylamid*, dunkelviolette Kristalle, F. 260°; *1-Aminoanthrachinon-6-sulfopiperidid*, rote Nadeln, aus Bz., F. 238—240°; *1-Aminoanthrachinon-6-sulfomorpholid*, rote Nadeln; *1-Aminoanthrachinon-6-sulfodiäthanolamid*, rote Nadeln, u. *Bis-[1-aminoanthrachinon-6-sulfo]piperazid* sowie deren Umsetzungsprod. mit verschie. Säurechloriden. (F. P. 957 707 vom 23/12. 1947, ausg. 23/2. 1950. Schwz. Priorr. 21/12. 1946 u. 10/12. 1947.)

ASMUS. 7059

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: Henry R. Lee und Viktor Weinmayr, Pitman, N. J., V. St. A., *o*-[5-Chlorthenoyl-(2)]-benzoesäure (I) erhält durch Kondensation von α -Chlorthiophen (II) mit Phthalsäureanhydrid (III) in Nitrobenzol in Ggw. von AlCl₃ bei Temp. über 50°, vorteilhaft 70—90°. Beispiel: 30 (Teile) AlCl₃ u. 15 III werden in 90 Nitrobenzol gelöst u. auf 75° erhitzt, dann fügt man in 15 Min. 12 II in 8 Nitrobenzol zu, wobei die Temp. auf 75—80° gehalten wird. Nach Beendigung der HCl-Entw. wird in W. gegossen, das Nitrobenzol durch Wasserdampfdest. entfernt u. das rohe I in 800, wenig NaOH enthaltendem W. gelöst, filtriert, mit HCl angesäuert, wobei 16,1 I (= 60,5%) erhalten werden, F. 128—130°, aus Bzl.-Gasolin F. 129—130°. Der Ringeschluß kann auch ohne Isolierung vorgenommen werden. *Zwischenprod.*, bes. für Farbstoff-Herstellung (A. P. 2 497 311 vom 22/1. 1947, ausg. 14/2. 1950.)

KRAUSS. 7059



XIa. Farben. Anstriche. Lacke. Naturharze.

G. Durup, *Normung der Farbenbezeichnungen*. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 171—77. Mai 1949. Paris, Coll. de France, Labor. de Physiol. des Sensations.) FRIEDEMANN. 7088

Giuseppe Finocchiaro, *Aluminiumpulver und -pasten*. Gewinnung, Zus., D., Teilchengröße, Schwimmfähigkeit, Farbton, Glanz. (Ind. Vernice 3. 86—89. Mai 1949.)

SCHEIFELE. 7090

Arturo Müller, *Weiteres über aluminiumhaltige Anstrichstoffe*. Im Gegensatz zu einer Behauptung von SALOMONE (vgl. Ind. Vernice 2. [1948.] 125) werden die ausgezeichnete Haltbarkeit u. korrosionsverhindernde Wrkg. von Anstrichen mit n. Aluminiumpulver festgestellt. (Ind. Vernice 3. 5—7. Jan. 1949.)

K. FABER. 7096

Colombo Salvi, *Das Schiefermehl in der Fabrikation von Lacken und verwandten Produkten*. Eigg. u. Merkmale bes. des ligur. Schiefermehls u. dessen Verwendung in Spachteln, Kitten, Rostschutzfarben. Rezepturen. (Ind. Vernice 3. 110—15. Juni 1949.)

SCHEIFELE. 7096

L. J. Lees, *Die Anwendung von Metallnaphthenaten als Trocknungsbeschleuniger*. Übersicht über Anwendung u. Rezeptur der Co-, Pb- u. Mn-Naphthenate. (Ind. Vernice 3. 56—59. März 1949.)

K. FABER. 7096

A. C. Zettlemoyer, George W. Lower und Ernest Gamble, *Kobalt nachliefernder Trockenstoff*. Rückgang in der Trockenfähigkeit, bes. bei Druckfarben mit Farblacken, wird durch Co-Borat vermieden, das lösl. Co in dem Maße nachliefert, wie dieses von dem Pigment adsorbiert wird, so daß die Konz. des gelösten Co u. damit die Trocknerwrkg. relativ konstant bleibt. Schwellenwert für konstante Wrkg. ca. 0,08% Co. Co-Stearat wirkt ähnlich wie Co-Borat, erfordert jedoch höhere Konzentrationen. (Ind. Engng. Chem. 41. 1501—04. Juli 1949.)

SCHEIFELE. 7096

Adolf Weihe, *Celluloseester als Lackrohstoffe*. (Vgl. C. 1949. II. 1132.) Geschichtlicher Überblick. Durch Variation der Veresterungsbedingungen u. durch Wahl des Cellulosestyps lassen sich nur hochviscose Cellulosenitrate erzielen; erst durch das Crackverf. im Rührautoklaven ist die Herst. von mittel- u. niedrigviscosen Typen möglich. (Farben, Lacke, Anstrichstoffe 3. 110—13. April 1949.)

SCHEIFELE. 7096

Don S. Bolley, *Synthetische trocknende Öle*. Literaturübersicht über die Entw. der synthet. trocknenden Öle; es werden beschrieben: dehydratisiertes Ricinusöl, Trienol, Maleinöle, synthet. trocknende Fett- u. Nichtfett-Öle sowie copolymerisierte trocknende Öle. Unter Anführung von 46 Literaturzitaten wird ihre Herst. u. Anwendung besprochen. (Ind. Engng. Chem. 41. 287—94. Febr. 1949. Brooklyn, N. Y., National Lead Co.)

ROTTER. 7096

D. H. Tullis, *Die Entwicklung der Streckmittel für Anstrichöle*. Zusammenstellung neuerer Erkenntnisse. (J. Inst. Petrol. 35. 31—41. Jan. 1949.) ROSENDAHL. 7096

Amerigo Poggi Pollini, *Anwendung des Oiticiaöls in Öllacken*. Verarbeitung von Oiticiaöl mit anderen Ölen, Harzestern u. Kunstharzen. Rezepturen. (Ind. Vernice 3. 146—48. Juli 1949. Milano, Ind. Vernice Italiane.) SCHEIFELE. 7096

Orlando Orlandi, *Einige Anwendungen des Tallöles für Anstrichstoffe*. Nach einer Übersicht über die Zus. des Tallöles u. seine chem. u. physikal. Eig. werden Arbeitsvorschriften zur Darst. von Estern des Tallöles mit Glycerin u. Pentaerythrit mitgeteilt u. die Methoden zur Analyse von Tallöl besprochen. (Ind. Vernice 3. 42—46. März 1949.) K. FABER. 7096

G. A. Christie, *Einige Betrachtungen über die Bewitterung von Anstrichen*. Anschließend an Verss. von C. F. KETTENRING, der den starken Einfl. des Taus auf die Filmkorrosion gezeigt hat, legt Vf. drei Serien von Aufstrichen der gleichen Anstrichfarbe aus: Die erste ununterbrochen, die zweite von 6—18 Uhr u. die dritte von 18—6 Uhr. Er kommt zu dem Ergebnis, daß der Taufall dann eine wichtige Rolle spielt, wenn die Zerstörung durch das Licht bereits begonnen hat. Sind allerfeinste Risse vorhanden, so dringt der Tau hier ein, während sie der Regen überbrückt. Schnellbewitterungsgeräte mit Kohlenbogenlampen müssen so eingestellt sein, daß schwarze Anstriche eine Temp. von mindestens 55° (130° F) erreichen, da sonst die Korrosion zu langsam erfolgt. (South African ind. Chemist 3. 62—64. April 1949.) WILBORN. 7106

A. V. Blom, *Korrosionsschützende Anstriche für metallische Unterwasserkonstruktionen*. Die Hauptursachen der Korrosion von Fe werden aufgezählt, die Korrosionswrkg. von Fall zu Fall erläutert u. wirksame, in der Praxis erprobte Methoden für die Entrostung angegeben. Vor dem Auftragen von Schutzanstrichen muß die Oberflächenbeschaffenheit der zu behandelnden Objekte einwandreies Haften gewährleisten. Anstriche, die fest haften, völlig undurchlässig für W. sowie nicht quellbar sind, enthalten Bitumen oder Vinylharze als Grundsubstanz. Guthaftende, aber in geringem Maße wasserundurchlässige Anstriche müssen antikorrosiv wirkende Pigmente enthalten (Pb-Mennige, Pb-Cyanamid). Leinölfarben sind ungeeignet (Quellung). Chlorierter Kautschuk u. polymerisierbare, wasserfeste Harze sind anwendbar. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 10—15. Jan. 1949.) FREE. 7106

Pierre Colomb, *Die Unterwasserfarben der deutschen Marine während des Krieges 1939 bis 1945*. (Hierzu vgl. C. 1950. II. 113.) Vf. stellt die Angaben in der amerikan. Fachpresse richtig u. gibt die Rezepte für eine Anticorrosive (I)- u. eine Antifouling (II)-Farbe an. I enthält als Bindemittel eine Lsg. von 380 (Gewichtsteile) Albertol 369 Q, 67 Syntol T, 190 Tetrachlornaphthalin u. 190 Nibrenwachs in Xylol u. Tetralin. Das Pigment besteht aus bleihaltigem ZnO u. künstlichem Eisenoxyd, bzw. aus bleihaltigem ZnO, TiO₂ u. künstlichem schwarzem Eisenoxyd. II enthält als Bindemittel eine Lsg. von 40,7 (Gewichtsteilen) Kolophonium, 8 Spezialharz (Verschmelzung von Harzestern mit öltreaktivem Phenolharz), 21,2 75%ig. Cu-Naphthenatlg. in Bzn., 1 Triäthanolamin u. 12,2 einer Lsg. von 69% Teer u. 31% Xylol in Xylol, Tetralin, Bzn. u. Mittel L 30. Pigmentiert wird II mit bleihaltigem ZnO, künstlichem Eisenoxyd, Kieselgur, Talkum, gelbem Quecksilberoxyd u. Kupferbronze. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 39—42. Febr. 1949. Däniken, Schweiz.) WILBORN. 7106

M. Newell, *Amerikanische Fortschritte auf dem Gebiet der Anstriche für Marinekonstruktionen*. Vorbehandlung des Stahls vor dem Anstrich durch Entfettung, Dekapierung, galvan. Behandlung oder Aufbringung eines Mennige- oder ZnCrO₄-Schutzanstrichs. Behandlung des Stahls mit H₃PO₄. Grundierung, 2. Aufstrich u. Lackierung. Aufzählung einiger in den USA gebräuchlichen Anstriche für Außen- u. Innenteile sowie zum Schutz gegen Kryptogamen. (Peintures-Pigments-Vernis 25. 178—84. Mai 1949.) FRIEDEMANN. 7106

Shawinigan Products Corp., V. St. A. (Erfinder: Daniel Schoenholz und George O. Morrison), *Emulsionsanstrichfarben*. Polyvinylacetat(I)-Emulsionen werden mit 12 bis 50 (5—20 bei der Herst. pigmentfreier Anstrichmittel) (Gew.-%) (berechnet auf I) eines Plastiifizierungsmittels (II), 20—75 (berechnet auf II) eines die Oberflächenspannung herabsetzenden Mittels (III) u. evtl. 25 (35)—70 Vol.-% (berechnet auf gesamten Feststoffgeh.) Pigment sowie 4—25 Gew.-% (berechnet auf I) eines die Haftfestigkeit der später herzustellenden Überzüge verbessernden Mittels (IV) zu Anstrichmitteln verarbeitet, die lange Zeit bei extremen Temp. (zwischen — 40 u. + 52°) gelagert werden können u. die Überzüge liefern, die gegen Witterungseinflüsse sowie die Einw. von W. u. Reinigungsmitteln beständig sind. Die Viscosität der angewandten I-Emulsion soll 2—10 p u. die des darin dispergierten I 45—200 cp (gemessen an einer Lsg. aus 86 g Harz in 1 Liter Bzn. bei 20°) betragen. Unter den zur Anwendung kommenden II unterscheidet man sofort

wirkende u. solche, die ihre Wrkg. erst nach einigen Tagen bis Wochen nach dem Trocknen des anfangs spröden Überzuges entfalten. Von den ersteren, z. B. Dibutylphthalat u. Diäthylenglykoldi-2-äthylbutyrat (Flexol 3 GH), sollen 12—40 (14—20) u. von den letzteren, wie z. B. Dibutylsebacat, Polyäthylenglykoldi-2-äthylhexoat oder Tri-kresylphosphat, 14—50 (16—30)% (berechnet auf I) bei einem Pigmentgeh. des Anstrichmittels von 25—50 Vol.-% [berechnet auf gesamten Feststoffgeh. (V)] verwendet werden. Pigmentgeh. von 50—70 Vol.-% erfordern maximale II-Zusätze; in solchen Fällen werden vorzug weise Mischungen aus gleichen Teilen schnell u. allmählich wirkender II angewandt. Als III, das das Zusammenballen der Harzteilchen während des Lagerns oder Gefrierens verhindern soll, wird z. B. eine Mischung aus Neutrox 228 (Kondensationsprod. aus Ölsäure u. einem Polyäthylenoxyd) u. Aerosol O. T. (Na-Verb. des Di-n-octylesters der Sulfobernsteinsäure) in einer Menge angewandt, die 30—75 (40—50) bzw. 20—75 (30—40) Gew.-% des der Mischung zugesetzten schnell bzw. langsam wirkenden II bei einem gleichzeitigen Pigmentgeh. von 25—50 Vol.-% (berechnet auf V) entspricht. Pigmentgeh. zwischen 50 u. 70 Vol.-% dagegen erfordern minimale, doch nicht unter 20% der II-Menge liegende III-Zusätze. Geeignete IV sind nichttrocknende oder trocknende Alkydharze, z. B. Rézyl 869 (durch Leinö fettsäure modifiziertes Phthalsäureanhydridharz), oder irgendwelche Ölharzfarben. — Beispiele. (F. P. 957 186 vom 12/12. 1947, ausg. 14/2. 1950. A. Prior. 12/12. 1946.) ASMUS. 7107

Lucienne Cayrol und Tina Morbelli, Bouches du Rhône, Frankreich, *Abwaschbare Wasserfarbenstriche*. Man vermischt CaCO_3 , Leim, Firnis, Öl, Kautschuk u. W. zu einer Paste, die zur Herst. wasserundurchlässiger, isolierender u. mit W. abwaschbarer, schnell trocknender, evtl. farbiger Innen- u. Außenstriche oder Reiefs auf den verschiedensten, selbst mit Fett oder Teer beschmutzten, nicht irgendwie vorbehandelten Flächen, z. B. aus Holz, Gips, Mörtel usw. verwendet wird. — Aus 20—50 (Teilen) CaCO_3 , 2—5 Leim oder Gummi arabicum, 3—10 vegetabil., tier. oder mineral. Öl, 3—10 eines mit einem Trockenmittel versehenen Firnis (Spiritusfirnis oder dg.), 0,5—3 Kautschuk u. 2—41,5 W. wird ein Anstrichmittel hergestellt. (F. P. 960 457 vom 22/1. 1948, ausg. 19/4. 1950.) ASMUS. 7107

William Henry Holst und George Russell Hersam, V. St. A., *Überzugsmittel*. Man löst ein Copolymeres (I) aus Vinylchlorid (II) u. Vinylacetat mit 90,5—95% II-Geh. u./oder ein Copolymeres (III) aus demselben Komponenten, aber mit 85—90,5 II-Geh. zusammen mit einem Copolymeren (IV) aus Vinylidenchlorid u. Acrylnitril, einem hydrophoben, nicht trocknenden (aus dem später erhaltenen Überzuge wieder ausschwitzenden) Material, bes. raffiniertem Mineralöl, einem Plastifizierungs- u. einem Stabilisierungsmittel in einer so großen Menge eines flüchtigen Lösungsm., daß die entstandene Lsg. als Spritzlack verwendet werden kann. Mit diesem können feste, elast. Überzüge auch auf porösen Gegenständen aus dem verschiedenartigsten Material, z. B. Papier, Holz, Glas, Metall, natürlichem u. synthet. Kautschuk, Leder, Gewebe oder Kunststoffen hergestellt werden. Die Überzüge können im Bedarfsfalle von der Unterlage leicht wieder entfernt werden. Die Lsgg. sind daher zur Herst. von Überzügen auf Gegenständen aus Metall geeignet, die, evtl. vorübergehend, gegen die korrodierende Wrkg. der Luftfeuchtigkeit oder von W. geschützt werden sollen. Die Überzugsmittel werden derart hergestellt, daß in 100 (Gewichtsteilen) nicht verdampfbarer Substanz ca. 30—80 I u. III bzw. III u. IV sowie bis 20 IV, bes. 56 III u. 4,7 IV; oder 30 I u. 10 IV; oder ca. 40,9—50 III, 13,6—8,3 I u. 6,8 bis 20 IV (zusammen nicht > 80) u. zusammen 20—70 an hydrophober, nicht trocknender Substanz, Stabilisierungs- [nicht > 6 (Teile) auf 100 Harz] u. Plastifizierungsmittel enthalten sind. Durch einen Zusatz von I bei der Lackherst. wird die Zugfestigkeit u. die Widerstandsfähigkeit des Prod. gegen mechan. u. chem. Einw. erhöht. Als Lösungsm. wird z. B. Methyläthylketon (V) oder eine Mischung aus nicht weniger als 70 (Teilen) V u. nicht mehr als 30 Methylisobutylketon angewandt. — Eine Mischung aus 13,6 Gewichtsteilen I („Vyn W“), 40,9 III („Vyn s“), 6,8 Sanan (F. 120), 11,3 „Santicizer B 16“ (Butylphthalylbutylglykolat) u. 27,4 „Fractol A“ (Mineralölraffinat) wird in 355 V gelöst u. die Lsg. als Spritzlack zur Herst. von Schutzüberzügen auf metall. Gegenständen verwendet. — Weitere Beispiele. (F. P. 961 934 vom 23/2. 1948, ausg. 25/5. 1950. A. Prior. 23/9. 1944.) ASMUS. 7107

XIb. Polyplaste (Kunstharze. Plastische Massen).

Herman Mark, *Neuere Anschauungen in der Chemie der Polymeren*. Bericht über die Beziehungen zwischen mol. Struktur u. physikal. Eigg. techn. wichtiger Polymerer. (Chem. Engng. News 27. 138—42. 17/1. 1949. Brooklyn, N. Y., Polytechn. Inst.)

GRAU. 7170

J. Clement, *Der Einfluß des Polymerisationsgrades und der Polymolekularität auf die mechanischen Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen*. Es wird versucht, eine Formel für die mechan. Eigg. hochpolymerer Stoffe aus dem mol. Mischungsverhältnis aufzustellen. Eine vorläufige Charakterisierung ist damit möglich, doch konnte eine Klärung nicht erfolgen. (Ind. chim. belge 14. 220—32. 1949. Gent, Rijksuniv., Labor. voor Organ. Techn. Chemie.)

RAUSCHNING. 7170

H. List, *Kontinuierlicher Knetter für die Verarbeitung von Kunststoffen*. Beschreibung einer Vorr. mit der Polyäthyl-, Polyvinylchlorid-, Polystyrol-, Phenoplaste u. Acetylcellulose gemischt, plastifiziert, disporgiert, granuliert oder vorgeformt werden können. (Kunststoffe 40. 185. Juni 1950. Pratteln bei Basel.)

NOUVEL. 7170

K. Thinius, *Über die Stabilität von Polyvinylchlorid*. Die aus Polyvinylchlorid bei höherer Temp. abgespaltene HCl-Menge wurde mit AgNO₃ ermittelt. Zu dem Zweck wurde Polyvinylchlorid im Gemisch mit Seesand für sich oder nach Zusatz von Soda auf 180° erhitzt. Der Zerfall an Grundmol. betrug z. B. nach 60 Min. 4%, nach 90 Min. 8% u. nach 120 Min. 11%. Die Eigenstabilität unterliegt jedoch Schwankungen. Sie ist ferner von der Temp., der Zeit, dem Geh. an Alkali, Emulgatoren oder Stabilisatoren, dem Polymerisationsgrad, der Polymorenverteilung u. dem strukturellen Aufbau abhängig. (Kunststoffe 40. 191—93. Juni 1950. Rodleben.)

NOUVEL. 7172

Turner Alfrey jr., Norman Wiederhorn, Richard Stein und Arthur Tobolsky, *Plastiziertes Polyvinylchlorid. Struktur und mechanische Eigenschaften*. (Hierzu vgl. C. 1950. I. 1238.) Das Vorhandensein eines dreidimensionalen Netzsystr. in plastiziertem Polyvinylchlorid u. Vinylite VYNW-Mischungen wurde nachgewiesen durch den kalten Fluß, die Erholung, dilatometr. Messungen, die Doppelbrechung u. Röntgenstrahlungsmessungen. Röntgenbeugungsdiagramme von unorientierten plastizierten VYNW- u. Geon 100-Filmen ergeben eine kristalline Struktur. Die mechan. Eigg. können zur Erzielung bestimmter Wirkungen, z. B. Richtungseffekte, durch Rekristallisationsvorgänge geändert werden. (Ind. Engng. Chem. 41. 701—03. April 1949.)

OVERBECK. 7172

C. T. Kautter, *Acrylharze*. 1. Mitt. Überblick über die Herstellungsverf. der Acrylsäure- u. Methacrylsäureester. Die Herst. von opt. einwandfreien Folien u. Platten im Blockpolymerisationsverf. u. die Überwindung der durch die Schrumpfung bei der Polymerisation u. die S-förmige Umsatz-Zeit-Kurve auftretenden Schwierigkeiten wird beschrieben. (Brit. Plast. 21. 332—39. Juni 1949. Darmstadt, Röhm u. Haas Akt.-Ges.)

SCHNELL. 7172

C. T. Kautter, *Acrylharze*. 2. Mitt. (1. vgl. vorst. Ref.) Überblick über die bei der Herst. dicker Plexiglasplatten auftretenden Schwierigkeiten infolge ungleicher Polymerisationsgeschwindigkeiten u. Polymerisationsgrade. Die Herst. von Sicherheitsglas u. die Bearbeitung von Plexiglasplatten wird beschrieben. (Brit. Plast. 21. 390—96. Juli 1949. Darmstadt, Röhm u. Haas Akt.-Ges.)

SCHNELL. 7172

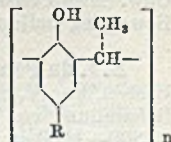
A. O. Zoss, W. E. Hanford und C. E. Schildknecht, *Herstellung und Eigenschaften von Alkylphenol-Acetylen-Harzen*. Vff. haben nach F. P. 758 042 (vgl. C. 1934. I. 3402 u. E. P. 413 640 (vgl. C. 1935. I. 805) aus p-tert.-Butylphenol u. C₂H₂ in Ggw. von Zn-Naphthenat als Katalysator in Anwesenheit von N₂ als inertes Verdünnungsmittel unter einem Gesamtdruck von 14 at bei 210° das als Koresin bekannte Harz hergestellt, das sich auszeichnet zur Verbesserung der Klebrigkeit von Buna S u. GR-S eignet. Der Einfl. des Verhältnisses der Reaktionskomponenten 1:1 bis 1:1,4, der Art u. Menge des Katalysators (2—8%), der Reaktionsdauer (2—4 Stdn.), des Totaldruckes (5,6—14 at) u. der Reinheit des Butylphenols u. anderer Alkylphenole auf Ausbeute u. Eigg. der Harze wurden untersucht. Löslichkeit, Verträglichkeit, Trübungs-, Schmelz- u. Tropfpunkte, Mol.-Gew., Stabilität u. Verunreinigungen, Absorptionsspektren im UV u. Röntgendiagramme wurden ermittelt u. verglichen — Eingehende Unters. über die Verbesserung der Klebrigkeit bes. von GR-S u. Buna S durch 1—5% Koresin zur Herst. von Überzügen für Drähte u. Gewebe ohne Herabsetzung der Härtungsgeschwindigkeit u. Zugfestigkeit. — Nach Erörterung des Reaktionsmechanismus schlagen Vff. nebenst. Formel vor. (Ind. Engng. Chem. 41. 73—77. Jan. 1949.)

GROEN. 7176

Georg Jabbusch, *Zweckmäßige Arbeitsmethoden beim Vorwärmen härtpbarer Preßmassen im Hochfrequenzfeld*. Wesentlich ist, daß die Zeit zwischen dem Erreichen der Vorwärm-Endtemp. u. dem Schließen der Presse möglichst kurz ist. Vff. gibt prakt. Ratschläge zur Erreichung dieses Zieles. (Kunststoffe 40. 183—84. Juni 1950. Dortmund.)

NOUVEL. 7204

W. M. Halliday, *Qualitätskontrolle beim Verpressen von Kunststoffen*. Vff. beschreibt die Prinzipien u. Methoden der Qualitätskontrolle bei der Herst. geformter Gebilde aus Kunststoffen. (Plastics 12. 45—53. Jan., 98—107. Febr., 142—51. März, 198—207.



April, 260—65. Mai, 316—22. Juni, 371—80. Juli, 430—35. Aug., 486—95. Sept., 543 bis 550, 562. Okt., 596—606. Nov., 654—61, 669. Dez. 1948. 13. 40—44. Jan., 93—100. Febr., 154—56. März, 219—24, 228. April 1949.)
SCHELL 7204

P. Colomb, *Die Ausdehnung der Liebermann-Storch-Morawsky-Reaktion auf gewisse Kunstharze, wie auf Naturharze und Weichmacher*. 2. u. 3. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 460.) Im Gegensatz zu anderen Forschern findet Vf., daß von den Vinylpolymeren nur das niedrigviscose Acetat eine Blaufärbung ergibt. Vf. empfiehlt, die Lsgg. vor der Schwefelsäurezugabe zu filtrieren. Wesentlicher als die sofort auftretende Färbung ist die nach einiger Zeit sich bildende. Er sucht nun nach den Beziehungen zwischen Färbung u. chem. Konstitution. Abietinsäurederiv. (Maleinatharz, Ester hydrierter Säure) ergeben eine braunverdense Färbung. Deriv. der Pyroabietinsäure (Harzöle) eine grünverdense. Die Rkk. bei Bzl. u. Naphthalin u. ihren hydrierten Abkömmlingen lassen keinen eindeutigen Schluß zu. Von fetten Ölen gibt Holzöl eine ausgesprochene Farb-Rkk., Ricinusöl keine, wohl aber teilweise dehydratisiertes Ricinusöl (wohl Einfl. der konjugierten Doppelbindungen). Unters. einer Anzahl von Kunstharzen u. anderen Stoffen. Vf. lehnt die Rkk. zum Nachw. von Kolophonium ab. (Lack- u. Farben-Chem. [Däniken] 3. 107—10. Juli 1949. 177—78. Sept./Okt. 1949.)
WILBORN 7210

J. H. Wredde, *Die mikroskopische Prüfung von Kunststoffen*. Überblick über die Anwendung des Mikroskops zur Unters. von Kunststoffen. Im einzelnen werden an Hand von Mikrophotogrammen die wichtigsten anorgan. Füllstoffe für Preßharze, wie Asbest, Schiefermehl, feinverteilte Kieselsäure, Glimmer, Fullererde u. Diatomeenerde beschrieben u. ihre physikal. Eigg. zusammengestellt. Die mit dem Mikroskop zu ermittelnden charakterist. Größen, wie Teilchengrößenverteilung, Uneinheitlichkeitsfaktor usw. werden definiert. Es wird gezeigt, daß das Mikroskop zur Identifizierung von Füllstoffen in gefüllten Kunststoffen geeignet ist. Eine große Zahl von Mikrophotogrammen dünner Schichten mit anorgan. u. organ. Füllstoffen gefüllter Preßstoffe, vorwiegend aus Phenolharz, werden wiedergegeben. Im einzelnen werden Preßstoffe gefüllt mit Holzmehl, bes. aus schwed. Weichholz, Fasern, Leder, Cocosnussschalen sowie Mischungen von Füllstoffen besprochen. (Plastics 12. 38—44. Jan., 90—97. Febr., 152—60. März, 208—15. April, 266—73. Mai, 323—29, 334. Juni, 381—87. Juli, 436—43. Aug., 496—501, 506. Sept., 551—57. Okt., 607—13. Nov., 662—69. Dez. 1948. 13. 45—51. Jan., 101—07. Febr., 157—63. März, 205—11. April, 274—80. Mai, 333—38. Juni, 388—94. Juli 1949. Igran Electric Co. Ltd.)
SCHNELL 7216

Atlantic Refining Co., Philadelphia, Pa., übert. von: **William K. Griesinger**, Drexel Hill, Pa., V. St. A., *Herstellung eines thermoplastischen Kohlenwasserstoffharzes* aus einem ungesätt. KW-stoffdestillat (I) vom Kp.₁₀ 300—600° F aus KW-stoffpolymeren von der Behandlung gerackten Gasolins mit einem polymerisierenden adsorbierenden Mittel. Man bringt I mit dem gleichen Vol. 90—100% ig. H₂SO₄ 1/4—3 Stdn. bei 30—50° F zusammen u. trennt aus der Mischung eine saure ungesätt. KW-stoffe enthaltende Schicht ab, verd. mit dem gleichen Vol. W., worauf sich ein unlösl. öliges Material (II) aus der sauren Schicht abscheidet, neutralisiert II mit wss. NaOH-Lsg., trennt neutrales II von der wss. Lsg. u. erhitzt II bei ca. 200° F, bis ein hartes sprödes Harz entstanden ist. (Can. P. 466 796 vom 13/5. 1946, ausg. 25/7. 1950.)
PANKOW 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **Arthur George Weber** und **Merlin D. Peterson**, V. St. A., *Polymerisieren von Äthylen* in einem Reaktionsrohr von großer Länge im Verhältnis zum Durchmesser bei 100—400° u. 500—1500 at in Ggw. eines Peroxydkatalysators, wobei das Reaktionsgemisch sich in starker turbulenter Bewegung befindet. (Can. P. 466 990 vom 29/5. 1943, ausg. 1/8. 1950.)
M. F. MÜLLER 7173

E. I. du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Del., übert. von: **William E. Hanford**, Easton, Pa., V. St. A., *Herstellung von mit Wasserstoff behandelten Äthylenpolymeren* durch Behandlung von Äthylen im Gemisch mit 0,5—2,5% H₂ u. 0,5—50% O₂ bei 100—400° u. 800—1500 at Druck mit 1—6 Teilen W. auf 1 Teil Äthylen in Ggw. eines Peroxydkatalysators u. gegebenenfalls von Benzol. (Can. P. 466 994 vom 12/2. 1944, ausg. 1/8. 1950.)
M. F. MÜLLER 7173

So^c. An. Vitex, Gironde, Frankreich, *Herstellung von Terpenphilodienharzen*. Man kondensiert mit oder ohne Katalysator Philodiene (Maleinsäure [I], deren Anhydrid [II], Acetylcendicarbonsäuremethylester, Crotonaldehyd, -säure) mit polymerisierten oder wenigstens dimersierten Terpen-KW-stoffen, wie α- u. β-Pinen, Limonen, Dipenten, Phellandren, α- u. β-Pyronen, Ocimen, Alloocimen, α- u. β-Myronen. Die mit I oder II erhaltenen Kondensationsprodd. können verestert werden (Lacke u. Firnisse), neutralisiert werden (Sikkative, Plastizier., Netzmittel) oder mit Äthylenoxyd kondensiert werden (Schaum-, Netzmittel). Man erhält viscose bis feste klare Harze, die doppelte

Bindungen aufweisen. Bei der Rk. anfallende Nebenprodd. dienen als Lösungsmittel oder Zwischenprodukte. Man erhitzt z. B. 10 Teile Terpentinöl unter Rückfluß auf 130—215° in Ggw. eines Gewichtsteils akt. Erde. Das nach 6 Stdn. erhaltene Prod. zeigt bei 20° 21,6 cp u. D. 0,924. Man entfernt die leichten Fraktionen mit Wasserdampf u. erhält 30% eines Öles von D.²⁰ 0,871 u. Kp.₂₅ 50—170° u. 70% eines Rückstandes mit folgenden Daten (20°) Viscosität 7 p, D. 0,950, JZ. 186. Diesen Rückstand (15 Teile) erhitzt man mit 5 II 5½ Stdn. unter Rückfluß auf 160—210°, behandelt 40 Min. mit Toluol, entfernt es wieder, ebenso die leichten Terpenfraktionen u. erhält eine braunorange transparente Paste. SZ. 95,5, JZ. 108, Viscosität (20°) 38,5 p, VZ. 163. (F. P. 961 575 vom 27/1. 1948, ausg. 15/5. 1950.) PANKOW. 7173

Soc. Rhodiaceta, Seine, Frankreich, *Copolymere aus Vinylidenchlorid* werden gemäß den in F. P. 913 164 u. dem I. Zus. P. 53 851 beschriebenen Verf. (Herst. von Lsgg., die höhermol. Polyvinylderiv., bes. ausschließlich oder zum Teil Polyvinylchlorid, enthalten) in einem aus mindestens zwei Fl. bestehenden Lösungsmittelgemisch gelöst, von denen die eine aus CS₂ besteht. Die Lsgg. werden gegebenenfalls nach Zusatz von Pigmenten, Färbemitteln oder dgl. zur Herst. von Lacken, Platten, Fäden, sowie gegossenen oder geformten vollen oder hohlen Gegenständen verarbeitet. — Ein aus 92,5 (%) Vinylidenchlorid u. 7,5 Äthylacrylat bestehendes Copolymeres (Viscosität der 5%ig. Lsg. in Tetrahydrofuran (I) 5,6 c. p. bei n. Temperatur) wird in einer so großen Menge eines gemischten Lösungsm. aus gleichen Volumenteilen I, CS₂ u. Aceton gelöst, das die entstehende Lsg. eine Viscosität von 3,7 c. p. besitzt. Sie wird als Tauchlack für elektr. Drähte verwendet. — Weitere Beispiele. (F. P. 54 650 vom 1/10. 1946, ausg. 7/7. 1950. 3. Zus. zu F. P. 913 164.) ASMUS. 7173

Canadian General Electric Co. Ltd., Toronto, Ontario, Canada, übert. von: **Ralph G. Flowers** und **Leola W. Flowers**, Pittsfield, Mass., V. St. A., *Herstellung von Mischpolymerisaten aus Monovinylphenoxthinen* u. anderen die CH₂:C<-Gruppe enthaltenden mischpolymerisierbaren Verbb. wie Dien z. B. aus 3-Vinylphenoxthin (10—90 Gew.-% der gesamten Monomerenmischung) u. *Acenaphthylen*. (Can. P. 466 813 vom 20/4. 1948, ausg. 25/7. 1950.) PANKOW 7173

Mathieson Alkali Works, New York, N. Y., übert. von: **Charles C. Clark**, Kenmore, N. Y., V. St. A., *Emulsionsmischpolymerisation* verschied. wasserunlös. Vinylverbb. in wss. Emulsion, die wenigstens 3% (des W.) eines Lösungsm. für W. u. die ungesätt. Vinylverbb., wie wasserlös. Alkohole, Ketone, aliph. Amine, Alkanolamine enthält. Man polymerisiert z. B. eine Mischung aus Kerndichlorstyrol mit konjugiertem Butadien in wss. Emulsion mit 10 bis ca. 50% (des Gesamtgewichtes an W. u. A.) Aethanol. (Can. P. 466 848 vom 20/9. 1944, ausg. 25/7. 1950. A. Prior. 19/11. 1943.) PANKOW. 7173

Lewis Berger & Sons Ltd., **Leslie Ernest Wakeford**, **Frank Armitage**, **Richard Hartlebury Buckle** und **Ernest Booth**, England, *Mischpolymerisation von Styrol mit Mischestern von Polyalkoholen* (Ester eines Polyalkohols u. einer Säuremischung, die wenigstens eine ungesätt. Fettsäure enthält). Der Mischester (jedoch keine Mischung eines trocknenden Öles u. eines Gummis oder Lackharzes) wird teilweise polymerisiert, ein Teil des Styrols (I) u. in Abständen bei der Polymerisation weiteres I zugegeben. Die Polymerisate geben aus Mineralspritslgg. klare Filme. Man erhitzt unter Rückfluß 4 Stdn. 750 (Gewichtsteile) dehydratisiertes Ricinusöl (7 poises Viscosität), 150 I u. 1500 Mineralsprit, gibt dann 200 I zu, erhitzt 3 Stdn., wiederholt, gibt die letzten 200 I zu u. heizt weiter 15 Stdn.; während des ersten Teils der Rk. kann man I auch tropfenweise zusetzen (F. P. 961 844 vom 20/12. 1947, ausg. 23/5. 1950. E. Priorr. 14/12. 1943 u. 25/10. 1944.) PANKOW. 7173

XII. Kautschuk. Guttapercha. Balata.

Norman Bekkedahl und **Robert D. Stiehler**, *Natürlicher und synthetischer Kautschuk*. Übersicht. 245 Literaturzitate. (Analytic. Chem. 21. 266—78. Febr. 1949. Washington, D. C., National Bur. of Stand.) MOLL. 7220

J. R. Beatty und **J. M. Davies**, *Der Einfluß von Zeit und Dehnung auf das Verhalten von Kautschuk bei tiefen Temperaturen*. Die Verhärtung von kautschukartigen Stoffen bei tiefen Temp. beruht auf mehreren verschied. Ursachen, die sich bisweilen in ihren Wirkungen überlagern. Eine davon ist die Kristallisation. Sie ist ein gradueller Vorgang, der im allg. sehr schnell bei hohen Dehnungen u. sehr langsam ohne Dehnung verläuft. Bei den Verss. mit Temp. nahe —25° unter einer Belastung von etwa 148 lbs./sq.in. nahm der dynam. Modulus des Kautschuks in einem für die Unters. geeigneten Ausmaße zu. Ein Vgl. mit den Röntgenergebnissen zeigte, daß die Kristallisation sehr wahrscheinlich für die Zunahme der Härte verantwortlich war. Der Grad der Verhärtung nahm schnell mit der Belastung zu, u. es war bei —25° kein Optimum vorhanden wie beim

ungedehnten Kautschuk. Der Vulkanisationsgrad beeinflusste den Grad der Veränderung, u. zwar gaben strammere Heizungen kleinere Änderungen. Neoprene FR, GR-S u. Polybutadien, die im allg. keine große Neigung zur Kristallisation zeigen, zeigten eine sehr deutliche, aber geringe Zunahme der Härte. Beim Mischen von GR-S mit Naturkautschuk scheint das Kristallisationsvermögen des letzteren sehr wirksam gehemmt zu werden. Neoprene FR aber vermischt sich offenbar nicht gut genug mit dem Naturkautschuk, um dessen Kristallisationsvermögen nennenswert beeinflussen zu können. (J. appl. Physics 20. 533—39. Juni 1949. Brecksville, O., B. F. Goodrich Res. Center.)

OVERBECK. 7220

C. S. Wilkinson jr. und S. D. Gehman, *Vulkanisation bei hohen Drucken*. Es wurde ein Verf. entwickelt, um Kautschukzylinder bei Drucken bis zu 10500 kg/cm² in einer kleinen Laboratoriumspresse zu vulkanisieren. Es wurden Stufenheizungen mit GR-S-Laufflächenmischung bei 70, 1400, 3500 u. 7000 kg/cm² gemacht u. solche von reiner GR-S- bzw. Heveamischung u. Hevealaufflächenmischung bei 7000 kg/cm². Die Volumenverminderung während der Druckheizung geht bei der Druckentlastung wieder völlig zurück, was durch Dichtemessungen festgestellt wurde. Es wurden das elektr. Isoliervermögen, der dynam. Modulus, die innere Reibung u. die Rückprallelastizität gemessen u. die Ergebnisse krit. besprochen. (Ind. Engng. Chem. 41. 841—46. April 1949.)

OVERBECK. 7226

E. M. Dannenberg und C. A. Stokes, *Die Eigenschaften von verstärkenden Ofenrußen (furnace blacks)*. Die Messung der Schrumpfung von gespritzten Mischungen aus GR-S-Kautschuk u. Ruß eignet sich für die Beurteilung der verschied. Ofenrußsorten hinsichtlich ihrer Struktur. Es wurde ein Schrumpfungswert definiert, der eine zahlenmäßige Einstufung der Rußstruktur gestattet. Normaler GR-S-Kautschuk erwies sich hierbei als eine empfindlichere Mischungsgrundlage als Naturkautschuk. (Ind. Engng. Chem. 41. 812—17. April 1949.)

OVERBECK. 7226

Fritz S. Rostler und Heinz W. Sternberg, *Erdölprodukte als Zusätze zu Kautschuk. Beziehung zwischen chemischen Eigenschaften und Zusatzqualitäten und Analyse der im Gummi als Zusatzstoffe verwendeten Erdölprodukte*. Die als Zusatzstoffe für Kautschuk geeigneten Prodd. aus Erdöl wurden durch Behandlung mit PAc. bzw. H₂SO₄ voneinander getrennt u. quantitativ bestimmt. Ihr Einfl. auf Naturkautschuk u. GR-S wurde untersucht. Dabei zeigte sich folgendes: Die Asphaltstoffe u. Stickstoffbasen verleihen dem Kautschuk hohe Zugfestigkeit u. Härte; die ungesätt. KW-stoffe dienen als Weichmacher; die gesätt. KW-stoffe sind als störende Verunreinigungen anzusprechen. (Ind. Engng. Chem. 41. 598—608. März 1949. Oildale, Calif., Golden Bear Oil Comp. u. Wilmington, Del., Wilmington Chemical Corp.)

ROTTER. 7226

Werner Esch, *Die Vorgänge bei der Allgummi-Regeneration*. Besprechung der Regeneration mit Dampf bis zu 12 atü, der Warm- u. Kaltzerkleinerung der Abfälle, der Lösungsm.-, H₂SO₄- u. Alkali-Regenerierverfahren. — Die Zerstörung der Faser wird vielfach durch Anwendung hoher Hitze unter gleichzeitiger Regeneration erreicht; wichtig bei allen Verf. ist die Anwesenheit von etwas O₂. Neuerdings werden die Altkautschukkrümel in offenen Kesseln unter Rühren u. unter Zusatz von Katalysatoren (Phenylhydrazin, Thio-β-naphthol, Naphthalin, hydriertes Naphthalin) erhitzt, wobei schnelle Regeneration erfolgt. (Vgl. auch C. 1950. I. 1420.) (Seifen-Oele-Fette-Wachse 75. 189—90. 13/4. 1949; 209—10. 27/4. 1949. Leipzig.)

PANKOW. 7232

Imperial Chemical Industries Ltd., Arthur Stanley Briggs, James Haworth und Harry Edward Jackson, England, *Alterungsschutzmittel für Kautschuk* bestehend aus Bis-(o-alkyloxyphenyl)-alkylmethan, die man durch Kondensation von 2 Mol o-Alkylphenol, dessen Alkyl wenigstens 3 C-Atome enthält u. dessen o- oder p-Stellung zur OH-Gruppe unsubstituiert ist, mit einem Aldehyd in Ggw. eines sauren Katalysators erhält. Man mischt z. B. bei 10° 220 (Teile) Octyl-p-kresol (4-Methyl-2-diisobutylphenol; I), 10 konz. HCl u. dann 40 n-Butyraldehyd u. heizt 8 Stdn. auf 100—105°, reinigt durch Wasserdampfdest., Lösen in Bzl., Abdest. des Bzl. u. danach des I bei 190° u. 20 mm. Das erhaltene α,α-Bis-[2-oxy-5-methyl-3-octylphenyl]-butan, (4) · CH₂ · C₆H₃ · (1) · OH · (2) · C : (CH₂)₇ · CH₃ · C : (CH₂)₃, ist ein sprödes, klares Harz. Ähnlich erhält man das α,α-Bis-(2-oxy-3-sec-butylphenyl)-butan aus o-sek.-Butylphenol u. n-Butyraldehyd (II) als sprödes, klares Harz, das α,α-Bis-(2-oxy-3-tert.-butylphenyl)-butan als sprödes Harz vom F. 48—54°, das α,α-Bis-(2-oxy-3-tert.-butyl-5-methylphenyl)-butan als sprödes Harz vom F. 109—114°, das α,α-Bis-(2-oxy-3,5-dioctylphenyl)-butan als klares Harz. (F. P. 961 456 vom 19/2. 1948, ausg. 12/5. 1950. E. Prior. 19/2. 1947.)

PANKOW. 7231

Standard Oil Development Co., Linden, N. J., übert. von: Byron M. Vanderbilt, Baton Rouge, La., V. St. A., *Herstellung von Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten* mit mehr als ca. 35% gebundenem Nitril. Man gibt alles Nitril der Formel H₂C : CRCN

(R=H, CH₃ oder C₂H₅) u. 25—75% des Gesamtdiolefins zu der wss. Emulsion u. gibt restliches Diolefin portionsweise zu, wenn ca. 25% des ursprünglichen Ansatzes polymerisiert sind. Man polymerisiert z. B. 1—1,5 (Teile) Butadien u. 4 Acrylnitril in einer wss. Emulsion, die einen O abgebenden Katalysator u. ein aliph. Mercaptan mit wenigstens 6 C-Atomen enthält. (Cin. P. 466 409 vom 27/4. 1943, ausg. 4/7. 1950. A. Prior. 14/8. 1942.) PANKOW. 7237

XVI. Nahrungs-, Genuß- und Futtermittel.

Kurt G. Wagner, *Über einige Zusammenhänge zwischen organoleptischem und analytischem Befund bei Nahrungsmitteln*. Die Qualität von Nahrungsmitteln wird durch Organoleptik (Sinnenprüfung) u. Analyse festgestellt. Die nach beiden Arten erzielten Befunde haben (bei der Kompliziertheit der vorliegenden Stoffe) nur in geringem Grade zu eindeutigen Beziehungen geführt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 241—50. Juni 1949. Kürten bei Köln.) LIEBNER. 7630

S. M. Tritton, *British Agar in der Nahrungsmittelindustrie*. British Agar ist ein Prod. aus dem Extrakt einer roten Seelge. Vi. berichtet über die allg. Eigg., Klarheit der Agar-Lsgg., Einfl. von Zucker, Mischbarkeit mit Schleimen u. Stärken u. Verwendung in Genußmitteln. (Food Manufact. 25. 230—33. 1/6. 1950.) HAEVECKER. 7642

W. Lepper, *Solaningehalte von 58 Kartoffelsorten. Weitere Untersuchungen zur „Solainfrage“ und Bemerkungen zur Methode der Solainbestimmung*. Vi. bestimmte aus 6 Anbaugebieten bei 58 Kartoffelsorten (in insgesamt 343 Proben) neben Trockensubstanz u. Rohprotein den Solaingehalt. Tabellar. Übersichten. Weitere Verss. zeigten, daß Düngung mit Gaswasser, Bestäubung mit Hexapräpp. u. außergewöhnliche Trockenheit keine wesentlichen Unterschiede der Solainwerte ergaben. Abgeänderte Arbeitsweise zur Solainbestimmung in Kartoffeln wird angegeben. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 264—73. Juni 1949. Augustenberg/Baden, Staatl. Landwirtschaftliche Vers.- u. Forschungsanstalt.) LIEBNER. 7678

Kurt Heyns und Gerd Graefe, *Die Verwertung von Kartoffelsaft zur Gewinnung von Eiweißkörpern und sonstigen Inhaltsstoffen*. Der Kartoffelsaft der Stärkefabriken (sog. Kartoffelfruchtwasser) wird im Vakuum bei möglichst niedriger Temp. konz. u. sodann der Fällung durch Wärmeoagulation der Proteine bei p_H 3,0—4,0, gegebenenfalls unter Zusatz eiweißfällender Mittel, unterzogen. Bestimmte Eiweißfraktionen können auch vorweg gefällt werden. Die Filtrate von den Fällungen werden durch Eindampfen aufgearbeitet. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 255—61. Juni 1949. Hamburg, Deutsche Maizena-Werke A.-G.) LIEBNER. 7678

L. Riedel, *Brechungsvermögen und Gefrierpointuren von Fruchtsäften in Abhängigkeit von der Konzentration*. Die Abhängigkeit des Brechungsvermögens verschied. Fruchtsäfte vom Trockensubstanzgeh. nähert sich der für wss. Lsgg. von Traubenzucker. Aus den Brechungsindices läßt sich also hinreichend genau der Trockensubstanzgeh. beliebig eingedickter Säfte bestimmen. Auch die Gefrierpunkte solcher Säfte stimmen in Abhängigkeit vom Trockensubstanzgeh. derart überein, daß sich eine Gefrierkurve für Fruchtsäfte angeben läßt, die jedoch nicht genau mit der Glucosekurve zusammenfällt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 289—99. Juni 1949. Karlsruhe, Reichsforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung.) LIEBNER. 7706

G. Kaess, *Die Riechstoffdurchlässigkeit von Verpackungstoffen und Verpackungen für Gewürze und riechstoffabgebende Lebensmittel*. Von allen Gewürzen zeigten Nelken das stärkste Durchdringungsvermögen. Dann folgten Pfeffer, Kaffee, Muskat usw. Al-Folien erwiesen sich den andern Verpackungstoffen (Kunststoff-Folien, präparierte Papiere) überlegen. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 90. 101—08. Febr. 1950. München, Inst. für Lebensmitteltechnol.) LIEBNER. 7714

T. Reichstein und H. Staudinger, *Über das Kaffeearoma*. Vff. beme ken, daß die Verwendung von α -Furfurylmercaptan bereits lange bekannt ist, allein aber noch kein Kaffeearoma ergibt. (Angew. Chem. 62. 292. 21/6. 1950. Basel, Chem. Inst. u. Freiburg, Br., Chem. Inst.) LIEBNER. 7722

W. S. Ferguson, *Die Bewertung von Trockengras*. Der Einfl. der Fütterung auf den Carotin- u. Vitamin-A-Geh. von Milch u. Butter wird besprochen. Die unter gewöhnlichen Lagerbedingungen festgestellten Carotinverluste schließen eine Bewertung von Trockengras durch den sofort nach der Trocknung ermittelten Carotingeh. aus u. lassen eine Proteinbewertung wünschenswerter erscheinen. (Agriculture [London] 55. 517—22. März 1949. Bracknell, Berks., Jealott's Hill Res. Station.) FAHRENHOLZ.

—, *Neuer Apparat für die Bestimmung von Kleber in Mehlen*. Beschreibung einer Vorr., die auf der Extraktion des Klebers durch Waschen bei p_H 6,8 beruht. (Bull. anciens Elèves Ecole franç. Meunerie 1950. 64—68. März/April.) NOUVEL. 7796

C. Griebel, *Zum mikroskopischen Nachweis von Kürbispülpe in Obstzerzeugnissen*. Kürbispülpe aus unreifen, nicht entkernten Früchten zeigt wesentliche Unterschiede in den Zellelementen gegenüber solchen aus reifen, entkernten Früchten. Außerdem werden Merkmale wichtigster Streckungsmittel von Obstzubereitungen, bes. des Rhabarbermarkes, erwähnt. (Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. 89. 278—83. Juni 1949. Groß-Berlin, Inst. für Lebensmittel-, Arzneimittel- und gerichtliche Chemie des Magistrats.)

LIEBNER. 7801

Albright & Wilson Ltd., Oldbury b. Birmingham, übert. von: Charles W. Tod, Brierley Hill, Staffordshire, England, *Herstellung von algin-sauren Erdalkalisalz-lösungen* unter Verwendung einer wss. Lsg. eines Alkalipolyphosphats u. eines Alkalicitrats durch Zusatz des Erdalkalialginats. Dabei bildet sich eine stabile Komplexverbindung. (Can. P. 466 944 vom 15/9. 1942, ausg. 1/8. 1950. E. Prior. 19/9. 1941.)

M. F. MÜLLER. 7707

Landgenossenschaft „Ennstal“ R.G.m.b.H., Steinach, Steiermark, Österreich, *Herstellung von Schlageweiß*. Quark wird, z. B. mit Alkalilauge, schwach alkalisiert, getrocknet u. gepulvert. Dem Pulver werden dann Stoffe zugesetzt, die in Lsg. eine Pufferung auf einen p_H von 5—6 ergeben, z. B. saure Phosphate, worauf geringe Mengen Lab zugefügt werden. Nach dem Zusatzverf. können die Puffersalze schon vor dem Trocknen zugesetzt werden, auch kann der p_H bis zu 8 betragen, u. das Labferment kann bereits der Magermilch im Überschuß zugesetzt werden. (Oe. PP. 162 645 vom 3/4. 1947, ausg. 25/3. 1949 u. 165 323 vom 15/1. 1948, ausg. 10/2. 1950 [Zus.-Pat.])

OVERBECK. 7757

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

Alexander Arneil, *Reinigung und Härtung vegetabilischer Öle*. Vortrag, Einzelheiten der Entw. des Gebietes, Apparaturen, Rohstoffe, Verf. u. Feinheiten der Technik werden gegeben. (Chem. and Ind. 1950. 3—10. 7/1. 1950.)

DANNENBAUM. 7874

C. Schöller, *Zur Theorie und Praxis der ionogenaktiven und ionogeninaktiven seifenartigen Stoffe*. Vf. weist den ionogenen Charakter, nichtionogener capillarakt. Verbb., sofern sie Äthylenoxydpolykondensationsprodd. darstellen, nach. In diesem Zusammenhang wird bemerkt, daß höhermol. Polyglykoläther (s. Original) mit Verbb., welche phenol. OH-Gruppen tragen, Fällungen geben. Diese Fällungen treten sowohl bei Verbb. niedriger Oxäthylierungsstufen als auch bei solchen höherer Oxäthylierungsstufen, bes. bei Verwendung von polymerem Äthylenoxyd mit Tannin u. anderen phenol. OH-Gruppen tragenden Verbb. auf. Die Fällungen können durch einen Zusatz von Alkali oder einem Überschuß an Polyäthern wieder in Lsg. gebracht werden. Vf. schließt daraus, daß die gehäuft Ätherverbb. dieser Gruppe capillarakt. Verbb. mit ihren O-Restvalenzen bes. Charakter besitzen u. mit den sauren phenol. Gruppen labile Additionsverbb. bilden, die zur Salztlg. befähigt sind, so daß den nichtionogenen durch Polyäthylierung erhaltenen capillarakt. Verbb. einen kationakt. Charakter zugesprochen werden kann. Eingegangen wird ferner auf die verschied. nichtionogenen Verbb., auf die Netz-, Emulgierungs-, Egalisierungs- u. Weichmachungsmittel. Im Anschluß hieran werden der Einfl. der hydrophilen Gruppen auf die Eigg. seifenähnlicher Verbb., die Abhängigkeit der Eigg. seifenähnlicher Verbb. vom Zustand der wss. Lsgg., der Einfl. des Elektrolytzusatzes zu den wss. Lsgg. seifenähnlicher Verbb. auf deren Wirksamkeit sowie die prakt. Bedeutung der Seifen u. der synthet. Textilhilfsmittel entsprechend ihren spezif. Eigenschaften, besprochen. (Vgl. auch C. 1950. II. 358.) (Melliand Textilber. 31. 491—94. Juli 1950.)

P. ECKERT. 7912

M. E. Chilcote, N. B. Guerrant und H. A. Ellenberger, *Vitamin A in Fischölen. Die Vorteile der vier Bestimmungsmethoden*. Unter Heranziehung von 28 Fischölen des Handels wird der Vitamin A-Geh. (I) spektrophotometr., mit $SbCl_3$ oder Glycerin-1,3-dichlorhydrin u. biol. (USP-Meth. im Vgl. zu krist. Vitamin A-Acetat in Baumwollsaatöl) ermittelt; auch wird I im Unverseifbaren nach den 3 ersten Methoden, ferner im chromatograph. Eluat spektrophotometr. bestimmt. Die Werte werden tabellar. u. graph. zusammengestellt u. ausgewertet: die höchsten Werte werden nach der spektrograph. Meth. erhalten, sofern die Unters. mit dem Öl selbst vorgenommen wird, die niedrigsten im biol. Test, die wiederum gut mit denen der chem.-physikal. Methoden übereinstimmen, wenn deren Werte im Unverseifbaren bestimmt u. bei der Errechnung des I nach dem USP-Standard als Umrechnungsfaktoren 2000 bzw. 1925 eingesetzt werden. Es kann ferner gezeigt werden, daß die Farbstoffe, die bei den chem.-physikal. Methoden die I-Best. stören, zum größten Teil durch Verseifung u. Chromatographie ohne wesentliche Beeinträchtigung des I entfernt werden können. (Analytic. Chem. 21. 1180—88. Okt. 1949. Pennsylvania State Coll.)

FIEDLER. 7932

Norman H. Ishler, Emanuel Borker und Catherine R. Gerber, *Bestimmung von Safrol in Seifen*. Ausgehend von der charakterist. UV-Absorption einer Lsg. von Safrol in einem

9,5%ig. A.-W.-Gemisch wurde ein analyt. Verf. entwickelt, *Safrol* in Seifen zu bestimmen, soweit keine sonstigen Riechstoffe vorhanden sind. Aus dem Muster wird, nachdem mit AgNO_3 die Seifen ausgefällt wurden, das *Safrol* mit Wasserdampf abdest. u. das Destillat im BECKMANN-Spektralphotometer untersucht, wobei sich die *Safrol*-Konz. aus der beobachteten Absorption ergibt. Die Meth. liefert bei 0,1% *Safrol*geh. der Muster Resultate, innerhalb einer Fehlergrenze von 6%. (Analytic. Chem. 22. 458—60. März 1950. Hoboken N. J., General Foods Corporation.)
SEIFERT. 7938

Désiré Langlois, Seine, Frankreich, *Reinigungsmittel*. Man löst 200 (g) tier. oder pflanzlicher Abfallfette in einer heißen Lsg. von 200 KOH in 100 W., zerkleinert die entstandene M. nach 24std. Stehen in nußgroße Stücke, erhitzt diese in einem Behälter aus Gußeisen oder galvanisiertem Fe-Blech bei allmählicher Zugabe von 600 sd. W. bis zum beginnenden Sieden des entstehenden Leimes u. verformt diesen. Man erhält ca. 1 kg harter, weißer, glänzender Stücke, die sofort verpackt werden können u. Gewebe gut reinigen ohne sie sonst irgendwie zu verändern. (F. P. 963 318 vom 16/3. 1948, ausg. 5/7. 1950.)
ASMUS. 7911

Pennsylvania Salt Mfg. Co., V. St. A., (Erfinder: Edwin S. Garverich und William L. Martin), *Waschmittel*. Eine aus 5—25 (Gew.-%) eines eine Fettsäure enthaltenden Öles, bes. Tallöl, ca. 25—45 Silicat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Molekülverhältnis ≥ 1), 5 Alkaliphosphat mit geringem Wassergeh. u. 25—35 koll. Ton, bes. Bentonit, bestehende Mischung wird als Waschmittel verwendet. — Um ein gut wirkendes Mittel zu erhalten, muß bei der Herst. der Mischung eine Einw. des Silicates auf den Ton oder eine Verseifung des fetten Öles durch das Silicat vermieden werden. Die Verseifung des Öles soll erst beim Zusatz der Mischung zum W., z. B. während des Waschprozesses, erfolgen, weil die reinigende Wrkg. der Seife im Augenblick der Neutralisation größer sein soll. Man vermischt daher zuerst den Ton mit dem fetten Öl u. dann das Absorptionsgemisch unter Kühlung mit dem Silicat u. Alkaliphosphat. — Aus 40 (Gewichtsteilen) Bentonit (200 Maschen), 15 raffiniertem Tallöl, 35 Na-Orthosilicat u. 10 Trinatriumphosphatmonohydrat wird ein Waschmittel hergestellt. — Weitere Beispiele. (F. P. 962 166 vom 27/2. 1948, ausg. 2/6. 1950. A. Prior. 4/12. 1942.)
ASMUS. 7913

N. V. de Bataafsche Petroleum Mij., Holland, *Herstellung von wasserlöslichen Salzen alkylierter aromatischer Sulfonsäuren*. Einkernige arom. KW-stoffe, bes. Bzl. u. Toluol oder Mineralölextrakte, die im wesentlichen aus diesen beiden KW-stoffen bestehen, werden in Ggw. von konz. H_2SO_4 mit einer KW-stoffspaltungsfraction alkyliert, deren Kp. zwischen dem Kp. des arom. KW-stoffs u. der unteren Siedegrenze des Alkylierungsprod. liegt u. die z. B. nur 15—30% Alkene enthält. Das Alkylierungsprod. oder eine Fraktion desselben wird nach Abscheidung der sauren Phase u. der unveränderten KW-stoffe sulfoniert (z. B. mit 97—100%ig. H_2SO_4 bei Temp. bis 50°) u. das Sulfonierungsgemisch nach Abscheidung der nicht sulfonierbaren Bestandteile neutralisiert (bei 80 bis 100° mit Alkalicarbonat bis zum pH 7—7,5). Aus dem getrockneten Material werden gegebenenfalls mit einem organ., in W. unlösl. Lösungsm. (einem niedrigsd. KW-stoff oder Ae.) die öligen Bestandteile entfernt. Eine Behandlung mit einem Bleichungsmittel kann angeschlossen werden. Als Alkene liefernde Stoffe dienen z. B. fuel-oil u. dgl.; da sich Alkene mit einem mittleren C-Geh. von 12 Atomen am besten eignen, schneidet man am besten die zwischen 170 u. 230° sd. Fraktionen heraus. Alkadiene oder andere harz-bildende Verb. werden durch eine Vorreinigung mit 1—2% konz. H_2SO_4 entfernt. Die Alkylierung wird bei ca. 0—10° durchgeführt. Das Molekülverhältnis von arom. Verb.: Alken beträgt mindestens 5:1. Die Reaktionspartner werden gut durchgerührt u. können z. B. kontinuierlich durch perforierte Platten fließen. — *Reinigungs-, Netzmittel* usw. — Beispiel. (F. P. 952 196 vom 20/8. 1947, ausg. 10/11. 1949. Holl. Prior. 30/5. 1947.)
DONLE. 7913

Röhm & Haas Co., Philadelphia, übert. von: Louis H. Bock, Huntingdon Valley, und James L. Rainey, Abington. Pg., V. St. A., *Wasserlösliche, oberflächenaktive Polymere* erhält man aus 1 Mol eines in o- oder p-Stellung einen Substituenten mit 8—18 C-Atomen tragenden Phenols durch Kondensation mit 0,5—1,0 Mol CH_2O in der Wärme, Einw. von 1—21 Mol eines Alkylenoxyds (Äthylen-, Propylen-, Butylenoxyd) auf das Kondensationsprod., Verestern des so erhaltenen Alkohols mit 1 Mol einer mehrbas. Säure (Schwefel- oder Phosphorsäure) u. Überführen des Esters in einen Alkali- oder Erdalkalisalz. — *Reinigungsmittel*. (Can. P. 465 567 vom 22/1. 1945, ausg. 30/5. 1950. A. Prior. 9/9. 1944.)
GANZLIN. 7913

Jean Pierre Marie Mengue und Maurice Paul Mengue, Paris, Frankreich, *Entfetten von Metalloberflächen* durch Lösungsmitteldämpfe. Man setzt die Gegenstände den Dämpfen von sd. Lösungsmitteln, wie Di-, Tri-, Perchloräthylen, aus. (F. P. 952 666 vom 3/9. 1947, ausg. 22/11. 1949.)
DONLE. 7917

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

Hans Hadert, *Chlorphenole als Holzschutzmittel*. Von chlorierten Phenolen kommen als Holzschutzmittel Mono-, Tri-, Tetra- u. bes. Pentachlorphenol sowie die wasserlös. Na-Verb. des letzteren in Betracht. (Farbe u. Lack 56. 289—92. Juli 1950. Wandlitz bei Berlin.)
NOUVEL. 7952

F. Leschbrandt, *Die Arbeiten in der Zellstoff-Abteilung des P. F. I. 1949*. I. Kochversuche mit Ablauge. II. Bestimmungen des „Rest-Lignins“ in gebleichten Zellstoffen. Kochversuch mit Ablauge. Wenn eine wiederholt zum Ca-Bisulfat-Aufschluß verwendete Ablauge mit Kalk bis zu pH 7 neutralisiert u. weiter die erforderliche Kalkmenge sowie SO_2 zugefügt wird, kann man sie bei nur 127° Höchsttemp. wiederverwenden, ohne daß die Stoffqualität sich wesentlich verschlechtert, aber der Zuckergeh. geht dabei sehr zurück, wie bereits HÄGLUND 1943 feststellte. Vf. prüfte weiter, ob sich Mg-Bisulfitablaugen anders als Ca-Bisulfitablaugen verhalten, wobei auch der störende Einfl. der Carboxylverb. u. der Säuren außer SO_2 in der Sulfitablauge geprüft wurde. Die Verss. zeigten, daß bei guter Imprägnierung der Hackspäne mit zunächst ablaugefreier n. Kochsäure bei wiederholtem Ablaugezusatz nach der Imprägnierung u. bei 135° Höchsttemp. bei sehr genauer Kochungskontrolle brauchbare Stoffe erhalten werden können, wobei aber kein Unterschied zwischen Ca oder Mg als Base erkennbar war. Der Zuckergeh. der Ablauge wird dabei jedoch weitgehend zerstört. — Restligninbest. in gebleichten Stoffen. Im Anschluß an die Best. des Restlignins in gebleichten Sulfit- u. Sulfatzellstoffen durch colorimetr. Messung der Lichtabsorption des in konz. H_2SO_4 gelösten Zellstoffs bei konstanter Temp. u. Lösungszeit, die GIERTZ 1945 im Schwed. Holzforschungs-Inst. ausführte, hat Vf. die Messung der Lichtabsorption verbessert, indem er zusammen mit Berg von A/S. BORREGAARD im BECKMANN-Quarz-Spektrometer die Absorptionsmessung im UV bei 280—220 $m\mu$ durchführte. Hierbei ging die Intensität des bei 280—230 m liegenden Lignin-Absorptionsmaximums parallel zum Weißgehalt des Stoffes. Da nach GOLDSCHMID u. VALKEMA sich der Einfl. des gebildeten Oxymethylfurfurols (I) auf die Lichtabsorption des Lignins zeigte, prüfte Vf. diese Verhältnisse bei verschied. gebleichten Zellstoffen u. gereinigter Baumwolle. Hierbei ergab sich, daß letztere am wenigstens I in H_2SO_4 bildete, während Textilizellstoff u. härtere Stoffe parallel zu abnehmenden Veredlungsgrad zunehmend I bildeten. Die Bldg. des I scheint mit dem Geh. des Stoffes an Hemicellulose oder einer Hemicellulosekomponente zusammenhängen u. könnte Aufklärung über die Herst. des betreffenden Stoffes geben. (Norsk Skogind. 4. 119—36. Mai 1950.)
BORCHERS. 7962

Otto Imset, *Das Mahlungproblem im Holländer*. Die analyt. Mahlungstechnik will die Zellstofffaser möglichst wenig kürzen, wobei die nach SCHOPPER-RIEGLER gemessene Entwässerungsgeschwindigkeit nur wenig differiert. Dagegen bezweckt die techn. Mahlung die Erzielung möglichst weitgehender Variation der Entwässerungsbedingungen bei Erzeugung möglichst festen Papierses u. niedrigerem Kraftverbrauch. Vf. diskutiert die bei Fabrikation verschied. Papiere erforderlichen Varianten des Verhältnisses von Entwässerungsgeschwindigkeit u. Mahldauer im Hinblick auf den Kraftverbrauch u. die Festigkeitseigg. der Papiere, wobei er sich auf Versuchsergebnisse mit der Differentialmühle seiner Bauart stützt. Letztere gestattet, Mahlwalze u. Grundwerkszylinder mit verschied. relativer Umfangsgeschwindigkeit zu betreiben, wobei eine geringe relative Geschwindigkeit beider Mahlgänge die Entwässerungseigg. langsamer entwickelt hat als bei großer Geschwindigkeitsdifferenz. (Norsk Skogind. 4. 143—46. Mai 1950.)
BORCHERS. 7976

Kotte, *Füllstoffe im Papier*. Die Eigg. der verschied. Füllstoffe werden beschrieben. Die Füllstoffverteilung im Papier wird in seiner Auswrgk. auf die Druckergebnisse krit. untersucht. In der Regel enthält die Siebseite weniger Füllstoff als die Ober- oder Filzseite, was das Durchschlagen der auf die Siebseite aufgetragenen Druckfarbe erklärt, während die auf die füllstoffreichere Oberseite aufgedruckten Farbpigmente nicht wesentlich tief in das Papier eindringen können. — Mikrographien. (Allg. Papier-Rdsch. 1949. 636—39. 30/10.)
KISTENMACHER. 7978

Herbert Hormann, *Die Blattbildung auf dem Rundsieb*. Die physikal. Vorgänge bei der Blattbildg. werden krit. untersucht. Die Entwässerungsgeschwindigkeiten sollen durch geeignete Ausbildg. des Rundsiebkastens gesteigert werden, so daß die Geschwindigkeiten der Langsiebe erreicht werden können. Vorteilhaft für diesen Zweck ist die Verwendung von halbrunden Siebkästen, an deren Einlaufseite eine Lochwalze eingebaut ist. (Wbl. Papierfabrikat. 77. 387—90. Ende Okt. 1949.)
KISTENMACHER. 7980

Julius Grant, *Entwicklungen in der Papierindustrie*. Eine kurze Übersicht über die durch die Herst. bedingten Eigg. von Papier unter besonderer Berücksichtigung der Weiterverarbeitung als Druckpapier. Auf den Einfl. der verschied. Mahlungsarten, Her-

kunft des Papierrohstoffes, der Füllstoffe, des Fabrikationsvorganges auf der Papiermaschine, des Kalanderns u. des Streichens der Papiere wird hingewiesen. (J. Oil Colour Chemists' Assoc. 33. 70—71. Febr. 1950.) KISTENMACHER. 7084

XVIII b. Textilfasern.

Kurt Brass, *Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen*. 2. u. 3. Mitt. (1. vgl. C. 1950. I. 814.) Literaturübersicht. Insgesamt 328 Literaturzitate. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 114. 174—80. Sept. 1949. 116. 33—46. Jan. 1950. Prag, dz. Lindau.) P. ECKERT. 8022

—, *Radiumisotope und Textilien*. Radiumisotope lassen sich in der Textilindustrie für folgende Zwecke verwenden: Zur dauernden Überwachung des Flächengewichtes von Geweben während ihrer Herst., zur laufenden Best. der Bestandteile einer Mischung, z. B. von Farbstoffen in einem Färbebad, zur Entfernung der stat. Elektrizität u. zur genauen Ermittlung von Mikromengen eines Materials. Als Meßinstrument dient der GEIGER-Zähler. Angaben über die verwendeten Isotope werden nicht gemacht. (Dyer, Text. Printer, Bleacher, Finisher 103. 541—42. 5/5. 1950.) P. ECKERT. 8024

E. Bartholomé und **Karl Schäfer**, *Zur physikalisch-chemischen Kennzeichnung von Netzmitteln*. Es wurde der Aufbau von Oberflächenfilmen an der Grenzfläche Lsg.-Luft messend verfolgt. Bzgl. der Netzgeschwindigkeit sind 2 Vorgänge zu beachten: Die Neubldg. von Grenzfläche Faser-Lsg. u. die Vordrängung von eingeschlossnen Luftblasen. Beide Vorgänge werden durch die Ggw. von Netzmitteln gefördert. Die Messung der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung nach Erzeugung einer frischen Oberfläche ermöglicht die Netzgeschwindigkeit experimentell zu bestimmen. Auf Grund der Vorstellung, daß die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung durch eine reine Diffusion der Netzmittel-Moll. aus dem Innern der Lsg. an die Oberfläche bestimmt wird, läßt auch eine theoret. Formel für diese Vorgänge ableiten, die die Meßergebnisse befriedigend wiedergibt. Diese Theorie gibt in Kombination mit Messungen des Zustandsdiagramms der Netzmittelmoll. auf der Oberfläche, die mit der LANGMUIR-Waage durchgeführt werden können, Zusammenhänge zwischen dem mol. Aufbau der Netzmittelmoll. u. der Netzgeschwindigkeit. — 34 Literaturzitate. (Melliand Textilber. 31. 487—91. Juli 1950. Ludwigshafen/Rh., Ammoniaklabor. der BASF.) P. ECKERT. 8028

F. A. Möller, *Verbesserte Kolloide für die Textilverarbeitung*. Nach einem allg. Überblick über die Stärkeprodd. bekannter Marken behandelt Vf. eine von W. A. SCHOLTENS Chem. Fabriken, Holland, hergestellte veresterte bzw. verätherte Stärke, die sich unter der Bezeichnung *Solvitose* im Handel befindet. Die Vorzüge u. die Verwendung dieses Prod. werden geschildert. (Brit. Rayon Silk J. 26. 60—61. Mai 1950.) P. ECKERT. 8028

Guy Chaumier, *Technische Verarbeitung von plastischen Stoffen und Textilien*. Kurzer Überblick über die in der Textilindustrie heute verwendeten härtbaren u. thermoplast. künstlichen Harze. Bes. angeführt wird ein Kunstharz „*Koloc*“ auf Melamin-Formaldehydbasis der Naugatuck Chemical Co. (Kandar). (Ind. textile 66. 358. Nov. 1949.) FRIEDEMANN. 8032

John Trevor, *Polyvinylacetatemulsionen bei der textilen Verarbeitung*. Angeführt werden die vielgestaltigen Verwendungsmöglichkeiten der Polyvinylacetatemulsionen in der Textilveredlung. Ferner werden Hinweise über deren prakt. Anwendung gegeben. (Text. Recorder 68. 77. Aug. 1950.) P. ECKERT. 8032

O.-K. Dobosy, *Untersuchung der Alkalicellulosen*. (Vgl. C. 1950. I. 1298.) Vf. untersucht auf Grund der einschlägigen Literatur die Aufnahme von Alkali durch die Cellulose. Die Aufnahme des Alkalis hat nicht den Charakter einer Salzbdg., sondern den einer Absorption. Hierbei ist die innere Oberfläche sehr beteiligt. Mit Zunahme der Temp. ändert sich die Absorption, ab 30° zeigt sie starke Verminderung, vermutlich, weil dann die Zellwände zerreißen. Vf. setzt sich ausführlich mit den von verschied. Forschern gefundenen Isothermen auseinander. Die innere Oberfläche der Cellulose konnte Vf. bestimmen, indem er Cellulose über absol. Methanol lagern ließ u. die Methanolaufnahme bestimmte. Verss. des Vf. ergaben, daß gegen das Waschen der Alkalicellulose mit A. nichts einzuwenden ist. LiOH u. KOH verhalten sich etwas anders als NaOH, was daran liegt, daß sie Cellulose viel langsamer quellen. (Ind. textile 66. 294—98. Sept. 1949.) FRIEDEMANN. 8072

Hans Günther Fröhlich (unter Mitarbeit von E. Becking und M. Schneider, *Das Verhalten von Proteinfasern sowie Polyamiden Säuren und Basen gegenüber*. 2. Mitt. *Die Aufnahme von schwachen Säuren*. In der 1. Mitt. (vgl. C. 1950. II. 1762) wurde das Verh. von Proteinfasern u. Polyamiden starken Säuren gegenüber behandelt. In der vorliegenden Mitt. wird die Aufnahme von schwachen Säuren wie Monochloressigsäure, Ameisen-

säure u. Essigsäure an Proteinfasern u. a., auch an Seide, Zein-, Ardl- u. Caseinfasern sowie an Polyamiden untersucht. Die Versuchsergebnisse sind kurvenmäßig niedergelegt. Es wurde gefunden, daß hinsichtlich des Kurvenverlaufes zwischen starker u. schwacher Säure prakt. kein Unterschied besteht, solange die Konz. der undissoziierten Säure im Vgl. zur Gesamtsäure gering ist. Erst mit Zunahme der Konz. an undissoziierter Säure, nimmt auch die Säureaufnahme zu. Je schwächer die verwendete Säure ist, um so größer ist die Säureaufnahme bei gleichem p_H-Wert. Bei p_H 3 ist im vorliegenden Fall die Säureaufnahme für alle Säuren die gleiche. Vergleicht man die Säureaufnahme schwacher Säuren durch Proteinfasern u. Polyamide nicht bei gleichen p_H-Werten, sondern bei gleichen Äquivalentkonz. der angewandten Säuren, so ergibt sich das umgekehrte Bild, d. h. die Säureaufnahme nimmt proportional der Säurestärke zu. HCl zeigt somit die größte u. Essigsäure die kleinste Aufnahme. Weitere Einzelheiten finden sich im Original. (Dtsch. Textilgewerbe 52. 430—32. 5/8. 1950.) P. ECKERT. 8080

F. L. Dennett, *Wasserabstoßende Silicone für Nylon*. Mit Hilfe von hochpolymeren Siliconen lassen sich Nylon, Acetatseide u. Viscose in einem Verf. wasserabstoßend machen, das die Gewebe in üblicher Weise mit einer wss. Emulsion trinkt u. nach dem Trocknen 3—5 Min. einer Temp. von 140—180° aussetzt. Das Handelsprod. *De-Cetex 104* besteht aus 65% Siliconen in ungiftigen u. nicht entflammaren Lösungsmitteln. (Textile World 100. 155—57. Febr. 1950.) ROSSOW. 8080

Ciba Akt.-Ges., Basel, Schweiz, *Herstellung von neuen Abkömmlingen heterocyclischer Verbindungen* durch Behandeln von Imidazolen der allg. Formel I, worin A einen aromat., gegebenenfalls eine freie oder neutralisierte Sulfonsäuregruppe enthaltenden Kern, R₁ u. R₂ Substituenten bedeuten, u. worin kein H-Atom einer Amino-, Imino- oder einer an C gebundenen OH-Gruppe angehört, mit 1,2-Alkylenoxyden oder deren Substitutionsprodukten. Als Ausgangsstoffe dieser Art werden Alkalisalze von Imidazolsulfonsäuren u. solche Imidazolverb. bes. genannt, die am 2-C-Atom oder 1-N-Atom einen höhermol. aliphat. oder cycloaliphat. Rest enthalten. — 25 (Gewichtsteile) des Na-Salzes des sulfonierten N-Methyl- μ -heptadecylbenzimidazols werden im Rührautoklaven mit 22 Äthylenoxyd auf 135—140° erhitzt, bis alle aufgenommen ist. Das bräunlich gefärbte, harzartige Reaktionsprod. erstarrt in der Kälte u. ist in W. mit neutraler Rk. leicht löslich. Wird an Stelle von Äthylenoxyd mit 15 Glycid angeteigt u. unter Rühren langsam auf 110° erhitzt, so setzt eine lebhaftere Rk. ein, die durch äußere Kühlung auf 110° zu halten ist. Zuletzt wird noch 1 Stde. bei 120—130° gerührt. Man erhält ein bei Raumtemp. zähes, gelbbraunes Prod., das in W. mit neutraler Rk. klar lösl. ist u. im Gegensatz zum Ausgangsstoff in wss. Lsg. durch Mineralsäure nicht gefällt wird. — Textilhilfsmittel. (O. P. 166 462 vom 5/4. 1949, ausg. 10/8. 1950. Schw. Prior. 8/4. 1940.) GANZLIN. 8029

Nopco Chemical Co., Francis J. Licata und Joseph Peter Nothurn, V. St. A., *Verwendung der Seifen von mehrwertigen Metallen mit 12-Oxystearinsäure zum Wasserundurchlässigmachen von Stoffen aller Art*, bes. von Faserstoffen. Genannt sind die Al-, Ca- u. Pb-Seiten, welche in organ. Lösungsmitteln, z. B. in Butanol, Äthylenglykolmonoäthyläther oder Amylacetat gelöst werden. Man geht aus von den Fettsäuren des hydrierten Ricinusöls (I) u. führt diese in die Metallsalze über. — Z. B. werden 30 (Teile) der Al-Seife von I u. löst diese in 70 Butanol bei 70°. Die erhaltene Lsg. dient zum Wasserundurchlässigmachen von Gegenständen aller Art. (F. P. 962 151 vom 26/2. 1948, ausg. 2/6. 1950. A. Prior. 8/8. 1940.) M. F. MÜLLER. 8037

Minnesota Mining & Manufacturing Co., Philip V. Palmquist, Ambrose F. Schmelzle und Raymond S. Bye, V. St. A., *Präparieren von biegsamen, wetterfesten und reflektierenden Geweben für Überkleidung usw.* Eine Schicht kleiner Glaslinsen oder -kugeln (Brechungsindex 1,7—1,9; Durchmesser ca. 0,25 mm) wird partiell in eine reflektierende Binde-schicht eingebettet, die sich aus einem synthet., kautschukartigen Polymeren, einem hitze-härtbaren Phenolharz u. einem Weichmacher zusammensetzt, u. auf das Gewebe aufgetragen. — Beispiel: Baumwollzwillich wird zunächst durch Kalandrieren mit einem Überzug (I) aus 15 (Teilen) Butadien-Acrylsäurenitril-Polymerisat, 10 Phenolharz u. 4,5 Weichmacher versehen; auf die glatte Oberfläche bringt man dann eine M. aus 29,5 I, 2,95 Al-Plättchen u. aus Methylisobutylketon (30% der Feststoffe) auf. Schließlich werden über die teilweise getrocknete, aber noch viscose Oberfläche die Glaskugeln verteilt, das Lösungsm. wird verdampft u. die Folie 2 Stdn. auf 100° erhitzt. (F. P. 952 530 vom 27/8. 1947, ausg. 18/11. 1949. A. Prior. 19/9. 1946.) DONLE. 8039

H. I. Thompson Co., Los Angeles, übert. von: Leon Parker, Glendale, und Bonnie Jean Zack, Compton, Calif., V. St. A., *Herstellung hochschmelzender, SiO₂-reicher Fasern*. Ein Filz aus harzgebundenen Glasfasern wird zusammengerollt u. mit einer säure-

beständigen durchlässigen Schicht umhüllt. Diese Rolle wird in eine Säurelsg. (z. B. HCl, HNO₃, H₂SO₄ oder dgl.) getaucht, um die glasbildenden Oxyde mit Ausnahme von SiO₂ herauszulösen. Hierauf wird die Fasermasse zur Trocknung u. Entfernung der Harzbindung erhitzt. (A. P. 2 500 092 vom 21/6. 1948, ausg. 7/3. 1950.) HANS HOFFMANN. 8083

Perceval Theel, Analytical Methods for a Textile Laboratory. American Association of Textile Chemists and Colourists. \$ 6,—.

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

R. Kadner, *Über die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Torfarten*. Die bisherigen Kenntnisse auf dem Gebiete der Torfchemie werden kurz dargelegt. Vf. weist auf die Notwendigkeit einer systemat. wissenschaftlichen Forschung hin, da das vorhandene Schrifttum infolge der Vielfalt der Torfarten unzulänglich ist. Das mengenmäßige Vork. organ. Verb. (Bitumina u. Huminsäuren) in verschied. Torfarten wurde nach der angegebenen Untersuchungsmeth. festgestellt. (Chem. Technik 2. 23—27. Jan. 1950. Rostock.) WASCHK. 8122

W. Je. Rakowski und Ch. I. Riwkina, *Über die Natur der mechanischen Festigkeit von Stücktorf*. Die mechan. Festigkeit des Stücktorfs wird durch die Natur des Hauptkörpers u. durch die zementierende Wrkg. des koll. Anteils bestimmt, wozu neben den Huminsäuren auch die leicht hydrolysierbaren Kohlenhydrate gehören. Zur Prüfung des Bindevermögens des Humus u. seiner Beeinflussung durch Bldg. von Ca-, Fe- u. Al-Humaten wird ein Gemisch von 75% Holzspänen u. 25% Bindemittel angefeuchtet u. in Würfel geformt, deren Druckfestigkeit in lufttrockenem Zustand bestimmt wird. Es ergeben sich folgende Vergleichszahlen (Druckfestigkeiten in kg/cm²): Humus 4,05, nach Entfernung des hydrolysierbaren Anteils 2,67, Fe-Humat 1,30, Ca-Humat 1,89, Al-Humat 1,92. Die Salzbdg. der hochmol. Säuren führt also zu einer Minderung der Binfähigkeit des koll. Anteils im Torf. (Торфяная Промышленность [Torfind.] 27. Nr. 1. 29—30. Jan. 1950.) R. K. MÜLLER. 8122

D. W. van Krevelen, *Die Entwicklung der Steinkohle vom Brennstoff zum chemischen Grundstoff*. Vortrag. Kurze Übersicht über Lagerstättenreserven u. Produktion von Steinkohle; Klassifikation der Kohlen; ausführliche Besprechung der wichtigsten Kohleveredlungsverf. u. ihre Bedeutung für die chem. Industrie. (Chem. Weekbl. 46. 233—53. 15/4. 1950.) GERHARD GÜNTHER. 8126

Tyler G. Hicks, *Auswahl und Handhabung von Rotametern in erdölverarbeitenden Betrieben*. Beschreibung der Konstruktion u. Arbeitsweise von Rotametern u. ihrer Verwendung zur Messung von Strömungsgeschwindigkeiten oder Viscositäten sowie Vorschriften für die Wartung von Rotametern. (Petroleum Process. 5. 147—49. Febr. 1950.) GERHARD GÜNTHER. 8186

E. Dutrieux und H. Tachet des Combes, *Studien über einen Bohrschlamm mit erhöhtem p_H*. Betriebserfahrungen mit einem Natron-Kalk-Stärke-Schlamm, der bes. für mergelführende Schichten geeignet ist. Bei genügend hohem p_H (12,8—13) löst er prakt. keinen Mergel. Der Schlamm erfordert keinen Tanninzusatz. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 5. 120—22. April 1950.) FREE. 8190

Jean Jochen, *Die Verarbeitung des Lacq-Rohöls*. Die destillative Aufarbeitung des stark S- u. H₂S-haltigen gemischtbas. Lacq-Rohöls in einer Anlage mit drei Röhrenöfen u. je einer bei Atmosphärendruck u. im Vakuum arbeitenden Fraktionierkolonne, sowie die Eig. des Rohöls u. der anfallenden Prodd. werden beschrieben. (Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 5. 227—35. Juli 1950.) SYDOW. 8192

Paul Ferrero, *Die heutigen chemischen Synthesen auf Erdölbasis*. Referierende Darst. der verschied. Verf. zur therm. u. katalyt. Umwandlung von Erdöl u. Erdölfraktionen u. Besprechung der chem. Synthesen mit Erdöl-KW-stoffen, bes. olefin. Spa tprodd. als Ausgangsmaterial. Im einzelnen werden behandelt: Therm. Reformieren, therm. u. katalyt. Cracken, Thermophor Pyrolytic Cracking, Catarol-Verf. u. Hydroformieren. Die entsprechenden techn. Prozesse sind besprochen u. in Fließdiagrammen dargestellt. Die genannten Synthesen umfassen die Chemie des Äthylens, Propylens, Butylens, Butadiens u. Acetylens, sowie die Sulfochlorierung von Paraffin-KW-stoffen u. Aralkylen. — Zahlreiche Reaktionsgleichungen, Tabellen u. Verbindungsstamm bäume. (Rev. univ. Mines, Métallurg., Trav. publ., Sci. Arts appl. Ind. [9] 6. (93.) 121—33. Mai 1950. Lüttich, Univ.) SYDOW. 8196

R. A. Friedel und R. B. Anderson, *Die Zusammensetzung synthetischer flüssiger Kraftstoffe*. 1. Mitt. Verteilung der Produkte und Analyse der C₆—C₈-Paraffinisierten bei Benutzung eines Kobaltkatalysators. Die fl. Reaktionsprodd. einer FISCHER-TROPSCH-Synth. unter den gebräuchlichen Bedingungen werden durch fraktionierte Dest. u. die gasförmigen massenspektrometr. bestimmt. Die Genauigkeit liegt für C₆ bei 5% u. für C₂₀

bei 25%. Bestimmt wurden die KW-stoffe von C₁ bis C₂₀. Nach einem großen Methanwert gibt es für C₂ ein Minimum. Bei C₅ bis C₁₁ gibt es dann wieder ein Maximum, von dem ab der %-Geh. dann stetig bis C₂₀ abfällt. Die Ergebnisse werden mit den von HERINGTON (Chem. and Ind. 65. [1946.] 347) aufgestellten Formeln verglichen. Es zeigt sich nur teilweise Übereinstimmung. Zur genaueren Unters. der C₅ bis C₈ wurde diese Fraktion durch Silicageladsorption von den Olefinen u. sauerstoffhaltigen Prodd. getrennt u. dann massenspektrometr. bestimmt. Neben den im wesentlichen n. KW-stoffen treten ausschließlich geringe Mengen der Monomethylisomeren auf. Der Anteil der n-KW-stoffe am Isomerengemisch nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab. Die infrarotspektrometr. Unters. der Olefine C₆ bis C₈ zeigt, daß die mittelständige Doppelbindung die endständige weit überwiegt, u. daß hierbei auch noch die *trans*-Form vor der *cis*-Form den Vorzug hat. Beide Erscheinungen treten mit höherem Mol.-Gew. noch stärker hervor. Vorläufige Verss. mit Prodd. vom Eisenkatalysator zeigen einen größeren Anteil verzweigter (Monomethyl) Ketten, das Minimum bei C₂ ist nicht so ausgeprägt, es überwiegt hier der Olefingeh. u. bei diesen die endständige Doppelbindung. Auch die Menge der sauerstoffhaltigen Prodd. ist hier ca. 3mal so groß. Auf Grund aller Ergebnisse wird darauf hingewiesen, daß es sich bei der FISCHER-TROPSCH-Synth. nur um eine spezif. Wrkg. des Kontaktes u. nicht um eine Gleichgewichtseinstellung zwischen den Reaktionsprodd. handeln kann. (J. Amer. chem. Soc. 72. 1212—15. März; 2307. Mai 1950. Bruceston, Pa.)

SCHWARZHANS. 8198

Horst Walther, *Zur Analyse dielektrischer Dispersionskurven bituminöser Stoffe*. Aus Messungen der DE. verschied. Bitumina (Peche, Teere, Kondensationsprodd. von Kresotölen) konnten bei diesen Stoffen durch mathemat. Auswertung der Dispersionskurven Unterschiede nach Herkunft u. Gewinnungsart festgestellt werden. Auf mathemat. statist. Wege wird eine Charakterisierung der Sol-Gel-Umwandlung bituminöser Stoffe versucht, die für die Strukturauffassung der Bitumina von Bedeutung ist. (Kolloid-Z. z. Z. verein. Kolloid-Beih. 117. 75—96. Mai 1950.)

FREE. 8224

Texaco Development Corp., Wilmington, Del., übert. von: **Johan Ch. D. Oosterhout**, V. St. A., *Entfernung von schwach sauren Verunreinigungen aus nicht sauren wasserunlöslichen organischen Flüssigkeiten*, bes. von Mercaptanen aus fl. KW-stoffen, durch Extraktion mit einer wss. Lsg. einer starken Base, in der ein Salz einer einringigen aromat. Säure, die mit einem Isopropylrest oder Oxyisopropylrest substituiert ist, gelöst ist. Genannt ist z. B. das K-Salz der Cuminsäure. (Can. P. 466 046 vom 29/3. 1944, ausg. 20/8. 1950. A. Prior. 29/4. 1943.)

M. F. MÜLLER. 8195

Standard Oil Co., Cleveland, übert. von **Charles H. Whitacre**, South Field, O., V. St. A., *Steuerung der Korrosionsbedingungen in Kondensatoren von Spaltanlagen, die mit festangordneten Katalysatoren arbeiten*. Derartige Spaltanlagen werden gewöhnlich so betrieben, daß ca. 30 Min. ein KW-stofföl gespalten wird, worauf der Kontakt in ca. der gleichen Zeit regeneriert wird. Nach Abscheidung der normalerweise fl. Spaltprodd. werden die Restdämpfe durch einen Kühler geleitet, in dem sich leichte KW-stoffe u. W. abscheiden. Diese Kühler sind Rohre aus einer Cu-Zn-Sn-Legierung mit 0,1 Sb als Stabilisator, wobei die Verbb. der Rohre u. die Prallplatten aus Fe bestehen. Die Cu-Legierung wird bei p_H-Werten über 7 korrodiert, die Fe-Teile jedoch bei p_H-Werten unter 6,5. Der p_H-Wert des im Kühler kondensierenden W. schwankt während der Spaltperiode von ca. 8,7 zu Beginn bis 5 am Ende der Spaltperiode. Es gelingt nun, diese starken Schwankungen auf ein Mindestmaß von 7,5—6,8 zurückzudämmen, indem man in die Leitung vor dem Kühler eine größere Menge von bereits auskondensiertem W. einspritzt. Man muß ca. die doppelte Menge W., bezogen auf die auskondensierende Menge, einführen. — Zeichnung. (A. P. 2 499 435 vom 23/11. 1946, ausg. 7/3. 1950.)

J. SCHMIDT. 8197

Standard Oil Co., übert. von: **James M. Page jr.**, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytische Behandlung von Kohlenwasserstoffölen, besonders Spaltung oder Reformierung*. Man führt die Behandlung der KW-stofföle mit Fluidkontakten in der Weise durch, daß in der Spalt- oder Reformierungszone die Gasgeschwindigkeit so groß gehalten wird, daß die Kontakte mit den KW-stoffdämpfen am Kopfende abgezogen werden. Dämpfe u. Kontakt werden dann in Cycloabscheidern getrennt, worauf die Kontakte zunächst einen Abstreifer passieren, in dem sie durch Ausblasen mit einem Inertgas von KW-stoffresten befreit werden. Dann werden sie einer Regenerierzone zugeleitet, in der sie ebenfalls in fluidem Zustande, jedoch bei einer etwas höheren scheinbaren D. der M., mit einem oxydierenden Gas regeneriert werden. In dieser Zone werden daher die Kontakte nicht mit den Gasen abgeführt, sondern fallen vom Boden der Regenerierzone in ein Standrohr, das sie zu einer Mischstelle mit frischem zu spaltenden Öldämpfen führt. Auch in diesem Rohr werden die Kontakte in der Schwebe gehalten durch am unteren Ende eingeführte

heiße inerte Gase oder Wasserdampf. Die Strömungsgeschwindigkeit der Massen in der Spalt- oder Reformierungszone betragen 0,3—3 Fuß/sec u. in der Regenerierzone 0,1 bis 2 Fuß/sec. Man kann beide Behandlungszone auch konzentriert ineinander anordnen, wobei die Regenerierzone dann die äußere bildet. — Vorrichtung. Zeichnungen. (A. P. 2 488 027 vom 31/1. 1941, ausg. 15/11. 1949.) J. SCHMIDT. 8197

Standard Oil Co., übert. von: Fred W. Scheineman, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Man führt die Spaltung von KW-stoffen nach dem Fluidverf. durch, wobei die Strömungsgeschwindigkeit in der Spaltzone so eingeregelt wird, daß die Öldämpfe sich bereits in der Spaltkammer von den Kontakten trennen. Diese werden vom Boden durch ein verhältnismäßig enges Fallrohr in die unmittelbar darunter angeordnete Regenerierzone übergeführt. Dieses Fallrohr befindet sich in seiner ganzen Länge innerhalb der Regenerierzone u. ist unten mit einem regelbaren Kegelschluß versehen, durch den das Ausmaß der Überführung von Kontakten aus der Spaltkammer in die Regenerierzone überwacht wird. Auch hier werden die Kontakte nicht mit den Regeneriergasen abgeführt, sondern fallen in ein 2. Fallrohr, aus dem sie in Wasserdampf eingespeist werden, der sie zur Kontaktkammer zurückbringt. In beiden Fallrohren werden die Kontakte durch ihnen entgegenströmenden Wasserdampf in schwebender Bewegung gehalten. Frischer Kontakt wird über den unteren Teil der Regenerierzone zugeführt. Die Prodd. werden in einer 1. Kolonne in leichte Öle mit den Spaltgasen, Mittelöl u. schweres Gasöl, das erneut gespalten wird, zerlegt. Die leichten Dämpfe werden zunächst kondensiert, das Kondenswasser wird abgetrennt u. dann werden die Dämpfe sowie das kondensierte Bzn. in einer Hochdruckkolonne in Bzn., C₃- u. C₄-KW-stoffe als Zwischenfraktion u. leichte Gase als Kopffraktion fraktioniert. — Zeichnungen. Vorrichtung. (A. P. 2 488 028 vom 10/5. 1941, ausg. 15/11. 1949.)

J. SCHMIDT. 8197

Standard Oil Co., übert. von: Fred W. Scheineman, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Man führt die Spaltung nach dem Fluidverf. durch, wobei sowohl in der Spaltkammer als auch in der Regenerierzone mit solchen Geschwindigkeiten der Öldämpfe oder Regeneriergase gearbeitet wird, daß bereits innerhalb der Kammern eine Abtrennung der Kontakte erfolgt. Die letzten Reste derselben aus der Gasphase werden in Zentrifugalabscheidern abgeschieden, die in den Dampfzonen über den Flüssigkeitsspiegeln der fluiden Kontakte angeordnet sind. Die in diesen Abscheidern abgeschiedenen Kontaktmengen werden durch Fallrohre bis unter die Oberfläche der Flüssigkeitsspiegel geführt. In diesen Rohren werden sie durch entgegenströmenden Wasserdampf im Schwebezustand gehalten. Die Druckunterschiede zwischen Spalt- u. Regenerierzone werden durch besondere Standrohre sichergestellt, die die Kontakte nach Austreten an den Böden der betreffenden Zonen passieren, u. in denen sie durch Wasserdampf in Bewegung gehalten werden. In allen Teilen des Verf. soll dafür gesorgt werden, daß der Kontakt keine „leichte“ disperse Phase bildet, d. h. mit den Gasen fortgeführt wird. Innerhalb der beiden Hauptzonen werden die Kontakte in weiten zentralen Rohren mit den Dämpfen oder Gasen nach oben geführt, fallen dann außerhalb der Rohre wieder herab, wobei durch hier zugeführten Dampf ein Absetzen der Kontakte verhindert wird. Das obere Ende der weiten Rohre liegt jeweils unter dem Flüssigkeitsspiegel. Durch diese Kontaktführung können die Kontaktverluste auf ca. 0,01% herabgedrückt werden. — Beispiel für Spaltung von Gasöl mit einem synthet. SiO₂-Al₂O₃-Kontakt, der durch Zusatz von ZrO₂ u. gegebenenfalls von MgO u. ThO₂ stabilisiert u. aktiviert sein kann. — Vorr., Zeichnungen. (A. P. 2 488 029 vom 3/7. 1941, ausg. 15/11. 1949.)

J. SCHMIDT. 8197

Standard Oil Co., übert. von Fred W. Scheineman, Chicago, *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Man führt die Spaltung u. die Regenerierung der Kontakte nach dem Fluidverf. durch. Hierbei sollen bes. Fördereinrichtung u. Abscheider für die Kontakte nach Möglichkeit vermieden werden. Die Förderung der sich ständig in fluidem Zustande befindlichen Kontakte erfolgt lediglich durch geringe Druckunterschiede an den verschied. Apparaturstellen. Die Kontakte werden in einem Dampfstrom der Spaltzone in verschied. Höhen zugeführt, aus dieser unten entweder durch ein kurzes Standrohr oder direkt in ein Transportrohr mit Luft als Transportmittel zur Regenerierzone geführt, in die sie ebenfalls an verschied. hohen Stellen eingeführt werden. Aus dieser gelangen sie vom Boden durch ein kurzes Standrohr oder direkt in die genannte Dampftransportleitung. Die Kontaktdichte in der Spaltkammer u. in der Regenerierzone soll ca. 10 bis 25 lbs/Kubikfuß, bes. 18 lbs, betragen, wobei die Druckdifferenz zwischen dem Flüssigkeitsspiegel u. den Böden der Kammer ca. 0,06—0,18 at ist. — Zeichnungen. (A. P. 2 488 030 vom 27/4. 1942, ausg. 15/11. 1949.)

J. SCHMIDT. 8197

Standard Oil Co., übert. von: Robert C. Gunness, Chicago, Ill., V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Die Spaltung u. die Kontaktregenerierung werden

nach dem Fluidverf. durchgeführt. Hierbei wird in beiden Zonen so gearbeitet, daß die Kontakte einen bestimmten Flüssigkeitsspiegel bilden u. nicht mit den Gasen aus den Zonen abgeführt werden, sondern seitlich von der Flüssigkeitsoberfläche abgezogen werden. Außerdem ist in der Regenerierkammer in gleicher Höhe eine 2. Abführung vorgesehen, durch die der Kontakt in einen Kühler fällt, wobei gleichzeitig Druckdampf erzeugt wird, u. unten aus dem Kühler wieder in die Regenerierzone eingeführt wird. Da auch hier der Kontakt im Schwebezustand gehalten wird, sind besondere Fördereinrichtungen nicht erforderlich. Feinkorn wird aus den Öldämpfen bzw. Regeneriergasen durch Zentrifugalabscheider, die in den Gasräumen der Kammern eingebaut sind, abgeschieden u. gelangt durch Fallrohre bis unter die Flüssigkeitsoberflächen in die Hauptkontaktmassen zurück. In manchen Fällen, bes. bei der Spaltung von Rückständen, kann die Koksabscheidung in den Ölerhitzern durch Zugabe von etwas Kontakt zurückgedrängt werden. In diesen Fällen zieht man von der Flüssigkeitsoberfläche der Spaltkammer eine geringe Menge Kontakt zum Bodenteil der 1. Fraktionierkolonne, von wo diese Kontaktmenge mit dem Kreislauföl in die Erhitzer gelangt. Die Flüssigkeitshöhe der Kontaktmassen in der Spaltkammer wird durch mehrere verschied. hohe Abzugsstellen für ausgebrauchten Kontakt oder Verstellung der Höhe des weiten Einsatzrohres, wenn ein solches für die Zuführung von Kontakt u. Öldämpfen verwendet wird, gesteuert. — Zeichnungen. (A. P. 2 488 031 vom 3/7. 1941, ausg. 15/11. 1949.) J. SCHMIDT. 8197

Standard Oil Co., Chicago, Ill., übert. von: Everett A. Johnson, Park Ridge, Ill., V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Man führt die Spaltung in der Dampfphase mit Fluidkontakten durch. Hierbei werden die Dämpfe des Ausgangsöles mit feinkörnigen Kontakten von unten nach oben durch eine 1. Spaltkammer geleitet. Die gesamten Prodd. gelangen dann mit den Kontakten in eine 2. Spaltkammer, in die sie oberhalb eines fluiden Bettes eingespeist werden. Hier trennen sich Öldämpfe u. Kontakte, wobei die Trennung noch durch eingebaute Cyclonabscheider vervollständigt wird. Die Prodd. werden dann in einer 1. Fraktionierkolonne in Gasöl, Zwischenfraktion u. Bznn. mit den gasförmigen Spaltprodd. als Kopffraktion getrennt. Die leichten Spaltprodd. werden dann in einer 2. Kolonne unter Druck in Bzn., C₃- u. C₄-KW-stoffe als Zwischenfraktion u. leichte Gase als Kopffraktion zerlegt. Die Gasölfraction geht in die 1. Spaltzone zurück. Die Zwischenfraktionen der 1. Kolonne werden der 2. Spaltkammer nach Erhitzung u. Beladung mit Fluidkontakten zugeführt. Die ausgebrauchten Kontakte werden im Schwebezustand in einer Regenerierzone oxydativ regeneriert, wobei sie die Kammer oben mit den Regeneriergasen verlassen. Sie gelangen dann in den Gasraum eines Vorratsbehälters, in dem sie in Cyclonabscheidern von den Gasen getrennt werden. Die Kontakte werden auch in diesem Behälter im Fluidzustand gehalten u. nach unten durch Fallrohre in die Öldampfleitungen zugegeben. Die Kontaktdichte u. damit die Verweilzeit der Öldämpfe in den beiden Spaltzonen wird durch Verschiebung der Bodenteile der 1. Kammer bzw. des Einführungsrohres der 2. Kammer in der Senkrechten gesteuert. Auch das Ausmaß der Kontaktabgabe in die Öldampfleitung erfolgt durch Verstellung des Tragbodens des Vorratsbehälters. — Vorr., Zeichnung. (A. P. 2 488 032 vom 10/5. 1941, ausg. 15/11. 1949.) J. SCHMIDT. 8197

Socony-Vacuum Oil Co., Inc., übert. von: Eric V. Bergstrom, Short Hills, N. J., V. St. A., *Katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffölen*. Man spaltet KW-stofföle mit feinkörnigen Kontaktmassen, wobei beide im Gleichstrom von oben nach unten durch eine Kontaktkammer geleitet werden. Um hierbei an der heißesten Stelle, d. h. der Mischstelle, eine C-Abscheidung an den Wandungen zu verhindern, erfolgt die Vermischung der feinerstäubten Öle in den herabrieselnden heißen Schleier aus Kontaktmassen in einer besonderen Vorkammer, deren Wandungen von außen durch einen Kühlmantel, der von einem Kühlmittel (Druckwasser, Schmelzen von Salzen) durchflossen wird, umgeben sind. In der eigentlichen Kontaktkammer vereinigen sich die Teilströme der nunmehr mit Öl beladenen Kontakte zu einem, den ganzen Querschnitt der Kammer ausfüllenden zusammenhängenden Bett. Aus dem unteren Teil der Kontaktkammer werden Öldämpfe u. Kontakt jedoch getrennt voneinander abgeführt. — Zeichnung. Vorrichtung. (A. P. 2 488 488 vom 24/7. 1946, ausg. 15/11. 1949.) J. SCHMIDT. 8197

Universal Oil Products Co., Chicago, übert. von: Henry W. Grote, Downers Grove, Ill., V. St. A., *Regenerierung von Fluidkontakten, besonders bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen*. Die Kontakte gelangen von der Spaltzone in eine Regenerierzone, in der sie mit oxydierenden Gasen zur Entfernung der abgelagerten C-Teilchen behandelt werden. Auch hierbei verbleiben die Kontaktmassen im Schwebezustand, u. zwar werden sie oben der Regenerierzone zugeführt u. weiter unten abgeführt, fallen also langsam durch die Zone hindurch. Die Einführung erfolgt so, daß sie zunächst in ein inneres Einbaurohr fallen u. hier außerdem durch zusätzlich nach abwärts gerichtete Zusatzluft durch

ein Venturirohr nach unten gedrückt werden. Erst dann werden sie vom Hauptgasstrom erfaßt u. außerhalb des Einbaurohres nach oben geführt. Im oberen Teil der Regenerierzone werden die Kontaktteilchen aus den Gasen abgeschieden u. fallen durch das Einbaurohr nach unten. Man erzielt so eine sehr innige Vermischung mit der Regenerierluft. — Zeichnung. Vorrichtung. (A. P. 2 494 614 vom 28/11. 1947, ausg. 17/1. 1950.)

J. SCHMIDT. 8197

Shell Development Co., San Francisco, Calif., übert. von: **Reginald D. Dawson, Berkeley, Calif., V. St. A., Bohremulsion zum Ausbohren von Ölsonden**, bestehend aus einer W.-in-Öl-Emulsion mit 10—40 Vol.-% W. auf 90—60 Vol.-% Mineralöl, wobei fein gemahlener Hämatit u. 0,5—5% eines öllösl. Salzes einer Fettsäure mit 12—18 C-Atomen mit einem mehrwertigen Metall zugesetzt sind. Die wss. Phase enthält zur Erhöhung der Leitfähigkeit einen Elektrolyten, z. B. Na₂SO₄. Das öllösl. fettsaure Salz wird z. B. durch Umsetzung der Na-Salze der Fett- u. Harzsäuren des Tallöls mit MgSO₄ gebildet. (A. P. 2 497 398 vom 24/5. 1947, ausg. 14/2. 1950.)

DERSIN. 8241

George Sell, *Reviews of petroleum technology*, vol. 8. London: Institute of Petroleum, 1949. (445 S. m. Tab.)

Walter Skinner, *Oil and petroleum year book*. London: Skinner, 1949. (252 S.) s. 15.—

—, A. S. T. M. Standards on Petroleum Products and Lubricants (with related information). Philadelphia: American Society for Testing Materials, 1949. (XVI + 735 S.) \$ 6,50.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündmittel.

Edmond Loeuille, Messung der Temperatur der Verbrennungsprodukte von Pulver beim Schuß in der manometrischen Bombe. Bei der Verbrennung von Pulver in einer 150 cm³-Bombe nach VIBILLE mit Glasfenster wird die Temp. der Verbrennungsprod. spektrograph. nach der Zweifarbenmeth. bestimmt, die die Farbtemp. ergibt. Die Eichung des Films, der sich auf einer rotierenden Trommel befindet, wird mit einer W.-Bandlampe vorgenommen. Der Druckverlauf wird durch opt. Aufzeichnung der Stauchung eines Stauchzylinders registriert. Vf. verwendet 50—100 mg Schwarzpulver am Zünddraht u. 0,5 g geraspeltes, zu untersuchendes Pulver als Zündladung, die über 2 g feines, zu untersuchendes Pulver als Übertragungsladung z. B. 15 g des zu untersuchenden Pulvers zündet. Vf. findet 2 Verbrennungsphasen. Bei der ersten treten Na- u. CaO-Linien in Emission auf, sie endet mit einem Spektr. mit scharfer Grenze. Die zweite zeigt die gleichen Linien in Absorption u. ist zeitlich zerhackt. Die nach der Farbenvergleichsmeth. erhaltene Temp. der 1. Phase ist nicht konstant u. höher als die nach dem W.-Gas-Gleichgewicht berechnete. Die Temp. in der 2. Phase ist konstant u. in Übereinstimmung mit dem gemessenen Druckmaximum in der Bombe. Sobald der Druck 100 kg/cm² erreicht, bilden die an der Wand abgekühlten Gase eine Schicht, deren Temp. in der 2. Phase gemessen wird. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 229. 1305—07. 14/12. 1949.)

FREIWALD. 8292

W. G. Allan, Die Stabilisierung von Nitroglycerin durch den kontinuierlichen Prozeß. Früher wurde Nitroglycerin (I) im kontinuierlichen Prozeß zur Stabilisierung durch 5 Kolonnen geleitet u. mit W., 2,5% ig. Na₂CO₃-Lsg., W. gewaschen. Da I in W. merkbar lösl. ist (0,15 g I/100 g W. bei 20°), stärker noch in verd. HNO₃ (0,35 g I/100 g 10% ig. HNO₃), muß die Anzahl der Kolonnen zur Vermeidung größerer Verluste von I vermindert werden. Vf. zeigt, daß bei einem Gleichstromsyst. mit 2 Kolonnen (W. u. 2,5% ig. Na₂CO₃-Lsg.) etwa der gleiche Verlust von 0,22% I u. 0,35% eines Gemisches I/Nitroglykol-(80/20) auftritt wie bei dem von BRESSER (Ind. Chemist 1949. 92) beschriebenen Gegenstromsyst. mit 3 Kolonnen. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 25. 463—64. Okt. 1949 I. C. I. Ltd., Nobel Div., Res. Dep.)

FREIWALD. 8304

James Taylor, Neue den Mantelsprengstoffen gleichwertige Sicherheitsprengstoffe. Unters. in Versuchsstrecken zeigen, daß die Sicherheit eines Sprengstoffs gegen entzündliche Methan-Luft-Gemische bei der Detonation unter gutem Einschluß von der Thermochemie u. der Temp. der Explosionsprod. abhängt u. nicht so sehr von der Detonationsgeschwindigkeit, während sie in erster Linie von dieser abhängt, wenn der Sprengstoff frei aufgehängt detoniert. Um bei dem der Praxis des Bergbaues entsprechenden ersten Fall die Temp. der Detonationsgase herabzusetzen, wird der eigentliche Sprengstoff ringförmig (als Mantel) von einem „Kühlmittel“ umhüllt. Vf. berichtet über die Entw. u. Eigg. eines neuen Typs von Sicherheitsprengstoff mit dem Namen „Unibel“, bei dem das Kühlmittel direkt u. gleichmäßig dem Sprengstoff beigemischt ist. Da das üblicherweise als Kühlmittel verwendete Na-Bicarbonat bei inniger Mischung mit dem NH₄NO₃ der zugelassenen Sprengstoffe unter NH₃-Bldg. reagiert, wird dem Sprengstoff NaCl zugesetzt. Verss. zeigen, daß die Grenzladung, von der ab Zündung des Methan-Luft-

Gemisches erfolgt, für dieses NaCl-Sprengstoff-Gemisch etwa die gleiche ist wie für den Sprengstoff allein mit 30% NaCl als Mantel. (Trans. Instn. Min. Engr. 109. 358—76. Febr. 1950. Imp. Chem. Ind. Ltd., Nobel Div., Res. Director.) FREIWALD. 8304

État Français, Frankreich, übert. von: Rolf Mohr, *Stabilisieren von Nitrocellulose*. Die rohe Nitrocellulose wird nach einer ersten Kaltwäsche mit der Lsg. eines Netzmittels, jedoch keines Sulfonats, gekocht u. mit einem Alkali- oder Erdalkalicarbonat neutralisiert. (F. P. 961 195 vom 12/1. 1948 u. F. P. 961 197 vom 13/1. 1948, beide ausg. 8/5. 1950.) OVERBECK. 8295

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: George Percy Sillitto und Donald Georges Ashcroft, *Schlagwettersichere Sprengstoffumhüllung*, bestehend aus einem Streifen paraffinierten Papiers, einem anschließenden, etwas schmaleren Streifen eines flammendämpfenden Filzes, z. B. aus 85% NaHCO₃ u. 15% Holzfasern, u. einem weiter anschließenden gewöhnlichen Papierstreifen. Der ganze Streifen wird mit dem paraffinierten Teil nach innen zur Sprengstoffhülse zusammengerollt u. an den Enden zugefaltet. (F. P. 960 418 vom 30/1. 1948, ausg. 18/4. 1950. E. Prior. 4/2. 1947.) OVERBECK. 8305

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: James Taylor, *Nitrocellulosemischung*. Mit W. oder A. befeuchtete Nitrocellulose, die in fl. explosiven Salpetersäureestern lösl. ist, wird mit einer alkoh.-wss. Lsg. (mit 60—70% Äthylalkoholgeh.) eines bin. eutekt. Gemisches von Ammonnitrat u. Harnstoff behandelt. Verwendung zur Herst. brisanter Sprengstoffe. (F. P. 962 659 vom 5/3. 1948, ausg. 16/6. 1950. E. Prior. 18/4. 1947.) OVERBECK. 8305

Schaffler & Co., Wien, Österreich, *Herstellung der Zünderköpfschen elektrischer Zünder*, wobei die Zuleitungen zum Glühdraht durch Ausstanzen von Metallstreifen erzeugt u., noch mit den Seitenteilen des Streifens zusammenhängend, durch Aufspritzen von Kunststoffen elektr. isolierend fest miteinander verbunden werden. Zur festen isolierenden Verb. der Polstreifen wird ein thermoplast. Kunststoff (bes. ein Mischpolymerisat auf Basis von Vinylchlorid) von beiden Seiten her (vorzugsweise gleichzeitig) auf den vorgestanzten Metallstreifen aufgespritzt, wodurch sich die beiderseitigen Schichten aus thermoplast. M. durch die Stanzlöcher hindurch ohne weitere Maßnahmen miteinander vereinigen. — Abbildung. (Oe. P. 166 046 vom 5/11. 1945, ausg. 25/5. 1950. D. Prior. 27/12. 1941.) SCHREINER. 8309

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Henryk Zenftman und Joseph Emlyn Forlin, *Grubenzündschnur*, bestehend aus einem massiven thermoplast. Kern, der aus einer Zündmischung aus einem Reduktionsmittel, z. B. Silicium, u. einer therm. zersetzbaren Pb-Verb., z. B. Mennige, besteht, welche letztere sich unter O₂-Abspaltung in PbO umwandelt. Als Bindemittel diente hierbei eine nicht detonierende u. mit einem nicht flüchtigen Weichmacher, z. B. Dibutylphthalat, gelatinierte Nitrocellulose u. als Verhärtungsverzögerer eine oder mehrere wasserlös. Polycarbonsäuren, z. B. Citronensäure, Malonsäure, Apfelsäure, K-Bioxalat oder ein hochsd. Lösungsm. für Nitrocellulose vom Äther-Alkohol-Typ, z. B. den Butyläther des Äthylenglykols. Außerdem enthält sie eine schwache Base, z. B. Diphenylguanidin. Falls eine Gasentw. erwünscht ist, erfolgt noch ein Zusatz von KNO₃. Der Kern ist von einer schwer oder nicht brennbaren Hülle umgeben. (F. P. 962 946 vom 8/3. 1948, ausg. 23/6. 1950. E. Prior. 7/5. 1947.) OVERBECK. 8309

Imperial Chemical Industries Ltd., England, übert. von: Walter Anderson Caldwell und Robert David John Owens, *Wasserfeste nicht detonierende Zündschnur* von 2—3,3 mm Stärke mit einem 1—1,5 mm starken gespritzten massiven Kern aus einem thermoplast. Stoff, z. B. aus gelatinierter Nitrocellulose, u. einer Mischung von einem pulverförmigen Oxydationsmittel, z. B. einer zu PbO u. O₂ zersetzlichen Pb-Verb. oder BaO₂, u. einem Reduktionsmittel, z. B. S, Si, Mg, Ca-Silicat u. Ferrosilicium. Der Kern ist von einer oder mehreren Textilagen umhüllt, die durch eine Bitumen-Kautschuk-Mischung undurchlässig gemacht ist, u. von einer farbig lackierten Textilaußenhülle umgeben. (F. P. 963 029 vom 11/3. 1948, ausg. 27/6. 1950. E. Prior. 16/4. 1947.) OVERBECK. 8309

Herausgeber u. verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Potsdam, Kastanienallee 35, Fernsprecher: Potsdam 5979; für den Verlag: H. Kaesser, Berlin, Redaktion: Chefredakteure Dr. Eugen Klever u. Prof. Dr. Maximilian Pflücke, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71, Verlag: Akademie-Verlag GmbH, Berlin NW 7, Schiffbauerdamm 19, Fernsprecher: 42 55 71, 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: 1007/121/20 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 u. Druck: Deutsche Wertpapier-Druckerei, Leipzig. M 301. — 3500. XI. 50. Lizenz 196.

Walter Baukloh

Die physikalisch-chemischen Grundlagen der Metallurgie

Die moderne Metallurgie verdankt ihre jüngsten Fortschritte der sinnvollen Anwendung physikalisch-chemischer Grundgesetze auf das Studium metallurgischer Reaktionen. Die Beherrschung metallurgischer Verfahren setzt die Kenntnis aller Beziehungen voraus, welche man einhalten muß, um das beabsichtigte Endziel, d. h. die gewünschte Endanalyse des zu erschmelzenden Metalles, anzustreben. In der Praxis hat die physikalisch-chemische Denkweise nur sehr zögernd ihren Einzug gehalten, da die vorhandenen einschlägigen Lehrbücher nur vereinzelt die Anwendungsmöglichkeit der physikalisch-chemischen Beziehungen auf die Metallurgie klarer erkennen lassen. Der Verfasser hat sich aus diesem Grunde die Aufgabe gestellt, die physikalisch-chemische Betrachtungsweise an einer größeren Zahl metallurgischer Reaktionen zu erläutern. Neben der Ableitung der wichtigsten Grundgesetze werden jeweils einschlägige Beispiele aus der Praxis durchgesprochen. Das Buch richtet sich daher sowohl an den Studierenden der Metallurgie als auch an den in der Praxis stehenden Metallurgen.

XVI und 304 Seiten
1949
brochiert DM 20,—
in Ganzl. DM 24,—
(Bestell- und Verlags-
nummer: 2019/1)

(in: „Scientia Chimica“)

Akademie-Verlag · Berlin NW 7

Neuerscheinung

Joachim Ottemann

Über Lösung und Hydratation des Anhydrits

Ein Beitrag zur Grundlagenforschung des Anhydrits als Bindebaustoff

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den grundlegenden Vorgängen beim Erhärten des Anhydritbinders, eines für den Wiederaufbau wichtigen kohlesparenden Bindebaustoffes. Es werden Löslichkeit, Lösungsgeschwindigkeit, Abhängigkeit von der Korngröße und die besonderen Verhältnisse in Gegenwart von Salzlösungen beim Anhydrit behandelt. Ferner wird näher auf die spezielle Wirkungsweise der verschiedenen Anregetypen eingegangen. Neben rein wissenschaftlichen Erörterungen sind auch mancherlei Hinweise für den Baustoffpraktiker und Technologen enthalten.

16 Seiten, 8 Tafeln
1950, DM 6,30
(Bestell- und Verlags-
nummer 2008/219)

(in: Abhandl. d. Geolog. Landesanstalt Berlin)

Akademie-Verlag · Berlin NW 7

Hans G. Boit

Fortschritte der Alkaloidchemie seit 1933

Das Werk gibt (unter Berücksichtigung der Literatur bis einschließlich Dezember 1940) eine Übersicht der in den Jahren 1933 bis 1940 erzielten Fortschritte auf dem Gebiet der Konstitutionsermittlung und Synthese der Alkaloide. Es soll in erster Linie dem Chemiker, der die Literatur insbesondere der letzten 10 Jahre nur lückenhaft verfolgen konnte, die Weiterentwicklung auf dem Naturstoffgebiet vor Augen führen, über das im deutschen Schrifttum seit fast 20 Jahren keine zusammenfassende Darstellung erschienen ist. Aber nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Biologen, Pharmakologen, Pharmazeuten und Mediziner wird dieser Fortschrittsbericht von Nutzen sein und ihm wertvolle Hinweise und Anregungen geben.

XVI und 428 Seiten
1950 · 206 Abbildung.
broschiert DM 40,—
in Ganzl. DM 53,—
(Bestell- und Verlags-
nummer: 2019/2)

(in „Scientia Chimica“)

Akademie-Verlag · Berlin NW 7

Karl Fredenhagen †

Grundlagen für den Aufbau einer Theorie der Zweistoffsysteme

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

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

(in „Scientia Chimica“)

Akademie-Verlag · Berlin NW 7